

苦味酸锂与二苯并 18-冠-6 的缔合结构

刘长让 王欣* 樊耀亭

(郑州大学化学系, 郑州, 450052) (* 兰州大学分析测试中心, 兰州, 730000)

培养了苦味酸锂与二苯并 18-冠-6 缔合物的单晶体 $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6]$, 化学式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_{22}$, 用 X 射线法测定了缔合物的晶体结构, 证明该晶体属单斜晶系, 空间群为 $P2_1/m$, 晶胞参数: $a=8.299(2)$, $b=25.216(3)$, $c=9.158(2)\text{\AA}$, $\beta=100.34(2)^\circ$, $V=1885.4\text{\AA}^3$, $Z=2$.

关键词: 苦味酸锂 二苯并 18-冠-6 晶体结构

冠醚类化合物与不同金属离子的配合物是近年来人们广泛感兴趣的领域之一^(1,2), 但关于苦味酸锂与冠醚分子之间通过水的氢键的缔合作用则报道不多^(3,4). 本文报告标题缔合物的晶体结构.

实 验 部 分

一. 试剂与仪器 苦味酸锂: 用等摩尔的苦味酸中和氢氧化锂的饱和水溶液而制得; 二苯并 18-冠-6: 使用前用 1:4 的 1, 2-二氯乙烷和正丁醇的混合溶剂进行重结晶; 实验所用其他试剂均为分析纯. C, H, N 含量用意大利 1106 型元素分析仪测定; 金属含量用美国 Perkin-Elmer 703 型原子吸收分光光度计火焰发射功能测定; X-射线单晶结构分析用 CAD4 四园衍射仪测定.

二. 缔合物的单晶培养 将 2.0mmol 苦味酸锂和 1.0mmol DB18-C-6 分别溶于 10~15ml 乙腈中, 在搅拌下将二者缓缓混合后, 加热回流约 2 小时, 冷却后过滤, 滤液静置, 数日后析出桔红色透明晶体, 经重结晶后, 可得到适合于作分析用的缔合物单晶体. 当用苦味酸与二苯并 18-冠-6 在上述条件下反应时, 仅得到二者的机械混合物.

结 果 与 讨 论

一. 缔合物的组成 根据元素分析和结构分析数据, 确定缔合物的组成为 $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6]$, $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_{22}$, 元素分析结果计算值 (实测值): C%, 44.34 (44.42); H%, 3.70 (3.75); N%, 9.70 (9.84); Li%, 1.62 (1.41).

二. 缔合物的结构 以 CAD-4 四园衍射仪对缔合物进行单晶结构分析. 采用 $\text{MoK}\alpha$ 射线, $\lambda=0.709\text{\AA}$, $\omega=2\theta$ 扫描方式, 在 $1.5^\circ < \theta < 25^\circ$ 范围内共收集到 3817 个衍射点, 其中 $I > 3\sigma(1)$ 的点 1575 个, 该晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/m$, 晶胞参数 $a=8.299(2)$,

$b = 25.216(3)$, $c = 9.158(2)$ Å, $\beta = 100.34(2)^\circ$, $V = 1885.4$ Å³, $Z = 2$, $D_0 = 1.53$, $D_c = 1.526$ g · cm⁻³, $F(000) = 8962$, $\mu = 1.216$ cm⁻¹.

用 MULTAN 82 程序和 Fourier 综合法解出全部非氢原子和部分氢原子, 剩余氢原子用理论方法加入, 最后经全矩阵最小二乘法修正, 结果收敛, $R = 0.0605$, $R_w = 0.060$, 络合物的部分键长和键角数据见表 1.

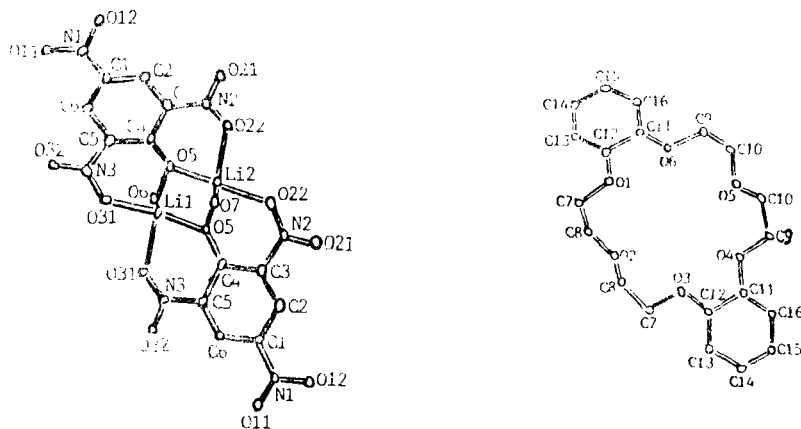


图 1 $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]$ 分子中 $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (a) 和 DB18-C-6 (b) 的立体结构

Fig 1 Stereo-structure of $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2$ (a) and DB18-C-6 (b) in $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]$

表 1 部分键长和键角值(Å)

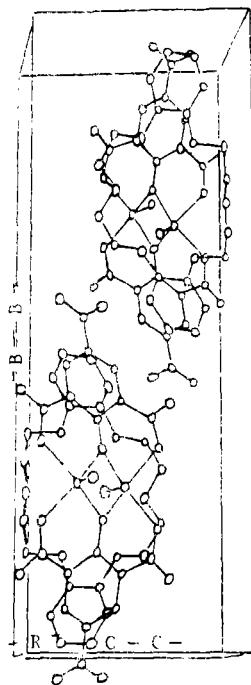
Table 1 Some Bond Lengths and Bond Angles

bond	bond length(Å)	bond angle	degree
Li(1)-O(f)	1.924(11)	O(f)-Li(1)-O(f)	88.5(6)
Li(1)-O(w ₁)	1.89(2)	O(f)-Li(1)-O(w ₁)	105.2(7)
Li(1)-O(31)	2.072(11)	O(f)-Li(1)-O(31)	82.0(2)
Li(2)-O(5)	1.945(11)	O(f)-Li(1)-O(31)	156.1(1)
Li(2)-O(w ₂)	1.81(2)	O(w ₁)-Li(1)-O(31)	98.4(6)
Li(2)-O(22)	2.079(12)	O(31)-Li(1)-O(31)	98.2(6)
O(1)-C(7)	1.440(7)	O(w ₁)-O(3)-O(w ₂)	58.9(2)
O(1)-C(12)	1.372(7)	C(7)-O(1)-C(12)	115.7(5)
O(f)-C(4)	1.251(7)	C(8)-O(2)-C(8)	109.5(5)
O(11)-N(1)	1.222(7)	O(21)-N(2)-O(22)	120.9(5)
O(12)-N(1)	1.218(7)	O(f)-C(4)-C(3)	124.0(5)
O(21)-N(2)	1.212(7)	O(f)-C(4)-C(5)	123.8(5)
O(22)-N(2)	1.217(7)	O(1)-C(7)-C(8)	108.1(5)

图 2 $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]$
晶胞中分子的立体排布

Fig.2 Molecular packing in a cell

$[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]$



结构解析结果表明, 一个不对称单位有半个缔合物分子, 另一半镜面与之联系, 两个锂和两个醚氧处在镜面上, 每个锂与一个水分子、两个苦味酸根的酚氧通过桥连与两个锂离子相键合, 形成 Li_2O_2 四元环的双核结构。在 $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2$ 中, 参与键合的两个确基与苯环共面, 另一稍有扭曲 (二面角 10.7°), 两个水分子分别处在平面的上下, 其他原子基本共面。冠醚氧没有直接与锂配位, 而是与水分子缔合形成氢键, $\text{O}-\text{H}\cdots\cdots\text{O}$ 距离为 $2.952-3.185\text{\AA}$, 这样就形成了一层 DB18-C-6, 一层 $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2$ 夹心式分子缔合物, 构型及晶胞图分别示于图 1 和图 2。因此, 该晶体是由苦味酸锂与冠醚分子通过水的氢键作用而形成的缔合物。

参 考 文 献

- [1] King, R.B., Heckley, P.R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 3118(1974).
- [2] Gschneidner, K.A., Jr., Eyring, L., *Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science Publishers B.V., P.321(1987).
- [3] Bhagwat, V.W., Manohar, H., Poonia, N.S., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **16**, 373(1980).
- [4] Bajaj, A.V., Poonia, N.S., *Coord. Chem. Rev.*, **87**, 65-81(1988).

CRYSTAL STRUCTURE OF THE ASSOCIATED MOLECULE $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]$

Liu Changrang Wang Xin Fan Yaoting

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

(* Instrumental Analysis and Research Center, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

The title single crystal of the associated molecule $[\text{Li}(\text{pic})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot [(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)]$ has been prepared and characterized by elemental analysis, X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to the monoclinic system and the space group is $P2_1/m$ with crystal parameters $a=8.299(2)$, $b=25.216(3)$, $c=9.158(2)\text{\AA}$, $\beta=100.34(2)^\circ$, $V=1885.4\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_0=1.53$, $D_c=1.526\text{g}/\text{cm}^3$, $\mu=1.216\text{cm}^{-1}$.

Keywords: lithium picrate DB18-C-6 crystal structure