

文章编号: 1000-5471(2012)03-0049-04

超分子 $C_{14}H_{14}N_4O_8$ 的合成及结构表征^①

祖丽皮亚·阿不力孜, 王英波, 满苏尔·那斯尔, 张艳慧

新疆师范大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830054

摘要: 以反丁烯二酸和咪唑为原料, 采用缓慢蒸发溶剂法合成了新的有机加合物 $C_{14}H_{14}N_4O_8$, 并获得了其单晶体. 通过红外、热化学分析、X-射线单晶衍射等技术对该加合物进行了结构测定和性质表征. 晶体中分子通过分子间氢键相互连接构成超分子网络结构. 该加合物属于三斜晶系, $P-1$ 空间群, $a=0.746\ 77(15)$, $b=7.736\ 3(15)$, $c=8.405\ 5(17)$, $\alpha=69.73(3)^\circ$, $\beta=80.40(3)^\circ$, $\gamma=66.19(3)^\circ$, $Z=1$, $V=416.75(14)\ \text{\AA}^3$, $D=1.468\ (\text{mg}/\text{m}^3)$, $F(000)=190$.

关键词: 单晶; 氢键; 超分子; 分子设计

中图分类号: O74

文献标志码: A

加合物是属于超分子化学的研究对象之一, 它是配位化学概念的扩展. 超分子化合物是 2 个以上的物质经弱相互作用而形成的有序分子聚集体, 配位化合物中的许多弱化学键, 如氢键、偶极、疏水缔合和芳环堆砌等, 可以构筑超分子化合物. 超分子作用是一种具有分子识别能力的分子间相互作用, 通过对分子间相互作用的精确调控, 超分子化学逐渐发展成为一门新兴的分子信息化学, 它包括在分子水平和结构特征上的信息存储, 以及通过特异性相互作用的分子识别过程实现在超分子尺寸上的修正、传输和处理. 这导致了程序化化学体系的诞生. 超分子的形成不必输入高的能量不必破坏原来分子的结构及价键, 主客体间没有强的化学键. 超分子体系的主要功能是识别、催化和运输. 超分子科学作为学科的交叉与融合而产生的新研究领域, 近年来得到了迅猛的发展, 取得了令人瞩目的成果, 被认为是 21 世纪新概念和高技术的重要源头, 因而国内外愈来愈多的科学家加入到这一研究领域. 近 10 年来, 超分子化学研究得到了长足的发展, 国际上已有几本有影响的专著问世, 国内也积极开展这方面的研究, 并且已进入了一个由分子到分子以上层次有序聚集体的高层次研究^[2].

我国的晶体生长和晶体材料研究自改革开放以来发展很快, 20 世纪 80 年代是我国人工晶体发展的黄金时代. 进入 21 世纪以来, 飞速发展的科学技术, 特别是信息技术、生物技术、新能源技术和纳米科技, 对社会和经济发展起着日益重要的作用, 也驱动着新材料的发展. 人工晶体作为高科技领域和国防科技不可缺少的关键材料, 越来越受到各国政府和科学家的重视.

本文提出的加合物 $C_{28}H_{26}N_6O_4$ 是无色透明针状物晶体. 形成超分子的 A, B 分子间是依靠氢键结合, 使得 A, B 分子间结合力比单一有机分子间仅靠范德华力结合牢固得多, 这一点有效地提高了晶体的机械加工强度, 克服了单一有机分子晶体不易被机械加工的缺点^[3-4].

1 实验部分

① 收稿日期: 2011-08-25

基金项目: 新疆师范大学无机化学重点学科建设资助项目.

作者简介: 祖丽皮亚·阿不力孜(1963-), 女, 维吾尔族, 新疆吐鲁番人, 讲师, 主要从事功能配位化合物的研究.

1.1 加合物的制备

将反丁烯二酸(1 mmol, 0.14 g)和咪唑(1 mmol, 0.13 g)溶解在水和乙醇的混合溶液中,于 90 °C 条件下反应 1 h,静置,约一周后,得到无色透明针状物晶体。

1.2 熔点测试

使用 X-4 数字显示显微熔点测试仪(升温速度为 1 °C/min)对以上晶体的熔点进行测试,结果见表 1。

表 1 各化合物的熔点

待测物质	反丁烯二酸	咪唑	产物晶体
熔点/°C	298~300	90~91	170~172

从表 1 中可看出,所测试晶体与反应物熔点相比有明显区别.实验结果显示,所得到的晶体可能是一种新的加合物。

1.3 红外吸收光谱与红外光谱图分析

化合物的红外光谱测试范围为 4 000~400 cm^{-1} ,KBr 压片.同时将化合物的 IR 谱图与两种反应物的标准谱图进行了归属和对比,结果表明该化合物是一个全新的加合物。

从红外图谱不难看出,产物的红外图谱与二反应物的红外图谱均不相同.1 692.85 是表明存在羧酸二聚体,而 1 302.85,1 386.84 和 993.06 也明确表明确实为羧酸二聚体,在 1 350~1 180 范围内均匀的一组吸收带也验证了它的链式结构.1 424.97 是邻接在 COOH 上的 CH_2 ,745.73 和 781.57 是亚甲基的平面摇摆振动,受附近分子的相互作用影响而分裂。

2 晶体结构分析

选取 0.25 mm×0.17 mm×0.11 mm 的单晶,于 293 K,50 kV,20 mA 条件下,在带有石墨单色器的 Bruker SMART 1000X-射线衍射仪上,进行衍射实验.用 Moka($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)射线,以 $\omega-2\theta$ 的方式扫描,分别在 $3.03^\circ < \theta < 27.48^\circ$ 的范围内收集到 4 125 个独立衍射点,其中 1 890 个为可观测数据 $I \geq 2\sigma(I)$,衍射数据经 L_p 校正和吸收校正,以直接法进行晶体解析,随后用差值 Fowriew 合成法非氢原子坐标.相邻的氢原子用理论计算加入.用 SHELXS-97 程序以邻矩阵最小二乘法对非氢原子的坐标及其各项异性热参数进行修正^[5-7]。

晶体结构由直接法-傅里叶合成法解出,大部分非氢原子的位置由 E-图确定,其余的非氢原子的位置由随后的差值 Fourier 合成找出,碳上的氢为理论计算得到,而氮上的氢原子从差值 Fourier 图中找出,氢原子的坐标及热参数不参与最小二乘修正,仅被包括在结构因子的计算中.经对全非氢原子采用各向异性温度因子的全矩阵最小二乘修正后,最终最大和最小迁移量分别为 0.986 9 和 0.970 7,最终偏离因子 $R_1=0.038\ 0$, $wR_2=0.098\ 8$.以上全部计算都是使用 SHELXTL 程序包完成的^[8-10]。

表 2 所列为晶体的结晶学数据,表 3 所列为晶体中非氢原子间的键长值和键角,表 4 为与氢原子有关的非氢原子间的距离和夹角。

表 2 加合物反丁烯二酸·咪唑的结晶学数据

Compound	data	Compound	data
formula	$\text{C}_{14}\ \text{H}_{14}\ \text{N}_4\ \text{O}_8$	$\beta/^\circ$	81.40(3)
formula weight	366.29	$\gamma/^\circ$	66.19(3)
T/K	298(2)	V/nm^3	0.416 75(14)
Wavelength/ \AA	0.71073	Calculated density/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.468
crystal system	Triclinic	Z	1
space group	P-1	F(000)	190
a/nm	0.746 77(15)	Crystal size/ mm^3	0.25×0.17×0.11
b/nm	0.773 63(15)	GOF	1.702

c/nm	0.840 55(17)	\parallel	R1. wR2[I>2 σ (I)]	0.038 0, 0.098 8
$\alpha/^\circ$	69.73(3)	\parallel		

表 3 晶体中非氢原子间的键长值和键角

键	键长/nm	键角/°	键	键长/nm	键角/°
C(1)—C(3)	0.130 4	2	C(1)—C(2)	0.148 82	18
C(2)—O(3)	0.121 32	17	C(2)—O(4)	0.130 36	17
C(3)—C(4)	0.149 76	18	C(4)—O(1)	0.123 62	17
C(4)—O(2)	0.126 32	16	C(5)—N(2)	0.130 9	2
C(5)—N(1)	0.131 5	2	C(6)—C(7)	0.133 9	2
C(6)—N(2)	0.136 7	2	C(7)—N(1)	0.135 7	2
C(3)—C(1)—C(2)	12.407	13	O(3)—C(2)—O(4)	12.406	12
O(3)—C(2)—C(1)	12.145	13	O(4)—C(2)—C(1)	11.449	12
C(1)—C(3)—C(4)	12.424	13	O(1)—C(4)—O(2)	12.419	12
O(1)—C(4)—C(3)	11.787	12	O(2)—C(4)—C(3)	11.794	12
N(2)—C(5)—N(1)	10.865	14	C(7)—C(6)—N(2)	10.696	14
C(6)—C(7)—N(1)	10.687	14	C(5)—N(1)—C(7)	10.893	13
C(5)—N(2)—C(6)	10.857	13			

表 4 与氢键有关的非氢原子间的距离和夹角

D—H	$d(D—H)$ /nm	$d(H...A)$ /nm	$\angle DHA$ /°	$d(D...A)$ /nm	A
N1—H1A	0.088 7	0.191 5	168.71	0.279 0	O2
N2—H2A	0.094 9	0.171 3	172.17	0.265 6	O1 ^a
O4—H1B	0.095 0	0.162 1	177.10	0.257 0	O2 ^b
O4—H1B	0.095 0	0.263 5	121.81	0.323 8	O1 ^b

注: a. [$x, y+1, z-1$]; b. [$x-1, y, z$].

由图 1 可以看出,反丁烯二酸与咪唑以 1:1 的比例形成加合物。由图 2 可以看出,反丁烯二酸与反丁烯二酸之间以超短的氢键连接成链,每个反丁烯二酸被咪唑夺取一个质子之后,与咪唑间以氢键相连接。在近似垂直 bc 面上,反丁烯二酸成链生长。每 2 个反丁烯二酸和 4 个咪唑形成一个二十二元环,而无数个这样的二十二元环连接,形成了该分子的二维网络结构^[11-13](图 3)。

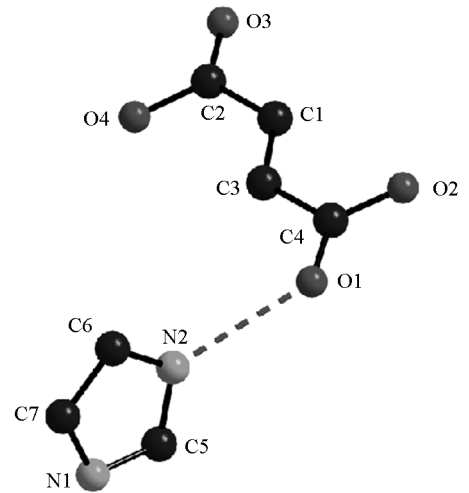


图 1 反丁烯二酸·咪唑分子结构图

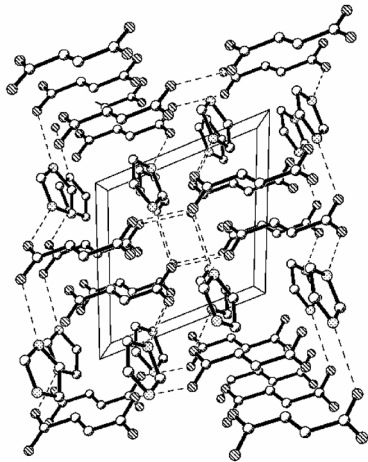


图 2 反丁烯二酸·咪唑晶胞图

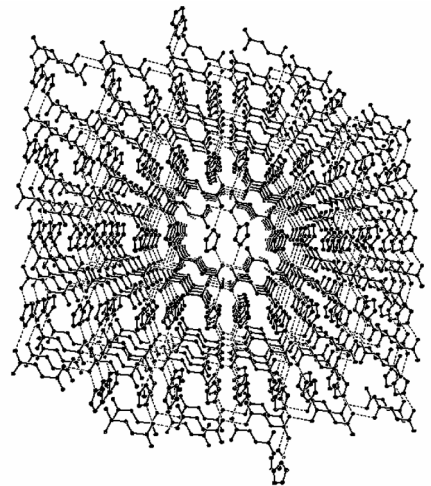


图 3 反丁烯二酸·咪唑密堆积图

参考文献:

- [1] 孙为银. 配位化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005: 120—131.
- [2] 游效曾, 孟庆金, 韩万书. 配位化学进展 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 280—290.
- [3] 刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学 [M]. 天津: 南开大学出版社, 2001: 163—166.
- [4] 陈小明, 蔡继文. 单晶结构分析原理与实践 [M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2007: 35—85.
- [5] CHRISTER B A, ALICIA M B, BRIAN A H. "Total Synthesis" Supramolecular Style: Design and Hydrogen-Bond-Directed Assembly of Ternary Supermolecules [J]. *Angewend Chemie*, 2001, 40: 179—182.
- [6] VEROZUBOVA G A, GRIBENYUKOV A I, KOROTKOVA V V, et al. Synthesis and Growth of ZnGe P₂ Crystals for Nonlinear Optical Applications [J]. *Cryst Growth*, 2000, 213(3—4): 334—339.
- [7] Inco—Copernicus Final Report(FP4). Design of impmv— quality Optical Elements for Optical Parame~c Oscillators in the Mid—Infrared Spectrum[R]. Proposal No. pmposal PL97—8087.
- [8] BOYD G D, KASPER H M, MCFEE J H. Linear and Nonlinear Optical Properties of LiInS₂ [J]. *J Appl Phys*, 1973, 44(6): 2809—2812.
- [9] ISAENKO L, VASILYEVA I, YELISSEYEV A, et al. Growth and Characterization of LilnS₂ Single crystals [J]. *Cryst Growth*, 2000, 218(2—4): 313—318.
- [10] ISAENKOA L, YELISSEYEV B A, LOBANOVA S, et al. LilnS₂: A New Nonlinear crystal for theMid-IR [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2001, 4: 665—668.
- [11] ISAENKO L, YELISSEYEV A, BANOV S, et al. LilnSe₂: A Biaxial Ternary Chalcogenide Crystal forNonlinear Optical Xplications in the Mid—Infrared [J]. *Appl. Phys*, 2002, 91: 9475—9480.
- [12] ISAENKO L, YELISSEYEV A, LOBANOV S, et al. Characterization of LilnS₂ and HIn~2 Single C~aMs for Nonlinear Optical Applications [J]. *Progress in Semiconductors Materialsfor Optoelectronic Applications*, 2002, 692: 429—434.
- [13] KNIPPELS G M H, MEER A F G, et al. Mid—Infrared(2.75—6.0μm) Second—harmonic Generation in LilnS₂ [J]. *Optics Letters*, 2001, 26(9): 617—619.

Syntehsis of the Supramolecule C₁₄H₁₄N₄O₈ and Characterization of Its Structure

ZULIPIYA Abulizi, WANG Ying-bo,
MANSUER Nasier, ZHANG Yan-hui

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China

Abstract: A new organic adduct, C₁₄H₁₄N₄O₈, was synthesized with fumaric acid and imidazole as the raw materials, using the slow solvent evaporation method. Its single crystal was obtained through slow evaporation of the saturated water solution. The structure of this adduct was characterized by FTIR, TG and X-ray single crystal diffraction. In the crystal, the molecules formed a supramolecular network structure by intermolecular hydrogen bonds. The adduct was of the triclinic crystal system, space group P1, with $a = 7.4677(15)\text{\AA}$, $b = 7.7363(15)$, $c = 8.4055(17)$, $\alpha = 69.73(3)^\circ$, $\beta = 80.40(3)^\circ$, $\gamma = 66.19(3)^\circ$, $Z = 1$, $V = 416.75(14)\text{\AA}^3$, $D = 1.468\text{ (mg/m}^3\text{)}$ and $F(000) = 190$.

Key words: single crystal; hydrogen bonds; supramolecule; crystal design