

双冠醚研究

VIII. 席夫碱型双冠醚苦味酸铷配合物 的合成及其晶体结构

孙小强* 王德粉** 王登进 胡宏纹

(南京大学化学系, 南京 210008)

郁开北 周忠远

(中国科学院成都分院测试中心, 成都 610015)

本文合成了间亚苯基桥接的席夫碱型双-(苯并 15-冠-5) 苦味酸铷配合物以及测定了其晶体结构。实验证明该晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数: $a = 19.3049 (49) \text{ \AA}$, $b = 20.4544 (39) \text{ \AA}$, $c = 25.4375 (75) \text{ \AA}$, $\beta = 107.925 (21)^\circ$, $V = 9556.90 \text{ \AA}^3$, $F(000) = 4175.41 (e)$, $D_c = 1.455 \text{ g/cm}^3$ 。对 8172 个可观测反射精修所有的结构参数, 最后偏离因子 $R = 0.0781$ 。此双冠醚以反-反式构型与 Rb^+ 离子形成 4:2 (冠醚单元: 阳离子) 分子间夹心结构配合物, Rb_1 和 Rb_2 分别与两个双冠醚分子中不同取向的醚环的十个氧原子配位。 $\text{Rb}-\text{O}$ 平均键长为 2.986 和 2.998 $\text{\AA}$, 并与席夫碱型双冠醚苦味酸钾配合物进行比较。

关键词: 席夫碱型双冠醚 晶体结构 双冠醚配合物

双冠醚种类繁多, 在脂肪链或芳(杂)环桥接的双冠醚分子中只要冠醚环与桥相连的键可以自由转动, 并处在适当的位置, 它们与离子半径较大的阳离子配位时, 分子经过构象的变化使两个醚环发生协同配位作用都可生成分子内 2:1 夹心结构的配合物^[1-3], 所以它们对碱金属阳离子的配位选择性优于单冠醚。

1, 3-亚苯基桥接的席夫碱型双-(苯并 15-冠-5) (以下简称席夫碱型双冠醚), 整个分子刚性较大, 两个苯并冠醚都处在桥接芳环的反式位置。与离子配位时, 两个醚环相距较远, 不能发生协同作用。但实验证明, 它们与 K^+ 离子的配位性质很好^[4-5]。为了研究席夫碱型双冠醚分子中两个苯并醚环以反式参与铷离子配位的构型。我们培养出双冠醚铷配合物晶体, 用四圆衍射仪测定证实两分子双冠醚的苯并醚环处在反-反式构型与 Rb^+ 离子形成了 4:2 (冠醚单元: 金属离子) 分子间夹心结构的配合物。

本文于1988年12月1日收到。

国家自然科学基金资助项目。

* 在常州江苏化工学院有机系工作。

** 通讯联系人

实 验

一、配合物的合成

将等摩尔的双冠醚和苦味酸铷分别溶于氯仿和甲醇中, 混合后回流片刻, 稍冷, 过滤, 在室温下缓慢地挥发溶剂得浅黄色晶体, m.p.157–158℃ (分解)。

元素分析: $C_{84} H_{92} N_{10} O_{34} Rb_2 \cdot CHCl_3 \cdot H_2O$, 计算值 (%) : C, 48.76; H, 4.57; N, 6.69; Rb, 8.16; 实验值 (%) : C, 48.66; H, 4.42; N, 6.58; Rb, 7.96。

配合物中脂醚和芳醚的特征吸收分别为 1123cm^{-1} 和 1257cm^{-1} , 与配体相比都向红移, 说明席夫碱型双(苯并15冠-5)分子中醚氧原子与 Rb^+ 发生了配位。

二、衍射数据的收集

取 $0.20 \times 0.20 \times 0.30\text{mm}^3$ 晶柱置于 R3M/E 四园衍射仪上, 用单色化的 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 以 $0-2\theta$ 扫描方式, 在 $4^\circ < 2\theta < 100^\circ$ 范围内共收集独立反射点 11482 个, 其中 $I > 2.5\sigma(I)$ 的可观察反射数据为 8172 个。晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数为: $a = 19.3049(49) \text{ \AA}$, $b = 20.4544(39) \text{ \AA}$, $c = 25.4375(75) \text{ \AA}$, $\beta = 107.925(21)^\circ$, $V = 9556.90 \text{ \AA}^3$, $F(000) = 4175.41(e)$, $D_c = 1.455\text{g/cm}^3$ 。

三、结构测定

晶体结构主要由重原子法和电子密度函数解出, 分析三维 Patterson 函数得到重原子 Rb 的坐标, 再经多次 Fourier 合成得出全部非氢原子坐标。用最小二乘法修正非氢原子坐标及各向同性热振动参数后, 再修正各向异性热参数, 最终偏离因子 $R = 0.0781$ (单位权因子)。

上述全部机算是在 Eclipse/S140 型计算机上采用 SHELXTL 程序完成的, 所用的最小二乘法为块对角矩阵近似。

表 1–3 分别列出双冠醚铷配合物晶体的非氢原子坐标和等效温度因子, 部分键角、键长 (为了节省篇幅, 将部分原子间的键角和键长、最小二乘平面及平面的法线交角的数据存于编辑部备查)。图 1 为配合物结构。

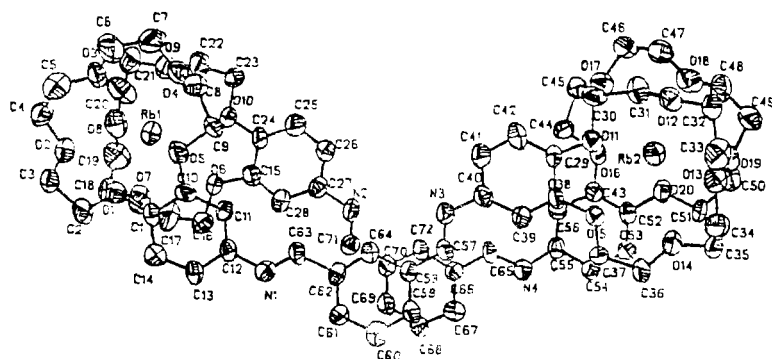


表 1 非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 和等效温度因子 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 1 Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Temperature Factor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

		x	y	z	U^*
Rb	(1)	1240 (1)	3518 (1)	-6638 (1)	54 (1)
O	(1)	-208 (3)	2694 (3)	-7007 (2)	56 (3)
O	(2)	248 (3)	3343 (3)	-7800 (2)	60 (3)
O	(3)	388 (4)	4597 (3)	-7243 (3)	83 (3)
O	(4)	690 (4)	4582 (3)	-6082 (3)	71 (3)
O	(5)	73 (3)	3340 (3)	-6100 (2)	57 (3)
O	(6)	2057 (5)	2496 (3)	-5863 (3)	91 (4)
O	(7)	1738 (4)	2278 (4)	-6976 (3)	84 (4)
O	(8)	2187 (4)	3549 (4)	-7331 (3)	83 (4)
O	(9)	2349 (4)	4528 (3)	-6499 (3)	67 (3)
O	(10)	2674 (4)	3607 (3)	-5651 (2)	67 (3)
C	(1)	-34 (5)	2313 (5)	-6532 (3)	48 (4)
C	(2)	-324 (6)	2374 (5)	-7515 (4)	65 (5)
C	(3)	-386 (5)	2911 (5)	-7940 (4)	57 (4)
C	(4)	124 (7)	3971 (5)	-8073 (4)	75 (5)
C	(5)	-170 (6)	4456 (6)	-7759 (5)	81 (5)
C	(6)	81 (9)	5055 (7)	-6962 (6)	123 (8)
C	(7)	535 (8)	5150 (6)	-6422 (5)	100 (7)
C	(8)	167 (6)	4435 (5)	-5799 (4)	63 (5)
C	(9)	309 (6)	3737 (5)	-5603 (4)	58 (4)
C	(10)	106 (5)	2665 (4)	-6039 (4)	46 (4)
C	(11)	283 (5)	2355 (4)	-5534 (3)	48 (4)
C	(12)	306 (5)	1681 (5)	-5519 (3)	47 (4)
C	(13)	148 (5)	1310 (5)	-6009 (4)	51 (4)
C	(14)	-25 (5)	1628 (4)	-6521 (4)	51 (4)
C	(15)	2372 (5)	2609 (5)	-5317 (4)	58 (4)
C	(16)	2024 (5)	1837 (4)	-6077 (4)	59 (4)
C	(17)	2222 (7)	1862 (6)	-6609 (4)	94 (6)
C	(18)	1905 (7)	2385 (6)	-7493 (4)	82 (6)
C	(19)	2491 (7)	2921 (6)	-7426 (5)	91 (6)
C	(20)	2693 (7)	4079 (6)	-7282 (5)	93 (6)
C	(21)	2392 (6)	4664 (6)	-7059 (4)	79 (5)
C	(22)	3048 (6)	4506 (6)	-6079 (4)	81 (5)
C	(23)	2933 (7)	4291 (5)	-5541 (4)	79 (5)
C	(24)	2698 (6)	3227 (5)	-5194 (4)	56 (4)
C	(25)	3014 (6)	3417 (5)	-4660 (4)	69 (5)
C	(26)	3013 (6)	2977 (5)	-4226 (4)	70 (5)
C	(27)	2705 (5)	2364 (4)	-4342 (4)	54 (4)
C	(28)	2376 (5)	2174 (5)	-4899 (4)	57 (4)
N	(1)	486 (4)	1300 (4)	-5015 (3)	57 (3)
N	(2)	2744 (4)	1968 (4)	-3878 (3)	62 (3)
Rb	(2)	2476 (1)	3063 (1)	366 (1)	51 (1)
O	(11)	1093 (4)	3447 (3)	-535 (2)	56 (3)
O	(12)	1457 (3)	4051 (3)	489 (3)	59 (3)
O	(13)	1517 (3)	2786 (3)	1031 (3)	61 (3)
O	(14)	2019 (4)	1676 (3)	527 (2)	60 (3)
O	(15)	1370 (4)	2214 (3)	-509 (2)	60 (3)
O	(16)	3498 (4)	2909 (3)	-304 (2)	58 (3)
O	(17)	2928 (3)	4153 (3)	-265 (3)	57 (3)

	x	y	z	U^*
O (18)	3473 (4)	4135 (4)	936 (3)	76 (3)
O (19)	3574 (3)	2856 (3)	1463 (2)	61 (3)
O (20)	3825 (3)	2238 (3)	578 (2)	54 (3)
C (29)	1111 (5)	3198 (4)	-1033 (3)	43 (4)
C (30)	991 (5)	4149 (4)	-506 (4)	56 (4)
C (31)	838 (5)	4251 (5)	35 (4)	60 (4)
C (32)	1294 (6)	3951 (5)	981 (4)	69 (5)
C (33)	953 (6)	3279 (6)	990 (5)	77 (5)
C (34)	1227 (6)	2141 (5)	1005 (4)	65 (5)
C (35)	1845 (6)	1674 (5)	1036 (4)	63 (5)
C (36)	1516 (6)	1313 (5)	84 (4)	63 (4)
C (37)	1573 (6)	1534 (4)	-454 (4)	56 (4)
C (38)	1255 (5)	2504 (4)	-1012 (3)	50 (4)
C (39)	1298 (5)	2189 (5)	-1474 (4)	56 (4)
C (40)	1153 (5)	2532 (4)	-1981 (4)	51 (4)
C (41)	1025 (5)	3201 (5)	-1988 (4)	59 (4)
C (42)	1020 (5)	3522 (5)	-1505 (4)	57 (4)
C (43)	3504 (5)	2245 (4)	-382 (4)	47 (4)
C (44)	3307 (5)	3324 (4)	-781 (4)	53 (4)
C (45)	3444 (5)	4019 (5)	-561 (4)	60 (4)
C (46)	3105 (6)	4719 (5)	75 (4)	69 (5)
C (47)	3693 (6)	4603 (5)	595 (4)	77 (5)
C (48)	4060 (6)	3955 (6)	1418 (4)	78 (5)
C (49)	3803 (7)	3474 (5)	1761 (4)	80 (6)
C (50)	4171 (5)	2407 (5)	1538 (4)	64 (4)
C (51)	3955 (5)	1883 (5)	1096 (4)	58 (4)
C (52)	3683 (5)	1871 (5)	96 (4)	51 (4)
C (53)	3703 (5)	1194 (4)	75 (4)	49 (4)
C (54)	3560 (5)	895 (5)	-446 (4)	54 (4)
C (55)	3378 (5)	1270 (4)	-931 (4)	44 (4)
C (56)	3338 (5)	1954 (4)	-903 (4)	46 (4)
N (3)	1114 (4)	2227 (4)	-2498 (3)	57 (4)
N (4)	3241 (4)	916 (4)	-1433 (3)	54 (3)
C (57)	1129 (5)	1614 (5)	-2525 (4)	49 (4)
C (58)	1042 (5)	1268 (5)	-3041 (3)	47 (4)
C (59)	1051 (5)	579 (5)	-3019 (4)	56 (4)
C (60)	919 (5)	209 (5)	-3523 (4)	61 (4)
C (61)	793 (5)	542 (4)	-4027 (4)	47 (4)
C (62)	796 (5)	1227 (5)	-4031 (4)	49 (4)
C (63)	637 (5)	1584 (5)	-4557 (3)	52 (4)
C (64)	927 (5)	1588 (4)	-3555 (4)	47 (4)
C (65)	3104 (5)	1214 (5)	-1893 (3)	51 (4)
C (66)	3000 (5)	867 (4)	-2416 (4)	50 (4)
C (67)	3041 (5)	169 (4)	-2445 (4)	50 (4)
C (68)	2941 (5)	-122 (5)	-2978 (4)	55 (4)
C (69)	2843 (5)	274 (5)	-3439 (4)	52 (4)
C (70)	2801 (5)	954 (5)	-3403 (4)	50 (4)
C (71)	2723 (5)	1345 (4)	-3918 (4)	51 (4)
C (72)	2885 (5)	1260 (4)	-2894 (3)	47 (4)

$$U^* = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

表 2 双冠醚铷配合物的部分键角 (°)

Table 2 Selected Bond Angles for the Complex

O (1) -Rb (1) -O (2)	53.5	(2)
O (2) -Rb (1) -O (3)	58.9	(2)
O (3) -Rb (1) -O (4)	57.7	(2)
O (4) -Rb (1) -O (5)	56.1	(2)
O (5) -Rb (1) -O (1)	49.3	(2)
O (6) -Rb (1) -O (7)	55.3	(2)
O (7) -Rb (1) -O (8)	61.1	(2)
O (8) -Rb (1) -O (9)	58.8	(2)
O (9) -Rb (1) -O (10)	54.9	(2)
O (10) -Rb (1) -O (6)	49.4	(2)
O (11) -Rb (2) -O (12)	55.5	(2)
O (12) -Rb (2) -O (13)	60.1	(2)
O (13) -Rb (2) -O (14)	58.5	(2)
O (14) -Rb (2) -O (15)	53.8	(1)
O (15) -Rb (2) -O (11)	49.6	(2)
O (16) -Rb (2) -O (17)	55.1	(2)
O (17) -Rb (2) -O (18)	57.9	(2)
O (18) -Rb (2) -O (19)	58.7	(2)
O (19) -Rb (2) -O (20)	54.8	(2)
O (20) -Rb (2) -O (16)	50.1	(2)
C (12) -N (1) -C (63)	119.8	(8)
C (27) -N (2) -C (71)	120.8	(8)
C (40) -N (3) -C (57)	119.3	(8)
C (55) -N (4) -C (65)	120.7	(8)
N (1) -C (63) -C (62)	122.7	(9)
N (2) -C (71) -C (70)	118.0	(8)
N (3) -C (57) -C (58)	122.6	(9)
N (4) -C (65) -C (66)	122.2	(9)

表 3 双冠醚铷配合物晶体的部分键长 (Å)

Table 3 Selected Bond Lengths for the Complex of Bis Crown Ether with Rubidium Picrate

Rb (1) -O (1)	3.151	(6)
Rb (1) -O (2)	3.009	(5)
Rb (1) -O (3)	2.896	(7)
Rb (1) -O (4)	2.965	(7)
Rb (1) -O (5)	2.996	(7)
Rb (1) -O (6)	2.972	(7)
Rb (1) -O (7)	2.935	(8)
Rb (1) -O (8)	2.904	(9)
Rb (1) -O (9)	2.917	(7)
Rb (1) -O (10)	3.118	(6)
Rb (1) -O (1-10) av.	2.986	
Rb (2) -O (11)	3.038	(6)
Rb (2) -O (12)	2.904	(7)
Rb (2) -O (13)	2.922	(7)
Rb (2) -O (14)	3.036	(7)
Rb (2) -O (15)	3.099	(6)
Rb (2) -O (16)	2.993	(7)
Rb (2) -O (17)	3.027	(7)
Rb (2) -O (18)	2.982	(7)
Rb (2) -O (19)	2.969	(5)
Rb (2) -O (20)	3.008	(6)
Rb (2) -O (11-20) av.	2.998	
N (1) -C (12)	1.448	(11)
N (2) -C (27)	1.413	(12)
N (3) -C (40)	1.437	(12)
N (4) -C (55)	1.421	(11)
N (1) -C (63)	1.254	(11)
N (2) -C (71)	1.279	(12)
N (3) -C (57)	1.256	(14)
N (4) -C (65)	1.272	(11)
C (62) -C (63)	1.470	(13)
C (70) -C (71)	1.502	(13)
C (57) -C (58)	1.453	(13)
C (65) -C (66)	1.466	(13)

结 果 与 讨 论

由结构测定结果可知晶胞中含有四个 $[(C_{36}H_{44}N_2O_{10}Rb^+)_2(C_6H_2(NO_2)_3O^-)_2 \cdot CHCl_3 \cdot H_2O]$ 结构单元。从图1可知在每一个双冠醚分子中两个苯并冠醚都处在桥接苯环的反式,但是取向不同。 $C_{12}-N_1-C_{63}$, $N_1-C_{63}-C_{62}$, $C_{40}-N_3-C_{57}$, $N_3-C_{57}-C_{58}$ 的键角分别为 119.8° , 122.7° , 119.3° , 122.6° 即分子中两个苯并冠醚的苯环, $CH=N$ 与桥接苯环的共平面性很好。另一个双冠醚分子也是如此。醚环上氧原子的共平面性不好,但与铷离子配位时每两个醚环的最小二乘平面基本保持平行,它们的法线交角分别为 11.4° 和 6.1° 。所以双冠醚与 Rb_1 、 Rb_2 形成配合物时两个双冠醚分子中不同取向的醚环发生配位形成4:2(冠醚单元:金属离子)分子间夹心结构配合物。铷离子的配位数为10,与双冠醚钾配合物相同^[6]。在微观结构上双冠醚铷配合物与钾配合物有些差异, $Rb-O$ 键的键长平均值分别为2.986和2.998Å比 $K-O$ 键更长些(2.899和2.910Å)。铷离子到冠醚氧环最小二乘平面的距离为1.8613和1.8709Å比钾离子到冠醚氧环最小二乘平面的距离(1.7358-1.7459Å)更大。它们的法线交角也比钾配合物的相应数值(8.9° 和 5.1°)稍大。而 O_n-Rb-O_{n+1} 键角却比相应的 O_n-K-O_{n+1} 键角数值小。这些事实都说明铷离子半径比钾离子半径稍大,分子间的两个冠醚单元与铷离子配位时形成了比钾配合物更大的空腔。

两个苦味酸根阴离子均未参与配位,苦味酸根上 O^- 离子到 Rb^+ 离子的最近距离为6.05Å,它是以离子键的形式与阳离子结合。

参 考 文 献

- (1) Bourgoïn, M., Wong, K.H., Hui, J.Y. Smid, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3462 (1975) .
- (2) Kimura, K., Tsuchida, T., Maeda, T., Shono, T., *Talanta*, **27**, 801 (1980) .
- (3) 樊玉国、杨光弟、黄嘉栋、游效曾、胡宏纹, 中国科学B辑, **12**, 1247 (1987) .
- (4) 王德粉、孙小强、黄嘉栋、胡宏纹, 化学学报, **45**, 92 (1987) .
- (5) 王德粉、王登进、都恒华、孙小强、胡宏纹, 高等学校化学学报, **9**, 317 (1988) .
- (6) Defen Wang, Xiaoqiang Sun, Hongwen Hu, Yuming Liu, Benming Chen, Zhongyuan Zhou, Kaibei Yu, *Polyhedron*, **8** (16), 2051 (1989) .

BIS-CROWN ETHER

VIII. SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPLEX OF THE SCHIFF BASE TYPE BIS CROWN ETHER WITH RUBIDIUM PICRATE

Sun Xiaoqiang Wang Defen Wang Dengjin Hu Hongwen

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Zhou Zhongyuan Yu Kaibei

(Chengdu Center of Analysis and Determination Academic Sinica, Chengdu 610015)

The crystal structure of the complex prepared from the rigid Schiff base type bis (benzo-15-crown-5) bridged by *m*-phenylene with rubidium picrate was determined by X-ray

crystallographic analysis.

It was found that intermolecular 4 : 2 (crown ether unit : metal) sandwich type complex was formed between bis crown ether and rubidium ion instead of the intramolecular sandwich complex.

The crystal is monoclinic, belongs to $P2_1/n$ space group with $a=19.3049(49)\text{\AA}$, $b=20.4544(39)\text{\AA}$, $c=25.4375(75)\text{\AA}$, $\beta=107.925(21)^\circ$. $V=9556.90\text{\AA}^3$, $F(000)=4175.41(e)$. All the structure parameter were refined with the 8172 observable reflections to give a final $R=0.0781$. *m*-phenylene bridge between two crown ether units still maintained approximately the plane rigid form. The two benzo crown ether rings are situated at trans-trans position to the *m*-phenylene bridge and have different space orientations, Rb1 and Rb2 were coordinated with ten oxygen atoms within the ether ring having different space orientations in two bis crown ethers. The average Rb-O lengths are more longer than K-O lengths, but the angles $O_n\text{-Rb-O}_{n+1}$ are smaller than the angles of $O_n\text{-K-O}_{n+1}$. This indicates that the cavity formed by the two crown ether rings in the rubidium complex are more larger than the complex of potassium. The picrate anions interact with the larger cation by ionic bond.

Keywords: Schiff base bis crown ether complex crystal structure