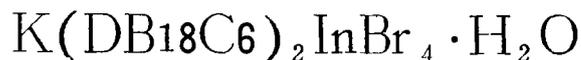


水合二苯并-18-冠-6四溴合铟(Ⅲ)酸钾



配合物的晶体结构

叶玲 樊玉国

周稚仙 张宪新

(吉林大学理论化学研究所 长春)

(郑州大学化学系)

合成了二苯并-18-冠-6四溴合铟(Ⅲ)酸钾配合物,由元素分析确定该配合物的化学式为 $\text{KInBr}_4(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,用X射线单晶衍射测定了该配合物的结构,晶体属单斜晶系,空间群 $\text{C}_{2h}^2 - \text{P}2_1/n$,晶胞参数为 $a = 8.727(5) \text{ \AA}$, $b = 26.051(13) \text{ \AA}$, $c = 20.470(13) \text{ \AA}$, $\beta = 92.73(5)^\circ$, $z = 4$, $\text{In}(\text{Ⅲ})$ 与 Br^- 形成 InBr_4^- 配阴离子, K^+ 与一个二苯并-18-冠-6(DB18C6)以及一个水分子直接配合,配位数为7,另一个DB18C6以未被配合的分子形式存在于晶体中,水合二苯并-18-冠-6四溴合铟酸钾配合物晶体结构测定的实验结果为阐明在相应的萃取体系中DB18C6萃取 KInBr_4 的机理提供了必要的理论依据。

关键词: 晶体结构 冠醚 铟 萃取

在研究苯并-15-冠-5(B15C5)、DB18C6萃取四溴合铟酸钾的实验中,发现在相同条件下,B15C5所显示的萃取效果要比DB18C6^[1]好,这一结果与文献^[2]的报道有矛盾,为了进一步阐明萃取机理,在制备苯并-15-冠-5四溴合铟酸钾配合物晶体并测定其结构的基础上^[3],又制备了DB18C6和四溴合铟酸钾配合物的晶体。通过元素分析、红外光谱以及晶体结构测定等实验方法证实DB18C6和 KInBr_4 形成了组份为 $\text{K}(\text{DB18C6})_2\text{InBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的配合物。其中一个DB18C6以1:1与 K^+ 配合,另一个DB18C6以未被配合的分子形式存在于晶体中, H_2O 分子则和 $\text{K}(\text{DB18C6})^+$ 中的 K^+ 直接配合。这一配合物尚未见文献报道。

实验部分

一. 配合物的制备

将等摩尔的 KBr 和 InBr_3 溶于甲醇,和 KBr 等摩尔的DB18C6溶于正丁醇-1,2二氯乙烷混合溶剂,将两者混合均匀,加热并搅拌约20分钟,冷却,析出的晶体用正丁

醇洗涤, 真空干燥后, 再用正丁醇—1, 2-二氯乙烷重结晶, 便可获得符合X-射线分析要求的单晶样品。

二. 配合物的组成与性质

配合物的化学式为 $\text{KInBr}_4(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 1211.9$, 元素分析结果为(%) : 计算值C, 39.61; H, 4.16; In, 9.47; K, 3.23; 实测值C, 39.75; H, 4.12; In, 9.23; K, 3.22。

对配合物的红外光谱研究表明, 自由冠醚在 1260 、 1232 和 1132cm^{-1} 处的醚氧吸收峰分别位移至 1255 、 1222 和 1130cm^{-1} 处, 这表明醚氧原子和金属离子发生了配合作用^[4], 配合物在 3615 、 3545 和 1616cm^{-1} 处出现了尖锐的水的吸收峰, 在 854cm^{-1} 处新出现了一个中强的吸收峰, 这些结果均表明水分子是与金属离子直接配合的^[5]。

结构分析

选用的晶体大小为 $0.2 \times 0.2 \times 0.4\text{mm}^3$, 在Nicolet R₃四圆衍射仪上, 用石墨单色器, $\text{MoK}\alpha$ 辐射测定晶胞参数, 并收集衍射强度数据。经最小二乘修正后的晶胞参数为: $a = 8.727(5)\text{\AA}$, $b = 26.051(13)\text{\AA}$, $c = 20.470(13)\text{\AA}$, $\beta = 92.73(5)^\circ$, $V = 4949(4)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.73\text{g cm}^{-3}$, $F(000) = 2408$, 空间群为 $C_{2h}^2 - P2^1/h$, 强度数据的收集采用 $\theta - 2\theta$ 扫描, 在 $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ 范围内共收集到6105个独立反射, 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察反射为3389个。

数据经LP因子校正后, 使用SHELXTL程序的patterson函数法, 首先得到重原子In的坐标参数, 然后经Fourier综合, 依次得到所有非氢原子坐标参数, 对3389个可观

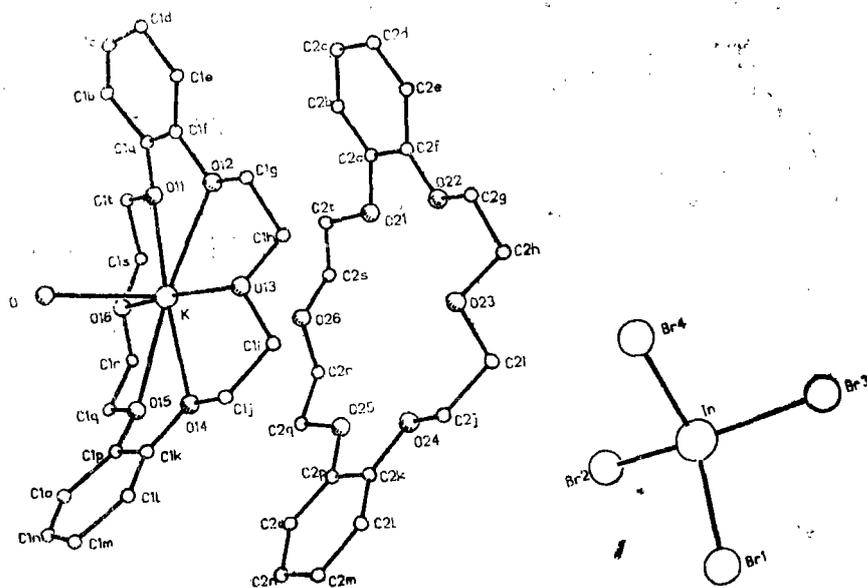


图1 分子在 a 方向的投影图

Fig.1 Stereoscopic diagram of the molecule viewed along a axis

察反射精修所有非氢原子结构参数, 理论加氢, 最后的一致性因子 $R=0.076$,
($R = 2 \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$).

表1列出独立的非氢原子坐标参数和各向同性温度因子, 表2、表3分别给出它们的键长和键角值, 分子在 a 方向的投影图示于图1, 晶胞的分子排布见图2。

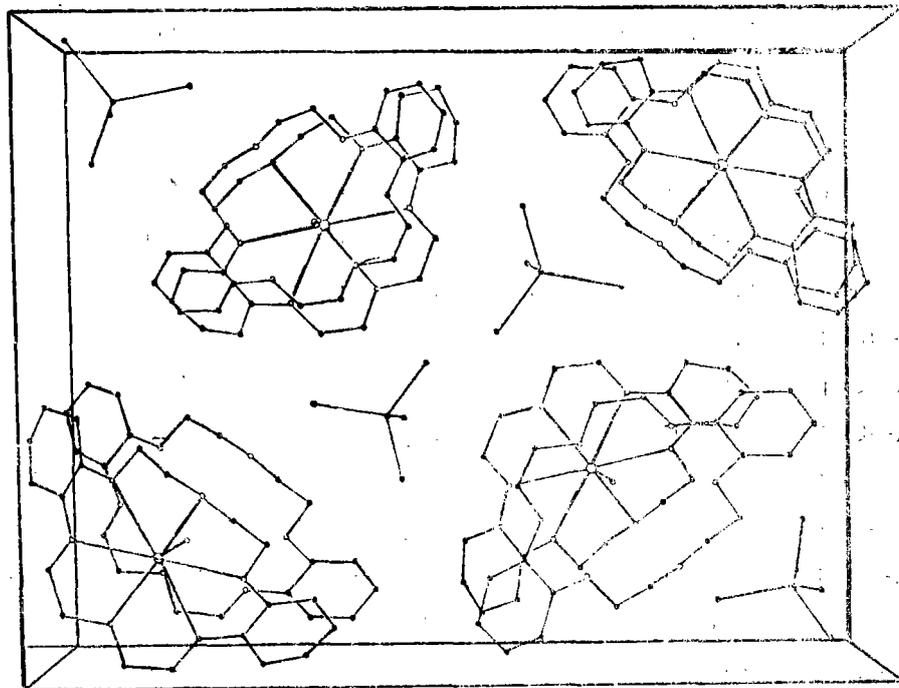


图2 分子在晶胞中的排布图

Fig. 2 Packing of the molecules in a unit cell (projecting along a axis)

结构的描述与讨论

结构的测定表明, 在晶体中虽然 K^+ 与DB18C6的比值为1:2, 但它们并未形成予期的1:2夹心型配合物。 K^+ 以1:1与DB18C6分子配合, 由于两者的大小比较匹配, 所以 K^+ 几乎完全进入了DB18C6分子的孔穴内, K^+ 距六个醚氧原子所组成的平面仅0.197Å, 显然另一个DB18C6分子不可能再与 $K(DB18C6)^+$ 中的 K^+ 配合, 它以未被配合的分子形式存在于晶体中。

In(Ⅲ)以 $InBr_4^-$ 四面体的形式存在, In-Br键长从2.437(4)Å到2.460(3)Å, 平均为2.450Å, Br-In-Br夹角从107.1(1)°到111.7(2)°, 平均为109.5°, In(Ⅲ)和 K^+ 之间的距离为7.591Å, 因此In(Ⅲ)是以 $InBr_4^-$ 的形式与 $K^+(DB18C6)$ 依靠静电引力相互结合的, 这一结果说明DB18C6与B15C5有相同的作用, 即当水相中有KBr存在时, DB18C6通过与 K^+ 的配合作用形成 $K^+(DB18C6)$ 配阴离子时将以 $InBr_4^-$ 形式存在的In(Ⅲ)萃入有机相^[3]。

结构测定还表明 $K^+(DB18C6)$ 中的 K^+ 与一个 H_2O 分子配合,即 K^+ 的配位数为7, K^+ 的价层构型是惰气型组态,它与DB18C6配合的特征是冠醚上的醚氧原子形成负电场, K^+ 处在电场中心,它们通过静电作用相配合,但DB18C6中的六个醚氧原子是共平

表2 键长
Table 2 Bond Lengths(Å)

bond	bond length		bond	bond length	
	1	2		1	2
In—Br(1)	2.460(3)		O(5)—C(g)	1.418(32)	1.418(26)
In—Br(2)	2.452(3)		O(6)—C(r)	1.366(39)	1.411(29)
In—Br(3)	2.437(4)		O(6)—C(s)	1.431(36)	1.460(32)
In—Br(4)	2.452(4)		C(g)—C(h)	1.439(34)	1.396(41)
K—O(1)	2.695(15)		C(i)—C(j)	1.477(30)	1.476(38)
K—O(2)	2.738(19)		C(g)—C(r)	1.467(46)	1.470(31)
K—O(3)	2.742(14)		C(s)—C(t)	1.488(45)	1.257(35)
K—O(4)	2.703(15)		C(a)—C(b)	1.472(43)	1.359(37)
K—O(5)	2.744(16)		C(b)—C(c)	1.315(56)	1.373(42)
K—O(6)	2.662(22)		C(c)—C(d)	1.320(54)	1.368(41)
K—O	2.657(15)		C(d)—C(e)	1.436(47)	1.313(34)
O(1)—C(a)	1.350(36)	1.345(29)	C(e)—C(f)	1.424(48)	1.391(33)
O(1)—C(t)	1.343(38)	1.465(31)	C(a)—C(f)	1.303(40)	1.439(35)
O(2)—C(f)	1.408(29)	1.312(27)	C(k)—C(l)	1.377(34)	1.356(29)
O(2)—C(g)	1.414(34)	1.422(29)	C(l)—C(m)	1.452(39)	1.377(35)
O(3)—C(h)	1.400(25)	1.438(36)	C(m)—C(n)	1.366(43)	1.387(39)
O(3)—C(i)	1.384(24)	1.440(30)	C(n)—C(o)	1.321(47)	1.375(37)
O(4)—C(j)	1.419(26)	1.424(29)	C(o)—C(p)	1.469(38)	1.339(30)
O(4)—C(k)	1.351(27)	1.335(25)	C(p)—C(k)	1.380(33)	1.439(29)
O(5)—C(p)	1.358(30)	1.348(24)			

* in this rank, the number 1 or 2 stands for the first designation of each atom except In, Br and K, for example, in the file 1 K—O(2) is K—O(12) and O(1)—C(a) is O(11)—C(1a), in the file 2 O(1)—C(a) is O(21)—C(2a), and so forth

面构型,因此DB18C6孔穴大小虽与K⁺较为匹配,它不可能将K⁺整个包住,从本文所得到的这一配合物晶体结构可以看出,在K⁺的上方还有较大的空间,因此DB18C6与KInBr₄的配合物虽然是在非水溶剂中制得,但K⁺除与六个共平面的醚氧原子配合外,

表3 键角
Table 3 Bond Angles(°)

bood angle	degree		bood angle	degree	
	1*	2		1	2
Br(1)-In-Br(2)	110.8(1)		O(1)-C(a)-C(f)	119.1(26)	110.8(21)
Br(1)-In-Br(3)	108.5(1)		C(a)-C(f)-O(2)	113.5(24)	116.3(20)
Br(1)-In-Br(4)	107.1(1)		O(2)-C(g)-C(6)	105.9(22)	112.2(22)
Br(2)-In-Br(3)	108.9(1)		C(g)-C(h)-O(3)	108.6(18)	113.7(14)
Br(2)-In-Br(4)	109.7(1)		O(3)-C(i)-C(j)	109.5(16)	107.5(21)
Br(3)-In-Br(4)	111.7(2)		C(i)-C(j)-O(4)	109.2(10)	111.3(12)
O(1)-K-O(6)	62.9(6)		O(4)-C(k)-C(p)	114.9(20)	111.7(17)
O(1)-K-O(2)	55.3(6)		C(k)-C(p)-O(5)	116.3(20)	114.6(17)
O(2)-K-O(3)	61.1(5)		O(5)-C(g)-C(r)	111.9(24)	110.2(19)
O(3)-K-O(4)	62.6(4)		C(g)-C(v)-O(b)	109.3(26)	110.6(20)
O(4)-K-O(5)	55.9(5)		O(6)-C(s)-C(t)	114.8(25)	111.5(26)
O(5)-K-O(6)	61.3(6)		C(s)-C(t)-O(1)	108.0(24)	110.7(28)
O(1)-K-O	92.2(5)		C(b)-C(a)-C(f)	116.9(28)	115.9(24)
O(2)-K-O	103.2(5)		C(a)-C(f)-C(e)	129.7(26)	115.9(21)
O(3)-K-O	105.9(5)		C(f)-C(c)-C(d)	112.5(31)	124.3(26)
O(4)-K-O	92.7(5)		C(e)-C(d)-C(c)	113.3(35)	121.9(31)
O(5)-K-O	84.6(5)		C(d)-C(c)-C(b)	136.9(37)	114.8(25)
O(6)-K-O	86.3(6)		C(c)-C(d)-C(c)	109.9(31)	120.8(28)
C(a)-O(1)-C(t)	116.1(22)	112.8(19)	C(k)-C(l)-C(m)	118.6(25)	123.6(23)
C(f)-O(2)-C(g)	118.7(20)	116.5(18)	C(l)-C(m)-C(n)	116.2(27)	118.7(24)
C(h)-O(3)-C(i)	111.8(15)	105.3(19)	C(m)-C(n)-C(o)	130.4(31)	117.2(25)
C(j)-O(4)-C(k)	119.3(16)	112.4(16)	C(n)-C(o)-C(p)	111.1(28)	125.7(22)
C(p)-O(5)-C(g)	119.8(19)	116.5(16)	C(o)-C(p)-C(k)	123.8(25)	116.6(19)
C(r)-O(6)-C(s)	114.3(24)	105.5(18)	C(p)-C(k)-C(l)	119.7(23)	118.0(20)

* this is the same meaning as table 2

还可以与一个位于此氧平面上方的H₂O分子配合。用斜率法已证明在In(Ⅲ)/KBr/DB18C6—1, 2 C₂H₄Cl₂的萃取体系中, K⁺与DB18C6的比值为1:1^[1], 由此可以推测在此体系中, 被DB18C6配位的K⁺很可能还与水分子配合, 显然, 它比形成1:2夹心型不含水的K(B15C5)₂⁺配合离子^[3]萃取InBr₄⁻的效果要差。因此, 水合二苯并-18

-冠-6 四溴合铟酸钾配合物晶体结构测定的实验结果为阐明DB18C6萃取 KInBr_4 的机理提供了必要的理论依据。

在晶体中另一个未被配合的DB18C6分子的存在, 很可能是由于堆积效应所致。

参 考 文 献

- [1] 周稚仙, 张宪新, 全国第三次王冠化合物学术讨论会论文集, 1984, 江苏, 太仓.
 [2] (a) Takeda, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **56**, 931(1983).
 (b) Takeda, Y., Wada, Y., Fujiwara, *ibid*, **54**, 3727, (1981).
 [3] 周稚仙, 张宪新, 黄锦顺, 化学学报, **44**, 870 (1986).
 [4] 石孝明, 王肇福, 陈世矩, 赵元慧, 黎邦椿, 周懋伦, 金建南, 许盛昌, 核化学与放射化学, **3**, 1 (1981).
 [5] Drew, M.G.B., Othman, A.H.B., Mcfall, S.G.M., Mellory, D.A., S.M.Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 439(1977).

CRYSTAL STRUCTURE OF HYDRATED DIBENZO-18-CROWN-6-POTASSIUM TETRABROMOINDATE(II)

Ye Ling Fan Yuguo

(*Institute of Theoretical chemistry, Jilin University*)

Zhou Zhixian Zhang Xianxin

(*Department of Chemistry, Zhengzhou University*)

A complex of hydrated dibenzo-18-crown-6-potassium tetrabromoindate (II), $\text{KInBr}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, has been synthesized and its crystal structure has been determined by single crystal X-ray diffraction techniques with a four circle diffractometer of Nicolet model R₃. The crystal is monoclinic with space group $\text{P}2^1/\text{n}$. The unit cell parameters are, $a = 8.727(5)$ Å, $b = 26.051(13)$ Å, $c = 20.470(13)$ Å, $\beta = 92.73(5)^\circ$, $z = 4$. One molecule of dibenzo-18-crown-6(DB18C6) and one molecule of water are coordinated

to the potassium ion, another molecule of DB18C6 is in the form of uncomplexed crown ether which exists in the crystal lattice. Anionic complex InBr₄⁻ has a tetrahedral configuration. The determination of crystal structure of K(DB18C6)₂InBr₄·H₂O provides some theoretical consideration for elucidating the mechanism of corresponding extraction system of In(Ⅲ)/KBr/DB18C6-1, 2-C₂H₄Cl₂ .

Keywords crystal structure crown ether indium extraction