

# Hydrothermal Synthesis of Porous MOF Based on the 5-Nitroisophthalic Acid and Cu

Liying Fu, Zhendong Feng, Chen Feng, Ning Zhang, Xiangrong Hao\*

Faculty of Chemistry, Tonghua Normal University, Tonghua Jilin  
Email: \*1932434115@qq.com

Received: Jul. 13<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jul. 25<sup>th</sup>, 2017; published: Jul. 28<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Transition metal-organic frameworks (MOFs) have been widely used because of their specific channels and fluorescent properties. In this paper, pyridine carboxylic acid ligands 5-nitroisophthalic acid and transition element Cu thermal reaction with a solvent have been used to build a new stable three-dimensional porous MOF. Structural analysis shows that the compound belongs to the triclinic system, space group  $P-1$   $a = 7.5098(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.0763(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.1827(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 71.6730(10)^\circ$ ,  $\beta = 84.2690(10)^\circ$ ,  $\gamma = 84.2690(10)^\circ$ ,  $V = 554.07(9) \text{ \AA}^3$ . The MOF framework interaction and stability has been explored by using IR analysis.

## Keywords

5-Nitroisophthalic Acid, Praseodymium Complexes, Transition Metal-Organic Frameworks

# 基于5-硝基间苯二甲酸铜构建的MOF孔材料的溶剂热合成

付丽影, 冯振东, 冯晨, 张宁, 郝向荣\*

通化师范学院化学学院, 吉林 通化  
Email: \*1932434115@qq.com

收稿日期: 2017年7月13日; 录用日期: 2017年7月25日; 发布日期: 2017年7月28日

## 摘要

过渡金属-有机骨架(MOFs)由于孔道和特定的荧光性能而得到广泛应用。本论文利用吡啶羧酸类配体5-硝基间苯二甲酸铜构建的MOF孔材料的溶剂热合成。\*通讯作者。

文章引用: 付丽影, 冯振东, 冯晨, 张宁, 郝向荣. 基于5-硝基间苯二甲酸铜构建的MOF孔材料的溶剂热合成[J]. 材料化学前沿, 2017, 5(3): 91-97. <https://doi.org/10.12677/amc.2017.53012>

硝基间苯二甲酸和金属Cu, 利用溶剂热反应, 构筑了一个新的稳定的三维MOF孔道材料。结构分析表明该配合物属三斜晶系, 空间群为 $P-1$ ,  $a = 11.674(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.752(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.213(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 102.093(5)^\circ$ ,  $\beta = 102.282(5)^\circ$ ,  $\gamma = 104.251(5) (10)^\circ$ ,  $V = 2149.1(16) \text{ \AA}^3$ 。利用红外分析探讨了配体与框架的相互作用。红外分析表明羧基完全配位, 框架具有稳定性, 有可能会成为一个良好的稳定MOF。

## 关键词

5-硝基间苯二甲酸铜, 铜配合物, 过渡金属 - 有机框架

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

金属 - 有机骨架(MOF)是近几年来逐步发展起来的一种新型功能性孔道材料, 这种材料具有多种强大的功能, 在存储、吸附、分离、催化领域及药物选择性分离和缓释等领域具有重要的生产意义和应用前景[1] [2] [3] [4]。在合成 MOF 孔道材料的过程中我们采用了刚性的羧酸配体, 例如间苯二甲酸、间苯吡啶二酸、5-羟基间苯二甲酸等线性的桥联配体。一般情况下, 由羧酸配体构筑可以支撑出稳定的框架, 从而得到稳定多孔的 MOF[5] [6] [7]。

我们利用了含羧基的刚性桥联配体 5-硝基间苯二甲酸。5-硝基间苯二甲酸中的 5 位上的取代硝基对间位上的两个所羧基具有活化作用。有关 5-硝基间苯二甲酸的研究比较少, 但其可以和多种金属离子形成配位化合物, 在这些配合物中, 配体展示了多种多样的配位模式, 构筑了不同的配位聚合物[8] [9] [10] [11]。

Cu 是一种重要的金属元素, 属过渡金属, 在空气中具有较强的抗腐蚀能力。在实际的化工生产过程中有广泛的应用: 氯化亚铜不仅在无机化工中有重要作用, 在有机合成工业中可做催化剂。是人体必需元素。由于铜是第四周期第一副族元素, 价电子结构为  $3d^{10}4s^1$ , 具有空的电子轨道, 能够接受配体的孤对电子, 形成配合物。

本论文采用刚性配体 5-硝基间苯二甲酸和铜反应, 结合溶剂热反应, 合成了一个稳定的超分子 MOF 孔道材料。

## 2. 5-硝基间苯二甲酸铜配合物(化合物 1)的合成过程

### 2.1. 试剂与仪器

合成配合物实验所需试剂与仪器如表 1。

### 2.2. 化合物 1 的合成

使用电子天平称取  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.0048 g (0.02 mmol)和 5-硝基间苯二甲酸 0.0042 g (0.02 mmol)于 20 mL 反应釜中并加入 1 mL DMF 使其溶解并混合均匀, 利用乙酸和三乙胺调制  $\text{pH} = 4$ , 加入缓冲溶液后将反应釜搅拌 10 分钟后置于烘箱中, 设定温度为  $140^\circ\text{C}$ , 加热晶化 3 天, 最终得到蓝色块状晶体。经清洗 3 次后过滤收集。产率约为 0.2% (按  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  计算)。

**Table 1.** Reagent and instrument  
**表 1.** 试剂与仪器

仪器名称	型号	生产单位
反应釜	聚四氟乙烯	北分天普有限公司
电子分析天平	AX224ZH	西杰公司
台式显微镜	LI00 EV560II	南京先欧仪器制造有限公司
干燥箱	DH6000BE	苏州瑞优特仪器设备有限公司
元素分析仪	Perkin-Elmer 2400LS II	苏州瑞优特仪器设备有限公司
红外光谱仪	FTIR920	郑州泽铭科技有限公司
单晶衍射仪	Bruker D8 QUEST ECO	BRUKER BIOSPIN
三乙胺	A.R.	大连水产药业有限公司
乙酸	A.R.	大连水产药业有限公司
5-硝基间苯二甲酸	A.R.	国药集团化学试剂有限公司
DMA	A.R.	国药集团化学试剂有限公司

### 3. 5-硝基间苯二甲酸铜配合物的表征

#### 3.1. 晶体学数据的测定

化合物 **1** 的晶体 X-射线衍射数据是在 SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上收集, 石墨单色器, Mo-K $\alpha$  射线, 测试温度 22.85°C。晶体结构用最小二乘法  $F^2$  精修改, 用 SHELXTL 程序以直接法解析[12]。化合物中碳原子被理论加氢, 并对所有非氢原子进行了各项异性的修正。对于化合物 **1**, 孔道内有溶剂配位, 高度无序, 见图 1, 化合物 **1** 的晶体学数据见表 2, 化合物 **1** 的键长键角数据见表 3。

#### 3.2. 化合物 **1** 的晶体结构

单晶 X-射线研究表明该化合物是一个通过 rod-like 堆积作用形成的具有相当稳定性的二维层结构。表 2 中列出了与相关化合物一致的选择性键长/键角。在该化合物的基本建筑单元中如图 1, 包含三个 Cu, 三个 5-硝基间苯二甲酸配体。Cu<sub>1</sub> 与 Cu<sub>2</sub> 和 Cu<sub>3</sub> 中心的构型相同为标准的四方锥构型。每一个 Cu 中心与四个 5-硝基间苯二甲酸上羧基氧原子, 一个配位 DMF 上的氧原子配位从而完成五配体四方锥的配位模式。每个羧基以双齿桥联接位的模式连接两个 Cu。

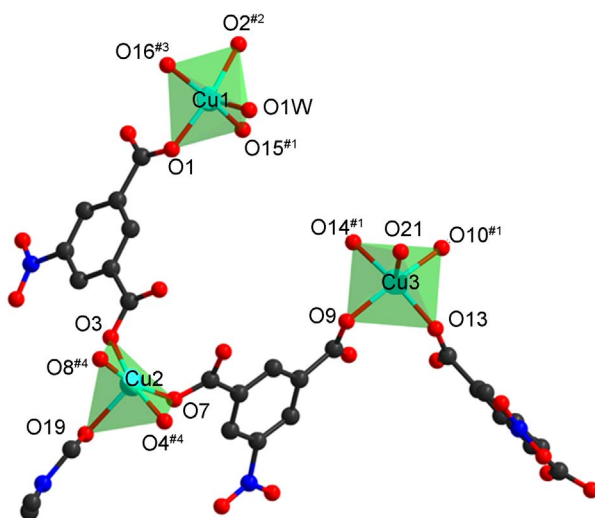
从空间堆积方式来看, 如图 2, 每个 Cu 中心通过桥联羧基和桥联水分子连接相邻的 Cu 中心, 形成了双核 Cu 簇。每个 Cu 簇连接四个 5-硝基间苯二甲酸。每个 5-硝基间苯二甲酸连接两个双核 Cu 簇, 由于 5-硝基间苯二甲酸配位模式类似间苯二甲酸, 起到连接框架的作用, 从而整个化合物为二维层结构。框架沿 c 轴方向含有菱形孔道。以孔道内最近的最近两个原子计, 孔道直径为 12.7 Å。孔道内填充了高度无序的水和 DMF 分子。有趣的是两个 Cu 离子通过四个羧基配体联结成浆轮形。每个浆轮可以看成次级结构单元, 每个浆轮状次级结构单元通过配体苯环进一步连接形成二维层状结构, 非常有趣的形成不同结构孔道, 未配位硝基指向六边形孔道内部。对于三个 Cu 离子和三个 5-硝基间苯二甲酸分子间形成的配合物应该高度对称, 但形成本文中的堆积方式并不常见, 有可能与加入 DMF, 利用乙酸和三乙胺调制 pH = 4 有关。

尽管框架的孔道是由双核 Cu 簇棒状堆积形成的, 框架十分稳定。从结构上看, 每个单配合物单分子之间是交错结构, 彼此间挤在一起, 向任何方向均难以移动, 所以框架稳定。其框架的稳定性也被红外

**Table 2.** Crystal data and structure refinement for compound 1  
**表 2.** 化合物 1 的晶体学数据表

化合物	1
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>9</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>21</sub>
Formula weight	916.00
Temperature	296(2) K
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	11.674(5)
<i>b</i> (Å)	11.752(5)
<i>c</i> (Å)	17.213(7)
$\alpha$ (°)	102.093(5)
$\beta$ (°)	102.282(5)
$\gamma$ (°)	104.251(5)
Volume	2149.1(16)
<i>Z</i>	2
Density (calculated)	1.416 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.546 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	908
Theta range for data collection	2.52 to 25.11
Reflections collected/unique	11747/7521
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.959
<i>R</i> <sub>1</sub> <sup>a</sup> , <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0898, 0.2288

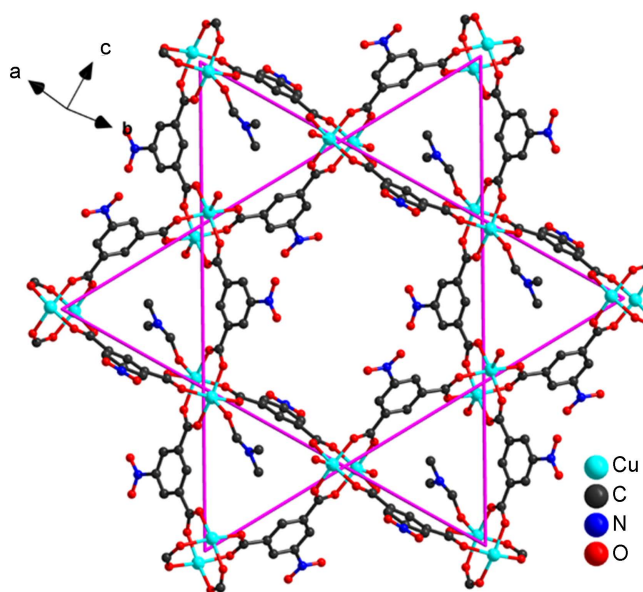
$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; \quad ^b wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$



**Figure 1.** The coordination environment of the Cu (II) ion in compound 1  
**图 1.** 化合物 1 中 Cu(II)离子的配位环境图

**Table 3.** Selected bond lengths (Å) and angles (°) for compound 1  
**表 3.** 选择性键长 [Å] 和键角 [°]

键	键长/键角	键	键长/键角
Cu(1)-O(15)#1	1.945(9)	C(4)-N(1)	1.473(18)
Cu(1)-O(1)	1.952(8)	O(15)#1-Cu(1)-O(1)	89.7(4)
Cu(1)-O(2)#2	1.960(8)	O(15)#1-Cu(1)-O(2)#2	90.5(4)
Cu(1)-O(16)#3	1.966(8)	O(1)-Cu(1)-O(2)#2	168.1(4)
Cu(1)-O(1W)	2.140(11)	O(15)#1-Cu(1)-O(16)#3	167.8(4)
Cu(1)-Cu(1)#2	2.622(3)	O(1)-Cu(1)-O(16)#3	88.5(4)
Cu(2)-O(4)#4	1.949(8)	O(2)#2-Cu(1)-O(16)#3	88.8(4)
Cu(2)-O(8)#4	1.951(9)	O(15)#1-Cu(1)-O(1W)	100.6(4)
Cu(2)-O(3)	1.952(8)	O(1)-Cu(1)-O(1W)	97.4(4)
Cu(2)-O(7)	1.966(8)	O(2)#2-Cu(1)-O(1W)	94.3(4)
Cu(2)-O(19)	2.148(10)	O(16)#3-Cu(1)-O(1W)	91.6(4)
Cu(2)-Cu(2)#4	2.638(3)	O(4)#4-Cu(2)-O(8)#4	90.4(4)
Cu(3)-O(14)#1	1.951(8)	O(4)#4-Cu(2)-O(3)	167.5(4)
Cu(3)-O(10)#1	1.957(9)	O(8)#4-Cu(2)-O(3)	90.4(4)
Cu(3)-O(13)	1.959(8)	O(4)#4-Cu(2)-O(7)	88.0(4)
Cu(3)-O(9)	1.961(9)	O(8)#4-Cu(2)-O(7)	167.4(4)
Cu(3)-O(21)	2.130(10)	O(3)-Cu(2)-O(7)	88.6(4)
C(1)-O(2)	1.230(14)	O(4)#4-Cu(2)-O(19)	91.5(4)
C(1)-O(1)	1.240(14)	O(8)#4-Cu(2)-O(19)	95.0(4)



**Figure 2.** View of 2D layer structure of compound 1  
**图 2.** 化合物 1 的二维层状结构

所证明。这种用双核 Cu 簇棒状堆积形成的稳定孔道是不多见的。

邻近的二维层之间又通过分子间氢键作用和芳环之间的  $\pi$  电子相互作用进一步扩展称为三维超分子结构(图 3)。由于晶格水分子上的氢原子未能加上, 所以具体的氢键相互作用未被讨论。芳环之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用主要为螯合配体 5-硝基间苯二甲酸分子之间较强的错位  $\pi$ - $\pi$  堆积作用。

采用标准 PLATON 程序对该化合物进行了分析。结果表明溶剂可填充的有效体积为  $5520 \text{ \AA}^3$ , 化合物单胞体积  $V = 2149.1(16) \text{ \AA}^3$ , 有效孔积率为 25.7%。尽管具有较小的孔积率, 考虑到该化合物含有稳定的超分子纳米孔道, 该化合物仍不失是一个好的有特点的孔道材料。

### 3.3. 红外分析

合成的该配合物中配体 5-硝基间苯二甲酸在  $1725\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$  处的羧基的特征吸收峰, 由图 4 此可以得出该配合物中羧基参与了配位, 形成稳定框架。在  $1565\sim 1543 \text{ cm}^{-1}$  处应归结为配体 5-硝基间苯二甲酸中硝基的特征峰, 配体在  $1400\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰属于五硝基间苯二甲酸中苯环的特征峰。

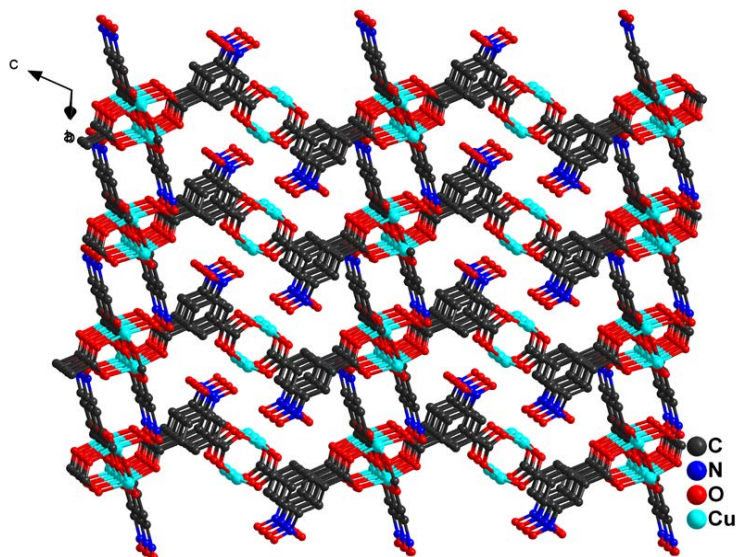


Figure 3. View of the 3D structure for compound 1.

图 3. 化合物 1 的三维结构

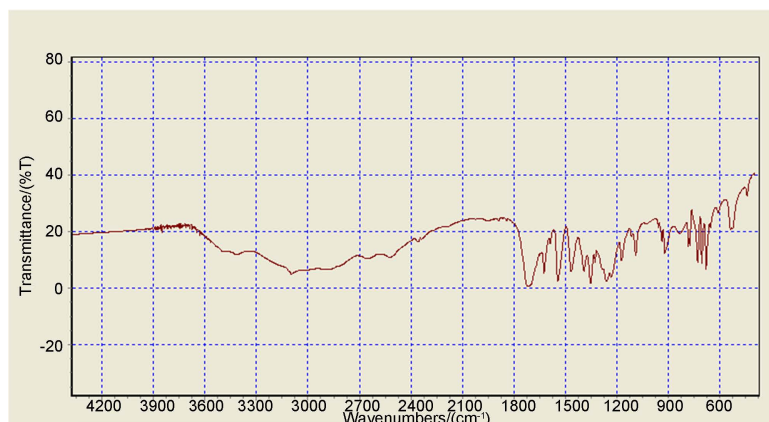


Figure 4. IR spectrum obtained from compound 1

图 4. 化合物 1 的红外光谱图



## 4. 论文小结

本论文利用刚性桥连的羧酸配体, 5-硝基间苯二甲酸作为中性桥连含氮配体, 与过渡金属 Cu 反应, 合成一个新的 MOF 孔道材料。结构分析表明该配合物属三斜晶系, 空间群均  $P-1$ ,  $a = 11.674(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.752(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.213(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 102.093(5)^\circ$ ,  $\beta = 102.282(5)^\circ$ ,  $\gamma = 104.251(5) (10)^\circ$ ,  $V = 2149.1(16) \text{ \AA}^3$ 。我们对化合物进行了结构表征和初步的红外性质测定, 得到了一些初步的结论。单晶分析表明框架具有稳定性, 有可能会成为一个良好的稳定 MOF。我们以后会进行荧光和热重性质的研究。

## 致 谢

本论文得到 2014 年省教育厅“十二五”规划项目 2014 第 396 号《基于改性氨基酸的手性 MBioF 孔材料的合成及其对天然产物的手性分离》项目和大学生创新创业训练项目编号为 201610202002《具有药物分离作用 MOF 膜的制备与应用开发》等项目的资助。

## 参考文献 (References)

- [1] 郝向荣, 吕莹, 郑艳萍, 等. 基于 BPA 构建的柱撑型 MOF 孔材料合成[J]. 通化师范学院学报, 2013, 34(12): 22-25.
- [2] 郝向荣, 吕莹, 郑艳萍, 等. 基于 TPH-Mn 构建的二维 MOF 框架[J]. 通化师范学院学报, 2013, 34(6): 26-27.
- [3] 陈湘萍, 黄罡, 宋晖, 孙艳春, 梅宏. 基于 MOF 的软件体系结构分析结果集成框架[J]. 软件学报, 2012, 23(4): 831-845.
- [4] 杨玉亭. 含氮和羧基配体构筑的配位聚合物的合成、结构和性质研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 南开大学, 2012.
- [5] Eddaoudi, M., Li, H.L. and Yaghi, O.M. (2000) Highly Porous and Stable Metal-Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **122**, 1391-1397.
- [6] Nouar, F., Eckert, J., Eubank, J.F., *et al.* (2009) Zeolite-Like Metal-Organic Frameworks (ZMOFs) as Hydrogen Storage Platform: Lithium and Magnesium Ion-Exchange and H<sub>2</sub>-(rho-ZMOF) Interaction Studies. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 2864-2870.
- [7] Banerjee, R., Furukawa, H., Britt, D., *et al.* (2009) Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 3875-3877.
- [8] 张道军. 含羧基配体金属—有机配位聚合物的合成结构与性质[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [9] 王卷刚. 过渡金属超分子配位聚合物的构建与结构研究[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [10] Rostamnia, S. and Alamgholiloo, H. (2016) Pd-Grafted Open Metal Site Copper-Benzene-1,4-Dicarboxylate Metal Organic Frameworks (Cu-BDC MOF's) as Promising Interfacial Catalysts for Sustainable Suzuki Coupling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **469**, 310-317.
- [11] Jeffrey, R., Long, W., Queen, L., Rajamani, K., *et al.* (2012) Hydrocarbon Separations in a Metal-Organic Framework with Open Iron(III) Coordination Sites. *Science*, **335**, 1606-1610.
- [12] Sheldrick, G. (2008) A Short History of SHELX. *Acta Crystallographica Section A*, **64**, 112-122.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[amc@hanspub.org](mailto:amc@hanspub.org)