

十甲基五元瓜环与几种金属离子配合物的晶体结构

肖 昕^{1,2} 张云黔¹ 薛赛凤^{1,2} 祝黔江^{*,1,2} 陶 朱^{1,2}

(¹ 贵州省大环化学及超分子化学重点实验室, 贵州大学, 贵阳 550025)

(² 贵州大学应用化学研究所, 贵阳 550025)

摘要: 合成了 3 个十甲基五元瓜环($\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$)分别与铷离子、铈离子水合物相互作用形成的配合物以及四氯锌根离子存在下形成的单晶体,并测定了其单晶结构。3 个配合物均形成以 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 为“胶囊体”,水分子为“胶囊”芯材,金属离子或水分子为“胶囊盖”的“分子胶囊”结构,并通过配键或氢键组装形成一维超分子链结构实体。

关键词: 十甲基五元瓜环;“分子胶囊”;晶体结构

中图分类号: O614.114; O614.33*2; O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0596-06

Crystal Structure of the Decamethylcucurbit[5]uril Complexes with Some Metal Ions

XIAO Xin^{1,2} ZHANG Yun-Qian¹ XUE Sai-Feng^{1,2} ZHU Qian-Jiang^{*,1,2} TAO Zhu^{1,2}

(¹Key Laboratory of Macrocyclic and Supramolecular Chemistry of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025)

(²Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: Three single crystals based on decamethylcucurbit[5]uril ($\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$) with $\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_7^{3+}$ complex cations and in the presence of ZnCl_4^{2-} complex cations were synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray structure determination. The crystal structure of these complexes showed that Water molecule were encapsulated in $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ to form molecular capsules caped with metal ions or water molecules, and the capsules assembled through coordination or hydrogen bonding to form 1D supramolecular chains. CCDC: 716603, **1**; 716604, **2**; 716605, **3**.

Key words: decamethylcucurbit[5]uril; molecular capsules; crystal structure

十甲基五元瓜环($\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$)是五元瓜环中($\text{Q}[5]\text{s}$)最早报道的^[1],它的出现是由于六元瓜环($\text{Q}[6]$)^[2]溶解性差,制约瓜环广泛研究的原因而设计合成的。1992 年 Stoddart 等人首先尝试利用二甲基取代胍代替普通胍,试图在瓜环结构上引入甲基,以增加瓜环的油溶或水溶性。在合成过程中,仅合成了聚合度为 5 的 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$,虽然其溶解性并没有得到明显改善,但对金属离子的识别与选择性

有明显提高^[3-5]。相对于瓜环的同系物而言,五元瓜环以及取代五元瓜环的空腔最小,一般只能包结一些小的分子,如甲烷、乙烯、甲醇、 O_2 、 N_2 、丙酮等^[6,7];最近的报道表明,五元瓜环以及取代五元瓜环($\text{Q}[5]\text{s}$)还可以选择性地包结如氯离子、或硝酸根离子^[8-10]。不仅如此,五元瓜环端口偶极性的羰基氧原子具有较强的配位能力,能与金属离子及其配合物以配位键或氢键等方式相互作用,形成各种结构特

收稿日期:2008-10-07。收修改稿日期:2008-12-19。

国家自然科学基金项目(No.20662003,20767001),贵州省国际科技合作重点项目(No.黔科合作 G 字(2007)400108),贵州大学自然科学青年科研基金项目(No.2007-005)资助。

*通讯联系人。E-mail: gyhxiaoxin@163.com

第一作者:肖 昕,男,32 岁,硕士,讲师;研究方向:大环化学及超分子化学。

异的自组装实体或超分子结构^[8,11,12]。

本文报道了3个十甲基五元瓜环($\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$)分别与铷离子、铈离子水合物相互作用形成的配合物以及四氯锌根离子存在下形成的单晶体,并测定了它们的晶体结构。3个配合物均形成以 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 为“胶囊体”,水分子为“胶囊”芯材,金属离子或水分子为“胶囊盖”的“分子胶囊”结构,并通过配键或氢键组装形成一维超分子链结构实体。

1 实验部分

1.1 单晶的制备

1.1.1 $[\text{Rb}^+_2(\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{20}\text{O}_{10}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{Cl}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (1)的制备

$\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 的合成参照文献^[1]。将 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ (4.85 g, 0.005 mol)溶于250 mL蒸馏水中,搅拌下加热煮沸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,滤液即 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 水溶液待用。

取上述25 mL $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 水溶液置于烧杯中,加入氯化铷0.13 g(0.5 mmol),搅拌下加热到50 ℃,反应15 min。冷却至室温,过滤。滤液静置4周后有适于晶体结构测定的无色单晶析出。

1.1.2 $[\text{Ce}^{3+}(\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{20}\text{O}_{10}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{NO}_3)^- \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$ (2)的制备

取1.1.1中制备的 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 水溶液25 mL置于烧杯中,加入硝酸亚铈(0.16 g, 0.5 mmol),搅拌下加热到50 ℃,反应15 min。冷却至室温,过滤。滤液静置,容器上方封有半透膜,3周后可观察到适于晶体结构测定的无色单晶析出。

1.1.3 $[(\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{20}\text{O}_{10})] \cdot 4(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot 2(\text{ZnCl}_4)^{2-} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ (3)的制备

将 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ (0.49 g, 0.5 mmol)置于40 mL蒸馏水中,搅拌下加入5 mL盐酸(4 mol·L⁻¹),氯化锌0.14 g(1.0 mmol),加热到60 ℃,反应20 min。冷却至室温,过滤,滤液静置3周后有适于晶体结构测定的无色单晶析出。

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,容易脱水风化而变质,为此实验中采用低温条件下进行测定(-140 ℃),在Bruker Smart Apex II CCD单晶X-射线衍射仪上收集数据。使用经石墨单色化的 $\text{Mo } K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073$ nm),扫描方式为 φ - ω 。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。晶体学数据和结构修正参数见表1。

CCDC:716603,1;716604,2;716605,3。

表1 配合物1~3的晶体学数据表

Table 1 Crystallographic data for complexes 1~3

Complex	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{N}_{20}\text{O}_{15}\text{Cl}_2\text{Rb}_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{96}\text{N}_{23}\text{O}_{42}\text{Ce}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{86}\text{N}_{20}\text{O}_{26}\text{Cl}_8\text{Zn}_2$
Formula weight	1 302.92	1 711.5	1 681.63
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	$C2/c$	$P2_1/c$	$Fdd2$
a / nm	2.451 52(13)	1.485 71(8)	1.542 28(11)
b / nm	1.780 10(9)	2.562 39(13)	2.619 08(11)
c / nm	1.279 52(7)	1.936 01(10)	3.225 6(2)
β / (°)	116.584(2)	111.462(2)	
Volume / nm ³	4.993 4(5)	6.859 3(6)	13.029 2(14)
Z	4	4	8
$F(000)$	2 680	3 484	6 928
Crystal size / nm	0.28×0.26×0.25	0.23×0.20×0.16	0.26×0.24×0.20
Reflections collected	26 679	76 313	34 322
Unique reflns (R_{int})	4 878 (0.066 0)	13 243 (0.093 6)	6 402 (0.061 2)
Obsd reflns	4 132	9 596	5 179
Parameters	362	955	440
R_1, wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	0.079 4, 0.228 7	0.056 8, 0.138 0	0.068 5, 0.186 4
R_1, wR_2 (all data)	0.088 9, 0.235 7	0.086 9, 0.150 6	0.084 6, 0.198 1

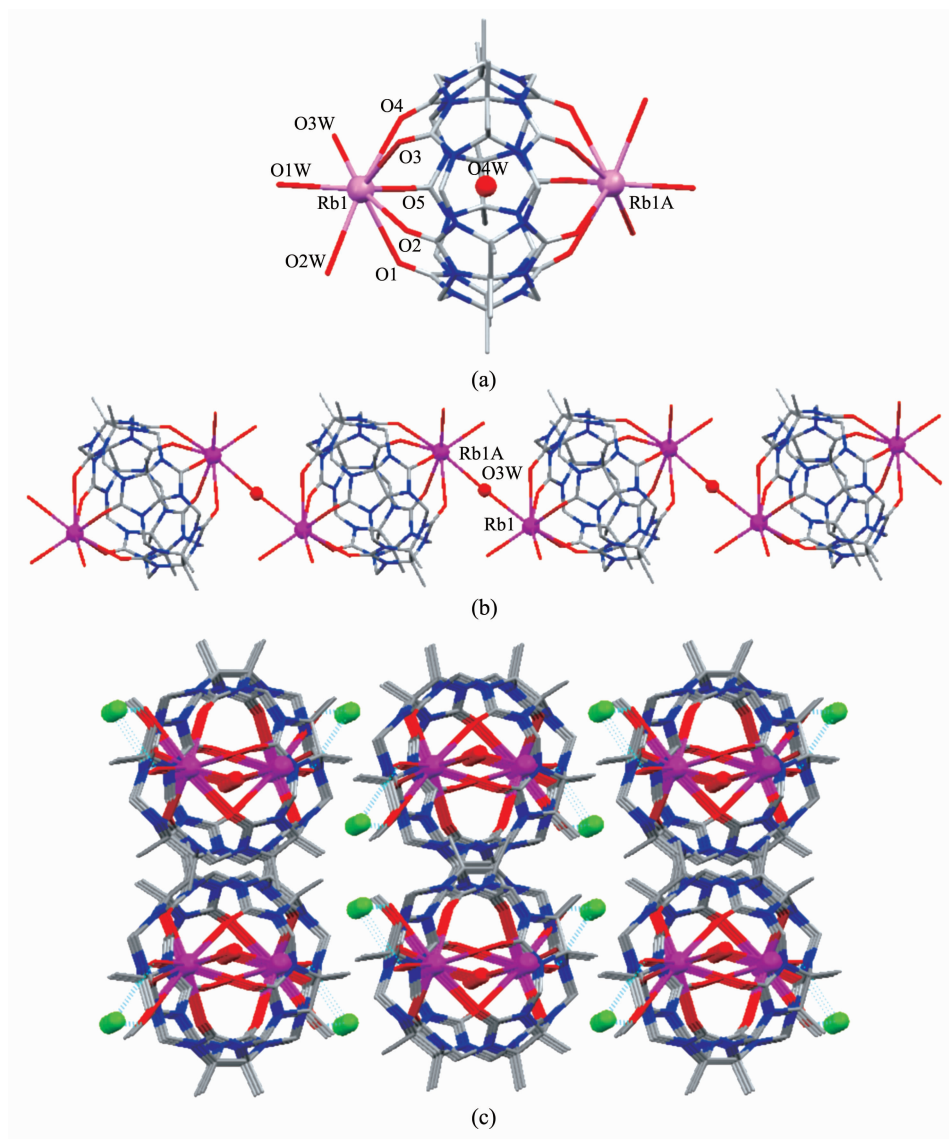
2 结果与讨论

2.1 $[\text{Rb}^+_2(\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{20}\text{O}_{10}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{Cl}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (1) 的晶体结构

图 1(a)展示了化合物 **1** 中 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$, Rb^+ 的水合离子以及包结的水分子构成的典型的“分子胶囊”结构。在这个“分子胶囊”中, 2 个铷离子均为 8 配位方式, 坐落在 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 两端端口外侧的中心位置, 与两端口各 5 个羰基氧原子配位(作用距离分别为: Rb1-O1 , 0.296 0(3) nm; Rb1-O2 , 0.297 0(3) nm; Rb1-O3 , 0.312 9(3) nm; Rb1-O4 , 0.293 9(3) nm; Rb1-O5 , 0.313 9(3) nm)), 同时还分别与 3 个水分子 O1W ,

O2W , O3W 配位 (作用距离分别为: Rb1-O1W , 0.289 2(9) nm; Rb1-O2W , 0.333 0(17) nm; Rb1-O3W , 0.325 12(12) nm)。此结构中, $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 犹如“胶囊体”, Rb^+ 的水合离子犹如严密封闭的“胶囊盖”, 将“芯材”水分子 O4W 紧紧地封闭在“胶囊体” $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 的中心, O4W 与封在 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 端口的 2 个铷离子的距离完全相同, 均为 0.442 7 nm。值得一提的是, 相邻 2 个“分子胶囊”的铷离子“胶囊盖”之间通过配位水分子 O3W 相互连接, 从而使整个以 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 为母体的“分子胶囊”形成一维的超分子结构(如图 1(b))。

在化合物 **1** 的晶体堆积图中(图 1(c)), 可观察到这些一维结构的超分子链相互平行排列, 如同平行



Part water molecules are omitted for clarity

图 1 (a) 化合物 **1** 的结构图; (b) 化合物 **1** 的一维超分子链; (c) 化合物 **1** 的晶体堆积图

Fig.1 (a) Structure of complex **1**; (b) 1D supramolecule chain of complex **1**; (c) Stacking of complex **1** in the crystals

堆砌的管道。在每一根“瓜环分子管道”周围分布着 4 列氯离子;而 2 列相邻的氯离子又被 4 列“瓜环分子管道”所包围,2 列氯离子分别通过 O-H...Cl 氢键与水分子 O2W 相互连接 (Cl1-O2W 的距离为 0.303 3 nm), 而水分子 O2W 恰好与铷离子配位,从而使整个一维结构通过氢键和配键排列成具有孔洞结构的三维超分子结构。

2.2 $[\text{Ce}^{3+}(\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_{20}\text{O}_{10}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{NO}_3)^- \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$ (2)的晶体结构

在化合物 **2** 中, $\text{Me}_{10}\text{O}[5]$ 与铈离子水合物以及

包结水分子相互作用形成的“分子胶囊”结构。从图 2(a)可知, $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 分子两端口均存在一个 9 配位的金属离子 Ce1 和 Ce1', 与该 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 分子左端口的羰基氧原子 O1, O2 相互作用的铈离子, 同时还与相邻 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 瓜环分子右端口的羰基氧原子 O7, O9 配位, 另外该 Ce1 离子还与 5 个水分子 O2W, O3W, O4W, O5W, O6W 相互作用, Ce-O 之间的距离分别为: Ce1-O1, 0.260 4(4) nm; Ce1-O2, 0.249 4(3) nm; Ce1-O7, 0.258 6(3) nm; Ce1-O9, 0.250 1(4) nm; Ce1-O2W, 0.248 1(3) nm; Ce1-O3W, 0.253 8(4) nm; Ce1-O4W,

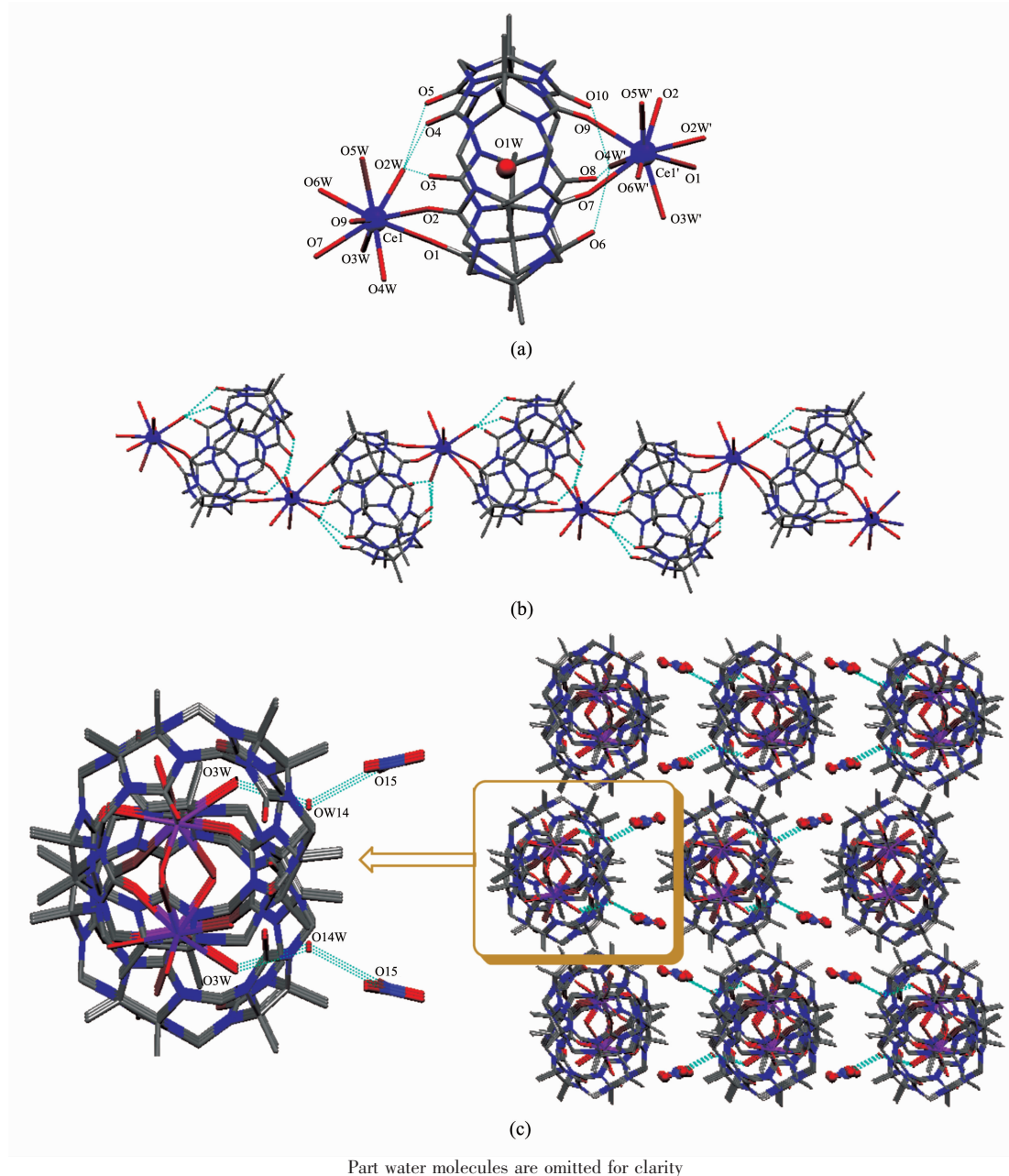


图 2 (a) 化合物 **2** 的结构图;(b) 化合物 **2** 的一维超分子链;(c) 化合物 **2** 的晶体堆积图

Fig.2 (a) Structure of complex **2**; (b) 1D supramolecule chain of complex **2**; (c) Stacking of complex **2** in the crystals

0.246 0(3) nm; Ce1-O5W, 0.255 2(4) nm; Ce1-O6W, 0.251 3(4) nm, 其中与 Ce1 配位的水分子 O2W 还与该 Me₁₀Q[5] 左端口的羰基氧原子 O3, O4, O5 通过氢键相互作用, 作用距离分别为: O2W-O3, 0.267 0 nm; O2W-O4, 0.277 3 nm; O2W-O5, 0.295 4 nm。而与该 Me₁₀Q[5] 分子右端口的羰基氧原子 O7, O9 相互作用的铈离子 Ce1', 同时还与另一相邻 Me₁₀Q[5] 瓜环分子左端口的羰基氧原子 O1, O2 配位, 该离子同样与 5 个水分子 O2W', O3W', O4W', O5W', O6W' 相互作用, Ce-O 之间的距离与左端相对应, 其中与 Ce1' 配位的水分子 O4W' 还与该 Me₁₀Q[5] 右端口的羰基氧原子 O6, O8, O10 通过氢键相互作用, 作用距离分别为: O4W'-O6, 0.266 4 nm; O4W'-O8, 0.291 0 nm; O4W'-O10, 0.269 4 nm。于是通过 Ce1-O2W; Ce1'-O4W' 形成 2 个封闭的“胶囊盖”, Me₁₀Q[5] 为“胶囊体”, 水分子 O1W 充当“芯材”, 构成一完整的“分子胶囊”。

与化合物 1 中“分子胶囊”间的联结不同(通过共用相同配位水分子 O3W), 在化合物 2 中, 相邻 2 个“分子胶囊”之间通过铈离子分别与端口的 2 个羰基氧的配位作用, 错落有致的连接成一维波浪状的超分子链(图 2(b))。

在超分子链的之间分布的水分子与硝酸根离

子以及 Me₁₀Q[5] 端口羰基氧之间的氢键作用把一维的超分子链连接成三维的网状结构。图 2(c) 展示了化合物 2 的晶体堆积图, 在有序堆积的分子链间可观察到一条条“狭缝”, 在每条“狭缝”之间分布着多列硝酸根离子和水分子, 每一列硝酸根离子与水分子之间存在氢键作用, 而该列水分子又通过氢键与形成“胶囊盖”的水分子 O3W 连接在一起, 其氢键距离分别为: O15-O14W, 0.293 8 nm, O14W-O3W, 0.276 3 nm。

2.3 [(C₄₀H₅₀N₂₀O₁₀)]·4(H₃O)⁺·2(ZnCl₄)²⁻·12(H₂O) (3) 的晶体结构

在化合物 3 中也可以观察到“分子胶囊”结构, 但“分子胶囊盖”则是由水分子充当。如图 3(a) 所示, 水分子 O1W 以及 O1WA 与 Me₁₀Q[5] 两端口的羰基氧原子通过氢键形成 2 个“胶囊盖”, 其原子间的距离分别为: O1W-O1, 0.283 8 nm; O1W-O2, 0.287 3 nm; O1W-O3, 0.288 8 nm; O1W-O4, 0.284 5 nm; O1W-O5, 0.280 7 nm。在 Me₁₀Q[5] “胶囊体”的正中心, 水分子 O2W 充当“胶囊”芯材, O2W 到端口 2 个水分子 O1W 以及 O1WA 的距离均为 0.404 7 nm。

图 3(b) 展示了化合物 3 的晶体堆积图。由“分子胶囊”构成的一维的超分子链平行堆积可构成一些纳米管道, 在每根管道中分布着 4 列四氯锌根离子

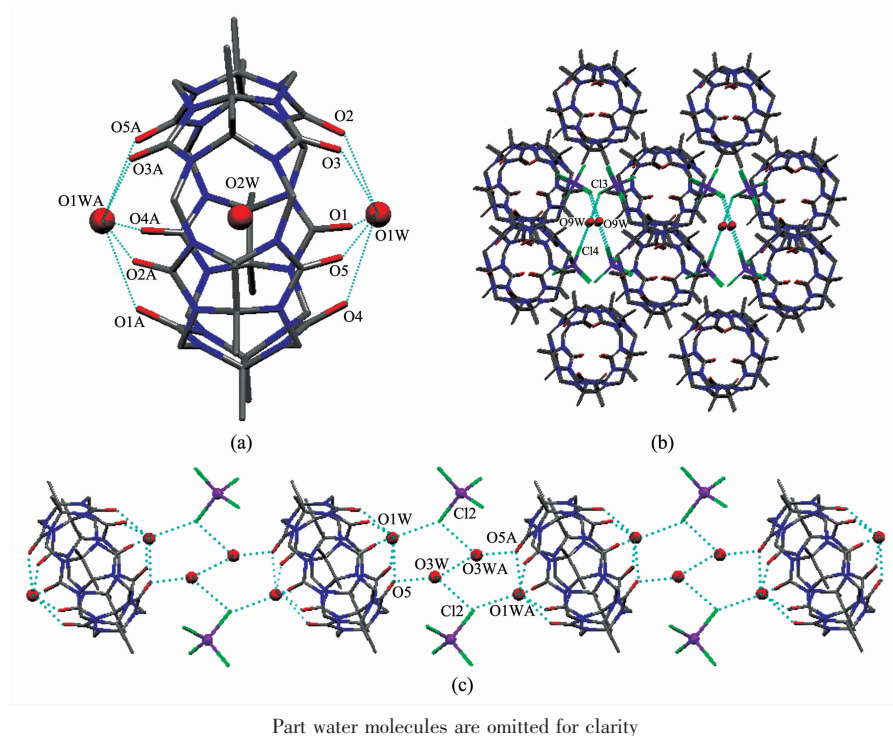


图 3 (a) 化合物 3 的结构图; (b) 化合物 3 的一维超分子链; (c) 化合物 3 的晶体堆积图

Fig.3 (a) Structure of complex 3; (b) 1D supramolecule chain of complex 3; (c) Stacking of complex 3 in the crystals

和2列水分子,四氯锌根离子和水分子通过O-H...Cl氢键相互连接,氢键O9W-Cl3以及O9W-Cl4的距离分别为0.3069 nm和0.2780 nm。

化合物**3**中存在的锌离子并没有与瓜环直接配位,而是与氯离子形成 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 配合物阴离子。这样的阴离子在化合物**3**中“分子胶囊”的堆砌中起着重要作用。图3(c)展示在“分子胶囊”外侧的,通过与2个“分子胶囊”之间的“胶囊盖”水分子O1W、O1WA,结晶水分子O3W、O3WA、以及 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 端口羰基氧原子O5、O5A形成的氢键作用,形成了一维的超分子链。相关原子间的距离分别为:O1W-Cl2=O1WA-Cl2,0.3224 nm;Cl2-O3WA=Cl2-O3WA,0.3224 nm;O3WA-O5A,0.2723 nm; $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 的端口O5-O3W=O3WA-O5A(0.2723 nm)。

3 小 结

本文中报道的3个化合物,其共同特征是:晶体中均观察到“分子胶囊”结构,“胶囊体”均为 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$,“胶囊”芯材均为水分子以及由“分子胶囊”构成的一维超分子链结构。但不同的化合物中,“分子胶囊”结构的“胶囊盖”,连接“分子胶囊”间的作用方式以及这些链结构堆砌方式亦不尽相同。在化合物**1**中,铷离子充当“胶囊盖”,直接与 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 端口的5个羰基氧原子配位作用,铷离子与铷离子的关联则是通过共用的配位水分子O3W,从而形成的链结构;在化合物**2**中,铈离子与配位水分子O2W及O4W共同形成“分子胶囊盖”,每一个铈离子同时直接与2个 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 分子发生配位作用形成的链结构;在化合物**3**中,水分子O1W充当“分子胶囊盖”,通过氢键作用,与 $\text{Me}_{10}\text{Q}[5]$ 端口5个羰基

氧原子相互作用形成“分子胶囊”,而“分子胶囊”间的链结构作用则是通过 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 阴离子与水分子以及端口羰基氧原子作用完成的。有关瓜环与金属离子及其配合物作用的自组装结构及其特征还有待于更多的实验结果和系统的考察和总结。

参考文献:

- [1] Flinn A, Hough G C, Stoddart J F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**,**31**:1475~1477
- [2] Freeman W A, Mock W L, Shih N Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**,**103**(24):7367~7368
- [3] Zhang X X, Krakowiak K E, Xue G P, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**,**39**(10):516~520
- [4] Jansen K, Buschmann H J, Wego A, et al. *J. Incl. Phenom. Macro.*, **2001**,**39**(3~4):357~363
- [5] Buschmann H J, Cleve E, Jansen K, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2001**,**437**(1):157~163
- [6] Miyahara Y J, Kazuaki A, Takahiko I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**,**41**(16):3020~3023
- [7] Katherine A, Kellersberger J D, Anderson S M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:11316~11317
- [8] Liu J X, Long L S, Huang R B, et al. *Cryst. Growth & Des.*, **2006**,**6**:2611~2614
- [9] Liu J X, Long L S, Huang R B, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(24):10169~10174
- [10] Zhang Y Q, Zhu Q J, Xue S F, et al. *Molecules*, **2007**,**12**:1325~1333
- [11] Ni X L, Lin J X, Zheng Y Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**(9):3446~3450
- [12] Lu L B, Yu D H, Zhang Y Q, et al. *J. Mol. Struct.*, **2008**,**885**:70~75