

研究简报

18-冠-6 六硫氰酸根合铟(III)酸钾 配合物的分子和晶体结构

展守棠 樊悦朋 王秀文 张文兴

(山东大学化学系, 济南)

对标题配合物 $\{[K(C_{12}H_{24}O_6)][K[(C_{12}H_{24}O_6)(H_2O)]_2]\{In(NCS)_6\} \cdot 2H_2O\}$ 的单晶进行了 X-射线结构分析。

关键词: 冠醚配合物 铟(III)配合物 晶体结构

冠醚类化合物因其具有环状空腔结构而有特殊的配位能力。在已报道的冠醚配合物中, 并存阴离子一般为简单的卤素离子、无机酸根和有机基团, 近年来以配位阴离子为并存阴离子的冠醚配合物的报道日益增多^[1-3]。

晶体的制备

在凝胶管中分别加入 18-冠-6, 氯化铟及硫氰酸钾溶液, 经扩散作用缓慢生长出外形完好的无色柱状晶体。熔点: 261~262℃。元素分析结果 (%): 分析值, C 34.83, H 5.56, N 5.82; 理论值, C 34.89, H 5.58, N 5.81。

衍射实验和结晶学数据

在 Enraf-Nonius CAD-4 型四圆衍射仪上收集衍射数据。单晶尺寸 $0.5 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}$ 。采用 MoK_{α} 射线, 以 $\omega-2\theta$ 方式扫描, 扫描速度 $1-7^\circ \text{ min}^{-1}$, 在 $2^\circ < \theta < 25^\circ$ 范围内共收集 6226 个独立衍射点, 其中 $I \geq 3\sigma$ 的可观察点 2641 个。

配合物分子式 $C_{42}H_{80}N_6O_{12}S_6InK_3$, 式量 1445.62, 晶体属单斜晶系, 空间群 $C2/c$, 晶胞参数: $a = 12.758(2)$, $b = 24.360(6)$, $c = 22.026(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92.13(1)^\circ$, $V = 6840.3 \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.404 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 3008$ 。

结构的测定和修正

用重原子法确定分子中 In (III) 的位置, 用 ΔF 合成经几轮逼近逐步找到全部非氢原子的坐标。使用全矩阵最小二乘法对非氢原子进行各向异性温度因子修正, 得到晶体的全部结构参数。最小的 ΔF 电子云密度峰为 $0.185 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最终的结构偏离因子 $R = 0.046$, 温度偏离因子 $R_w = 0.053$ 。

X 射线衍射实验所获得的晶体结构分别列于图 1~3 和表 1~2。

表 1 非氢原子坐标参数和热参数
Table 1 Coordinate Parameters and Thermal
Parameter for Non-Hydrogen Atoms

atom	x	y	z	B_{eq}	atom	x	y	z	B_{eq}
In	0.000	0.18346(4)	0.250	4.98(2)	C(11)	-0.2181(9)	0.3011(4)	-0.0681(5)	8.1(3)
K(1)	0.000	-0.1660(1)	0.250	5.97(7)	C(12)	-0.3667(7)	0.3536(5)	-0.0435(5)	8.2(3)
K(2)	-0.1567(2)	0.39078(9)	0.0653(1)	6.21(5)	C(21)	-0.3940(8)	0.4125(5)	-0.0301(5)	8.7(3)
S(1)	-0.2586(2)	0.3248(1)	0.1821(1)	7.77(7)	C(22)	-0.3834(8)	0.4810(4)	0.0472(5)	7.8(3)
S(2)	-0.3032(2)	0.0728(1)	0.1852(1)	7.25(7)	C(31)	-0.3394(7)	0.4940(5)	0.1082(5)	7.8(3)
S(3)	0.1787(2)	0.1478(1)	0.0607(1)	8.16(8)	C(32)	-0.1792(8)	0.5139(5)	0.1615(5)	8.0(3)
C(1)	-0.1720(6)	0.2798(4)	0.2044(4)	5.1(2)	C(41)	-0.0633(8)	0.5051(4)	0.1599(5)	7.0(3)
C(2)	-0.1947(7)	0.1025(3)	0.2042(4)	5.6(2)	C(42)	0.0628(7)	0.4325(4)	0.1676(5)	7.2(3)
C(3)	0.1170(6)	0.1661(4)	0.1208(4)	5.5(2)	C(51)	0.0706(8)	0.3706(5)	0.1601(5)	7.4(3)
N(1)	-0.1101(5)	0.2482(3)	0.2199(4)	6.1(2)	C(52)	0.0540(8)	0.2995(4)	0.0849(5)	7.8(3)
N(2)	-0.1150(6)	0.1227(3)	0.2177(4)	7.4(2)	C(61)	0.0341(8)	0.2915(5)	0.0180(5)	8.5(3)
N(3)	0.0721(6)	0.1796(4)	0.1621(3)	6.8(1)	C(62)	-0.1005(9)	0.2996(5)	-0.0605(5)	8.9(3)
O(1)	-0.2552(5)	0.3498(3)	-0.0404(3)	6.9(2)	C(71)	0.054(1)	-0.3085(5)	0.2687(8)	16.8(6)
O(2)	-0.3573(5)	0.4263(3)	0.0300(3)	6.8(2)	C(72)	0.1496(9)	-0.2563(6)	0.3456(6)	11.7(4)
O(3)	-0.2267(5)	0.4937(3)	0.1058(3)	6.6(2)	C(81)	0.132(1)	-0.2096(7)	0.3875(5)	12.7(4)
O(4)	-0.0449(5)	0.4474(3)	0.1588(3)	7.2(2)	C(82)	0.120(1)	-0.1098(6)	0.3896(6)	12.9(4)
O(5)	0.0471(5)	0.3580(3)	0.0977(3)	6.8(2)	C(91)	0.133(1)	-0.0629(7)	0.3469(7)	14.3(5)
O(6)	-0.0742(5)	0.3005(3)	0.0040(3)	7.4(2)	C(92)	0.049(1)	-0.0167(4)	0.2688(7)	12.1(5)
O(7)	0.0528(6)	-0.2624(3)	0.3075(4)	10.6(2)	O	-0.0944(8)	0.4473(4)	-0.0344(4)	13.4(3)
O(8)	0.1365(5)	-0.1604(4)	0.3539(3)	10.0(2)	O'	-0.136(1)	0.5522(5)	-0.0088(6)	17.6(4)
O(9)	0.0435(6)	-0.0635(3)	0.3089(4)	9.6(2)					

表 2 键长(Å)和键角(°)
Table 2 Bond Lengths(Å)and Angles(°)

atoms	Å	atoms	Å	atoms	Å	atoms	Å
In-N(1)	2.197(3)	K(1)-O(8)	2.827(3)	K(2)-O(3)	2.818(3)	K(2)-O	2.734(5)
In-N(2)	2.185(4)	K(1)-O(9)	2.859(4)	K(2)-O(4)	2.821(3)	O...O'	2.675(8)
In-N(3)	2.177(4)	K(2)-O(1)	2.790(3)	K(2)-O(5)	2.788(3)		
K(1)-O(7)	2.740(4)	K(2)-O(2)	2.785(3)	K(2)-O(6)	2.807(3)		

atoms	(°)	atoms	(°)	atoms	(°)	atoms	(°)
N(1)—In—N(1')	88.3(2)	N(2)—In—N(2')	94.7(2)	C(21)—O(2)—C(22)	114.4(4)	C(61)—O(6)—C(62)	113.6(4)
N(1)—In—N(2)	88.5(1)	N(2)—In—N(3)	88.9(2)	C(31)—O(3)—C(32)	112.8(4)	C(71)—O(7)—C(72)	113.5(6)
N(1)—In—N(3)	92.9(1)	N(2)—In—N(3')	87.7(2)	C(41)—O(4)—C(42)	113.8(4)	C(81)—O(8)—C(82)	114.1(5)
N(1)—In—N(3')	90.7(1)	C(11)—(1)—C(12)	111.0(4)	C(51)—O(5)—C(52)	112.5(3)	C(91)—O(9)—(92)	108.0(6)

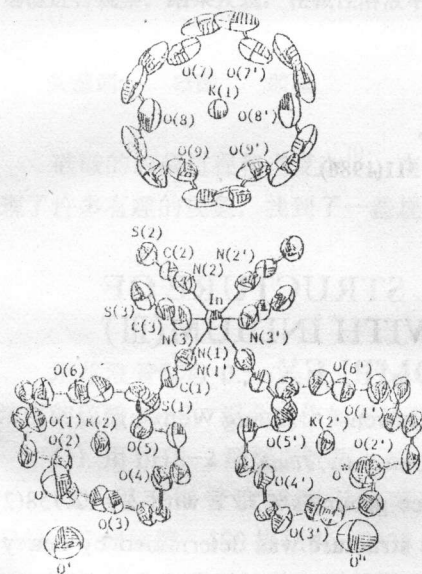


图1 配合物的分子结构

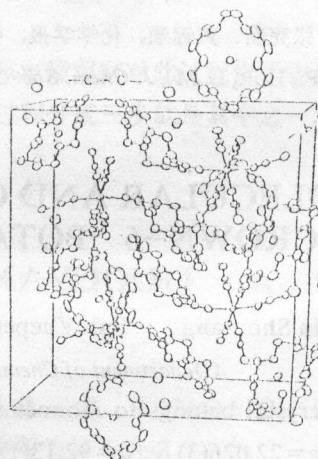
Fig.1 Molecular structure
of the complex

图2 晶胞中的分子堆积

Fig.2. Molecular packing in a cell

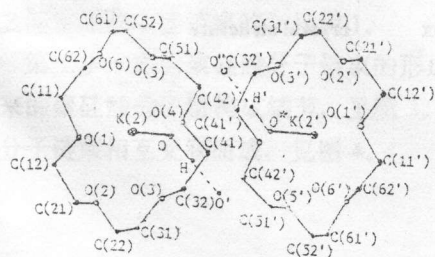


图3 冠醚环上的原子编号和配合物分子中的氢键

Fig.3 Numbers of atoms in crown rings and
hydrogen bonds in the complex molecule

结构的描述和讨论

测试结果表明, In (III) 由六个异硫氰酸根配位形成一畸变不大的八面体构型的配位阴离子。同一配合物分子中的三个钾离子各自进入其 18-冠-6 分子孔腔中心[K(1)处于醚氧原子平面中, K(2)及 K(2')距离其平面 0.193 Å], 皆形成 1:1 的配位阳离子。其中两个钾还各有一水分子配位[配位键为 K(2)-O 和 K(2')-O^{*}], 而且每一配位水通过氢键还各自键合着一结晶水分子 (参见图 3, 氢键为 O-H...O' 和 O^{*}-H'...O'')。

致谢: 对南开大学王宏根, 王如骥和姚心侃老师的支持和协助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 樊悦朋、周忠远等, (a) 科学通报, 30, 107 (1985).
(b) 化学学报, 44, 699 (1986).
[2] 周稚仙、张宪新、黄锦顺, 化学学报, 44, 870 (1986).
[3] Rath, N.P., Holt, E. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 311(1986).

MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF 18-CROWN-6 POTASSIUM WITH INDIUM(III) THIOCYANATES COMPLEX

Zhan Shoutang Fan Yuepeng Wang Xiuwen Zhang Wenxing

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

The title crystal belongs to monoclinic system, space group is $C2/c$ with $a = 12.758(2)$, $b = 24.360(6)$, $c = 22.026(3)$ Å, $\beta = 92.13(1)^\circ$, $Z = 4$. The structure was determined by heavy-atom techniques and ΔF syntheses, and then refined by full-matrix least-squares method. The final value of R is 0.046.

The indium(III) ion coordinates with six iso-thiocyanates to form an octahedral complex anion. Each of three potassium ions in a complex molecule coordinates with its crown molecule to form an 1:1 complex cation. Only two of them contain a coordinate water molecule, respectively, which combines own crystal water through hydrogen bond.

Keywords: crown complex indium(III) complex crystal structure