



$[\text{Na}(\text{DB18C6})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{W}_6\text{O}_{19} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ 的合成、晶体结构及谱学表征

萨如拉 鲁晓明* 顾新波 邓 元

(首都师范大学化学系, 北京 100037)

关键词: 冠醚; 多酸; 超分子化合物; 晶体结构

中图分类号: O614.112; O614.61*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-1051-04

Synthesis, Crystal Structure, and Spectrum Characterization of $[\text{Na}(\text{DB18C6})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{W}_6\text{O}_{19} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$

Sarula LU Xiao-Ming* GU Xin-Bo DENG Yuan

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract: A super-molecular complex, $[\text{Na}(\text{DB18C6})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{W}_6\text{O}_{19} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$, was obtained by solvothermal reaction and characterized by IR, ^1H NMR, gumbc spectrum single crystal and X-ray diffraction. The compound crystallizes in monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=1.185\ 22\ (4)\ \text{nm}$, $b=2.091\ 51\ (8)\ \text{nm}$, $c=1.487\ 19\ (5)\ \text{nm}$, $\beta=117.467(2)^\circ$ and $Z=2$. The complex contains four basic units: Na^+ , CH_3CN , DB18C6 and $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$. Sodium ions located in the cavity of dibenzo-18-crown-6 with 6 Na-O bonds and the crown ether-sodium ion complex is supported on the terminal oxygen atoms of the typical Lindqvist isopolyanion $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ via the coordinative interactions. $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ located between two DB18C6 and led to the formation of the “hamburger” structure. Two isolated CH_3CN are included in the complex. The whole title crystal is stabilized by van der waals force. CCDC: 292369.

Key words: crown ether; polyoxometalates; super-molecular compound; crystal structure

由于大环超分子配合物在材料科学和生命科学中应用广泛, 多酸盐也因其工业催化和医药临床等方面的作用令人瞩目, 且大环化合物作为主体分子在选择客体分子时显示出特有的分子识别性, 多酸阴离子也随化学环境的变化呈现出聚合度和结构上的差异, 因此将大环化学与多酸化学结合起来, 探讨大环化学对多酸阴离子的选择性是一片正在开拓的研究领域。

我们曾用 DB18C6、DB24C8、*N*-Ph15C5、*N*-(*p*-ClPh)15C5、*N*-(*p*-CH₃Ph)15C5 等冠醚与不同聚合度的多酸阴离子在不同条件下反应得到了一系列冠醚多酸超分子配合物^[1-7], 并研究了不同孔径的冠醚与

钨钼杂多酸配位时呈现出的分子识别和选择性。

本工作选用 DB18C6, 利用 Na^+ 与冠醚中供电子原子 O 的配位和 C-N-Na-O-W 的长程相互作用将冠醚、钠离子与多酸配合, 合成出了新型超分子配合物 $[\text{Na}(\text{DB18C6})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{W}_6\text{O}_{19} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$, 培养了单晶, 进行了结构测定和研究。

1 实验部分

1.1 仪器

Bruker EQUINOX55 型红外光谱仪, KBr 压片; Bruker AM-500 核磁共振仪, 溶剂为 DMF; Bruker Smart CCD 面探衍射仪。

收稿日期: 2006-11-13。收修改稿日期: 2007-01-12。

北京市自然科学基金资助课题(No.2012005)。

*通讯联系人。E-mail: lu-xiaoming@126.com

第一作者: 萨如拉, 女, 33 岁, 硕士生; 研究方向: 结构化学、配位化学、波谱化学。

1.2 合成

所用的溶剂均为分析纯, DB18C6 为 Fluka 公司产品, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为上海试剂二厂产品。

将 Na_2WO_4 (1.0 g) 放入盛有 30 mL 无水甲醇的 50 mL 圆底烧瓶中。用磁力搅拌器搅拌, 温度保持在 25 ℃ 左右。用稀盐酸逐滴滴加, 调节酸度。在此过程中, 原料逐渐溶于溶剂中, 颜色为无色。向溶液中加入 DB18C6 (0.05 g)。保持酸度和温度不变, 搅拌 8~20 h, 溶液颜色逐渐变为土黄色。将溶液过滤, 滤液为无色, 沉淀为土黄色。将沉淀自然风干。将沉淀放入反应釜中, 加乙腈, 放入烘箱, 进行水热反应, 温度为 150 ℃, 时间为 8~12 h。将溶液取出, 反应釜底部有灰色粉末状不溶物。取上层清液, 用乙醚扩散, 密封。隔夜即有橙色晶体析出。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.30 mm × 0.26 mm × 0.24 mm 的

晶体用于 X 射线晶体结构测定。衍射数据在 Bruker Apex II CCD 单晶衍射仪上收集, 经石墨单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071\,073\text{ nm}$) 作为衍射光源, 以 ω - 2θ 扫描方式在 $1.82^\circ < \theta < 26.00^\circ$ 范围内共收集 33 085 个衍射点, 其中 6 429 个为独立衍射点 ($R_{\text{int}} = 0.0486$)。全部数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出, 根据电子云密度图首先确定金属原子的位置, 其余的非氢原子坐标在数轮差值 Fourier 合成中相继确定。对全部非氢原子坐标和各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子根据理论加氢法得到。最终的 $R_1 = 0.052\,4$, $wR_2 = 0.133\,0$, 差值 Fourier 图上最高和最低残余峰分别为 1 099 和 -2 581 $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。对全部工作采用 SHELXL-97 程序完成。配合物的晶体学数据列于表 1。

CCDC: 292369。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement of title complex

Formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{31}\text{W}_6$	Absorption coefficient / mm^{-1}	10.609
Crystal system	Monoclinic	$F(000)$	2 180
Space group	$P2_1/c$	Crystal size / mm	$0.30 \times 0.26 \times 0.24$
a / nm	1.185 22(4)	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.82~ 26.00
b / nm	2.091 51(8)	Limiting indices	$-14 \leq h \leq 14, -25 \leq k \leq 25, -18 \leq l \leq 18$
c / nm	1.487 19(5)	Reflections collected / unique	33 085 / 6 429 ($R_{\text{int}} = 0.048\,6$)
β / ($^\circ$)	117.467(2)	GOF	1.096
V / nm^3	3.271 0(2)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.052\,4, wR_2 = 0.133\,0$
Z	2	R indices (all data)	$R_1 = 0.066\,2, wR_2 = 0.138\,6$
D_c / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.374	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	1 099 and -2 581

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配合物 $[\text{Na}(\text{DB18C6})(\text{CH}_3\text{CN})]_2\text{W}_6\text{O}_{19} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ 的红外光谱图中, 位于 813.35, 979.30 cm^{-1} 处的特征峰归属于 $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ 的 $\nu(\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W})$, $\nu(\text{W}=\text{O})$ 。2 933~1 000 cm^{-1} 范围内的峰是 DB18C6 的特征峰, 配合物中 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 与自由配体相比较由 1 230 移至 1 217 cm^{-1} , 表明冠醚分子与金属离子配位。

2.2 核磁共振谱

如图 1 所示, ^1H NMR 谱中位于 6.91、6.80 ppm 处的峰来自二苯并十八冠六的芳环上的氢, 位于 4.08、3.85 ppm 处的信号来自亚甲基上的氢, 位于 2.20 ppm 处的峰来自乙腈中的甲基氢。 ^{13}C NMR 谱中位于 148.24、121.51、111.76 ppm 处的峰来自二苯

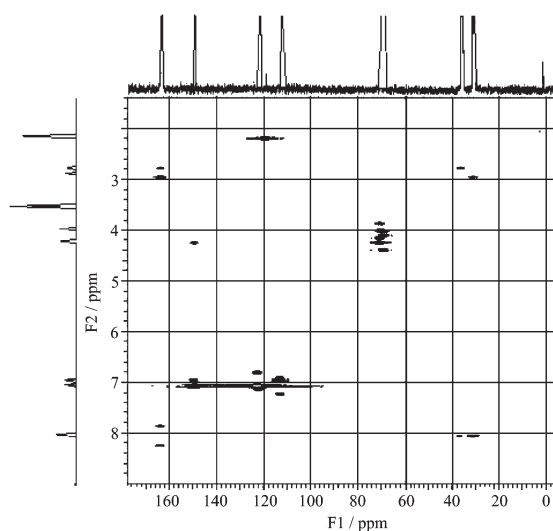


图 1 远程相关 gUMBC 谱图

Fig.1 gUMBC spectrum of title complex

并十八冠六的芳环上的碳,位于 67.84、69.60 ppm 处的信号来自亚甲基上的碳,位于 1.97 ppm 处的峰来自乙腈中的甲基碳。乙腈中 CN 的碳原子与 N 原子以三键相连,其弛豫时间长,信号灵敏度很小,在常规的一维 ¹³C 谱中很难观测到其谱峰,但可以利用远程相关 gUMBC 谱加以确认。如图 1 所示,在 ¹³C 谱中的 119.27 ppm 处发现了一个强度极低的峰与 ¹H 谱中 CH₃CN 的甲基 ¹H(2.20 ppm)相对应,则表明该极弱的 ¹³C 信号是由 CN 中的 C 产生。

2.3 晶体结构

配合物的主要键角和键长数据列于表 2, 晶体结构见图 2, 晶胞堆积见图 3。配合物由 Na⁺、CH₃CN、DB18C6 和 W₆O₁₉²⁻ 4 种基本单元构成, Na⁺ 填在 DB18C6 的空腔内,除了与冠醚环上 6 个氧原子(O_i)以 Na-O_i 键长为 0.250 5(9)~0.282 8(9) nm 配位以外,还分别从冠醚环的两侧与乙腈分子的氮原子以 Na-N 键长为 0.241 0(15) nm,六聚多酸阴离子的端基氧原子(O_i)以 Na-O_i 键长为 0.239 1(9) nm 进行配位。W₆O₁₉²⁻ 中处于对立的 2 个 O_i 对称地与 2 个 [Na(DB18C6)(CH₃CN)]⁺ 相连,形成超分子配合物(图 3)。六聚钨多酸阴离子由 6 个钨原子和 19 个氧原子构成,每个金属原子与 6 个氧原子构成 WO₆ 变形八面体,6 个 WO₆ 八面体通过共边构成 W₆O₁₉²⁻ 六聚多酸

阴离子。分子与分子之间通过范德华力联接,分子堆积紧密。晶格中还含有 2 个自由的乙腈分子。根据

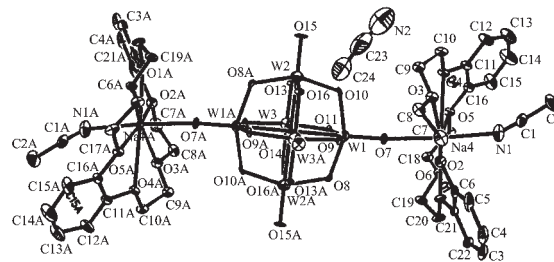


图 2 标题化合物结构

Fig.2 Structure of the title complex

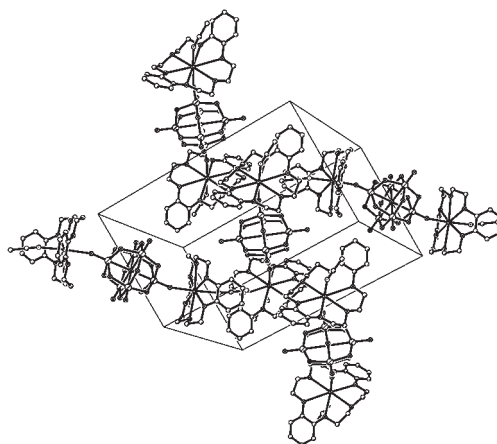


图 3 标题化合物的堆积图

Fig.3 Packing diagram for the title complex

表 2 标题化合物的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angle (°) for the title complex

W(1)-O(7)	0.168 7(7)	W(2)-O(8)#1	0.192 5(7)	Na(4)-O(7)	0.239 1(9)
W(1)-O(8)	0.190 4(7)	W(2)-O(13)	0.194 1(7)	Na(4)-N(1)	0.241 0(15)
W(1)-O(9)	0.191 1(7)	W(2)-O(14)	0.232 51(6)	Na(4)-O(3)	0.250 5(9)
W(1)-O(10)	0.191 8(7)	W(3)-O(12)	0.167 1(8)	Na(4)-O(2)	0.254 1(9)
W(1)-O(11)	0.194 0(7)	W(3)-O(11)	0.188 4(7)	Na(4)-O(1)	0.257 1(9)
W(1)-O(14)	0.230 51(4)	W(3)-O(13)	0.190 3(7)	Na(4)-O(6)	0.263 3(9)
W(2)-O(15)	0.169 7(7)	W(3)-O(9)#1	0.191 0(7)	Na(4)-O(5)	0.276 9(9)
W(2)-O(16)	0.189 5(7)	W(3)-O(16)#1	0.194 4(7)	Na(4)-O(4)	0.282 8(9)
W(2)-O(10)	0.191 7(7)	W(3)-O(14)	0.231 40(6)		
W(3)-O(13)-W(2)	117.1(3)	W(1)#1-O(14)-W(3)#1	89.93(2)	W(1)#1-O(14)-W(2)	89.87(2)
W(1)-O(8)-W(2)#1	117.4(3)	W(1)-O(14)-W(3)	89.94(2)	W(3)#1-O(14)-W(2)	90.04(2)
W(1)-O(9)-W(3)#1	117.6(3)	W(1)#1-O(14)-W(3)	90.06(2)	W(3)-O(14)-W(2)	89.96(2)
W(3)-O(11)-W(1)	117.2(3)	W(3)#1-O(14)-W(3)	179.998(4)	W(1)-O(14)-W(2)#1	89.87(2)
W(1)-O(14)-W(1)#1	180.0	W(1)-O(14)-W(2)	90.13(2)	W(1)#1-O(14)-W(2)#1	90.13(2)
W(1)-O(14)-W(3)#1	90.06(2)	W(1)-O(7)-Na(4)	163.5(5)	W(3)#1-O(14)-W(2)#1	89.96(2)
W(2)-O(10)-W(1)	117.5(3)	W(2)-O(14)-W(2)#1	180.0	W(3)-O(14)-W(2)#1	90.04(2)
O(7)-Na(4)-N(1)	176.2(6)	W(2)-O(16)-W(3)#1	117.5(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, -y, -z+2$.

gUMBC 谱图,可以推断该晶体在溶液中分解,其配合物的乙腈分子解离为自由的乙腈分子。

参考文献:

- [1] LU Xiao-Ming(鲁晓明), LIU Shun-Cheng(刘顺诚), JIN Xiang-Lin(金祥林). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1996**,**17**:1173~1176
- [2] LU Xiao-Ming(鲁晓明), ZONG Rui-Fa(宗瑞发), LIU Shun-Cheng(刘顺诚). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1997**,**18**:1911~1916
- [3] LU Xiao-Ming(鲁晓明), LIU Shun-Cheng(刘顺诚), LIU Yu(刘育), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1997**, **55**:1009~1018
- [4] LU Xiao-Ming(鲁晓明), TU Shu-Jie(屠淑洁), QIAO Chi-Bing(乔赤兵), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**,**2**:153~157
- [5] Sarula(萨如拉), LU Xiao-Ming(鲁晓明), LIU Bo(刘波), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **12**:1843~1846
- [6] LU Xiao-Ming, LIU Bo, Sarula, et al. *Polyheron*, **2005**,**24**(16): 2889~2893
- [7] LU Xiao-Ming, LIU Bo, Sarula. *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, **8**:1133~1136
- [8] Xiong R G, You X Z, Brendan F A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**,**40**(23):4422~4425
- [9] Xiong R G, Xue X, Zhao H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**(20):3800~3803
- [10] Ye Q, Wang X S, Hong Z, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, **34**:208~225