



金(Ⅲ)与杯[4]乙酯合钠(I)超分子化合物: [Na(C₆₀H₈₀O₁₂)]⁺[Au(SCN)₄]⁻的合成、结构及性能

付 勇 徐 琰 宋毛平* 吴养洁*

(郑州大学化学系, 郑州 450052)

关键词: 杯[4]芳烃; 金(Ⅲ); 超分子化合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O614.123

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)03-0379-04

Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a Novel Super Molecule [Na(C₆₀H₈₀O₁₂)]⁺[Au(SCN)₄]⁻

FU Yong XU Yan SONG Mao-Ping* WU Yang-Jie*

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract: A novel super molecule [Na(C₆₀H₈₀O₁₂)]⁺[Au(SCN)₄]⁻ was obtained by extraction of calix[4] arene (L) for an aqueous solution containing [AuCl₄]⁻ and NaCl into CH₂Cl₂. The crystal structure and properties of the title super molecule were characterized by single-crystal X-ray diffraction, IR and ¹H NMR spectra. The X-ray single crystal structure analysis shows that the crystal was Tetragonal system with space group *P4/n* and the unit cell parameters were as follows: *a*=2.880 8(18) nm, *b*=2.880 8(18) nm, *c*=2.292 4(5) nm, and final *R* indices [*I*>2σ(*I*): *R*₁=0.048 5, *wR*₂=0.106 1. CCDC: 243229.

Key words: calix[4]arene; gold(Ⅲ); association complex; synthesis; crystal structure

0 引 言

杯芳烃是由酚环和亚甲基组成的环多聚体,杯芳烃奇异的环状结构和可调节的空穴特征,引起广大化学工作者的浓厚研究兴趣,不同类型的新型杯芳烃及其衍生物已相继被合成出来^[1]。其中有些杯芳烃化合物在浓缩分离、催化仿生、环境保护等方面已显示出良好的应用性能^[2,3];一些杯芳烃化合物还能与某些金属离子通过选择性的络合作用形成主客体配合物,因此可作为这些金属离子的优良萃取剂^[4,5]。例如:杯[*n*]乙酸可将稀土金属及一些大阴离子

从水相萃入到有机相中,杯[4]乙酯则能与钠离子形成稳定的疏水性配阴离子^[6,7]。我们实验室对此作了大量研究工作,通过阴阳离子的静电作用,杯[4]乙酯在钠离子存在下,可将水相中大的阴配离子InBr₄⁻、ReO₄⁻、AuCl₄⁻等萃取到有机相中,萃取率均可达99%以上^[8-11]。因此,合成性能优异的杯芳烃及其衍生物,通过分子自组装研究它们的配位化学及其应用性能,对于丰富该类化合物的配位化学理论及其应用均具有重要意义。本文报道了金(Ⅲ)与杯[4]乙酯钠的超分子化合物—四硫氰酸合金(Ⅲ)杯[4]乙酯合钠(I)[Na(C₆₀H₈₀O₁₂)]⁺[Au(SCN)₄]⁻的合成、结构及性

收稿日期:2004-07-12。收修改稿日期:2004-11-18。

国家自然科学基金资助项目(No.20171040),郑州大学青年骨干教师基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail:mpsong9350@zzu.edu.cn

第一作者:付 勇,男,26岁,硕士研究生;研究方向:大环和金属有机化学。

能表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Carlo Erba 型 1106 型元素分析仪;RAXIS-IV 面探衍射仪;Brucke-VECTOR22 红外光谱仪,KBr 压片;Bruke-DPX400 型核磁共振仪 (TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂)。

5,11,17,23-四叔丁基-25,26,26,28-四[乙氧基甲氧基]杯[4]乙酯(L)参照文献方法合成^[5,6];标准金溶液的制备:称取 0.1000 g Au,用少许王水溶解,加入 10 mL 5% 的 NaCl 溶液,水浴至湿盐状,反复加 HCl 水浴除去硝酸,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸溶解转移至 100 mL 容量瓶中,得到含 0.5% NaCl 和含金 0.1% 的金标准溶液;实验所用其它试剂纯度均为分析纯。

1.2 超分子化合物的制备

将配体 L (L=5,11,17,23-四叔丁基-25,26,26,28-四[乙氧基甲氧基]杯[4]乙酯,化学式为 $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_{12}$) 0.02 mmol (19.8 mg) 溶于 10 mL CH_2Cl_2 中,加入 0.023 mmol (4.5 mL) 的金标准溶液,室温下振荡萃取 0.5 h,静置分层,弃去水相。有机相经无水 CaCl_2 干燥后,旋转蒸发除去溶剂。产物经乙醚洗涤、干燥后,得到浅黄色固体粉状产物 $[\text{NaL}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ (1)。将(1)用 10 mL CH_2Cl_2 溶解后,加入 10 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaSCN 溶液,振荡萃取,其余步骤同前。最终得到红色固体粉状产物 $[\text{Na}(\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_{12})]^+[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ (2)。Calcd. for $\text{NaC}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_{12}\text{Au}(\text{SCN})_4$ (%):C 53.18, H 5.58, N 3.88;Found (%):C 52.98, H 5.78, N 3.98。

单晶培养:将上述产物(1)用二氯甲烷溶解,加入 5 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaSCN 溶液,振荡,静置分离,将有机层加入石油醚,置于 0~4 °C 温度下放置 1 周后,即析出红色单晶析出。

1.3 晶体结构的测定

选取 $0.30 \text{ mm} \times 0.30 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm}$ 的单晶用于 X 射线单晶结构测定,衍射数据在 Rigaku RAXIS-IV 面探仪上收集,经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071073 \text{ nm}$) 作为衍射光源。在 $0.89^\circ < \theta < 27.56^\circ$ 范围内收集衍射点,获得 4 139 个 ($R_{\text{int}}=0.0433$) 独立衍射点,其中可观察 ($I>2\sigma(I)$) 衍射点是 3 471 个。衍射数据经 L_p 因子校正,用直接法进行晶体结构解析,随后用数轮差值 Fourier 合成法确定全部非氢原子位置,对非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵的最小二乘法修正,氢原子采用各

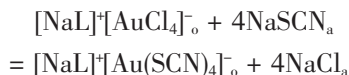
项同性参数跨骑修正,最终结构偏离因子 $R_1=0.0485$, $wR_2=0.1061$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0640P)^2+0.6870P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。最终残余电子密度最大值 $920 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$,最小值 $-936 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。 $S=1.093$,该晶体属四方晶系,空间群为 $P4/n$ 。晶胞参数为: $a=1.28808(18) \text{ nm}$, $b=1.28808(18) \text{ nm}$, $c=2.2924(5) \text{ nm}$ 。 $V=3.8034(11) \text{ nm}^3$, $Z=2$, $D_c=1.343 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000)=1576$, $\mu=2.110 \text{ mm}^{-1}$ 。所有的计算均使用 SHELX-97 程序包^[13]。

CCDC:243229。

2 结果与讨论

2.1 标题缔合物的制备及稳定性

当用配体 L 的二氯甲烷溶液萃取含 NaCl 的金标准溶液时,在 Na^+ 和 Au^{3+} 的竞争配位中, Na^+ 离子优先进入配体杯[4]乙酯的空腔,通过与 4 个酚氧原子和 4 个羰基氧原子配位,形成稳定的配阳离子 $[\text{NaL}]^+$ 。对于 Au^{3+} 离子来讲,由于金标准液中配阴离子 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的体积太大而不能进入配体的空腔内,同时对于 Au(III)而言,由于配体中酚氧原子和羰基氧原子的配位能力较 Cl^- 离子弱,他们也不能取代 $[\text{AuCl}_4]^-$ 中 Cl^- 离子,因此, Au^{3+} 离子没有直接参与对配体 L 的配位,而是以配阴离子 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的形式通过静电作用与配阳离子 $[\text{NaL}]^+$ 形成超分子化合物 $[\text{NaL}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ (1)。当用(1)的有机相与 NaSCN 的水相混合时,由于 Au^{3+} 属于软酸,硫较氯为软碱^[14],因此 SCN^- 能替代 $[\text{AuCl}_4]^-$ 中的 Cl^- 形成更稳定的配阴离子 $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$,通过两相间的置换反应形成超分子 $[\text{NaL}]^+[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ (2),置换反应如下:(下标 a 为水相,o 为有机相)



由于 Au(III)的氧化性,生成的超分子化合物不稳定,在极性较大的溶剂中(如乙醇、乙腈等),即发生氧化还原反应,溶液由红色变为无色,并伴有黄色单质硫;室温下放置也会缓慢分解,并析出单质硫。

2.2 红外光谱

在自由配体 L 中, $-\text{ArOCH}_2$ 的酚氧原子位于 $1276 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ 和 $1031 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ 处的两个吸收峰,形成超分子化合物后,分别蓝移和红移至 $1251 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ 和 $1070 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$,说明了配体 L 中酚氧原子与金属离子的配位;在自由配体 L 中,脂链羰基位于 $1734 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 和 $1762 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 处的两个强吸收峰,形成超分子化合物后,仅在 $1744 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 处出现一个单峰,形

成超分子化合物前后峰形和峰位置的明显变化,进一步证实了配体中羰基氧原子对金属离子的配位。

2.3 核磁共振(¹H NMR)谱

在氘代氯仿中测定了配体 L 和超分子化合物的 ¹H NMR 谱。配体 L 中(图 1)a,b,c 基团所对应的峰分别为:1.29,4.21,4.80 ppm。在超分子化合物中,对应于氢的 a,b,c 三组峰分别为 1.43(s)、4.38 (s) 和 4.47(s) ppm,其积分面积之比为 2:2:3,与相应各组质子数目之比相吻合。位于 4.2 ppm (d,*J*=11.2, 1H),3.4 ppm(d,*J*=10.8,1H)的双重峰,相应于 H_{endo} 和 H_{exo} 与自由配体 L 相比,形成超分子化合物后,位于 a,b 氢原子两个单重信号峰分别向低场方向 c 处的氢原子向高场位移了 0.33 ppm。位移了处的 0.14 ppm 和 0.17 ppm,这表明形成超分子化合物后,由于 Na⁺的吸电效应,使得-CO₂CH₂CH₃ 基团上电子云密度有所降低。在配体中-ArOCH₂ 基团电子云密度的变化,可能是由于杯芳烃环结构中的酚氧原子与

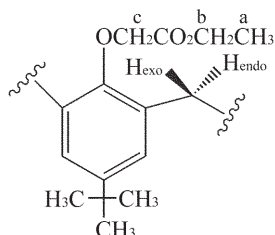


图1 配体 L 中 ¹H NMR 标号

Fig.1 ¹H NMR number in the ligand L

Na⁺配位后,由于脂链发生转动,使得苯环的影响成为主要因素。形成超分子化合物前后 ¹H NMR 谱的变化,进一步证实了配体中酚氧原子和羰基氧原子参与了对金属离子的配位。

2.4 超分子化合物的晶体结构

超分子化合物的结晶学数据列于表 1, 部分键长和键角数据列于表 2。

表 1 超分子化合物的晶体结构数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for super molecule

Identification code	P4/n
Empirical formula	C ₆₈ H ₈₂ Au ₁ N ₄ Na ₁ O ₁₃ S ₄
Formula weight	1 463.57
Temperature / K	291(2)
Crystal size / mm	0.3 × 0.3 × 0.4
θ range for data collection / (°)	0.89 to 27.56
Index ranges	$0 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-29 \leq l \leq 29$
Reflections collected / unique	13 073 / 4 139 [<i>R</i> (int)=0.043 3]
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	4 139 / 4 / 225
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.048 5
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.106 1
<i>R</i> ₁ (all data)	0.071 9
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.114 0

表 2 部分键长和键角

Table 2 Selected bond distances angles (nm) and selected bond angles (°)

Au(1)-S(1)#1	0.234 74(8)	Na(1)-O(3)#4	0.244 29(16)	Na(1)-O(2)	0.256 3(2)
Au(1)-S(1)	0.234 74(8)	Na(1)-O(3)	0.244 29(16)	Na(1)-O(2)#4	0.256 3(2)
Au(1)-S(1)#2	0.234 74(8)	Na(1)-O(3)#5	0.244 29(16)	C(12)-O(3)	0.142 9(3)
Au(1)-S(1)#3	0.234 74(8)	Na(1)-O(3)#6	0.2442 9(16)	C(13)-O(2)	0.118 2(3)
S(1)-C(16)	0.164 9(3)	Na(1)-O(2)#6	0.256 3(2)	C(13)-O(1)	0.133 1(3)
C(16)-N(1)	0.114 1(4)	Na(1)-O(2)#5	0.256 3(2)	C(14)-O(1)	0.148 8(4)
S(1)#1-Au(1)-S(1)	177.45(5)	O(3)#4-Na(1)-O(3)#5	132.87(10)	O(3)#4-Na(1)-O(2)	78.77(6)
S(1)#1-Au(1)-S(1)#2	89.972(1)	O(3)-Na(1)-O(3)#5	80.80(4)	O(3)-Na(1)-O(2)	65.17(6)
S(1)-Au(1)-S(1)#2	89.972(1)	O(3)#4-Na(1)-O(3)#6	80.80(4)	O(3)#5-Na(1)-O(2)	129.54(6)
S(1)#1-Au(1)-S(1)#3	89.972(1)	O(3)-Na(1)-O(3)#6	132.87(10)	O(3)#6-Na(1)-O(2)	149.52(6)
S(1)-Au(1)-S(1)#3	89.972(1)	O(3)#4-Na(1)-O(2)#5	149.52(6)	O(2)#6-Na(1)-O(2)	112.89(11)
S(1)#2-Au(1)-S(1)#3	177.45(5)	O(3)-Na(1)-O(2)#5	78.77(6)	O(2)#5-Na(1)-O(2)	72.21(5)
C(16)-S(1)-Au(1)	106.02(10)	O(3)#5-Na(1)-O(2)#5	65.17(6)	O(3)#4-Na(1)-O(2)#4	65.17(6)
N(1)-C(16)-S(1)	176.0(3)	O(3)#6-Na(1)-O(2)#5	129.54(6)	O(3)-Na(1)-O(2)#4	129.54(6)
O(3)#4-Na(1)-O(3)	80.80(4)	O(2)#6-Na(1)-O(2)#5	72.21(6)		

图 2 为标题超分子化合物的分子结构图。X-射线单晶衍射表明, 标题超分子化合物为四方晶系, 空间群为 $P4/n$ 。该化合物由大的配阳离子 $[\text{NaL}]^+$ ($L=5, 11, 17, 23$ -四叔丁基-25,26,26,28-四 [乙氧基甲氧基]杯[4]乙酯, 化学式为 $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_{12}$) 和配阴离子 $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ 通过静电力结合成为超分子化合物, 在配阳离子 $[\text{NaL}]^+$ 的结构单元中, 钠离子位于配体杯[4]乙酯的下沿空腔内, 通过与 4 个酚氧原子和 4 个羰基氧原子配位, 构成一个 8 配位的立体环境, 形成稳定的配阳离子 $[\text{NaL}]^+$ 。参与配位的四个酚氧原子和四个羰基氧原子各自构成一个完美平面, 且它们所形成的两个平面相互平行, 钠离子到两个平面的距离分别为 0.097 66 nm 和 0.141 67 nm; 由于阳离子的外围均为 C、H 原子, 因此配阳离子具有很强的疏水性。

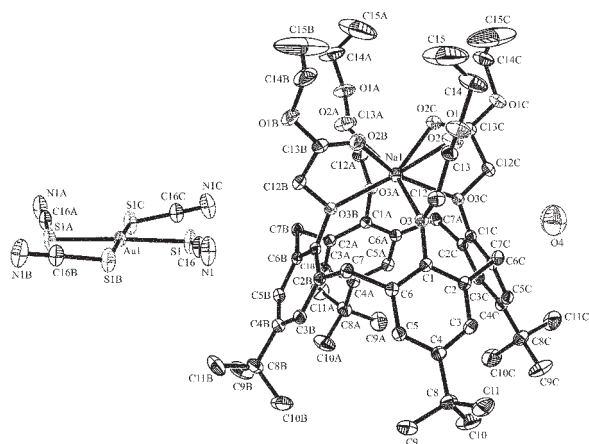


图 2 超分子化合物 $[\text{Na}(\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_{12})][\text{Au}(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of the super molecule $[\text{Na}(\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{O}_{12})][\text{Au}(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

在超分子化合物中, 金(III)离子没有直接参与同配体杯[4]乙酯分子中酚氧原子或羰基氧原子的配位, 而是与硫氰酸根中的硫原子配位, 形成配阴离子 $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ 并进入有机溶剂中。 Au^{3+} 以 dsp^2 杂化与四个硫原子形成平面正方形结构, 其偏离平面的平均距离为 0.000 167 nm; Au-S 键的键长为 0.234 7 nm, Au-S 键与相应的直线型 SCN⁻ 键的夹角为: 89.972(1)°, 整个配阴离子的结构形成一个非常奇特的万字型符号。在超分子化合物中, Na^+ 与 Au^{3+} 之间的距离为 0.940 2 nm, 说明它们之间是配阳离子

$[\text{NaL}]^+$ 和配阴离子 $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ 通过静电引力结合在一起。

杯芳烃及其衍生物的化学结构复杂, 空间位阻较大, 迄今该类化合物与金属离子配合物的合成及结构的研究则较少报道, 且其阴离子多为稳定的四面体构型^[8-12]; 而金与硫氰酸根所形成的阴离子, 由于金(III)的强氧化性及硫氰酸根的还原性, 配阴离子在室温也很不稳定, 仅在极性小的溶剂中存在, 配阴离子的构型也未见报道; 与以往不同的是, 在此阴离子作用下, 杯芳烃形成了高度对称的四方晶系。

参考文献:

- [1] Andrea S, Alessandro C, Luigi M, et al. *Tetrahedron*, **2003**, **59**:5539~5544
- [2] Stephane P R, Frederic C, Jean-Alexia S, et al. *Tetrahedron*, **2003**, **59**:10313~10342
- [3] Michele M S, Andreas H F, Carlito B L. *J. Am. Soc. Mass Spectrom*, **2002**, **13**:964~974
- [4] Montavon G, Duplatre G, Asfari Z, et al. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **1997**, **14**:1005~1007
- [5] Yordanov A T, Roundhill D M. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **270**: 216~220
- [6] Arnaud-Neu F, Collins E M, Deasy M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**:8681~8691
- [7] Iwamoto K, Shinkai S. *J. Org. Chem.*, **1992**, **57**:7066~7073
- [8] Zhixian Z, Li M, Xing Y J. *J. Incl Phenom. Mol. Recog. Chem.*, **2001**, **40**:29~34
- [9] Zhou Z X, Xing Y J, Lu K, et al. *Chin. Chem. Lett.*, **1998**, **9** (11):1067~1068
- [10] Zhou Z, Wu Y. *J. Incl Phenom. Mol. Recog. Chem.*, **1999**, **34**: 219~231
- [11] XU Yan(徐 琰), ZHOU Zhi-Xian(周稚仙), MA Li(马 丽), et al. *Proceeding of Tenth Chinese Macrocyclic Chemistry, Second Supramolecular Chemistry Conference*(全国第十届大环化学暨第二届超分子化学学术讨论会). **1999**, 62
- [12] Joanna W, Robert A W D, Francis S, et al. *New J. Chem.*, **2000**, **24**:149~154
- [13] Sheldrick G M. *SHELXTL-97, Program for Refining Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.
- [14] Aamrani F Z E, Anil K, Beyer L, et al. *Hydrometallurgy*, **1998**, **50**:315~330