



钡离子为底的十甲基五元瓜环分子碗

赵云洁¹ 薛赛凤^{*,1} 祝黔江¹ 张云黔¹ 陶 朱¹ 魏赞斌² 龙腊生²

(¹ 贵州大学应用化学研究所, 贵阳 550025)

(² 厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 钡离子; 十甲基五元瓜环; 分子碗; 晶体结构

中图分类号: O614.23*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0129-05

A Molecular Bowl with Barium Ion As Bottom

ZHAO Yun-Jie¹ XUE Sai-Feng^{*,1} ZHU Qian-Jiang¹ ZHANG Yun-Qian¹

TAO Zhu¹ WEI Zhan-Bing² LONG La-Sheng²

(¹ Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

(² Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

Abstract: A molecular bowl with barium ion covering one portal of decamethylcucurbit[5]uril as a ‘metal-ion-bottom’ has been synthesized. The structure of the molecular bowl has been confirmed by the single crystal X-ray diffraction determination. It belongs to orthorhombic with space group of *Pna2₁*. The crystal unit cell parameters are: *a*=3.210 8(6) nm, *b*=1.474 2(3) nm, *c*=1.151 6(2) nm, and *V*=5.450 9(18) nm³, *D_c*=1.677 Mg·m⁻³, *Z*=4, *F*(000)=2 832, *R*=0.055 1, *wR*=0.156 8. CCDC: 290552.

Key words: barium ion; decamethylcucurbit[5]uril; molecular bowl; crystal structure

六元瓜环(Q[6])的结构 1981 年被 Freeman 等人确定^[1],这个由 6 个胍单元通过 12 个亚甲基构成的多孔大环化合物,不仅具有疏水性的空腔,而且还富有极性羰基氧原子的两端口,其结构与为人熟知的环糊精颇为相似。那么,它的理化性质是否也能像环糊精及其衍生物那样丰富多采,是否也能包结有机小分子,是否也能像冠醚那样与金属离子作用形成配合物^[2]。因此,对于 Q[6]的研究引起了人们的浓厚兴趣,以 Q[6]为主体的类轮烷以及多聚轮烷^[3]、分子识别^[4]、染印业污水处理^[5,6]、催化反应^[7]、分子项链以及超分子化学等基础或应用基础方面的报道逐年增多^[8,9]。

对于新型瓜环的进一步研制不仅仅是由于 Q[6]的端口口径和笼体空腔大小有限,更主要的是因为其溶解性的限制。通常,Q[6]仅微溶于水,不溶于有机溶剂,只有在酸或某些离子存在下才能溶解。Stoddart 等人 1992 年合成了第二种由 5 个二甲基胍单元通过 10 个亚甲基构成的多孔大环化合物——经结构修饰的瓜环(Me₁₀Q[5])^[10]。就该瓜环的溶解性来说,并没有得到显著的改善,但对金属离子的识别与选择性有明显提高^[11~13],Yuji 等人还详细地研究了 Me₁₀Q [5] 对各种气体分子的吸附捕集能力^[14]。2000 年以来,一系列 Q[6]的同系物、修饰性或改性瓜环化合物的报道,大大加快了瓜环的研究进

收稿日期:2005-03-28。收修稿日期:2005-11-07。

国家自然科学基金资助项目(No.20362003),科技部国际科技合作重点项目计划(No.2003DF000030),贵州省省长基金项目,贵州省国际科技合作重点项目计划(No.2005400101)。

*通讯联系人。E-mail:gzutao@263.net

第一作者:赵云洁,女,26岁,硕士研究生;研究方向:大环化学与超分子化学。

展和扩大了瓜环所涉及的研究领域^[15-17]。

本文介绍我们在对 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与各种金属离子相互作用的研究中,得到了 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与硝酸钡形成的配合物 $[(\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{20}\text{O}_{10})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{N}_{22}\text{O}_{24}\text{Ba}$, 其中 $(\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{20}\text{O}_{10})$ 即是 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 。在这个配合物晶体中,不仅可观察到 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 一端端口与钡离子配位形成的“分子碗”状结构,还可观察到这些“分子碗”通过与水分子形成的氢键自组装相互作用构成的超分子结构。

1 实验部分

1.1 单晶的制备

$\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 的合成参照文献^[10]。将 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ (6.0 g, 0.05 mol) 溶于 250 mL 水中,搅拌下加热沸腾 0.5 h, 溶液继续搅拌冷却至室温。溶液用 4 号砂心漏斗过滤,滤液待用。将硝酸钡 (0.16 g, 0.05 mol) 溶于 20 mL 上述溶液后室温静置,容器上方封有半透膜。放置一

定时间可观察到适于晶体结构测定的无色单晶。

1.2 单晶结构的测定

通常,与瓜环有关的晶体中含有大量水分子,晶体的稳定性较差,在空气中极易脱水风化。实验中采用封管,并在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下进行测定。选择尺寸为 $0.24\text{ mm} \times 0.20\text{ mm} \times 0.18\text{ mm}$ 的钻石状无色透明晶体,在 Bruker Smart Apex 单晶 X-射线衍射仪上进行数据收集。使用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),扫描方式为 $\varphi\text{-}\omega$ 。收集到总的衍射点为 28 642,其中独立衍射点为 10 192。强度数据进行了 L_p 校正、经验吸收校正。结构解析和精修用 SHELXTL 程序,氢原子坐标由理论计算得到。最后一轮最小二乘法精修用 9 167 个可观察点 ($I>2\sigma(I)$),修正 793 个可变参数。晶体学数据和结构修正参数见表 1。表 2 为部分主要键长和键角数据,表 3 为部分相关的氢键数据。

CCDC:290552。

表 1 晶体数据和结构修正参数表
Table 1 Crystal data and structure refinement

Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{BaN}_{22}\text{O}_{24}$	Absorption coefficient / mm^{-1}	0.834
Formula weight	1376.49	Max. and min. transmission	0.86, 0.82
Temperature / K	223(2)	θ range	$2.54^{\circ} \leq 2\theta \leq 5\,2.00^{\circ}$
Wavelength / nm	0.071 073	Limit indices	$-39 \leq h \leq 28, -18 \leq k \leq 18, -14 \leq l \leq 13$
Crystal system	Orthorhombic	Reflections collected	28 642
Space group	$Pna2_1$	Reflections unique	10 192
a / nm	3.210 8(6)	Completeness to $\theta=25.12^{\circ}$	99.80%
b / nm	1.474 2(3)	Data / restraints / parameters	10 192 / 0 / 793
c / nm	1.151 6(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.084
V / nm^3	5.450 9(18)	Final R indices $[I>2\sigma(I)]$	$R=0.055\,1, wR=0.156\,8$
Z	4	R indices (all data)	$R_1=0.063\,0, wR_2=0.160\,5$
$F(000)$	2 832	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	2 164 and $-1\,620$
D_c / ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.677		

表 2 部分键长和键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$)

Ba1-O11	0.272 9(4)	Ba1-O5	0.275 9(4)	Ba1-O4	0.276 9(4)	Ba1-O12	0.277 3(4)
Ba1-O1	0.279 6(4)	Ba1-O2	0.280 0(4)	Ba1-O13	0.281 9(4)	Ba1-O3	0.283 4(4)
O1-C1	0.125 8(8)	O2-C2	0.124 0(9)	O3-C3	0.123 5(8)	O4-C4	0.120 6(8)
O5-C5	0.118 5(8)	O6-C6	0.120 7(9)	O7-C7	0.122 2(12)	O8-C8	0.121 9(9)
O9-C9	0.116 6(8)	O10-C10	0.121 4(9)				
O11-Ba1-O5	148.46(13)	O11-Ba1-O4	129.71(13)	O5-Ba1-O4	67.99(14)	O11-Ba1-O12	84.62(15)
O5-Ba1-O12	82.78(13)	O4-Ba1-O12	63.23(13)	O11-Ba1-O1	101.70(13)	O5-Ba1-O1	69.00(12)
O4-Ba1-O1	128.47(13)	O12-Ba1-O1	135.61(12)	O11-Ba1-O2	67.36(13)	O5-Ba1-O2	127.98(13)

续表 2

O4-Ba1-O2	125.78(13)	O12-Ba1-O2	149.12(13)	O1-Ba1-O2	66.17(12)	O11-Ba1-O13	70.47(12)
O5-Ba1-O13	77.99(13)	O4-Ba1-O13	120.58(12)	O12-Ba1-O13	65.42(12)	O1-Ba1-O13	75.39(13)
O2-Ba1-O13	113.62(13)	O11-Ba1-O3	81.36(13)	O5-Ba1-O3	128.66(13)	O4-Ba1-O3	66.12(12)
O12-Ba1-O3	96.11(12)	O1-Ba1-O3	128.26(13)	O2-Ba1-O3	68.00(12)	O13-Ba1-O3	147.14(13)

表 3 部分氢键键长及键角表

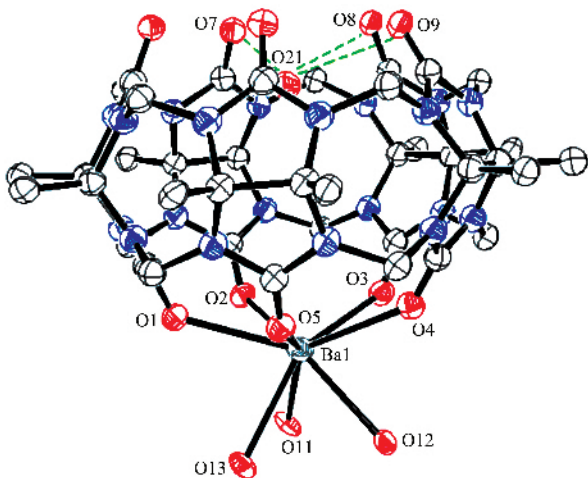
Table 3 Distance (nm) and angles (°) of selected hydrogen bonds

D-H...A	<i>d</i> (D...A)	∠ D-H-A	D-H...A	<i>d</i> (D...A)	∠ D-H-A
O21-H21D...O9	0.289 9(7)	128.9	O11-H11A...O7	0.287 3(6)	126.1
O21-H21D...O10	0.304 9(7)	142.3	O12-H12B...O9	0.289 2(7)	126.7
O21-H21F...O6	0.311 0(7)	126.1	O13-H13B...O6	0.293 0(6)	139.4
O12-H12C...O4	0.290 5(7)	113.4	O13-H13C...O10	0.285 3(6)	142.3

2 结果与讨论

2.1 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与 Ba^{2+} 离子的组装结构

图 1 展示了 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与 Ba^{2+} 离子构成的配合物阳离子。在这个配合物中,钡离子坐落在 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 一端口外侧的中心位置,并与这一端口的 5 个羰基氧原子作用(作用距离分别为:Ba1-O1,0.296 nm;Ba1-O2,0.280 1 nm;Ba1-O3,0.283 4 nm;Ba1-O4,0.279 6 nm;Ba1-O5,0.275 9 nm),所形成配合物可视如一由钡离子作“碗底”, $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 作“碗体”的“分子碗”。同时钡离子还与 3 个水分子 O11、O12、O13 分别作用(作用距离分别为:Ba1-O11,0.273 0 nm;Ba1-O12,0.277 3 nm;Ba1-O13,0.281 9 nm),形成 8 配位的配合物。

图 1 $[\text{Me}_{10}\text{Q}[5](\text{H}_2\text{O})_3\text{Ba}]^{2+}$ 配合物阳离子Fig.1 Complex cation of $[\text{Me}_{10}\text{Q}[5](\text{H}_2\text{O})_3\text{Ba}]^{2+}$

在这个“分子碗”中还装有 1 个水分子 O21,其与“碗底”的钡离子距离 Ba1-O21 为 0.586 1 nm,没

有明显的作用。由于靠近 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 另一端口,该水分子与这一端口 5 个羰基氧原子距离分别为:O21-O6,0.311 0 nm;O21-O7,0.288 0 nm;O21-O8,0.303 8 nm;O21-O9,0.289 9 nm;O21-O10,0.304 9 nm,为氢键作用范围,即氢键是使水分子 O21 固定在 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 另一端口内侧中心位置的平衡力之一。

由于与 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 两端口作用的粒子不同,一端是钡离子,而另一端是若干水分子。结合钡离子一端的羰基氧原子间的距离分别为:O1-O2,0.305 5 nm;O2-O3,0.315 1 nm;O3-O4,0.305 6 nm;O4-O5,0.309 1 nm;O5-O1,0.314 6 nm;结合水分子一端的对应羰基氧原子间的距离分别为:O6-O7,0.325 7 nm;O7-O8,0.311 2 nm;O8-O9,0.313 4 nm;O9-O10,0.322 6 nm;O10-O6,0.325 9 nm。由此可见, $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与 Ba^{2+} 离子相互作用后,瓜环($\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$)的端口口径因此会受到一定影响,与钡离子作用的一端端口略小于与水分子作用的一端端口。

2.2 晶体中两“分子碗”之间的联接,分子胶囊及一维超分子结构

上节已述及钡离子与 3 个水分子 O11、O12、O13 作用形成 Ba 的配合物阳离子,这 3 个配位水分子在“ $[\text{Me}_{10}\text{Q}[5](\text{H}_2\text{O})_3\text{Ba}]^{2+}$ 分子碗”之间的联结或相互作用中还起着重要作用。图 2(1)给出了“分子碗”的 Ba^{2+} 离子作用端口与另一“分子碗”的水分子作用端口之间的分子或原子间的位置关系和距离范围,其中“分子碗”配位水分子 O11、O12、O13 与另一“分子碗”无 Ba^{2+} 离子端口的各羰基氧原子的距离分别为:O11-O7,0.287 3 nm;O11-O8,0.336 7 nm;O12-O9,0.289 2 nm;O12-O10,0.380 1 nm;O13-O10,0.285 2 nm 以及 O13-O6,0.293 0 nm,除 O11-O8,O12-O10

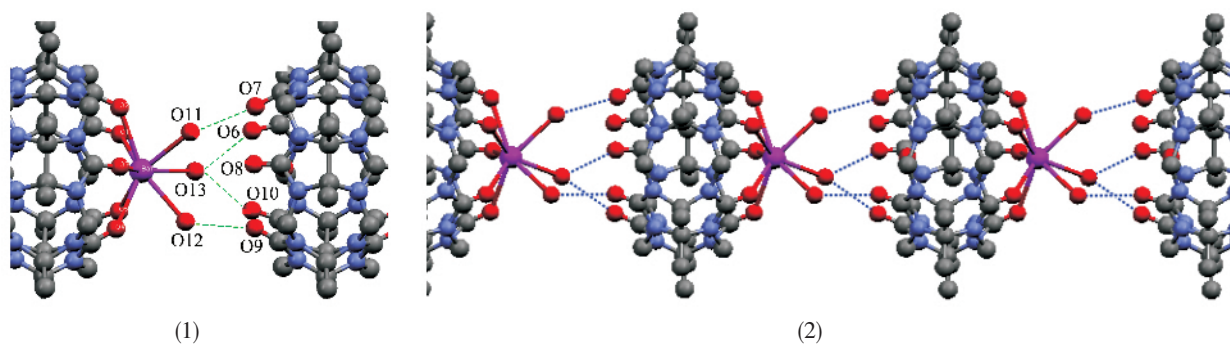


图 2 $[\text{Me}_{10}\text{Q}[5](\text{H}_2\text{O})_3\text{Ba}]^{2+}$ “分子碗”间的联接(1),建立在“分子碗”基础上的一维超分子链(2)

Fig.2 Connection between the molecular bowl (1) and 1D supramolecule chain based on $[\text{Me}_{10}\text{Q}[5](\text{H}_2\text{O})_3\text{Ba}]^{2+}$ complex

间距离较大外,其余的距离范围均为氢键作用范围(参见表 3)。通过上述的瓜环与 Ba^{2+} 离子的作用、 Ba^{2+} 离子与水分子的作用以及 $[\text{Me}_{10}\text{Q}[5](\text{H}_2\text{O})_3\text{Ba}]^{2+}$ 阳离子通过氢键相连构成了如图 2(2)所示的一维超分子结构。

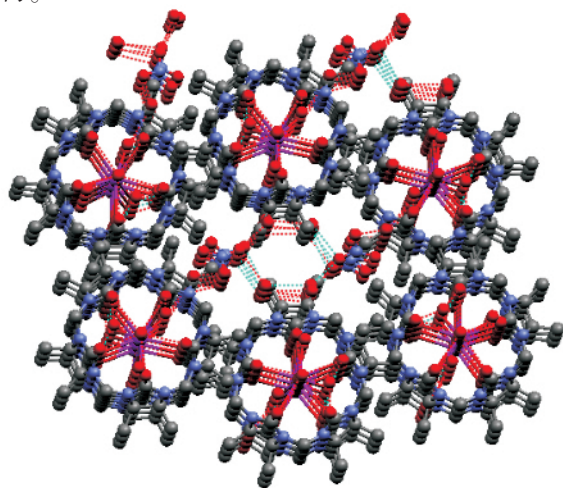


图 3 $[(\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{20}\text{O}_{10})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构堆积图

Fig.3 Stacking of $(\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{20}\text{O}_{10})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in the crystals

可以看出,在超分子结构中,瓜环与瓜环的堆砌方向与瓜环端口平面法线方向是一致的,即在瓜环链中,瓜环与瓜环是完全重叠堆砌的,这在瓜环与金属离子形成的重叠堆砌晶体中是不多见的。

在晶体堆积图中,可观察到这些一维结构的超分子链相互平行排列,如同按一定方式排列的管道。在每一根“管道”周围分布着 4 列硝酸根阴离子;而每 2 列硝酸根阴离子又被 6 列“分子管道”所包围,2 列硝酸根阴离子通过 4 个水分子氢键项链。

2.3 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与 Ba^{2+} 离子共存体系的 ^1H NMR 谱图

考虑到通常钡盐不产生顺磁效应,本文中还可

察了 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与 Ba^{2+} 离子共存体系的 ^1H NMR 谱图,并与 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 相比较发现,前者谱图中位于 δ 5.5 以及 δ 4.7 处均出现 4 个质子峰,而纯 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 图中为 2 个等量的质子峰。这可能是原 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 中上下等价的端口因结合了不同的作用粒子,导致两端口处的 Ha 与 Hb 所处化学环境的改变所致。还有一种可能是游离的 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 和与 Ba^{2+} 离子作用的 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 两种瓜环处于一种动态平衡过程中。

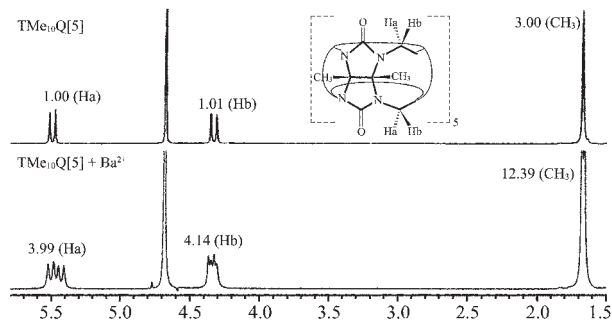


图 4 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$, $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与 Ba^{2+} 离子共存体系的 ^1H NMR 谱图

Fig.4 ^1H NMR spectra of $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ and $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]-\text{Ba}^{2+}$ system

上述实验结果表明,在晶体中, $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与 Ba^{2+} 离子采用了一端作用的模式,形成了“分子碗”结构。而在溶液中, $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 与 Ba^{2+} 离子发生的相互作用是采用一端作用还是两端作用还有待于进一步的考证。

参考文献:

- [1] Freeman W A, Mock W L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*(24): 7367~7368
- [2] Freeman W A. *Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Sci.*, **1984**, *B40*(4):382~387

- [3] Mock W L, Shih N Y. *J. Org. Chem.*, **1986**, **51**(23):4440~4446
- [4] Hoffmann R, Knoche W, Fenn C, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1994**, **90**(11):1507~1511
- [5] Karcher S, Kornmueller A, Jekel M. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **1999**, **27**(1):38~42
- [6] Buschmann H J. *Extraktionssemin Zentralinst Festkoerperphys Werkstofforsch Dresden*, **1989**, **4**:114~122
- [7] Mock W L, Irra T A, Wepsiec J P, et al. *J. Org. Chem.*, **1983**, **48**(20):3619~3620
- [8] Whang D, Jeon Y M, Heo J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**(45):11333~11334
- [9] Whang D, Kim K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**(2):451~452
- [10] Flinn A, Hough G C, Stoddart J F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, **31**(11):1475~1477
- [11] Buschmann H J, Cleve E, Jansen K, et al. *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems*, **2001**, **C14**(1~2):35~39
- [12] Miyahara Y, Abe K, Inazu T. *Anew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, **41**(16):3020~3023
- [13] Buschmann H J, Cleve E, Jansen K, et al. *J. Inc. Phen. Macro. Chem.*, **2001**, **40**(1~2):117~120
- [14] Katherine A K, Joseph D A, Sarah M W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**:11316~11317
- [15] Kim J, Jung I S, Kim S Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:540~541
- [16] Day A I, Arnold A P. *Method for Synthesis Cucurbiturils. WO* 0068232, **2000**.
- [17] Day A I, Arnold A P, Blanch R J, et al. *J. Org. Chem.*, **2001**, **66**:8094~8100