

$[(\text{QuinH})_3\text{Cl}](\text{I}_3)_2$ 的合成和分子结构

刘世雄 张斌 张汉辉 黄金陵

(福州大学结构化学研究室, 福州 350002)

作者首次合成了单氢合三喹啉氢双三碘基盐 $[(\text{QuinH})_3\text{Cl}](\text{I}_3)_2$ 。用红外光谱、紫外—可见光谱法对化合物进行了表征, 并用 X 射线衍射法测定了晶体结构。晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, $a = 12.349(2)$, $b = 12.878(2)$, $c = 11.679(2)\text{\AA}$, $\alpha = 100.82(1)^\circ$, $\beta = 109.02(1)^\circ$, $\gamma = 89.58(1)^\circ$, $V = 1721.8\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 2.29\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。化合物分子由 $[(\text{QuinH})_3\text{Cl}]^{2+}$ 阳离子和 I_3^- 阴离子组成。在配位阳离子中, Cl^- 由三个喹啉氢阳离子包围, 同时形成三个 $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$ 分子内氢键。

关键词: 单氢合三喹啉氢阳离子 三碘基阴离子 X 射线衍射 红外光谱和紫外—可见光谱

在制备双核钨簇合物的过程中, 我们偶然得到了标题化合物单晶。研究表明, 它含有不常见的 $[(\text{QuinH})_3\text{Cl}]^{2+}$ 阳离子和电子结构较为复杂的 I_3^- 阴离子。

实验部分

一. 合成和测试

按文献⁽¹⁾的方法合成 WCl_6^{2-} 和 Cl^- 的溶液: 15g K_2CO_3 和 14g 烘干的白钨酸两者反应得白色浆液, 冷却到 0℃ 后, 并在强烈搅拌下逐步加入已冷至 0℃ 并被 HCl 气体饱和的 300ml 浓盐酸溶液。然后, 再加入 50ml 浓盐酸溶液, 搅拌半小时, 在冰水浴中静置 2 小时。滤去析出的 KCl , 得到含 WCl_6^{2-} 和 Cl^- 的溶液。

向上述 20.0ml 滤液加入 1.5g NaI , 加热至沸, 溶液逐渐由红棕色变为黄绿色, 并有灰蓝色物质浮在溶液上方。过滤后, 向滤液中加入 4.0ml 无水乙醇, 出现大量红棕色沉淀。过滤, 在桔红色滤液中加入 1ml 新蒸的喹啉, 静置, 逐步析出暗红色单晶。

用 Perkin—Elmer 983G 分光光度计以 CsI 压片法在 $4000-180\text{cm}^{-1}$ 范围内测定了化合物的红外光谱。用 FTS20E/D—V 真空 Fourier 变换光谱仪以石蜡油糊精法在 $500-100\text{cm}^{-1}$ 范围内测定了化合物的远红外光谱。

用 Perkin—Elmer 29 光谱仪以 CHCl_3 溶解样品测定了化合物的紫外—可见光谱。

二. 晶体结构测定

选取大小为 $0.13 \times 0.15 \times 0.38\text{mm}$ 的 $[(\text{QuinH})_3\text{Cl}](\text{I}_3)_2$ 暗红色单晶在 AFC5R 四圆衍射仪上进行衍射实验。晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, $a = 12.349(2)$, $b = 12.878(2)$, $c = 11.679(2)\text{\AA}$, $\alpha = 100.82(1)^\circ$, $\beta = 109.02(1)^\circ$, $\gamma = 89.58(1)^\circ$, $V = 1721.8\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 2.29\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 55.74\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 1084$ 。采用 $\text{MoK}\alpha$ 射线和 $\omega-2\theta$ 扫描方式, 在 $\theta < 25^\circ$ 范围内收集到 6107 个独立衍射强度。强度数据经 LP 因子和经验吸收校正。选取 $I > 3\sigma(I)$ 的 4568 个衍射强度数据参加结构计算。

晶体结构用重原子法解出。结构计算是在 Micro VAX II 计算机上用 TEXSAN 程序系统进行的。对 37 个独立的非氢原子的坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子的位置用差值 Fourier 合成和 Hydrogen 程序联合找出。氢原子的坐标和各向同性温度因子参加结构因子计算,但不参加修正。最终的 R 因子和权重偏离因子分别为 $R=0.029$ 和 $Rw=0.043$, $w=1/\sigma^2(F_o)$ 。

结果与讨论

标题化合物的基团特征振动频率列于表 1。为了便于比较,表 1 同时列出喹啉的基团特征振动频率。从表 1 可以看出,标题化合物含有喹啉氢阳离子和 I₃⁻ 阴离子。I₃⁻ 阴离子可以有直线型(I-I-I)⁻ 和弯曲型(I-I-I)⁻ 两种构型。这两种构型分别属于 $D_{\infty h}$ 点群和 C_{2v} 点群。对于 $D_{\infty h}$, 只有 ν_{as} 和 $\delta(I_3)$ 有红外活性; 对于 C_{2v} , 则 ν_{as} , ν_s 和 $\delta(I_3)$ 均有红外活性⁽⁴⁾。在化合物的远红外光谱中观察到 ν_{as} 峰, 而观察不到 110cm^{-1} 附近的 ν_s 峰。这表明, [(QuinH)₃Cl](I₃)₂ 中的 I₃⁻ 离子以直线型构型存在。 ν_{as} 分裂为 138.9 和 148cm^{-1} 两个峰, 很可能是线性 I₃⁻ 阴离子以不同化学状态存在所致。

表 1 [(QuinH)₃Cl](I₃)₂ 和喹啉的红外特征吸收峰 (cm^{-1})

Table 1 IR Spectra of [(QuinH)₃Cl](I₃)₂ and Quinoline (cm^{-1})

[(QuinH) ₃ Cl](I ₃) ₂	quinoline	assignment (2,3)
3054s	3058m	$\nu(\text{C-H})$
2725vs,br		$\nu(\text{N-H})$
1635s, 1595s 1556s	1620s, 1595s 1571s, 1501vs	$\delta(\text{quin})$ in-plane ring breathing deformation
1485m	1470m	$\nu(\text{C-C})$
	1432m, 1393m	$\delta(\text{C-H})$ in-plane deformation vibration
1386s	1372m	$\nu(\text{C-C})$
1298s	1315s	$\nu(\text{C-N})$
1220s, 1151m 1129m	1141m, 1119s	$\delta(\text{C-H})$ in-plane deformation vibration
	1034m	$\nu(\text{quin})$ skeletal ring breathing
996m, 979m, 894m 808vs, 770s, 735w 611s	981w, 955m, 868w 806vs, 787s, 739s 612s	$\delta(\text{C-H})$ out-of-plane deforming vibration
519m	522w	$\delta(\text{quin})$ skeletal distortion
	480s	$\delta(\text{C-H})$, $\delta(\text{quin})$ out-of-plane ring deformation
376w	377s	$\delta(\text{quin})$ skeletal distortion
138.9vs, 148vs		$\nu_{as}(I_3)$

[(QuinH)₃Cl](I₃)₂ 的 $\mu\text{V}/\text{vis}$ 光谱的主要吸收波长 λ_{max} (摩尔消光系数 ϵ_{max} , $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 为 $361\text{nm}(24790)$, $314\text{nm}(36060)$, $296\text{nm}(48450)$ 和 $239\text{nm}(105920)$ 。361nm 属于 I₃⁻ 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。喹啉的紫外-可见吸收光谱的峰位置为 315、275 和 237nm。所以标题化合物的 314、296 和 239nm 属于 QuinH⁺ 阳离子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。值得指出的是, 296nm 这个峰比喹啉的相应峰 275nm 移动了 21nm, 即标题化合物中的喹啉氢阳离子的化学环境与喹啉分子的化学环境显著不同。

[[QuinH₃Cl]I₃]₂ 的原子坐标和热参数列于表 2。如图 1 所示, 标题化合物分子是由 [[QuinH₃Cl]²⁺ 配位阳离子和 I₃⁻ 阴离子组成。主要的键长和键角值分别列于表 3 和表 4。

表 2 原子坐标和热参数

Table 2 Atomic Coordinates and Thermal Parameters

atom	x	y	z	B _{eq} (Å) ²	atom	x	y	z	B _{eq} (Å) ²
I1	0.21044(6)	0.59342(5)	0.19797(5)	6.00(2)	C22	0.8867(6)	0.3375(7)	0.3349(7)	4.9(3)
I2	0.04568(4)	0.70947(3)	0.29749(4)	3.89(2)	C23	0.8933(8)	0.4428(8)	0.3667(8)	6.2(4)
I3	-0.09945(5)	0.82732(5)	0.41755(5)	6.21(2)	C24	0.8201(9)	0.4951(7)	0.4258(9)	6.5(4)
I4	0.24756(4)	0.10252(4)	-0.08814(5)	4.89(2)	C25	0.7417(7)	0.4393(6)	0.4542(7)	5.0(3)
I5	0.36235(4)	-0.00592(3)	0.10742(4)	3.75(2)	C26	0.7342(5)	0.3301(5)	0.4187(5)	3.5(2)
I6	0.47026(5)	-0.11995(4)	0.31034(5)	4.96(2)	C27	0.8057(5)	0.2766(5)	0.3591(6)	3.8(2)
C1	0.4360(1)	0.3449(1)	0.4956(1)	3.60(5)	H101	0.4668	0.3833	0.7110	5.1
N1	0.4280(5)	0.4140(5)	0.7660(5)	4.3(2)	H102	0.3036	0.2305	0.3814	4.6
N2	0.2460(5)	0.1749(4)	0.3411(5)	3.8(2)	H103	0.6044	0.3055	0.4815	5.2
N3	0.6545(5)	0.2704(5)	0.4421(5)	4.3(2)	H1	0.3525	0.2775	0.7614	5.9
C1	0.3604(7)	0.3513(5)	0.7947(8)	4.9(3)	H2	0.2538	0.3477	0.8916	6.4
C2	0.3028(7)	0.3927(7)	0.8718(7)	5.4(3)	H3	0.2731	0.5237	0.9742	5.7
C3	0.3141(7)	0.4961(6)	0.9201(7)	4.8(3)	H4	0.3633	0.7067	0.9935	5.4
C4	0.4019(6)	0.6748(6)	0.9387(6)	4.5(3)	H5	0.4804	0.8096	0.9382	6.0
C5	0.4712(7)	0.7354(6)	0.9067(8)	5.0(3)	H6	0.5790	0.7335	0.8059	5.7
C6	0.5293(6)	0.6899(6)	0.8272(7)	4.8(3)	H7	0.5583	0.5552	0.7269	5.1
C7	0.5176(6)	0.5851(6)	0.7804(6)	4.2(3)	H10	0.3242	0.0745	0.4472	5.4
C8	0.4446(5)	0.5202(5)	0.8111(5)	3.5(2)	H11	0.1859	-0.0622	0.3549	5.8
C9	0.3857(6)	0.5649(5)	0.8923(5)	3.7(2)	H12	0.0243	-0.0414	0.1923	5.0
C10	0.2581(6)	0.0833(6)	0.3805(6)	4.5(3)	H13	-0.0852	0.0729	0.0452	5.7
C11	0.1768(7)	0.0026(6)	0.3261(7)	4.9(3)	H14	-0.0979	0.2300	-0.0190	6.5
C12	0.0817(6)	0.0147(5)	0.2298(6)	4.2(3)	H15	0.0466	0.3657	0.0785	6.8
C13	-0.0263(6)	0.1272(6)	0.0860(6)	4.7(3)	H16	0.2032	0.3432	0.2452	5.9
C14	-0.0335(7)	0.2193(7)	0.0484(7)	5.4(3)	H19	0.5891	0.1300	0.4301	5.9
C15	0.0529(8)	0.3009(7)	0.1073(8)	5.7(3)	H20	0.7061	0.0355	0.3334	6.3
C16	0.1454(7)	0.2878(6)	0.2049(7)	4.9(3)	H21	0.8454	0.1284	0.2936	5.6
C17	0.1539(5)	0.1910(5)	0.2452(6)	3.5(2)	H22	0.9372	0.3033	0.2955	5.8
C18	0.0690(5)	0.1701(5)	0.1864(6)	3.7(2)	H23	0.9481	0.4829	0.3491	7.4
C19	0.6456(6)	0.1672(7)	0.4119(7)	4.9(3)	H24	0.8250	0.5703	0.4464	7.8
C20	0.7143(7)	0.1106(6)	0.3551(8)	5.3(3)	H25	0.6940	0.4743	0.4969	6.0
C21	0.7950(6)	0.1659(6)	0.3308(7)	4.7(3)					

表 3 主要的键长(Å)

Table 3 Selected Bond Lengths (Å)

I(1)-I(2)	2.9274(8)	I(2)-I(3)	2.8777(8)	I(4)-I(5)	2.8695(7)
I(5)-I(6)	2.9613(7)	N(1)-C(1)	1.32(1)	N(1)-C(8)	1.361(8)
N(2)-C(10)	1.334(9)	N(2)-C(17)	1.359(8)	N(3)-C(19)	1.30(1)
N(3)-C(26)	1.378(9)	C(1)-C(2)	1.35(1)	C(2)-C(3)	1.33(1)
C(3)-C(9)	1.41(1)	C(4)-C(5)	1.35(1)	C(4)-C(9)	1.41(1)
C(5)-C(6)	1.40(1)	C(6)-C(7)	1.35(1)	C(7)-C(8)	1.41(1)
C(8)-C(9)	1.413(8)				

Cl⁻ 离子与周围的三个喹啉氢阳离子形成正二价的配位阳离子。在配位阳离子中, 一个氯离子同时与三个喹啉氢阳离子的三个 N-H 基团形成分子内氢键 (见表 5)。这种结构类型迄今尚不见文献报道。三个喹啉氢基团的平面性都很好。令 N (1)、N (2)、N (3) 所在的三

个喹啉平面分别为平面 1、平面 2、平面 3，则这三个喹啉平面之间的二面角分别为 88.5° (平面 1 与 2 之间)、11.4° (平面 1 与 3 之间) 和 77.2° (面 2 与 3 之间)。

表 4 主要的键角(°)

Table 4 Selected Bond Angles (deg)

I(3)-I(2)-I(1)	174.61(2)	I(4)-I(5)-I(6)	177.32(3)
C(1)-N(1)-C(8)	123.4(6)	C(10)-N(2)-C(17)	122.0(6)
C(19)-N(3)-C(26)	122.2(6)	N(1)-C(1)-C(2)	119.8(7)
C(3)-C(2)-C(1)	120.7(7)	C(2)-C(3)-C(9)	121.1(7)
C(5)-C(4)-C(9)	121.0(6)	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(7)
C(7)-C(6)-C(5)	121.0(7)	C(6)-C(7)-C(8)	119.8(6)
N(1)-C(8)-C(7)	122.5(6)	N(1)-C(8)-C(9)	117.7(6)
C(7)-C(8)-C(9)	119.9(6)	C(3)-C(9)-C(4)	124.6(6)
C(3)-C(9)-C(8)	117.4(6)	C(4)-C(9)-C(8)	118.0(6)

表 5 分子内氢键

Table 5 Intramolecular Hydrogen Bond

X-H...Y type	H...Y(Å)	X...Y(Å)	X-H...Y angle(°)
N1-H101...Cl	2.372	3.150	138.8
N2-H102...Cl	2.121	3.071	171.3
N3-H103...Cl	2.188	3.063	154.1

表 6 I₃ 离子的参数

Table 6 Dimentions of I₃ Ion

	NH ₄ I ₃	CaI ₃	Cs ₂ I ₃	Ph ₄ AsI ₃	[(QuinH) ₃ Cl](I ₃) ₂
I ₁ -I ₂ (Å)	2.83	2.83	2.82	2.90	2.9274, 2.8595
I ₂ -I ₃ (Å)	3.10	3.03	3.00	2.90	2.8777, 2.9613
I ₁ -I ₂ -I ₃ (°)	177	176.3	176.8	176.4	174.61, 177.32
reference	[5]	[6]	[7]	[8]	this work

如表 6 所示，由于 I₃ 阴离子的电子结构的复杂性，在不同的化合物中 I₃ 阴离子有不同的结构化学参数。通常，I₃ 离子存在于很大的阳离子环境中。在本文所研究的化合物中，阳离子大于第一类化合物 (如 NH₄I₃^[5], CaI₃^[6] 和 Cs₂I₃^[7]) 中的阳离子，但小于第二类化合物 (如 Ph₄AsI₃^[8]) 中的阳离子。正如 Hach^[9] 等估计的那样，在 [(QuinH)₃Cl](I₃)₂ 中，同一 I₃ 离子的 I-I 键长的差异程度在第一类化合物和第二类化合物之间。

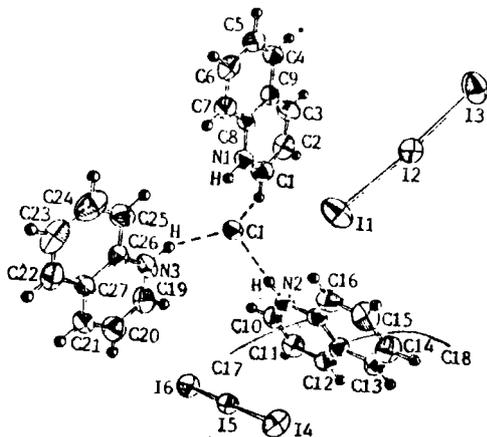


图 1 [(QuinH)₃Cl](I₃)₂ 分子的 ORTEP 图

Fig.1 ORTEP view of the molecule [(QuinH)₃Cl](I₃)₂

参 考 文 献

- (1) 顾翼东、金松林、孙晓伟, 无机化学, 1, 161(1985).
- (2) Wait, S.C., McNerney, J.C., *J. Mol. Spectrosc.*, 34, 56(1970).
- (3) Chapell, P.J., Rosa, I.G., *J. Mol. Spectrosc.*, 66, 192(1977).
- (4) 中本一雄, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 黄德如、汪仁庆译, 化学工业出版社, 北京, 113页 (1986) .
- (5) Mooney, R.C., *Z. Krist.*, 90, 143(1935).
- (6) Tasman, H.A., Boswijk, K.H., *Acta Cryst.*, 8, 59(1955).
- (7) Havinga, E.E., Boswijk, K.H., Wiebenga, E.H., *Acta Cryst.*, 7, 487(1954).
- (8) Rose, C.L., Mooney S., *Acta Cryst.*, 12, 187(1959).
- (9) Hach, R.J., Rundle, R.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 4321(1951).

SYNTHESIS AND MOLECULAR STRUCTURE OF $[(\text{QuinH})_3\text{Cl}](\text{I}_3)_2$

Liu Shixiong Zhang Bin Zhang Hanhui Huang Jinling

(Institute of Structural Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Title compound has been synthesized and studied by X-ray diffraction method, IR method and UV-vis method. The crystal of $[(\text{QuinH})_3\text{Cl}](\text{I}_3)_2$ is triclinic with $a=12.349(2)$, $b=12.878(2)$, $c=11.679(2)\text{\AA}$, $\alpha=100.82(1)^\circ$, $\beta=109.02(1)^\circ$, $\gamma=89.58(1)^\circ$, $V=1721.8\text{\AA}^3$, space group $P\bar{1}$, $Z=2$, $D_c=2.29\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The structure was solved by heavy atom method and refined by least-squares method to a final reliability of $R=0.029$ for 4568 reflections with $I > 3\sigma(I)$. The title compound molecule is composed of $[(\text{QuinH})_3\text{Cl}]^{2+}$ complex cation and I_3^- anion. In the cation chloride ion Cl^- is surrounded by three quinolinium cations, forming three $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$ intramolecular hydrogen bonds.

Keywords: triquinolinium-chlorium cation triiodide anion X-ray diffraction
IR spectra and UV-vis spectra