

3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸配合物的合成、结构与表征

王 军^{1,2}, 谢 斌^{1,2}, 何锡阳², 王 涛²

(1 四川理工学院功能材料研究所, 四川 自贡 643000; 2 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要: 合成了 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸 (H_4L) 及锰的配合物 $[Mn_2L(H_2O)_{10}] \cdot 4H_2O$, 并用元素分析、荧光光谱、XRD 粉末衍射和单晶衍射仪对它们进行了表征。研究表明化合物 $H_4L \cdot 2H_2O$ 通过 O-H...O 氢键的作用构成 2D 的网络结构; 配合物 $[Mn_2L(H_2O)_{10}] \cdot 4H_2O$ 中心锰离子为六配位, 其中溶剂分子水和配体 L 均参与配位, 分子间通过 O-H...O 氢键构成了 1D 的 Z 字链结构, 而 1D 链之间通过 O-H...O 和 O-H...N 形成 2D 的网络结构。配合物具有很好的荧光特性。

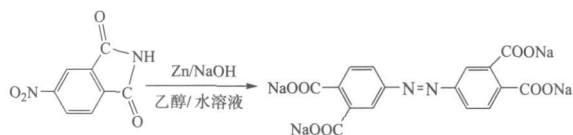
关键词: 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸; 配合物; 晶体结构; 氢键; 荧光光谱

中图分类号: O614.121; O625.621

文献标识码: A

金属配合物的研究不仅是沟通有机和无机超分子研究的桥梁, 而且集理论与应用基础研究于一体^[1-5]。目前, 这一领域已经成为晶体化学、材料化学和其他化学学科中最活跃的研究领域之一。近年来, 由于羧酸配位聚合物表现出其独特的性质, 对于羧酸配合物晶体材料的设计、合成及性能研究十分活跃, 并且以羧酸形成的配合物具有新颖的拓扑结构, 并在催化、光电、医药、磁性及多孔材料等方面具有广阔的应用前景^[6-15]。因此, 以有机羧酸为构筑块组装新型的金属有机配合物已成为当前研究的重要热点之一。

新型有机配体 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸 (H_4L) 及配合物 Mn_2L 合成路线:



1 实验部分

1.1 仪器和试剂

用 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪测定化合物和配合物的 C, H, N 含量, 用 BRUKER SMART APEX CCD 面探单晶衍射仪测定单晶结构, 用 FL-2T2 (SPEX, USA) 光谱仪测得配合物的荧光光谱, 用 Rigaku RU 200 粉末衍

射仪器测得化合物的 xrd 粉末光谱。

4-硝基邻苯二甲酰亚胺、NaOH、Zn 粉、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、醋酸、乙醇及其它试剂均为分析纯。所有试剂使用前未进一步纯化。

1.2 化合物 $H_4L \cdot 2H_2O$ (1) 的合成

5.12g 4-硝基邻苯二甲酰亚胺 (0.0267mol) 溶于 20mL 蒸馏水, 加入 2.4g NaOH (0.06mol) 搅拌 30min, 溶液移至烧瓶中, 再加入 5g NaOH (0.125mol) 和 35mL 乙醇。将 3.8g Zn 粉 (0.0581mol) 在 1h 之内加入, 加热搅拌回流 8h-10h, 趁热过滤, 用少量热水洗涤沉淀, 滤液加热挥发浓缩至 25mL。醋酸酸化, 得到黄色沉淀的粗产品, 将粗产品溶于水并滴加少量醋酸, 挥发重结晶, 得到红色片状晶体 (图 1)。产率 85%。元素分析理论值 (%): C 49.74 H 1.55 N 7.25 测定值 (%): C 49.29 H 1.32 N 7.28

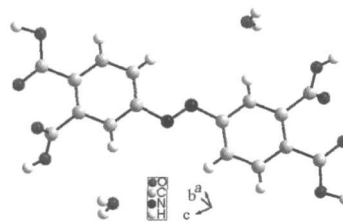


图 1 化合物 1 的分子结构图

1.3 配合物 $[Mn_2L(H_2O)_{10}] \cdot 4H_2O$ (2) 的合成

0.036g 3,3',4,4'-偶氮苯四甲酸 (0.1mmol) 溶于 15mL 水和乙醇混合液 (1:1) 中, 将溶液移至 50mL 的三颈烧瓶中加热搅拌回流, 加入 0.040g 氯化锰 (0.2mmol) 继续加热搅拌回流 30min, 然后用醋酸调节溶液的 pH 为 4.0, 将溶液放置 5 周后出现黄色片状晶体 (图 2), 产率 82%。元素分析理论值 (%): C27.97, H2.64, N4.08, 测定值 (%): C28.04, H2.45, N3.98。

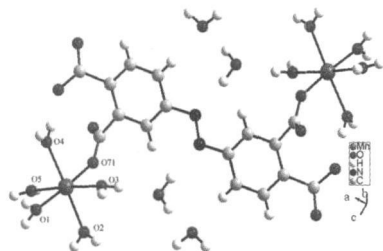


图 2 化合物 2 的平面结构图

2 结果和讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 化合物 1 和化合物 2 晶体结构的测定

取大小为 $0.25 \times 0.22 \times 0.14$ mm 和 $0.29 \times 0.25 \times 0.18$ mm 的晶体置于 R-RAXIS 面探衍射仪上, 用经过石墨单色器单色化的 $Mo-K\alpha$ 作为入射辐射 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 在 $1.60^\circ \leq \theta \leq 26.05^\circ$ ($2.0^\circ \leq \theta \leq 25.5^\circ$) 范围内收集到 1693 个 (2649 个) 衍射数据, 经最小二乘法修正确定晶胞参数。晶体结构由直接法解出, 全部非氢原子由差值 Fourier 合成及差值电子密度函数修正得到。从差值电子密度函数结合几何分析得全部 H 原子坐标。全部非 H 原子坐标, 各向异性热参数及 H 原子坐标, 各向同性参数都经全矩阵最小二乘法修正至收敛。所有计算结果均用 SHELXTL97 程序完成, 结构用半经验法校正。

2.1.2 化合物 1^[16] 的晶体结构

化合物 1 的分子结构 (图 1), 晶体数据见表 1, 单晶 X 射线分析表明化合物 1 为三斜晶系, 空间群为 $P-1$ 。在化合物 1 中, 分子之间通过 $O-H \cdots O$ 形成了 2D 的平面结构 (图 3)。分子中包含有一个偶氮双键, 通过它将两端两个邻苯二甲酸连接起来组合成一个大分子。而整个分子也因为偶氮双键形成一个大的共轭 π 键, 使整个分子共面。偶氮双键为反式构型。

2.1.3 配合物 2^[17] 晶体的结构

配合物 2 分子结构如图 2 所示, 晶体数据见表 2, 单晶 X 射线分析表明配合物 2 为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$ 。配合物 2 晶体的单元包含有 1 个锰原子, 一半 L 配体, 5 个配位水分子和 2 个游离水分子。每个 Mn 原子都表现为六配位的八面体。锰原子位于八面体的中心,

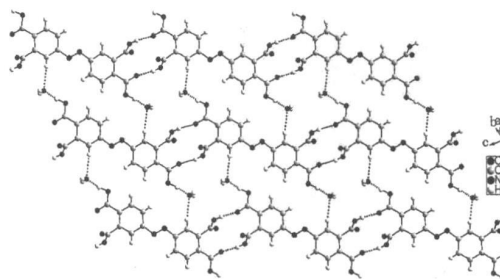


图 3 化合物 1 的分子结构图

表 1 化合物 1 和化合物 2 的晶体数据

	1	2
M r	394.29	716.33
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P-1$	$P2_1/c$
Cryst color	Red	Yellow
a (\AA)	5.484(2)	6.9674(10)
b (\AA)	6.491(3)	15.186(2)
c (\AA)	12.820(5)	13.5576(19)
α ($^\circ$)	86.779(6)	90
β ($^\circ$)	82.921(5)	98.812(5)
γ ($^\circ$)	71.956(6)	90
V/ \AA^3	430.5(3)	1417.5(3)
μ (mm^{-1})	0.13	0.99
Z	1	2
Dc (Mg/m^3)	1.521	1.678
F(000)	204	740
θ ($^\circ$)	1.60–26.05	2.00–25.5
Reflections collected	2405	7535
Unique	1693	2649
R(int)	0.012	0.019
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0666	0.0326
wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1884	0.0859
R1 (all data)	0.062	0.0373
wR2 (all data)	0.1967	0.0896
T (K)	293(2)	293(2)

O71 和 O1 位于八面体的轴向位置, 而 O2、O3、O4 和 O5 原子构成一个平面, 位于八面体的赤道位置。

在配合物 2 中, 配体 L 的两个羧基中的两个氧原子分别和两个金属锰配位。此外, 锰又与 5 个水分子配位, 致使整个分子无法再向 a、b 和 c 三个方向延伸。但分子可以通过氢键 $O-H \cdots O$ 的连接使得相邻的分子构成一个 1D 的 Z 字链状结构 (图 4), 这些氢键的距离分别为 2.005 \AA 和 2.159 \AA 。

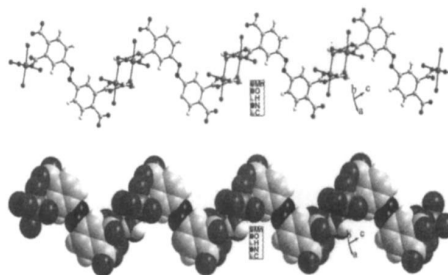


图 4 配合物 2 的一维 Z 字链状结构图

表 2 化合物 1 化合物 2 的部分主要键长 (Å) 和键角 (°)

化合物 1 主要键长和键角		化合物 2 主要键长和键角	
O(72) - C(7)	1.222(3)	Mn(1) - O(71)	2.137(3)
O(71) - C(7)	1.309(3)	O(71) - Mn(1) - O(1)	175.50(13)
C(1) - N(1)	1.428(4)	O(71) - Mn(1) - O(2)	88.35(13)
O(81) - C(8)	1.206(3)	O(1) - Mn(1) - O(2)	88.86(13)
O(82) - C(8)	1.307(3)	O(71) - Mn(1) - O(5)	90.77(12)
N(1) - N(1)1	1.249(5)	O(1) - Mn(1) - O(5)	93.06(13)
O1W - H1WB...O3	2.782(3)	O(2) - Mn(1) - O(5)	96.85(13)
O1W - H1WA...O3	2.895(3)	O(71) - Mn(1) - O(3)	89.87(12)
O1 - H1...O1W	2.577(2)	O(1) - Mn(1) - O(3)	92.64(12)
C(6) - C(1) - N(1)	114.7(3)	O(2) - Mn(1) - O(3)	175.32(12)
C(2) - C(1) - N(1)	125.0(2)	O(5) - Mn(1) - O(3)	87.51(12)
O(72) - C(7) - O(71)	123.9(2)	O(71) - Mn(1) - O(4)	88.64(12)
H12W - O1W - H11W	113.0(4)	O(2) - Mn(1) - O(4)	87.52(14)
O(81) - C(8) - O(82)	123.7(2)	O(5) - Mn(1) - O(4)	175.58(12)
		O(3) - Mn(1) - O(4)	88.11(12)

化合物 1 的对称代码: (i) $1-x, 1-y, 1-z$

化合物 2 对称代码: (i) $2-x, 1-y, 2-z$ (ii) $3-x, 1-y, 2-z$ (iii) $3-x, 0.5+y, 1.5-z$ (iv) $2-x, 0.5+y, 1.5-z$ (v) $-1+x, y, z$ (vi) $1-x, 1-y, 1-z$

值得注意的是,在晶体 2 中由不同的 1D 的 Z 字链状结构通过氢键 O-H...O 和 O-H...N 构成了一个 2D 网状结构(图 5)。2D 网状结构包含有孔洞,这种孔洞是由 4 个配体 L 和 4 个锰的配合物通过 O-H...O 形成,而在每个孔洞中都包含了 4 个客体水分子。

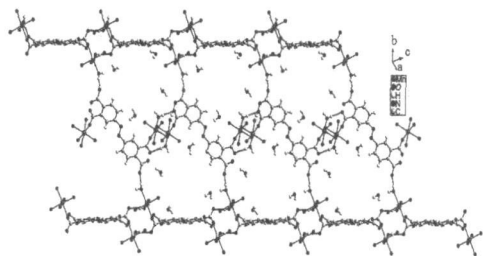


图 5 配合物 2 的 2-D 网络结构图

2.2 性质表征

2.2.1 化合物 1 的 XRD 粉末衍射图

图 6 为化合物 1 的粉末衍射 XRD 图,图 6a 是化合物实测图,图 6b 为化合物的模拟粉末 x-射线图。通过比较发现两者的峰形和峰位置一致,说明粉末是纯相。

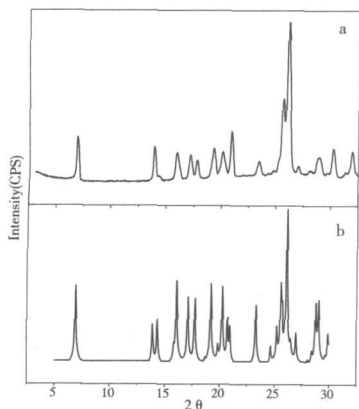


图 6 化合物的 XRD 粉末衍射图

2.2.2 荧光光谱

图 7 为化合物 1(图 7a)和配合物 2(图 7b)在浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 溶剂为水的室温下荧光光谱图。化合物 1 在 240nm 的波长下激发时,化合物 1 在 390nm 处表现出荧光发射峰,这是由化合物 1 中 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起的;配合物 2 在 280nm 的波长下激发时,配合物 2 在 457nm 处表现出荧光发射峰,配合物 2 的荧光光谱与化合物 1 的荧光光谱相比明显红移,这是由于配体 L 和金属配位之后使荧光增强。

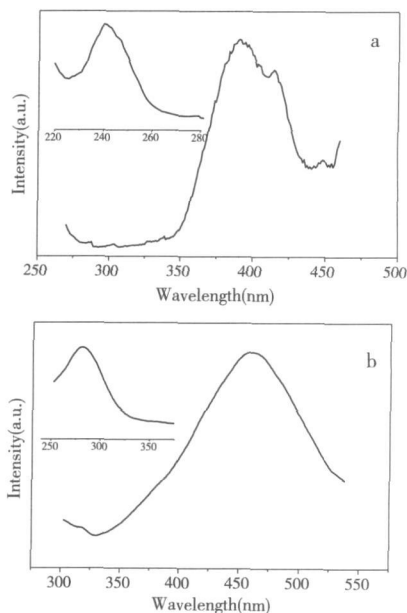


图 7 化合物 1 和配合物 2 的荧光光谱

参考文献:

- [1] Zarracino R G, Höpfl H. A 3D Hybrid Network Containing Large Spherical Cavities Formed through a Combination of

- Metal Coordination and Hydrogen Bonding [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(12): 1507-1511.
- [2] Tong M L, Kitagawa S, Chang H C, et al Temperature-controlled hydrothermal synthesis of a 2D ferromagnetic coordination bilayered polymer and a novel 3D network with inorganic $\text{Co}_3(\text{OH})_2$ ferromagnetic chains[J]. *Chem Commun*, 2004(4): 418-419.
- [3] Rosi N L, Eddaoudi M, Kim J, et al Infinite Secondary Building Units and Forbidden Catenation in Metal-Organic Frameworks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(2): 284-287.
- [4] Lam A W H, Wong W T, Gao S, et al Synthesis, crystal structure, and photophysical and magnetic properties of dimeric and polymeric lanthanide complexes with benzoic acid and its derivatives[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2003(1): 149-163.
- [5] Rico E, Sesto D, Arif A M, et al Copper(II) Benzoate Nitroxide Dimers and Chains: Structure and Magnetic Studies [J]. *Inorg Chem*, 2000, 39(21): 4894-4902.
- [6] Evans O R, Lin W B. 3D Metal-Organic Frameworks with Rectangular Channels: Synthesis and Characterization of Coordination Polymers Based on Tricadmium Carboxylates[J]. *Inorg Chem*, 2000, 39(10): 2189-2198.
- [7] Lu JY, Babb A M. An unprecedented interpenetrating structure with two covalently bonded open frameworks of different dimensionality[J]. *Chem Commun*, 2001(9): 821-822.
- [8] Geetha K, Tiwary S K, Chakravarty A R, et al Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a polymeric copper(II) Schiff base complex having binuclear units covalently linked by isonicotinate ligands [J]. *J Chem Soc Dalton Trans* 1999(24): 4463-4467.
- [9] Evans O R, Wang Z, Xiong R G. Nanoporous Interpenetrated Metal-Organic Diamondoid Networks[J]. *Inorg Chem*, 1999, 38(12): 2969-2973.
- [10] Reineke T M, Eddaoudi M, Fehr M, et al From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(8): 1651-1657.
- [11] Pan L, Zheng N, Wu Y, et al Synthesis, characterization and structural transformation of a condensed rare earth metal coordination polymer[J]. *Inorg Chem*, 2001, 40(5): 828-830.
- [12] Zhang X M, Tong M L, Gong M L, et al Supramolecular organisation of polymeric coordination chains into a three-dimensional network with nanosized channels that catalyze large organic molecules[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2003(1): 138-142.
- [13] Braun M E, Steffek C D, Kim J et al 1,4-benzenedicarboxylate derivatives as links in the design of paddle-wheel units and metal-organic frameworks[J]. *Chem Commun*, 2001(24): 2532-2633.
- [14] Shi X, Zhu G S, Fang Q R, et al Novel supramolecular frameworks self-assembled from one-dimensional polymeric coordination chains[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2004(1): 185-191.
- [15] Li H L, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402: 276-279.
- [16] Wang J, Lu L, Bai J W, et al 4,4'-Diazenediylphthalic acid dihydrate[J]. *Acta Cryst E*, 2007, 63(11): 4414.
- [17] Bai J W, Wang J, Hou Y, et al μ -4,4'-Diazenediylphthalate K^2O^{2-} : O^{2-} -bis [penta-aqua manganese (II)] tetrahydrate[J]. *Acta Cryst E*, 2008, 64(1): 3-4.

Synthesis, Structure and Properties of Coordination Polymer Constructed Through Azobenzene tetracarboxylic Acid

WANG Jun^{1,2}, XIE Bin^{1,2}, HE Xi-Yang², WANG Tao²

(1. Institute of Functionalized Materials, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000 China

2 School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000 China)

Abstract A compound 3,3',4,4'-Diazenediylphthalic acid (H_4L) and manganese (II) complex $[\text{Mn}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were synthesized in water solution and characterized by elemental analysis, XRD, single crystal X-ray diffraction and fluorescence spectrum. The structure of $\text{H}_4\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ exhibits interesting two-dimensional networks through the $\text{O-H} \cdots \text{O}$ bonds. The complex $[\text{Mn}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was six-coordinated form which included the solvent water molecules and one-dimensional Z chain and two-dimensional networks were formed by hydrogen bonds. It has been proved that the complex has fluorescence behavior.

Key words 3,3',4,4'-Diazenediylphthalic acid, complex, crystal complex, hydrogen bonds, fluorescence spectrum