



$\{[\text{Cu}_4(\text{nip})_4(4,4'\text{-bipy})_4(\text{DMF})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ 配合物的合成与晶体结构

周以力* 何洪银 陈 洁
(嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴 314001)

关键词: 5-硝基间苯二甲酸; 二维网络结构; 配位聚合物

中图分类号: O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)12-2239-03

Synthesis and Crystal Structure of $\{[\text{Cu}_4(\text{nip})_4(4,4'\text{-bipy})_4(\text{DMF})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$

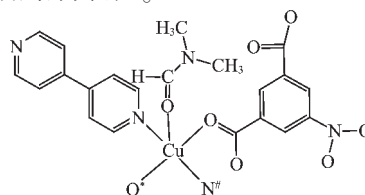
ZHOU Yi-Li* HE Hong-Yin CHEN Jie
(School of Biological and Chemical Engineering, Jiaxing College, Jiaxing, Zhejiang 314001)

Abstract: A coordination polymer, $\{[\text{Cu}_4(\text{nip})_4(4,4'\text{-bipy})_4(\text{DMF})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$, have been synthesized by the layer method using 5-nitroisophthalic acid (H_2nip), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ and 4,4'-bipyridine(4,4'-bipy) with three solutions in a marrow tube and structurally characterized by X-ray single-crystal structure analysis. The results indicated that the nip ligand has a μ_2 mono-atomic bridging-monodentate coordination mode and the structure is a two-dimensional network. CCDC: 623420.

Key words: 5-nitroisophthalic acid; 2D network structure; coordination polymer

近年来, 金属与有机配体形成的配位聚合物, 由于其结构的多样性和可作为潜在的功能材料而成为研究热点^[1-3]。间苯二甲酸及其衍生物, 尤其是取代在 5 位上的间苯二甲酸衍生物, 由于可以合成出其它芳香多酸难以合成的结构新颖的配位化合物, 从而使其具有特殊性能, 如热稳定性而备受人们的关注^[4]。5 位上取代的间苯二甲酸其取代基主要为硝基、羟基、磺酸基、氨基等, 但硝基与其它取代基相比, 它仅能改变间苯二甲酸羧基的配位能力及配位方式, 从而影响配位化合物的最终结构, 而它本身不参与配位(羟基^[5]、磺酸基、氨基^[6,7]等均有可能参与配位)。因此我们选择 5-硝基间苯二甲酸作为酸性配体进行研究, 本文通过 5-硝基间苯二甲酸(H_2nip)、4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)和乙酸铜合成出了一个新的二维配位聚合物 $\{[\text{Cu}_4(\text{nip})_4(4,4'\text{-bipy})_4(\text{DMF})_4] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$, 并对其进行了元素分析、红外和

X 射线单晶结构表征。



1 实验部分

1.1 配合物的合成

采用分层扩散法, 在直径为 0.8 cm 长为 20 cm 的小试管中, 底层加入 5 cm 10 mL DMF 溶液, 其中含 0.062 2 g (约 0.03 mmol) 的 H_2nip 和 0.059 3 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (约 0.03 mmol), 中间层为 DMF/ CH_3OH =1:1 (体积比) 5 cm, 上层加入 5 cm 10 mL CH_3OH 溶液, 其中含 0.046 6 g (约 0.03 mmol) 4,4'-bipy, 密封, 室温下静置半个月左右, 析出蓝色棒状

收稿日期: 2006-05-09。收修改稿日期: 2006-09-07。

*通讯联系人。E-mail: zhouyilig@126.com

第一作者: 周以力, 女, 44 岁, 副教授; 研究方向: 晶体工程。

晶体。

配合物的元素分析结果:计算值(%),C,49.49; H,4.15;N,10.49。实验值(%),C,49.54;H,4.02;N,10.35。IR (KBr 压片, cm^{-1}) 分析:1612 处出现 ν_{as} (COO^-) 振动峰,1349 处的吸收峰为 ν_{s} (COO^-) 振动峰,这表明配体中羧基参与了配位,1612-1349=263>200,说明羧基为单齿配位。718、820 较强峰可归属为苯环中 1,3,5-三元取代吸收峰,1528 处出现 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$,923 中强峰可归属为 $\nu_{\text{C-N}}$,1454、1416 为 bipy 的骨架振动峰,这说明 4,4'-bipy 参与了配位。

1.2 晶体结构的测定

选取大小合适的单晶(0.153 mm × 0.142 mm ×

0.039 mm),室温下(293(2) K)在带有石墨单色器的 Bruker SMART CCD X 射线单晶衍射仪上用 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),以 ϕ - ω 扫描方式,收集衍射强度数据。共收集 13 032 个衍射数据,其中 4 750 个独立衍射数据。衍射数据经过经验吸收校正和 L_p 校正。晶体结构由直接法解出。所有非氢原子以各向异性热参数用全矩阵最小二乘法对结构进行精修。氢原子采用几何方法加入。所有图形由 ORTEP-3 for WINDOWS 绘制^[8]。表 1 给出配合物的晶体学数据。

CCDC:623420。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data for the title compound

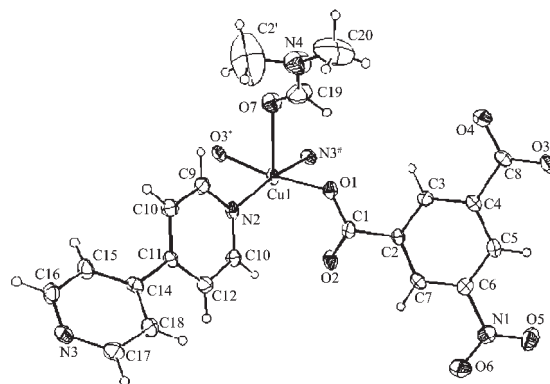
Empirical formula	$\text{C}_{88}\text{H}_{88}\text{N}_{16}\text{O}_{32}\text{Cu}_4$	Absorption coefficient / nm^{-1}	9.95×10^{-5}
Formula weigh	2 135.92	Temperature / K	293(2)
$F(000)$	1 100	Wavelength / nm	0.071073
Crystal size / mm	$0.153 \times 0.142 \times 0.039$	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.77 to 25.00
Crystal system	Monoclinic	Limiting indices	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 20, -16 \leq l \leq 18$
Space group	$P2_1/c$	Reflections collected / unique	11 595 / 4 072 ($R_{\text{int}}=0.079\,8$)
a / nm	0.867 74(19)	Absorption correction	SADABS
b / nm	1.756 5(4)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	1.533 5(3)	Data / restraints / parameters	4 072 / 8 / 331
β / ($^\circ$)	95.929(5)	Goodness-of-fit on F^2	1.040
V / nm^3	2.324 7(9)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.066\,2, wR_2=0.145\,9$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.097\,2, wR_2=0.168\,8$
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.526	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	941 and -711

2 结果与讨论

配合物晶胞中的不对称单元的 ORTEP 图如图 1 所示。

中心离子 Cu(II) 的配位数为 5(CuO_5N_2),具有四方锥构型(见图 1),2 个 N 原子来自于 2 个 4,4'-bipy,2 个 O 原子来自于 2 个 nip 配体的羧基,另 1 个 O 原子来自于 DMF。四方锥构型中,锥底由原子 O1,N2,O3*(对称操作: $-x,y+1/2,-z+1/2$) 和 N3#(对称操作: $x-1,-y+1/2,z-1/2$)构成,其键长分别为:0.195 2(4)、0.201 7(4)、0.201 1(4)和 0.203 2(5) nm,与已报道的 $[\text{Cu}(\text{nip})(\text{phen})]_n$ ^[9]相类似。锥顶由 O7 占据,其键长为 0.237 5(4) nm,比报道^[9]略短,部分键长与键角见表 2。 Cu-O4^* 的距离约为 0.264 8(4) nm,有一定的共价作用,被认为存在次级键。nip 的配位方式均为 μ_2 桥联,2 个羧基上的 1 个 O 原子分别与 2 个

Cu 原子配位,通过 nip 桥联,向 2 个方向扩展延伸,形成一维锯齿链。此一维锯齿链再通过 4,4'-bipy



Symmetry codes: * $-x, -y+1/2, -z+1/2$; # $x-1, -y+1/2, z-1/2$
图 1 配位聚合物的最小不对称单元椭圆图(椭圆几率 30%)

Fig.1 ORTEP view of the compound (Displacement ellipsoids are draw at the 30% probability level, methanol and disorder C21' have been omitted for clarity)

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) for compound

Cu-O1	0.195 2(4)	Cu-O3 [*]	0.201 1(4)	Cu-O7	0.237 5(4)
Cu-N2	0.201 7(4)	Cu-N3 [#]	0.203 2(5)		
O1-Cu-N3 [#]	89.98(17)	O1-Cu-O3 [*]	172.23(16)	N2-Cu-O7	94.47(17)
O1-Cu-N2	93.29(16)	O1-Cu-O7	86.95(15)	N2-Cu-O3 [*]	91.21(16)
N2-Cu-N3 [#]	166.56(19)	O3 [*] -Cu-N3 [#]	87.09(17)	O3 [*] -Cu-O7	86.39(15)
N3 [#] -Cu-O7	98.72(17)				

Symmetry code: ^{*} $-x, y+1/2, -z+1/2$; [#] $x-1, -y+1/2, z-1/2$.

的 2 个 N 原子桥联,向 2 个方向扩展延伸,形成了一个二维网络结构,如图 2 所示。此 2D 网络中由 4,4'-bipy 桥联的 2 个 Cu(II)之间的距离约为 1.105 9 nm,由 nip 桥联的 2 个 Cu(II)之间的距离约为 0.917 3 nm,故 2D 网络为一长方形网络结构。从图中可清楚看出该配位聚合物具有纳米孔道,孔道的大小约为 1.105 9 nm $\times$ 0.917 3 nm。2D 网络中相邻的 2 个 nip 芳环平面之间的距离约为 0.382 1(3) nm,显示出较强的 π - π 相互作用。4,4'-bipy 中的 2 个环不在同一平面,其 C12-C11-C14-C18 的扭角为 41.1(8) $^\circ$,

C10-C11-C14-C15 的扭角为 39.0(8) $^\circ$,C10-C11-C14-C18 的扭角为 -138.7(6) $^\circ$,C12-C11-C14-C15 的扭角为 -141.2(6) $^\circ$ 。

参考文献:

- [1] Eddaoudi M, Moler D B, Li H L, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:319~330
- [2] Burrows A D., Menzer S, Mingos D M P, et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**:4237~4240
- [3] Moulton B, Zaworotko M J. *Chem. Rev.*, **2001**,**101**:1629~1658
- [4] Yang S Y, Long L S, Huang R B, et al. *Chem. Commun.*, **2002**:472~473
- [5] Zhang X M, Chen J S, Xu K Y, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, **357**:1389~1390
- [6] Wu Chuan-De, Lu Can-Zhong, Yang Wen-Bin, et al. *Inorganic Chemistry*, **2002**,**41**:3302~3307
- [7] Tao Jun, Yin Xin, Jing Yun-Bao, et al. *Inorg. Chem. Commu.*, **2003**,**6**:1171~1174
- [8] Farrugia L J. *J. Appl. Cryst.*, **1997**,**30**:565
- [9] ZHOU Yi-Li(周以力), HE Hong-Yin(何洪银), ZHU Long-Guan(朱龙观). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(5):576~580

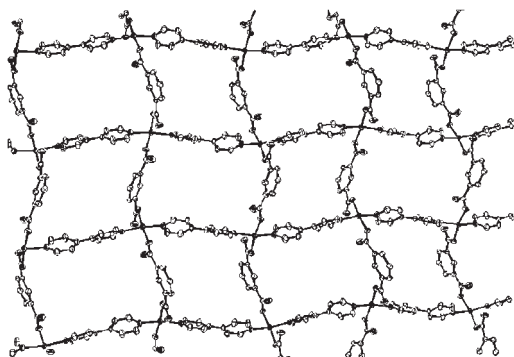


图 2 配合物的 2D 网络图

Fig.2 2D network of the compound (All solvent molecular, DMF, hydrogen atoms and nitro groups are omitted for clarity)