

水合苯并—15—冠—5 四溴合铟(Ⅲ) 酸钠(NaInBr_4)₂($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$)₃ · 2 H_2O 的晶体结构

周稚仙 张宪新

(郑州大学化学系, 郑州 450052)

叶玲 樊玉国

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

本文报道了在乙醇—氯仿混合溶剂中首次获得组份为(NaInBr_4)₂($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$)₃ · 2 H_2O 的晶体配合物。用元素分析确定了其组份。通过红外光谱的研究证实配合物晶体中的阳离子与醚氧原子及水分子发生了配合作用。

用 X-射线衍射法测定了配合物的晶体结构, 晶体属单斜晶系, $M = 1755.3$, $a = 14.393(8)\text{\AA}$, $b = 28.494(9)\text{\AA}$, $c = 15.191(8)\text{\AA}$, $\beta = 96.63(5)^\circ$, $V = 6189\text{\AA}^3$, $D_c = 1.88\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, 空间群为 $C_{2h}^2 - P2_1/n$ 。晶体结构研究表明不对称单位中包含两个配阳离子 Na^+ (B15C5) (B15C5 代表 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ 分子)。两个配阴离子 InBr_4^- 、两个 H_2O 分子和一个未被金属离子配合的 B15C5 分子。配合物的晶体结构测定结果对于阐明与该晶体相对应的萃取体系 $\text{In(III)} / \text{NaBr} / \text{B15C5} - 1, 2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 的萃取机理提供了理论依据。

关键词: 晶体结构 冠醚 铟 萃取

作者发现如水相中存在一定量的 KBr、KI 或 NaBr, 用 B15C5 或 DB18C6 萃取铟 (Ⅲ) 时, 铟的萃取率有显著提高⁽¹⁾, 为此, 我们制备了一系列与萃合物相对应的冠醚配合物晶体并研究了它们的晶体结构⁽²⁻⁴⁾。本文报道在乙醇—氯仿的混合溶剂中首次获得组份为(NaInBr_4)₂($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$)₃ · 2 H_2O 的晶体配合物。用 X-射线单晶衍射测定了该晶体的结构。

实 验 部 分

一. 配合物的制备

将等摩尔的 NaBr 和 InBr_3 分别溶解在乙醇和氯仿中, 然后把这两份溶液混合, 在此混合溶液中加入等摩尔量的 B15C5, 并混合均匀, 待晶体缓慢析出, 再通过重结晶, 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

用 PerKin-Elmer 580B 型红外光谱仪、石蜡油糊状法研究了配合物的红外光谱, 结果表明 B15C5 在 1230、1148 及 1120cm^{-1} 处的吸收峰分别位移至 1210、1124 及 1100cm^{-1} 处, 说明醚氧原子和金属离子发生了配合作用⁽⁵⁾; 在 3550、3465 和 1648cm^{-1} 处出现了尖锐的水的

本文于1988年5月12日收到。

本文被收集在第 25 届国际配位化学会议(南京)论文摘要集中。

吸收峰, 表明水分子是和晶体配合物中的 Na^+ 配合的⁽⁶⁾。

结构分析

选取 $0.4 \times 0.4 \times 0.45 \text{ mm}^3$ 的晶体, 在 Nicolet R₃ 四园衍射仪上, 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 $a = 14.393(8) \text{ \AA}$, $b = 28.494(9) \text{ \AA}$, $c = 15.191(8) \text{ \AA}$, $\beta = 96.63(5)^\circ$, $V = 6189(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 3408$, 空间群为 $C_{2h}^5 - P2_1/n$ 。强度数据的收集采用 $\theta - 2\theta$ 扫描, 扫描范围为左右各 0.8° , 背景时间与扫描时间之比为 0.2 , 扫描速度在 $5 - 29.3^\circ / \text{分}$ 内可变, 在 $4^\circ < 2\theta < 48^\circ$ 范围内共收集到 5017 个独立反射, 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察反射为 3443 个。数据收集过程中, 设置三个参考反射, 每隔 60 个反射循环检测一次。

数据经 LP 因子校正, 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 3443 个可观测反射精修所有非氢原子结构参数, 理论加氢, 最后一致性因子 $R = 0.0553 (R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|)$ 。

独立的非氢原子坐标参数和各向同性温度因子列于表 1, 主要的键长和键角数值列于表 2。图 1 为配合物分子在 b 方向上的投影图, 图 2 为半个晶胞中分子的排布情况。

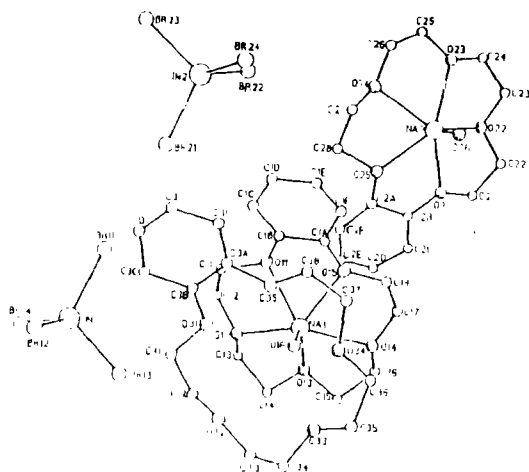


表1 原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 1 Coordinate ($\times 10^4$) and Thermal Parameters ($\times 10^3, \text{\AA}^2$)

atom	x	y	z	U^a	atom	x	y	z	U^a
In(1)	2999(1)	1127(1)	-249(1)	72(1)	C(11)	4241(23)	1088(9)	3029(10)	73(12)
In(2)	8512(1)	937(1)	2943(1)	81(1)	C(12)	3527(16)	745(10)	2962(14)	71(14)
Br(11)	4540(2)	989(2)	603(2)	104(1)	C(13)	2034(16)	547(8)	3326(17)	104(13)
Br(12)	3058(2)	1926(1)	-873(2)	101(1)	C(14)	1283(18)	708(10)	3880(14)	94(13)
Br(13)	1749(2)	1077(1)	717(2)	113(2)	C(15)	1250(20)	957(13)	5407(15)	133(16)
Br(14)	2647(2)	538(1)	-1420(1)	110(1)	C(16)	1951(19)	1019(9)	6212(15)	128(16)
Br(21)	6946(2)	931(1)	2093(2)	108(2)	C(17)	3472(14)	1363(8)	6696(12)	69(11)
Br(22)	8651(2)	294(1)	4035(2)	124(2)	C(18)	4225(18)	1648(7)	6397(12)	103(12)
Br(23)	9680(2)	484(1)	1894(2)	122(2)					
Br(24)	8858(3)	1664(1)	3799(2)	153(2)	C(21)	5959(17)	304(7)	8885(13)	99(12)
					C(22)	6848(19)	450(8)	9504(15)	117(18)
Na(1)	3012(6)	1330(2)	4611(4)	68(4)	C(23)	8456(16)	463(10)	9680(14)	128(15)
Na(2)	7553(6)	862(2)	7911(4)	77(4)	C(24)	9305(18)	427(9)	9198(17)	121(15)
					C(25)	9695(21)	627(11)	7806(17)	135(17)
O(11)	4405(9)	1206(4)	3982(6)	67(6)	C(26)	9322(19)	929(12)	7046(20)	143(18)
O(12)	2679(9)	890(4)	3286(7)	72(6)	C(27)	7905(19)	1046(8)	6055(13)	88(15)
O(13)	1885(10)	793(5)	4750(8)	90(7)	C(28)	6993(18)	841(9)	5814(12)	85(15)
O(14)	2648(9)	1364(4)	6102(7)	62(6)					
O(15)	4343(10)	1477(4)	5554(6)	71(7)	C(2A)	5707(14)	585(6)	6564(10)	58(10)
O(16)	2841(13)	2094(4)	4325(7)	87(7)	C(2B)	5470(20)	417(6)	7374(11)	73(13)
					C(2C)	4675(19)	168(8)	7403(19)	89(16)
O(21)	6091(10)	549(4)	9090(7)	89(7)	C(2D)	4117(18)	71(8)	6623(16)	123(14)
O(22)	7657(18)	355(5)	9134(10)	143(12)	C(2E)	4329(22)	230(7)	5816(19)	161(17)
O(23)	9116(12)	731(5)	8430(10)	123(9)	C(2F)	5107(17)	478(7)	5813(14)	113(13)
O(24)	8413(10)	776(4)	6698(8)	93(7)	C(31)	2689(15)	2265(9)	1905(13)	101(13)
O(25)	6517(9)	818(4)	6590(6)	59(6)	C(32)	1813(18)	2138(9)	2257(18)	118(15)
O(26)	7519(11)	1634(5)	8166(9)	99(8)	C(33)	667(23)	2422(11)	3169(22)	197(21)
O(31)	3384(15)	2359(5)	2584(9)	99(12)	C(34)	553(24)	2795(13)	3840(24)	205(23)
O(32)	1459(10)	2522(5)	2696(9)	106(8)	C(35)	1623(24)	3121(9)	5063(18)	220(24)
O(33)	1445(12)	2749(5)	4461(11)	126(9)	C(36)	2583(28)	3085(9)	5544(16)	260(28)
O(34)	3213(14)	3184(5)	4918(9)	145(10)	C(37)	4169(21)	3054(9)	5180(14)	149(18)
O(35)	4364(11)	2769(4)	3813(9)	97(8)	C(38)	4728(21)	3090(10)	4450(14)	138(16)
C(1A)	5078(15)	1681(6)	5158(11)	67(10)	C(3A)	4824(22)	2786(7)	2997(14)	114(14)
C(1B)	5084(15)	1526(6)	4262(13)	74(11)	C(3B)	4158(26)	2568(8)	2385(17)	96(17)
C(1C)	5720(14)	1694(7)	3750(15)	76(11)	C(3C)	4499(22)	2553(8)	1546(18)	149(16)
C(1D)	6428(20)	1985(9)	4076(14)	118(14)	C(3D)	5315(22)	2757(8)	1405(21)	176(20)

C(1E)	6380(17)	2145(8)	4913(15)	107(13)	C(3E)	5764(29)	2970(10)	2013(19)	195(19)
C(1F)	5747(15)	1988(7)	5455(14)	83(11)	C(3F)	5697(24)	3009(10)	2897(24)	222(21)

表 2 主要键长(Å)和键角(°)

Table 2 Selected Bond Lengths(Å) and Angles(°)

	1*	2		1*	2
In-Br (1)	2.467 (3)	2.464 (3)	Br (1)-In-Br (2)	106.3 (1)	110.2 (1)
In-Br (2)	2.471 (3)	2.465 (3)	Br (1)-In-Br (3)	110.8 (1)	108.2 (1)
In-Br (3)	2.454 (3)	2.459 (3)	Br (1)-In-Br (4)	111.7 (1)	113.5 (i)
In-Br (4)	2.457 (2)	2.466 (3)	Br (2)-In-Br (3)	110.0 (1)	110.6 (1)
			Br (2)-In-Br (4)	111.4 (1)	105.9 (1)
Na-O (1)	2.346 (15)	2.330 (17)	Br (3)-In-Br (4)	106.8 (1)	108.5 (1)
Na-O (2)	2.374 (12)	2.344 (16)			
Na-O (3)	2.257 (16)	2.328 (18)	O (1)-Na-O (2)	70.9 (5)	69.3 (7)
Na-O (4)	2.385 (12)	2.349 (15)	O (2)-Na-O (3)	69.2 (5)	70.2 (8)
Na-O (5)	2.295 (14)	2.361 (12)	O (3)-Na-O (4)	72.5 (5)	70.8 (6)
Na-O (6)	2.226 (13)	2.235 (14)	O (4)-Na-O (5)	70.1 (4)	70.5 (3)
			O (1)-Na-O (5)	65.8 (5)	65.7 (4)
			O (1)-Na-O (6)	98.6 (6)	108.6 (6)
			O (2)-Na-O (6)	110.2 (5)	118.1 (6)
			O (3)-Na-O (6)	128.0 (7)	98.0 (6)
			O (4)-Na-O (6)	96.5 (5)	105.2 (6)
			O (5)-Na-O (6)	90.6 (5)	100.1 (5)

* In this rank, the number 1 or 2 stands for the first designation of each atom, for example, in the file 1, In-Br(1) is In(1)-Br(11) and in the file 2, Br(1)-In-Br(2) is Br(21)-In(2)-Br(22), and so forth.

结构的描述与讨论

结构测定表明在这一配合物中, 不对称单位包含两个配阳离子 $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 、两个配阴离子 InBr_4^- 、一个未被金属离子配合的 B15C5 分子和两个 H_2O 分子。由于 Na^+ 和 B15C5 分子的孔穴大小比较匹配, 因此 Na^+ 几乎全部进入孔穴内, Na^+ 和五个醚氧原子所组成的平面之间的距离分别为 0.605 Å 和 0.643 Å, 每一个 Na^+ 除了与 B15C5 分子的五个氧原子配合外, 还与一个 H_2O 分子配合, Na^+ 的配位数为六。未与金属离子配合的 B15C5 分子夹在两个配阳离子 $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 之间。结构测定还表明与 $\text{Na}^+(1)$ 和 $\text{Na}^+(2)$ 配位的两个 H_2O 分子中的氧原子 O(16) 和 O(26), 它们与未被配合的 B15C5 分子中的氧原子的间距即 O(16)-O(31)、O(16)-O(33) 以及 O(26)-O(32) 和 O(26)-O(34) 的距离分别为 2.942 Å、2.768 Å、2.892 Å 和 2.781 Å (参见图 1 和图 2), 因此可以认为此未被配合的 B15C5 分子是通过水桥氢键与两个配阳离子 $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 结合在一起, 形成了 B15C5: Na^+ 为 3: 2 的夹心型配合物 (见图 2)。

In(III)以 InBr_4^- 配阴离子形式存在, 为四面体构型, 两个 In-Br 平均键长分别为 2.462 Å 和 2.464 Å, $\angle \text{Br-In-Br}$ 的平均键角均为 109.5° , In(III) 与 Na^+ 之间的距离为 7.402 Å, 因此配阴离子 InBr_4^- 与配阳离子 $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 之间是依靠静电作用力结合在一起, 这和萃取实验的结果是一致的, 即 B15C5 通过形成 $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 而将 InBr_4^- 萃入有机相。由此也可以说明为什么水相中 NaBr 的存在能较为显著地提高 B15C5 对 In(III) 的萃取率。

由于 B15C5 分子中的五个醚氧原子均位于同一平面上, 因此它们与 Na^+ 配位后, 不可能将 Na^+ 整个包住。结构测定已证实晶体中的配阳离子 $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 中的 Na^+ 除与五个醚氧原子配合外, 还与 H_2O 分子直接配合, 因此可以推断在相应的萃取体系 In(III) / NaBr / B15C5-1,2 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 中, 当 B15C5 通过形成 $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 将水相中的 InBr_4^- 萃入有机相时, $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 中的 Na^+ 显然要比晶体中更易与 H_2O 分子配合, 即萃合物中很可能含有配位的水分子, 所以就降低了 $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 萃取 InBr_4^- 的能力。因此尽管 Na^+ 的大小与 B15C5 分子的孔穴较为匹配, 但由于 $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ 中的 Na^+ 易与水配合, 故它比夹心型的不易配合水的配阳离子 $\text{K}^+(\text{B15C5})_2^{(2,3)}$ 的萃取能力要差得多。

通过制备与萃合物相对应的晶体配合物并研究其晶体结构为探讨 NaBr 存在下 B15C5 萃取 In(III) 的机理提供了有力的理论依据。

参 考 文 献

- (1) 周稚仙、张宪新, 化学学报, **46**, 496(1988).
- (2) 周稚仙、张宪新、黄锦顺, 化学学报, **44**, 870(1986).
- (3) 周稚仙、杜宝石、张宪新、刘世雄、黄金陵, 结构化学 (英文版), **6**(3), 209(1987).
- (4) 叶玲、樊玉国、周稚仙、张宪新, 无机化学, **3**(4), 94(1987).
- (5) 石孝明、王肇福、陈世矩、赵元慧、黎帮椿、周懋伦、金建南、许盛昌, 核化学与放射化学, **3**, 1(1981).
- (6) Parson, D.G., Truter, M.R., Wingfield, J.N., *Inorg. Chim. Acta*, **14**, 45(1975).

CRYSTAL STRUCTURE OF HYDRATED BENZO- 15-CROWN-5-SODIUM TETRABROMOINDATE(III) $(\text{NaInBr}_4)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zhou Zhixian Zhang Xianxin

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Ye Ling Fan Yugou

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

In this paper, we report a new crystal complex $(\text{NaInBr}_4)_2(\text{B15C5})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ which was obtained from ethanol-chloroform solution for the first time. Its structure has been determined by X-ray diffraction technique. Crystal data: $(\text{NaInBr}_4)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M = 1755.3$,

monoclinic, $a = 14.393(8) \text{ \AA}$, $b = 28.494(9) \text{ \AA}$, $c = 15.191(8) \text{ \AA}$, $\beta = 96.63(5)^\circ$, $V = 6189(5) \text{ \AA}^3$, $D_c = 1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, space group $P2_1/n$.

X-ray structure work showed that in asymmetrical unit of the complex there are two complex cations $\text{Na}^+(\text{B15C5})$, two complex anions InBr_4^- , two molecules of water and one uncomplexed molecule of B15C5 which is sandwiched in between two $\text{Na}^+(\text{B15C5})$. The Na^+ is coordinated by five oxygen atoms of B15C5 and one molecule of water, meanwhile, InBr_4^- combines with $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ through electrostatic force. The distances between oxygen atoms of water and those of uncomplexed B15C5, i.e., O(16)–O(31), O(16)–O(33), O(26)–O(32) and O(26)–O(34) are 2.942 Å, 2.768 Å, 2.892 Å and 2.781 Å successively, this indicates that the molecule of uncomplexed B15C5, may be held to $\text{Na}^+(\text{B15C5})$ through hydrogen bonds.

The determination of crystal structure of the title complex provided some theoretical consideration for elucidating the mechanism of corresponding extraction system of $\text{In(III)} / \text{NaBr} / \text{B15C5-1,2-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Keywords: indium crown ether crystal structure extraction