

基于二羟基萘二磺酸根的配合物 $\text{Na}_3[\text{Na}_5(\text{dhns})_2] \cdot (\text{phen})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构和热稳定性

魏赞斌¹ 解庆范^{*2} 陈延民²

(¹厦门大学化学与化工学院, 厦门 360005)

(²泉州师范学院化学与生命科学学院, 泉州 362000)

摘要: 2,7-二羟基萘-3,6-二磺酸二钠盐($\text{Na}_2\text{H}_2\text{dhns}$)与邻菲罗啉在乙醇/水溶液中自组装得到一新的配合物 $\text{Na}_3[\text{Na}_5(\text{dhns})_2] \cdot (\text{phen})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1),并用 CHN 元素分析、IR、TGA 和 X-射线单晶衍射分析进行了表征。晶体属正交晶系, $Pna2_1$ 空间群, $a=2.829\ 85(12)$ nm, $b=1.038\ 99(14)$ nm, $c=2.259\ 23(13)$ nm, $V=6.642\ 6(10)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.573\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_1=0.050\ 6$, $wR_2=0.124\ 0$, $S=1.05$ 。

关键词: 超分子; 晶体结构; 自组装; 萘二磺酸

中图分类号: O614.112

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)07-1414-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.212

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of Complex $\text{Na}_3[\text{Na}_5(\text{dhns})_2] \cdot (\text{phen})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with Bihydroxynaphthalenedisulfonate

WEI Zan-Bin¹ XIE Qing-Fan^{*2} CHEN Yan-Min²

(¹College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

(²College of Chemistry & Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: A new complex, $\text{Na}_3[\text{Na}_5(\text{dhns})_2] \cdot (\text{phen})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was obtained from the self-assembly of disodium 2,7-dihydroxy-naphthalene-3,6-disulfonate ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{dhns}$) and 1,10-phenanthroline (Phen) in a water-ethanol solution. The compound was characterized by elemental analysis, IR, TGA, and X-ray diffraction single crystal structure analyses. The compound crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pna2_1$, $a=2.829\ 85(12)$ nm, $b=1.038\ 99(14)$ nm, $c=2.259\ 23(13)$ nm, $V=6.642\ 6(10)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.573\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $R_1=0.050\ 6$, $wR_2=0.124\ 0$, $S=1.05$. CCDC: 881794.

Key words: supramolecule; crystal structure; self-assembly; naphthalenedisulfonic acid

超分子化学是研究通过非共价键作用形成的功能体系的科学,非共价键作用包括 π - π 堆积作用、氢键、静电引力、配位键等^[1-2]。由于超分子化合物在药物、催化以及光、电和磁性方面具有潜在的应用前景而倍受关注^[3-5]。超分子体系千差万别功能各异,但形成的基础是相同的,这就是分子间作用力的协同和空间的互补。选择有机化合物作为“构件 spacer”配体,金属离子作为“节点 node”,以非共

价键作用驱动和引导自组装构筑结构多样的金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks,简称 MOFs)是晶体工程学的重要目标之一。作为“构件”各类羧酸衍生物已被广泛应用,而一度被认为是“泛味的配体”^[6]的有机磺酸因其弱的配位能力曾长期被冷落。近年研究发现,有机磺酸金属配合物的热稳定性高,与羧基相比磺基具有更加灵活多变的配位方式,3个氧原子可以从不同方向上与金属离子作用,

收稿日期:2012-09-09。收修改稿日期:2013-02-03。

福建省教育厅科技基金(No.JA08212)和福建省科技厅科技项目(No.2008F5053)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xqf360@sohu.com

因此比羧基具有更大的桥联倾向还更容易形成高维的结构;磺基还是很好的氢键受体,可以从不同方向同时接受氢键给体,形成发散型的氢键类型。因此有机磺酸迅速成为新的研究热点^[7-11]。作为“节点”的金属离子,因为 *s*-区金属离子的电荷少、半径大、配位数的不确定性和没有晶体场稳定化效应,这就向设计和合成以碱金属离子为“节点”的 MOFs 提出了挑战^[12]。我们以 2,7-二羟基萘-3,6-二磺酸钠和邻菲罗啉为原料得到了一种超分子化合物 $\text{Na}_3[\text{Na}_5(\text{dhns})_2]\cdot(\text{phen})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,在此报道它的合成、晶体结构和热稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯试剂。德国 Elmentar Vario EL 元素分析仪;美国 Nicolet avatar 360 型 FT-IR 红外光谱仪(KBr 压片,摄谱范围 400~4 000 cm^{-1});德国塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪(在 N_2 气氛中,升温速率 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围:室温~800 $^\circ\text{C}$)德国 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪。

1.2 化合物 $\text{Na}_3[\text{Na}_5(\text{dhns})_2]\cdot(\text{phen})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) 的制备

将 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{dhns}$ (1 mmol)、phen(2 mmol)和醋酸钠(4mmol)溶解于 20 mL 乙醇/水(1:1, V/V)溶液,室温于静置自然挥发,数天后析出黄色棒状晶体,过滤,经无水氯化钙干燥。元素分析结果(% ,括号内为理论值):C 51.89(51.91);H 2.84(2.82);N 7.08(7.12)。化合物 1 的 IR(cm^{-1}):3 418(s);3 070(w);1 619(s);1 597(m);1 541(m);1 433(vs);1 243(vs);1 210(s);1 169

(s);1 072(vs);1 010(s);846(s);716(s);692(s);632(s);526(s)。 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{dhns}$ 配体的 IR:3 443;3 236;1 627(s);1 545(vw);1 428(s);1 377(w);1 213(vs);1 079(vs);1 022(m);858(w);693(s);631(s);532(s)。 phen· H_2O 的 IR:3 382(s);1 616(m);1 586(w);1 503(w);1 421(s);853(s);736(s);692(m);623(m)。

1.3 单晶结构测定

选取 0.22 mm×0.24 mm×0.28 mm 单晶置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上,用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 在 $1.4^\circ<\theta<26.0^\circ$ 范围内以 φ - ω 扫描方式于 291(2) K 下收集到 33 613 个衍射点,其中独立衍射点 11 655 个($R_{\text{int}}=0.046$),可观察点 10 582 个。全部强度数据均经 L_p 因子校正,并进行了经验吸收校正,晶体结构由直接法解出,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,结构解析和精修均用 SHELXTL 程序包进行^[13]。晶体学数据详见表 1,化合物的主要键长和键角列于表 2。

CCDC:881794。

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 的红外光谱特征

在化合物 1 的 IR 光谱中同时出现了配体 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{dhns}$ 和 phen 的特征吸收,所不同的是,与 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{dhns}$ 相比酚羟基的弯曲振动 δ_{OH} (1 377 cm^{-1})消失,同时 $\nu_{\text{C-O}}$ 由 1 022 cm^{-1} 蓝移至 1 010 cm^{-1} ,说明酚羟基脱除质子与钠离子配位。而 dhns^{4-} 的两个磺酸基- SO_3^- 与钠离子的作用力不同导致其对称与反对称伸缩振动发生分裂。

表 1 化合物 1 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data for the compound 1

Empirical formula	$\text{C}_{68}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Na}_8\text{O}_{18}\text{S}_4$	$F(000)$	3 216
Formula weight	1573.27	Crystal size / mm^3	0.22×0.24×0.28
Temperature / K	291(2)	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.4 to 26.0
Crystal system	Orthorhombic	Limiting indices	$-30 \leq h \leq 34, -12 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 27$
Space group	$Pna2_1$	Reflections collected / unique	33 613 / 11 655 ($R_{\text{int}}=0.046$)
a / nm	2.829 85(12)	Data / restraints / parameters	11 655 / 0 / 956
b / nm	1.038 99(14)	Observed data ($I>2\sigma(I)$)	10 582
c / nm	2.25923(13)	Goodness-of-fit on F^2	1.05
Volume / nm^3	6.642 6(10)	Final R indices (Observed data)	$R_1=0.050\ 6, wR_2=0.122\ 4$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.054\ 7, wR_2=0.124\ 0$
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.573	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	500 and -670
μ / mm^{-1}	0.277		

表 2 化合物 1 的主要键长和键角

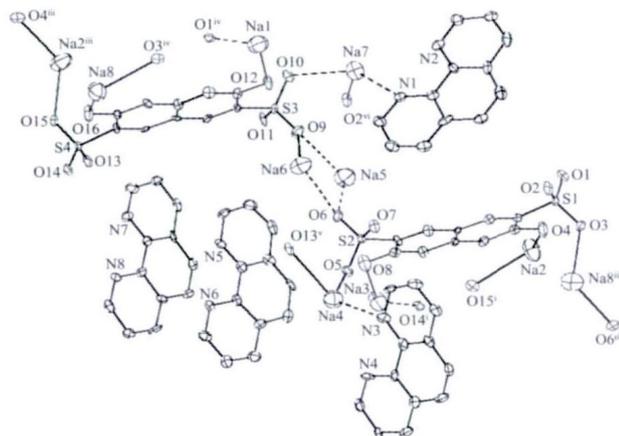
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of the compound 1

Na(1)-O(12)	0.264 4(4)	Na(3)-O(8)	0.263 9(4)	Na(8)-O(16)	0.260 8(4)
Na(2)-O(4)	0.266 3(4)	Na(6)-O(9)	0.274 6(4)	Na(8)-O(3) ^{iv}	0.274 1(4)
Na(2)-O(15) ⁱ	0.274 2(4)	O(15)-Na(2) ⁱⁱⁱ	0.274 2(4)	O(3)-Na(8) ⁱⁱ	0.274 1(4)
Na(3) \cdots O(14) ⁱ	0.293 0(4)	Na(4) \cdots N(3)	0.286 3(4)	O(2) \cdots Na(7) ^v	0.286 3(4)
Na(4) \cdots O(5)	0.292 7(4)	Na(5) \cdots O(9)	0.300 3(4)	O(13) \cdots Na(4) ^{vi}	0.277 3(4)
Na(7) \cdots O(10)	0.283 9(4)	Na(5) \cdots O(6)	0.283 5(4)	O(14) \cdots Na(3) ⁱⁱⁱ	0.293 0(4)
Na(7) \cdots N(1)	0.286 9(4)	Na(5) \cdots Na(8) ⁱ	0.282 6(4)	Na(1) \cdots O(1) ^{iv}	0.286 1(4)
O(1) \cdots Na(1) ⁱⁱ	0.286 1(4)	Na(6) \cdots O(6)	0.294 2(4)	Na(5) \cdots Na(6)	0.417 4(4)
O(4)-Na(2)-O(15) ⁱ	111.54(13)	O(3) ^{iv} -Na(8)-O(16)	107.38(12)	O(1)-S(1)-O(2)	112.44(16)
O(1)-S(1)-O(3)	112.61(14)	O(2)-S(1)-O(3)	112.90(13)	O(5)-S(2)-O(6)	112.36(15)
O(5)-S(2)-O(7)	113.90(15)	O(6)-S(2)-O(7)	112.01(15)	O(9)-S(2)-O(10)	112.58(18)
O(9)-S(2)-O(11)	111.97(15)	O(10)-S(2)-O(11)	113.88(16)	O(13)-S(2)-O(14)	112.96(16)
O(13)-S(2)-O(15)	112.86(13)	O(14)-S(2)-O(15)	112.14(13)		

Symmetry codes: ⁱ $-1/2+x, 1/2-y, z$; ⁱⁱ $-1/2+x, 3/2-y, z$; ⁱⁱⁱ $1/2+x, 1/2-y, z$; ^{iv} $1/2+x, 3/2-y, z$; ^v $x, 1+y, z$; ^{vi} $x, -1+y, z$.

2.2 化合物 1 的晶体结构

2,7-二羟基萘-3,6-二磺酸钠去除羟基质子形成-4价离子 dhns⁺, 化合物 1 由 2 个 dhns⁺、8 个 Na⁺、4 个晶体学独立的 phen 分子和 2 个结晶水组成(图 1)。其中, 3 个 Na⁺离子(Na(4), Na(5), Na(7))以离子键与磺酸基作用, Na \cdots O 间距为 0.282 6(4)~0.300 3(4) nm。Na(1)和 Na(3)与酚羟基氧之间的距离分别为 0.264 4(4)和 0.263 9(4) nm, Na(6)与磺酸基氧 O(9)之间的距离为 0.274 6(4) nm, 均小于 Na⁺与 O²⁻的离子半径之和, 说明它们之间以弱的配位键作用; 而 Na(1)和 Na(3)与磺酸基氧之间的作用力则为离子



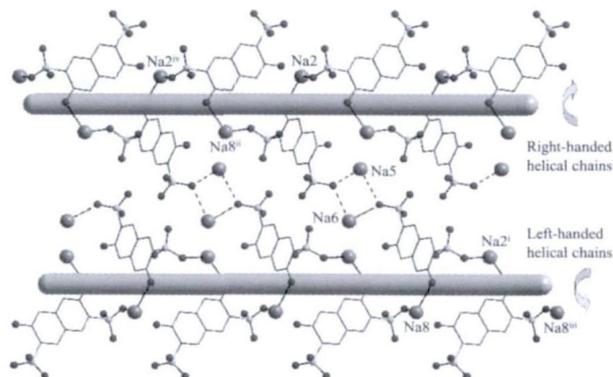
Symmetry code: ⁱ $-1/2+x, 1/2-y, z$; ⁱⁱ $-1/2+x, 3/2-y, z$; ⁱⁱⁱ $1/2+x, 1/2-y, z$; ^{iv} $1/2+x, 3/2-y, z$; ^v $x, 1+y, z$; ^{vi} $x, -1+y, z$; Thermal ellipsoids shown at 50% probability; Water molecules are omitted for clarity

图 1 化合物 1 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of the compound 1

键, Na \cdots O_{sulf} 间距为 0.286 1(4)~0.293 0(4) nm。Na(2)和 Na(8)以弱的配位键分别与 1 个酚羟基氧和磺酸基的 1 个氧配位, Na-O 键长在 0.260 8 (4)~0.274 2 (4) nm 之间, O-Na-O 键角为 111.54 (13) $^{\circ}$ 和 107.38 (12) $^{\circ}$, 这种二配位且不对称的配位方式在 Na⁺的配合物中比较少见^[12,14], 这种不对称性可能来自 Na 与 O 之间较多的离子键成份。

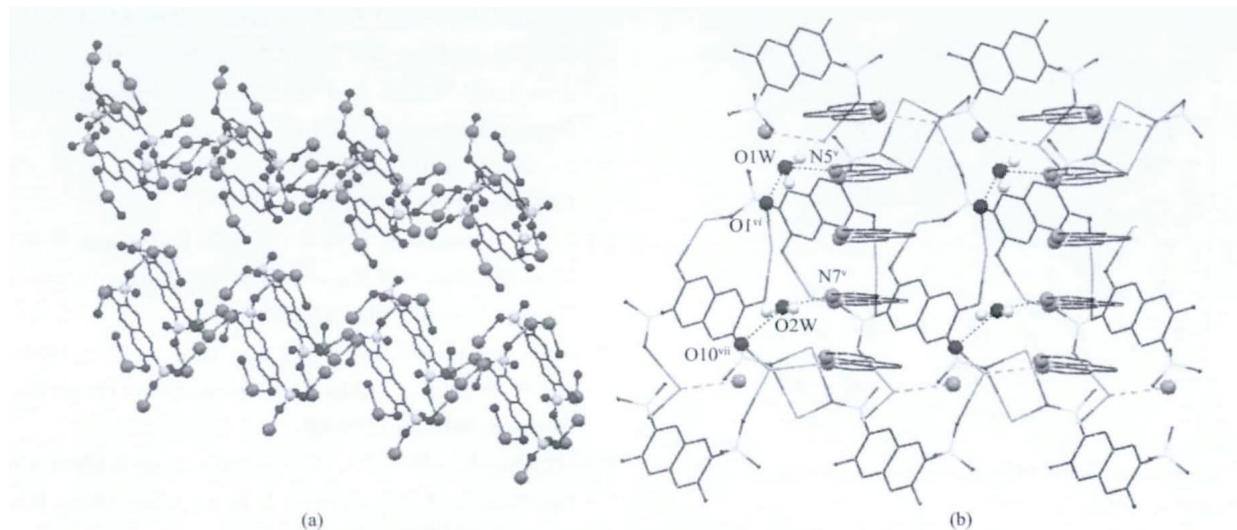
有趣的是, Na(2)和 Na(8)交替排列的桥联作用将 dhns⁺沿 b 轴方向连接形成右手和左手双螺旋链(图 2), 螺旋链之间经 O(6)、O(9)、Na(5)和 Na(6)组成的四边形钠氧簇 Na₂O₂ 联接, 从而扩展为由离子键和配位键导引形成的平行于 ab 面的二维波浪形超分子网络(图 3a), 夹层间沿 a 轴方向形成一维通道。



Symmetry codes: ⁱ $-1/2+x, 1/2-y, z$; ⁱⁱ $-1/2+x, 3/2-y, z$; ⁱⁱⁱ $1/2+x, 1/2-y, z$

图 2 单分子层中沿 b 轴方向的右手和左手螺旋链

Fig.2 Right-handed and left-handed helical chains in the monolayer along b axial



Symmetry codes: ^v $x, 1+y, z$; ^{vi} $-x, 2-y, -1/2+z$; ^{vii} $1/2-x, 1/2+y, -1/2+z$

图 3 (a) 沿 a 轴方向的显示的层状结构,(b) 显示氢键的二维单分层

Fig.3 (a) Layered structure viewed down the a axis; (b) 2D monolayer layers with hydrogen-bonds

表 3 化合物 1 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles for 1

D-H...A	$d(\text{D-H}) / \text{nm}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{nm}$	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
O(1W)-H(1X)...N(5) ^v	0.085 0	0.222 0	0.265 1(4)	111.00
O(1W)-H(1Y)...O(1) ^{vi}	0.085 0	0.244 9	0.276 8(4)	103.07
O(2W)-H(2X)...O(10) ^{vii}	0.085 0	0.243 0	0.296 2(4)	121.35
O(2W)-H(2Y)...N(7) ^v	0.085 0	0.229 1	0.305 2(4)	149.17
C(27)-H(27)...O(6)	0.093 0	0.243 0	0.334 6(4)	169.00
C(29)-H(29)...O(8)	0.093 0	0.251 0	0.308 3(5)	120.00
C(50)-H(50)...O(7)	0.093 0	0.240 0	0.282 0(4)	107.00
C(52)-H(52)...O(2)	0.093 0	0.244 0	0.284 4(4)	106.00
C(57)-H(57)...O(16) ⁱ	0.093 0	0.258 0	0.336 0(4)	142.00
C(60)-H(60)...O(11)	0.093 0	0.240 0	0.281 5(4)	107.00
C(62)-H(62)...O(13)	0.093 0	0.246 0	0.285 8(4)	106.00
C(65)-H(65)...O(3) ^v	0.093 0	0.237 0	0.326 4(4)	160.00
C(67)-H(67)...O(4) ^v	0.093 0	0.244 0	0.316 6(4)	134.00

Symmetry code: ⁱ $-1/2+x, 1/2-y, z$; ⁱⁱ $1/2+x, 3/2-y, z$; ^v $x, 1+y, z$; ^{vi} $-x, 2-y, -1/2+z$; ^{vii} $1/2-x, 1/2+y, -1/2+z$.

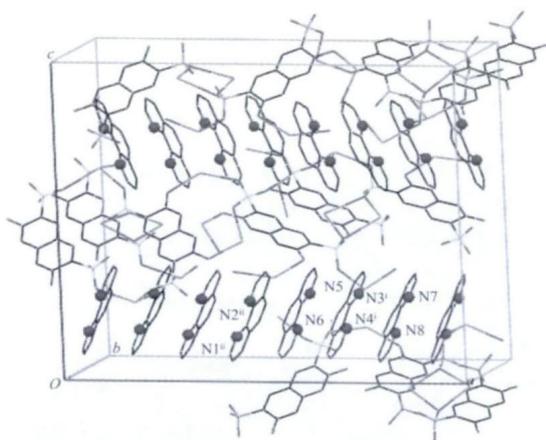
phen 在通道内堆积, phen 之间存在两种不同的分子间芳环堆积作用模式(图 4), 即① 晶体学独立的 phen 4 个一组相互平行几乎完全重叠, 平面间距离 0.324~0.334 nm; ② 每组的 phen 方向相反, 两组相邻的 phen 平面反向部分重叠, phen 两边的六元环几乎完全重叠, 平面间距离 0.326 nm。于是, phen 间通过这种芳环堆积作用沿 a 轴方向在夹层通道中形成一维超分子链。

化合物 1 中存在着丰富的分子间氢键(图 3b), 包括水分子与磺酸基的 O 之间 (O(1W)...O(1), 0.276 8(4) nm; O(2W)...O(10), 0.296 2(4) nm) 和水分子与 phen

的 N 之间 (O(1W)...N(6)^v, 0.313 5(4) nm; O(2W)...N(7)^v, 0.305 2(4) nm), 此外还存在 C-H...O 类型的氢键(表 3), 这些氢键增加了化合物的稳定性, 同时与芳环堆积作用、离子键和配位键共同构建了三维超分子体系。

2.3 化合物 1 的热分析

在化合物失重明显分为两个阶段。60~105 °C 为第一阶段, 失重 2.61%, 相当于失去 2 个结晶水(理论失重 2.29%)。之后, 在 298 °C 之后基本保持恒重, 263~272 °C 化合物熔化, 在 268 °C 附近出现最大热效应峰。298~412 °C 为化合物分解阶段, 至 800 °C 残



Water molecules are omitted for clarity; Symmetry codes: ⁱ $x, -1+y, z$; ⁱⁱ $-x, 1-y, -0.5+z$

图 4 化合物 1 晶胞堆积图

Fig.4 Crystal packing diagram of the compound 1
重 29.25%。

参考文献:

- [1] Moulton B, Zaworotko M J. *Chem. Rev.*, **2001**,**101**:1629-1658
- [2] Zaworotko M J. *Chem. Commun.*, **2001**:1-9
- [3] Deng Y, Liu H, Yu B, et al. *Molecules*, **2010**,**15**:3478-3506
- [4] Dinolfo P H, Hupp J T. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:3113-3125
- [5] QIAN Xiong-Bing(钱雄兵), SUN Wei-Wei(孙炜伟), ZHANG Jian-Yong(张健勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:171-175
- [6] Shimizu G K H, Enright G D, Ratcliffe C I, et al. *Chem. Commun.*, **1999**:1485-1486
- [7] FANG Xiang-Qian(方向倩), CHEN Peng-Gang(陈鹏刚), ZHU Zhi-Biao(朱志彪), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**:1733-1737
- [8] QIAN Bao-Hua(钱保华), MA Wei-Xing(马卫兴), LU Lu-De(陆路德), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**:1289-1293
- [9] XIE Qing-Fan(解庆范), HUANG Miao-Ling(黄妙龄), CHEN Yan-Min(陈延民). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**:263-268
- [10] XIE Qing-Fan(解庆范), CHEN Yan-Min(陈延民), HUANG Miao-Ling(黄妙龄). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**:249-255
- [11] Deng Z P, Zhu Z B, Gao S, et al. *Dalton Trans.*, **2009**:6552-6561
- [12] Fromm K M. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**,**252**(8-9):856-885
- [13] Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [14] Zerbe E M, Jones P G, Moers O, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**,**630**:1168-1176