第2期　　无　机　化　学　　Vol.3, №.2
1987年6月　　JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY　　June, 1987

18-冠-6铵与硫氰酸银配合物的晶体和分子结构

杜高英　　张文兴　　樊悦朋*

（山东大学化学系，济南）

用凝胶法生长出规则八面体形无色配合物单晶体，在ENRAF-NONLUS CAD4四园衍射仪上，用2461个独立可观察衍射数据，用Patterson函数法和多次ΔF合成，得到配合物的全部结构参数。结构偏差因子$R=0.072$，$R_w=0.081$晶体属单斜晶系，空间群为P_{2_1}/n。晶胞参数：$a=9.032(2)$Å，$b=14.213(4)$Å，$C=35.092(6)$Å，$\beta=105.5°$，$Z=4$。晶体密度的计算值：$D_{cal}=1.546g/cm^3$。经元素分析和X射线结构分析，确定晶体的化学式为$[(NH_4)(18C6)]_2[Ag_2(SCN)_4]$。在配合物分子中，18-冠-6与铵离子配位成配阳离子，银与硫氰酸根结合成配阴离子，二者以静电力及N-H…N氢键力结合形成配合物分子。而中心原子银通过硫成桥和硫氰酸根上硫、氮杂配，使整个分子成一条高分子长键。

关键词：冠醚配合物　银配合物

前　言

冠醚类化合物由于其具有独特的配位性能而日益引起人们的兴趣[1,2]。对于一价银和铵离子分别与18-冠-6的配合物，前人已稍有研究[3]，但18-冠-6铵和硫氰酸银同时生成配合物的情况尚未见报道。本文研究了18-冠-6铵离子和硫氰酸银配合物的晶体和分子结构。

配合物晶体的制备和鉴定

在凝胶管中分别加入18-冠-6、硝酸银和硫氰酸铵，经过数天的扩散生长，便得到规则的无色八面体状配合物晶体。用X_4型熔点仪测得其熔点为：269～270℃。样品元素分析值为：C 32.84%，H 5.45%，N 8.23%。按化学式理论计算值为：C 33.18%，H 5.53%，N 8.29%。二者数值比较吻合。

本文于1986年1月30日收到。
* 通讯联系人

X射线单晶结构分析

选用边长0.2-0.4mm 的单晶体，在 ENRAF-NONIUS CAD 4 四园衍射仪上，用经石墨单色器的MoK_α (λ = 0.71069 Å)辐射及$\omega/2\theta$扫描方式录谱，根据反射点的强弱，以可变的扫描速度进行扫描，在 2 °≤θ≤25°范围内共收集了8111个衍射数据。用其中

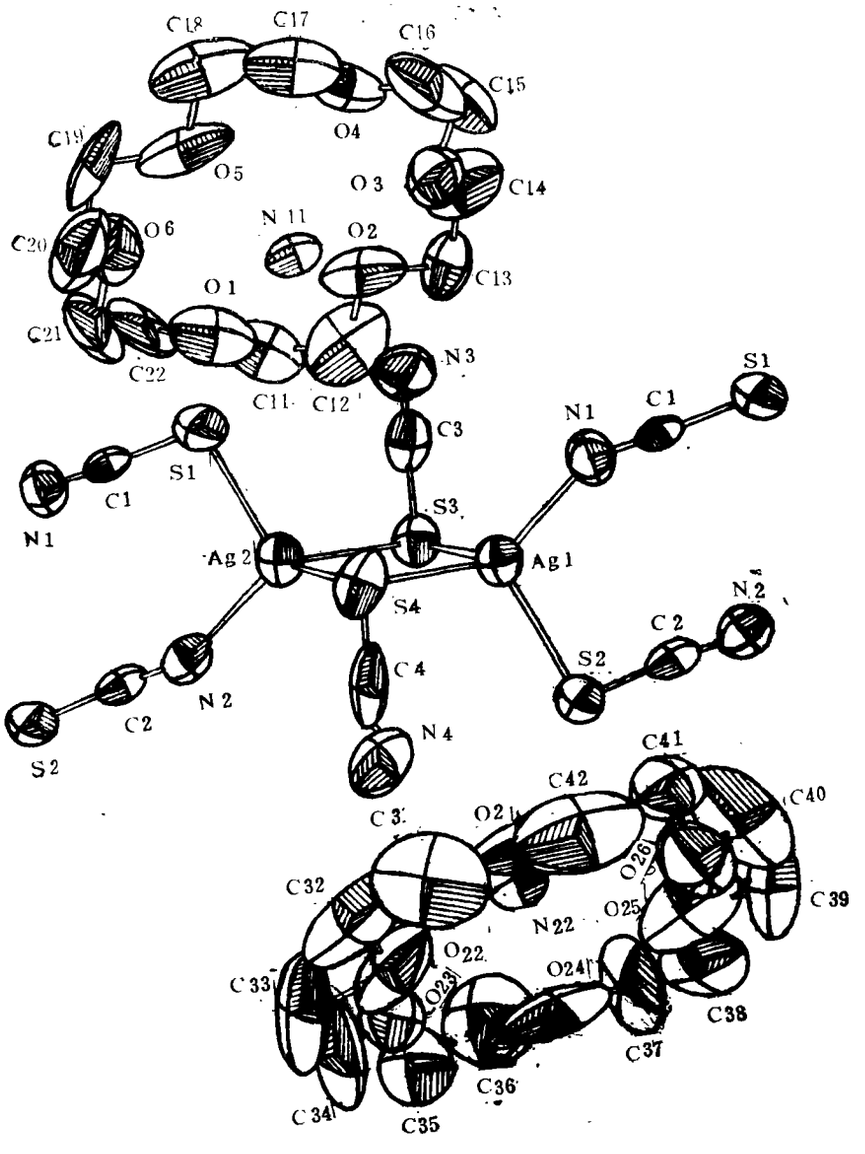

图 1　分子结构图

Fig. 1　Molecular structure of $[(NH_4)(18C6)]_2[Ag_2(SCN)_4]$ explanation: The actual molecular formula is-$\{[(NH_4)(18C6)]_2[Ag_2(SCN)_4]\}_n$. It is a polymer. The Figure 1 is only a cell from the chain. To understand the coordination of center atom silver directly, two thiocyanates are added in the figure.

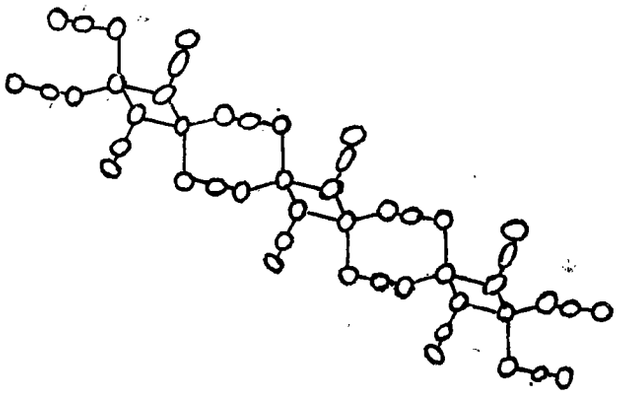

图2 中心原子银与硫氰酸根配阴离子的链式结构图
Fig. 2 Chain for center atom silver coordinated with thiocyanates

$F_o^2 \geqslant 3\sigma(F_o)^2$ 的2461个独立可观察反射点进行结构分析。

晶胞参数是从25个经过仔细调心的衍射点用最小二乘法精修得到。所有的强度数据经过PL因子较正后，再用ψ扫描进行了吸收校正。

晶体属单斜晶系，根据系统消光规律，确定空间群为P_{2_1}/n。晶胞参数为：a = 9.032(2)Å，b = 14.243(4)Å，c = 35.092(6)Å，β = 105.5°。晶胞体积V = 4349.9Å^3 Z = 4，晶体密度的计算值D_{cal} = 1.546g/cm^3，晶体的线性吸收系数为A = 11.32cm^{-1} (MoK_α)。

通过对Patterson图的分析，求出分子中二个银原子的位置。再经过几轮差值Fourier合成，逐步找出其他非氢原子。给各原子加入各向同性温度因子，用块对角矩阵最小二乘法修正后，再使用全矩阵最小二乘法进行各向异性温度因子修正，得到最后的结构参数。最小差值Fourier电子云密度峰为0.298 e/Å^3。结构偏差因子R = 0.072，R_w = 0.081。

配合物的化学式为$[(NH_4)(C_{12}H_{24}O_6)]_2[Ag_2(SCN)_4]$，式量为1012.79，最后获得的分子结构和晶胞结构模型图、非氢原子的坐标及相应的热参数、部分键长和键

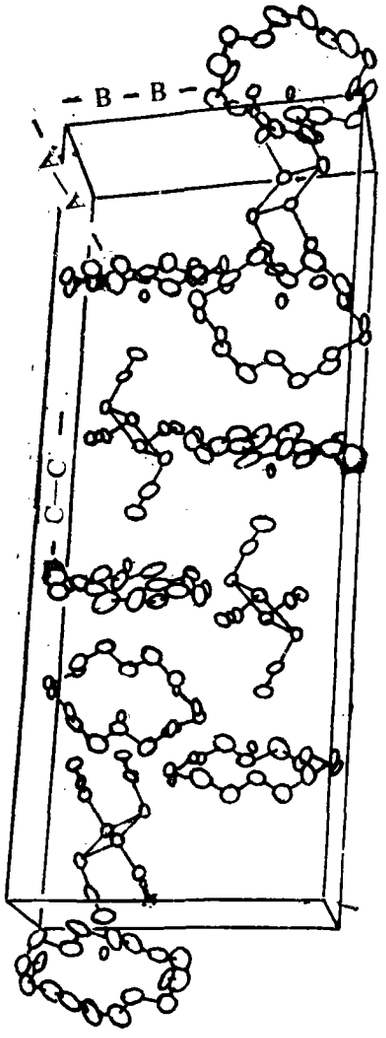

图3 晶胞中分子堆积图
Fig.3 Molecular packing diagram in the cell

角数据、分子中的几个重要最小二乘平面及二面角分别见下列图表。

表 1　非氢原子坐标参数及等效热参数(B_{eqv})

Table 1　Coordinate Parameters and Equivalent Thermal Parameter for Non-Hydrogen Atoms

atom	X	Y	Z	B_{eqv}
Ag1	0.7107(2)	0.2670(2)	0.38365(6)	5.38(5)
Ag2	1.3135(2)	0.2705(2)	0.37859(6)	5.29(5)
S1	0.2071(8)	0.3425(6)	0.3219 (2)	6.4 (2)
S2	0.8183(8)	0.1914(5)	0.4406 (2)	5.2 (2)
S3	0.4717(7)	0.1598(4)	0.3472 (2)	4.7 (2)
S4	0.5501(8)	0.3750(5)	0.4155 (2)	5.9 (2)
C1	0.034 (2)	0.333 (1)	0.3366 (6)	3.4 (5)
C2	0.016 (2)	0.201 (1)	0.4248 (6)	3.6 (5)
C3	0.488 (3)	0.215 (2)	0.3050 (7)	5.2 (6)
C4	0.537 (3)	0.323 (2)	0.4564 (8)	7.4 (6)
N1	0.910 (2)	0.328 (1)	0.3464 (6)	5.2 (6)
N2	0.109 (2)	0.207 (1)	0.4145 (7)	5.9 (6)
N3	0.499 (3)	0.250 (2)	0.2759 (6)	7.9 (7)
N4	0.534 (3)	0.281 (2)	0.4855 (7)	11.5 (9)
N11	0.198 (2)	0.212 (1)	0.7153 (5)	4.5 (5)
N22	0.757 (2)	0.242 (1)	0.5396 (5)	4.1 (5)
O1	0.477 (3)	0.366 (1)	0.7187 (6)	9.9 (7)
O2	0.219 (3)	0.400 (1)	0.6781 (5)	9.3 (6)
O3	0.966 (2)	0.246 (1)	0.6655 (6)	8.6 (6)
O4	0.005 (3)	0.061 (2)	0.6619 (6)	9.2 (7)
O5	0.252 (3)	0.018 (1)	0.7049 (5)	9.6 (6)
O6	0.516 (2)	0.176 (2)	0.7145 (6)	9.0 (6)
O21	0.919 (2)	0.441 (1)	0.5551 (6)	14.1 (6)
O22	0.648 (3)	0.366 (1)	0.5973 (6)	12.3 (7)
O23	0.491 (2)	0.165 (2)	0.5870 (7)	10.7 (7)
O24	0.688 (3)	0.036 (1)	0.5680 (5)	15.1 (6)
O25	0.978 (3)	0.128 (2)	0.5349 (8)	14.5 (9)
O26	0.108 (3)	0.319 (2)	0.5452 (7)	13 (1)
C11	0.456 (4)	0.463 (2)	0.704 (1)	10 (1)
C12	0.708 (5)	0.533 (2)	0.298 (1)	13 (1)
C13	0.057 (3)	0.408 (2)	0.674 (1)	9.6 (9)
C14	0.978 (5)	0.331 (2)	0.648 (1)	13 (1)
C15	0.873 (4)	0.172 (3)	0.642 (1)	11 (1)
C16	0.862 (4)	0.076 (3)	0.661 (1)	13 (1)
C17	0.986 (4)	0.042 (2)	0.3202 (9)	10 (1)
C18	0.823 (5)	0.047 (2)	0.321 (1)	12 (1)
C19	0.583 (3)	0.986 (2)	0.289 (9)	9.5 (7)
C20	0.505 (4)	0.099 (3)	0.735 (1)	13 (1)

续表 1

atom	X	Y	Z	B_{eqv}
C21	0.626(3)	0.270(3)	0.735(1)	12 (1)
C22	0.614(3)	0.355(3)	0.714(1)	11 (1)
C31	0.800(5)	0.496(2)	0.581(1)	15 (1)
C32	0.634(6)	0.431(4)	0.585(1)	17 (2)
C33	0.455(3)	0.307(3)	0.606(1)	14 (12
C34	0.438(3)	0.210(2)	0.609(1)	15.9(9)
C35	0.449(4)	0.049(2)	0.5930(9)	12 (2)
C36	0.552(2)	0.015(1)	0.5667(5)	17.6(9)
C37	0.785(3)	0.016(2)	0.547(1)	15.6(9)
C38	0.954(5)	0.049(3)	0.548(1)	12 (1)
C39	1.149(3)	0.176(2)	0.535(1)	10 (1)
C40	1.162(5)	0.290(4)	0.522(1)	18 (2)
C41	1.132(4)	0.436(2)	0.533(1)	10 (1)
C42	1.028(6)	0.488(3)	0.561(1)	17 (2)

表 2 键长数据(Å)

Table 2 Bond Lengths

atom	bond length	atom	bond length	atom	bond length
$Ag_1—S_2$	2.560(0)	$S_1—C_1$	1.616(0)	$O_1—C_{11}$	1.528(0)
$Ag_1—S_3$	2.620(0)	$S_2—C_2$	1.602(0)	$O_1—C_{22}$	1.301(0)
$Ag_1—S_4$	2.628(0)	$S_3—C_3$	1.665(0)	$O_2—C_{12}$	1.326(0)
$Ag_1—N_1$	2.209(0)	$S_4—C_4$	1.601(0)	$O_2—C_{13}$	1.502(0)
$Ag_2—S_1$	2.542(0)	$C_1—N_1$	1.150(0)	$O_3—C_{14}$	1.324(0)
$Ag_2—S_3$	2.634(0)	$C_2—N_2$	1.168(0)	$O_3—C_{15}$	1.432(0)
$Ag_2—S_4$	2.599(0)	$C_3—N_3$	1.128(0)	$O_4—C_{16}$	1.366(0)
$Ag_2—N_2$	2.220(0)	$C_4—N_4$	1.185(0)	$O_4—C_{17}$	1.627(0)

atom	bond length	atom	bond length
$O_5—C_{18}$	1.350(0)	$C_{19}—C_{20}$	1.523(0)
$O_5—C_{19}$	1.523(0)	$C_{21}—C_{22}$	1.440(0)
$O_6—C_{20}$	1.296(0)		
$O_6—C_{21}$	1.605(0)		
$C_{11}—C_{12}$	1.500(0)		
$C_{13}—C_{14}$	1.467(0)		
$C_{15}—C_{16}$	1.499(0)		
$C_{17}—C_{18}$	1.491(0)		

表 3　键角数据(°)

Table 3　Bond Angles

atom	bond angle	atom	bond angle
$S_2—Ag_1—S_3$	118.10(0)	$S_4—Ag_2—N_2$	114.69(0)
$S_2—Ag_1—S_4$	103.56(0)	$Ag_1—S_2—C_2$	98.06(0)
$S_2—Ag_1—N_1$	106.12(0)	$Ag_1—S_3—Ag_2$	86.63(0)
$S_3—Ag_1—S_4$	92.91(0)	$Ag_1—S_4—Ag_2$	87.21(0)
$S_3—Ag_1—N_1$	113.60(0)	$Ag_1—S_3—C_3$	101.80(0)
$S_4—Ag_1—N_1$	122.66(0)	$Ag_1—S_4—C_4$	95.43(0)
$S_1—Ag_2—S_3$	103.77(0)	$Ag_1—N_1—C_1$	151.02(0)
$S_1—Ag_2—S_4$	120.01(0)	$Ag_2—S_1—C_1$	100.17(0)
$S_1—Ag_2—N_2$	104.12(0)	$Ag_2—S_3—C_3$	94.87(0)
$S_3—Ag_2—S_4$	93.24(0)	$Ag_2—S_4—C_4$	103.59(0)
$S_3—Ag_2—N_2$	121.43(0)	$Ag_2—N_2—C_2$	153.03(0)

atom	bond angle	atom	bond angle
$S_1—C_1—N_1$	178.06(0)	$O_1—C_{22}—C_{21}$	109.03(0)
$S_2—C_2—N_2$	177.59(0)	$O_2—C_{12}—C_{11}$	108.10(0)
$S_3—C_3—N_3$	178.16(0)	$O_2—C_{13}—C_{14}$	106.64(0)
$S_4—C_4—N_4$	175.15(0)	$O_3—C_{14}—C_{13}$	107.08(0)
$C_{11}—O_1—C_{22}$	114.75(0)	$O_3—C_{15}—C_{16}$	106.97(0)
$C_{12}—O_2—C_{13}$	108.20(0)	$O_4—C_{16}—C_{15}$	108.15(0)
$C_{14}—O_3—C_{15}$	106.92(0)	$O_4—C_{17}—C_{18}$	108.77(0)
$C_{16}—O_4—C_{17}$	115.51(0)	$O_5—C_{18}—C_{17}$	105.49(0)
$C_{18}—O_5—C_{19}$	112.29(0)	$O_5—C_{19}—C_{20}$	110.61(0)
$C_{20}—O_6—C_{21}$	110.53(0)	$O_6—C_{20}—C_{19}$	105.84(0)
$O_1—C_{11}—C_{12}$	114.09(0)	$O_6—C_{21}—C_{22}$	107.61(0)

最小二乘平面方程形式

$$Ax + By + Cz - D = 0$$

表4 分子中的几个最小二乘平面及二面角

Table 4 Several Least-Square Planes and Dihedral Angles between Planes

plane	A B C D	atom	x	y	z	distance(Å)
1	−0.3921 −0.0462 −0.9188 −6.8213	O_1	−0.3000	1.8359	7.6736	−0.196
		O_2	2.1600	1.3740	6.2511	0.167
		O_3	3.8553	3.4803	5.8072	−0.186
		O_4	2.8016	6.0195	5.6830	0.221
		O_5	0.4091	6.6158	7.1892	−0.250
		O_6	−1.3764	4.4443	7.5256	0.241
	other atom	N_{11}	1.6334	3.9506	7.5544	−0.912
2	−0.3758 −0.0400 −0.9258 −20.5957	O_{21}	6.6191	6.0570	19.4793	0.316
		O_{22}	4.4558	5.0220	20.9614	−0.285
		O_{23}	3.8091	2.2694	20.6005	0.182
		O_{24}	6.0647	0.5322	19.9311	−0.115
		O_{25}	8.3452	1.7583	18.7717	0.150
		O_{26}	8.7975	4.3717	19.1329	−0.249
	other atom	N_{22}	5.9140	3.3277	18.9342	0.976
3	0.0465 0.6302 −0.7750 −7.8820	Ag_1	5.4026	3.6650	13.4632	0.009
		S_4	3.5411	5.1463	14.5792	−0.009
		Ag_2	1.8026	3.7119	13.2853	0.009
		S_3	3.6523	2.1932	12.1842	−0.009
	other atom	N_{11}	1.6334	3.9506	7.5544	4.593
		N_{22}	5.9140	3.3277	18.9342	−4.420
		N_3	3.5537	3.4277	9.6816	2.701
		N_4	3.7534	3.8514	17.0378	−2.721
4	0.0070 −0.8724 −0.4887 −9.7015	S_1	0.5676	4.7001	11.2949	0.088
		Ag_2	1.8026	3.7119	13.2853	−0.014
		N_2	9.2249	2.8461	11.5454	0.178
		N_1	6.9725	4.5072	12.1571	−0.120
		Ag_1	5.4026	3.6650	13.4632	−0.035
		S_2	6.6214	2.6267	13.1611	−0.097
	other atom	N_{11}	1.6331	3.9506	7.5541	2.577
		N_{22}	5.9140	3.3277	18.9342	−2.411
		N_3	3.5537	3.4277	9.6816	1.995
		N_4	3.7534	3.8514	17.0378	−1.930
5	0.9975 0.0652 −0.0289 3.4629	N_3	3.5537	3.4277	9.6816	0.026
		C_3	3.5909	2.9483	10.7017	0.002
		S_3	3.6523	2.1932	12.1842	−0.029
		N_4	3.7534	3.8514	17.0378	0.040
		C_4	3.6222	4.4356	16.0151	−0.023
		S_4	3.5411	5.1463	14.5792	−0.016
	other atom	N_{11}	1.6334	3.9506	7.5544	−1.794
		N_{22}	5.9140	3.3277	18.9342	2.106

续表 4

plane	A B C D	atom	x	y	z	distance(Å)
5		Ag_1	5.4026	3.6650	13.4632	1.776
		Ag_2	1.8026	3.7119	13.2853	−1.806

表 5　　平面间的夹角(°)

Table 5　Angles between Planes

plane	angle	plane	angle
1—2	5.0	2—4	65.5
1—3	48.3	2—5	110.2
1—4	60.9	3—4	99.8
1—5	111.6	3—5	83.7
2—3	43.5	4—5	92.0

结 果 与 讨 论

测定结果表明:18-冠-6 与铵离子配位形成配阳离子,铵离子上氮原子离二个冠醚醚氧最小二乘平面距离分别为0.942Å和0.976Å，氮离醚上氧原子平均距离分别为2.96Å和2.98Å。如果把铵离子做为一个整体阳离子，则可以说它们之间以离子—偶极键作用相结合，但主要以交叉氢键相结合。

在配阴离子中，中心原子银是四配位，sp^3 杂化成键，近似于正四面体。有趣的是硫氰酸根离子与银的氮、硫杂配及银离子通过硫成桥形成一种链式结构(见图 2),这在银的配位化学上是比较新颖的。链是由四元环和八元环组成的环扣。两环最小二乘平面夹角为99.8°，银与硫氰酸根中硫、氮的配位空间并不是正四面体，而是有些形变。由于环的形成和二个冠醚配阳离子的空间影响，造成Ag-S-C键角的很大弯曲。

18-冠-6 铵配阳离子与硫氰酸银配阴离子以静电力结合，另一方面硫氰酸根上氮原子离铵离子上氮原子距离分别为N_3-N_{11} 2.913Å、N_4-N_{22} 2.922Å，在氢键形成距离范围内，可以认为有氢键存在。

致谢：我们感谢南开大学王宏根、姚心侃、王如骥同志对本文工作的支持和协助。

参 考 文 献

〔1〕Pederson, C.J., *J.Amer.Chem.Soc.*, 89, 7017(1967).

〔2〕Christensen, J.J.et al., *Chem. Rev.*, 74, 351(1974).

〔3〕Frensdorff, H.K., *J.Amer.Chem.Soc.*, 93, 600(1971).

〔4〕樊悦朋等，科学通报，2，107(1985)。

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 18-CROWN-6 AMMONIUM WITH SILVER(Ⅰ) THIOCYANATE COMPLEX

Du Gaoying Zhang Wenxing Fan Yuepeng

(*Department of Chemistry, Shandong University, Jinan*)

This paper reports on the coordination compound grown in a gel by reaction of 18-crown-6 with silver nitrate and ammonium thiocyanate. On a ENRAF-NONIUS CAD4 four circle diffractometer, 2461 visible intensity data were obtained. The structure of the crystal was solved by Patterson method and Fourier synthesis, and then it was refined by the full-matrix least square method to final discrepancy factors $R=0.072$ and $Rw=0.081$. The crystal belongs to the monoclinic system and the space group is $P2_1/n$ with cell parameters: $a=9.032(2)$ Å, $b=14.243(4)$ Å, $c=35.092(6)$ Å, $\beta=105.5°$, $z=4$. The calculated density of crystal is $D_{cal.}=1.546\ g/cm^3$. The chemical formula of the crystal is $[(NH_4)(18C6)]_2[Ag_2(SCN)_4]$. Its composition was determined by elemental analysis and X-ray structure analysis.

The result of crystal structure analysis shows that in the crystal complex 18-crown-6 coordinates with ammonium and silver(Ⅰ) coordinates with thiocyanates. The $[(NH_4)(18C6)]_2^+$ ion and $[Ag_2(SCN)_4]^{2-}$ ion are combined with electronic force and N—H···N hydrogen bond force. The center atom silver forms a high polymer chain by sulfur bridge and sulfur-nitrogen mixing coordination.

Keywords crown ether complex silver complex