

对称四甲基六元瓜环与银(I)配合物的合成与晶体结构

张云黔¹ 陶朱^{*1} 赵云洁¹ 薛赛凤¹ 祝黔江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: 对称四甲基六元瓜环; 晶体结构; 分子胶囊

中图分类号: O614.122 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)10-1576-07

Synthesis and Crystal Structure of a Novel Self-assembled 1,4-dimethyl Cucurbituril Silver(I) Complex

ZHANG Yun-Qian¹ TAO Zhu^{*1} ZHAO Yun-Jie¹ XUE Sai-Feng¹

ZHU Qian-Jiang¹ WEI Zhan-Bing² LONG La-Sheng²

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

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

Abstract: Crystals of a new 1,4-dimethyl cucurbituril (TMeQ [6]) with Silver(I) ion were synthesized, and the structure was determined by X-ray diffraction technique. There are two kinds of TMeQ [6] A and B which formed molecular encapsulates with two silver ion lids in the self-assembled entities. One dimensional supramolecular tubes are formed from the encapsulates A, and two dimensional molecular sieves are formed from the encapsulates B, the tubes and the sieves stack together alternately in the self-assembled entities. CCDC: 271401.

Key words: 1,4-dimethyl cucurbituril; crystal structure; molecular encapsulates

对称四甲基六元瓜环(TMeQ[6])是一种部分取代的改性瓜环^[1],与已报道的六元瓜环(Cucurbituril, 记为 Q[6])^[2]及其同系物五、七、八、十元瓜环(Q[5]、Q[7]、Q[8]、Q[10])^[3-5]相比较,它的水溶性得到了明显改善;与环己基全取代六元瓜环以及二苯基取代六元瓜环^[7]相比,具有相当高的产率;而从结构上看,与上述呈圆形瓜环不同,TMeQ[6]呈椭圆状,端口长轴直径比短轴直径长约 1/3^[1]。

瓜环由于其结构特征,端口羰基氧原子与(配位)水分子可与各种金属离子以及金属簇合物或配

合物通过氢键等方式相互作用,形成各种结构特异的自组装实体或超分子结构^[8,9]。Freeman 等人利用 Q[6]与金属离子形成晶体的特点,制备出六元瓜环与硫酸氢钙的配合物,首先确定了 Q[6]为桥式亚甲基连接的甘脲构成的环形笼状化合物^[2]。Buschmann 等人测定了 Q[6]与多种金属离子相互作用形成配合物的稳定常数等热力学参数。Kim^[2]等人利用 Q[6]极性羰基开口对丁二胺的选择性包结作用,设计并合成一系列以六元瓜环为主体的类轮烷、金属离子配位多聚轮烷和分子项链^[9]。Fedin 等人也

收稿日期: 2004-10-25。收修改稿日期: 2005-08-04。

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),贵州省省长资金项目,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: 张云黔,男,42岁,副教授;研究方向:大环化学及超分子化学。

曾报导六元瓜环-稀土金属离子以及六元瓜环-无机金属簇合物体系结构中存在各种结构特异的超分子结构^[9]。在国内,陈慧兰教授研究组利用多元胺与 Q[6]形成的类轮烷,通过钴离子连接,构成了一维多聚轮烷实体^[10]。这些研究结果预示,瓜环在晶态结构定向组装应用方面具有独特的开发潜力。

本文合成了 TMeQ[6]与 Ag⁺形成的自组装化合物,并测定了它的晶体结构。在其结构中,Ag⁺凹陷于瓜环瓜环端口,与瓜环分子形成了胶囊结构。所构成的瓜环胶囊间通过硝酸根阴离子连接而成一维自组装超分子链。

1 实验部分

1.1 单晶的制备

TMeQ[6]按文献^[1]合成。取 AgNO₃ 0.0630 g 溶于 10 mL 水,加入 5 mL 4.00 mmol·L⁻¹ TMeQ[6]水溶液

(物质的量之比为 20:1),有白色沉淀生成,加热、震荡,白色沉淀逐渐变为灰色沉淀,将沉淀过滤,无色滤液室温静置,两周后生长出无色晶体。

1.2 单晶结构的测定

选取尺寸大小约为 0.20 mm × 0.15 mm × 0.25 mm 的无色立方晶体,用 Bruker Smart Apex 衍射仪收集数据。使用经石墨单色化的 Mo K 射线(λ = 0.071 073 nm),扫描方式为 ω 。收集到总的衍射点为 31 964 个,其中独立衍射点为 11 904 个。强度数据进行了经验吸收校正、Lp 校正。结构解析用 SIR-92 程序,结构修正用 SHELXL-97 程序,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到,最后一轮最小二乘法精修用 8 531 个可观察点(I > 2σ(I))修正 869 个可变参数。晶体数据和结构修正参数见表 1。表 2 为部分键长和键角数据。

CCDC: 271401。

表 1 晶体数据和结构修正参数表

Table 1 Crystal data and structure refinement

| | | | |
|---------------------|---|---|---|
| Empirical formula | C ₄₀ H ₅₆ Ag ₂ N ₂₆ O ₂₅ | F(000) | 1 548 |
| Formula weight | 1 518.86 | Absorption coefficient / mm ⁻¹ | 0.743 |
| Temperature / K | 293(2) | Max. and min. transmission | T _{max} =0.90, T _{min} =0.84 |
| Wavelength / nm | 0.071 073 | range / (°) | 1.74 2 26.00 |
| Crystal system | Triclinic | Limit indices | - 14 h 14, - 15 k 15, - 26 l 26 |
| Space group | P $\bar{1}$ | Reflections collected | 31 964 |
| a / nm | 1.213 00(11) | Reflections unique | 11 905 |
| b / nm | 1.269 90(11) | Completeness to $\theta=26.00^\circ$ | 99.30% |
| c / nm | 0.215 340(19) | Data / restraints / parameters | 11 904 / 0 / 869 |
| α / (°) | 75.167(2) | Goodness-of-fit on F ² | 1.089 |
| β / (°) | 85.948(2) | Final R indices [I > 2σ(I)] | R ₁ =0.068 6, wR ₂ =0.154 5 |
| γ / (°) | 72.101(2) | R indices (all data) | R ₁ =0.099 7, wR ₂ =0.162 5 |
| V / nm ³ | 3 051.2(5) | Largest diff. Peak and hole / (e·nm ⁻³) | 564 and - 896 |
| Z | 2 | | |

表 2 部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°)

| | | | | | | | |
|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|
| Ag1-O8 | 0.222 5(4) | C23-O11 | 0.127 6(6) | C10-N8 | 0.145 4(7) | C34-C40 | 0.152 5(7) |
| Ag1-O1 | 0.234 4(4) | C23-N18 | 0.129 0(7) | C10-N9 | 0.146 0(7) | C35-N15 | 0.143 9(7) |
| Ag1-O7 | 0.245 0(4) | C23-N17 | 0.139 7(7) | C11-N11 | 0.140 0(7) | C35-N21 | 0.145 3(8) |
| Ag2-O16 | 0.237 3(5) | C24-O12 | 0.121 0(7) | C11-N10 | 0.147 7(7) | C35-C36 | 0.148 5(8) |
| Ag2-O15 | 0.239 5(3) | C24-N20 | 0.133 0(8) | C12-N12 | 0.140 7(8) | C36-N16 | 0.143 2(8) |
| Ag2-O9 | 0.242 1(4) | C24-N19 | 0.142 5(7) | C12-N1 | 0.146 7(7) | C36-N22 | 0.143 4(8) |
| C1-O1 | 0.126 5(7) | C25-O13 | 0.121 2(7) | C13-N1 | 0.144 5(7) | C37-N23 | 0.140 9(8) |
| C1-N2 | 0.134 7(7) | C25-N22 | 0.136 0(8) | C13-N7 | 0.149 5(7) | C37-N17 | 0.142 1(8) |
| C1-N1 | 0.135 6(7) | C25-N21 | 0.142 8(7) | C13-C19 | 0.151 2(8) | C37-C38 | 0.153 9(8) |
| C2-O2 | 0.122 4(7) | C26-O14 | 0.110 2(7) | C13-C14 | 0.157 5(8) | C38-N18 | 0.143 9(7) |

| | | | | | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| C2-N4 | 0.133 8(7) | C26-N23 | 0.133 6(8) | C14-N8 | 0.144 3(7) | C38-N24 | 0.147 4(8) |
| C2-N3 | 0.136 2(8) | C26-N24 | 0.135 5(7) | C14-N2 | 0.146 5(7) | N7-C13 | 0.149 5(7) |
| C3-O3 | 0.121 6(6) | C27-N15 | 0.144 8(7) | C14-C20 | 0.150 6(8) | N8-C14 | 0.144 3(7) |
| C3-N6 | 0.135 5(7) | C27-N14 | 0.146 2(7) | C15-N3 | 0.140 9(7) | N9-C15 | 0.146 6(7) |
| C3-N5 | 0.136 2(7) | C28-N17 | 0.143 1(7) | C15-N9 | 0.146 6(7) | N10-C16 | 0.147 5(7) |
| C4-O4 | 0.123 7(7) | C28-N16 | 0.144 7(7) | C15-C16 | 0.152 8(8) | N11-C17 | 0.144 4(7) |
| C4-N8 | 0.133 7(7) | C29-N19 | 0.140 6(7) | C16-N4 | 0.143 3(7) | N12-C18 | 0.147 6(7) |
| C4-N7 | 0.138 0(7) | C29-N18 | 0.145 4(7) | C16-N10 | 0.147 5(7) | N19-C33 | 0.144 5(8) |
| C5-O5 | 0.120 4(7) | C30-N21 | 0.138 7(7) | C17-N5 | 0.142 5(7) | N20-C34 | 0.145 5(7) |
| C5-N9 | 0.134 5(7) | C30-N20 | 0.146 8(7) | C17-N11 | 0.144 4(7) | N21-C35 | 0.145 3(8) |
| C5-N10 | 0.134 9(7) | C31-N23 | 0.146 3(7) | C17-C18 | 0.155 8(8) | N22-C36 | 0.143 4(8) |
| C6-O6 | 0.121 3(7) | C31-N22 | 0.147 0(7) | C18-N6 | 0.144 0(7) | N23-C37 | 0.140 9(8) |
| C6-N12 | 0.136 1(8) | C32-N24 | 0.142 6(7) | C18-N12 | 0.147 6(7) | N24-C38 | 0.147 4(8) |
| C6-N11 | 0.136 8(8) | C32-N13 | 0.143 4(7) | C21-O9 | 0.126 7(7) | N25-O18 | 0.119 1(6) |
| C7-N2 | 0.145 1(7) | C33-N13 | 0.144 1(7) | C21-N14 | 0.130 4(8) | N25-O19 | 0.123 3(6) |
| C7-N3 | 0.147 2(7) | C33-N19 | 0.144 5(8) | C21-N13 | 0.136 9(7) | N25-O17 | 0.124 7(6) |
| C8-N4 | 0.142 4(7) | C33-C39 | 0.152 5(8) | C22-O10 | 0.123 9(6) | N26-O21 | 0.120 3(6) |
| C8-N5 | 0.145 1(7) | C33-C34 | 0.161 1(8) | C22-N16 | 0.134 3(7) | N26-O22 | 0.120 6(6) |
| C9-N7 | 0.141 9(7) | C34-N20 | 0.145 5(7) | C9-N6 | 0.143 1(7) | C34-N14 | 0.147 5(8) |
| O8-Ag1-O1 | 85.41(14) | N15-C35-C36 | 104.8(4) | N4-C16-N10 | 113.9(5) | C12-N12-C18 | 124.4(5) |
| O8-Ag1-O7 | 104.62(15) | N21-C35-C36 | 104.7(5) | N4-C16-C15 | 103.2(4) | C21-N13-C32 | 123.1(5) |
| O1-Ag1-O7 | 167.35(13) | N16-C36-N22 | 113.9(5) | N10-C16-C15 | 102.1(4) | C21-N13-C33 | 112.2(5) |
| O16-Ag2-O15 | 92.02(14) | N16-C36-C35 | 103.5(5) | N5-C17-N11 | 115.7(5) | C32-N13-C33 | 124.4(5) |
| O16-Ag2-O9 | 89.10(14) | N22-C36-C35 | 104.5(5) | N5-C17-C18 | 101.8(4) | C21-N14-C27 | 123.9(5) |
| O15-Ag2-O9 | 178.28(13) | N23-C37-N17 | 116.1(5) | N11-C17-C18 | 101.6(5) | C21-N14-C34 | 114.4(5) |
| O1-C1-N2 | 126.3(5) | N23-C37-C38 | 105.2(5) | N6-C18-N12 | 114.4(4) | C27-N14-C34 | 121.5(5) |
| O1-C1-N1 | 123.8(5) | N17-C37-C38 | 104.0(4) | N6-C18-C17 | 104.1(4) | C22-N15-C35 | 109.8(4) |
| N2-C1-N1 | 109.8(5) | N18-C38-N24 | 113.1(4) | N12-C18-C17 | 103.6(4) | C22-N15-C27 | 125.0(5) |
| O2-C2-N4 | 128.4(6) | N18-C38-C37 | 101.8(4) | O9-C21-N14 | 126.2(5) | C35-N15-C27 | 121.0(5) |
| O2-C2-N3 | 125.8(5) | N24-C38-C37 | 100.4(5) | O9-C21-N13 | 123.5(5) | C22-N16-C36 | 111.8(5) |
| N4-C2-N3 | 105.7(5) | C1-N1-C13 | 111.7(5) | N14-C21-N13 | 110.1(5) | C22-N16-C28 | 124.1(5) |
| O3-C3-N6 | 124.9(5) | C1-N1-C12 | 121.5(5) | O10-C22-N16 | 126.1(5) | C36-N16-C28 | 124.1(5) |
| O3-C3-N5 | 127.0(6) | C13-N1-C12 | 126.5(5) | O10-C22-N15 | 124.9(5) | C23-N17-C37 | 110.4(5) |
| N6-C3-N5 | 108.0(5) | C1-N2-C7 | 119.7(5) | N16-C22-N15 | 108.9(4) | C23-N17-C28 | 124.1(5) |
| O4-C4-N8 | 126.5(5) | C1-N2-C14 | 113.0(4) | O11-C23-N18 | 126.2(5) | C37-N17-C28 | 125.2(5) |
| O4-C4-N7 | 123.7(5) | C7-N2-C14 | 127.0(5) | O11-C23-N17 | 124.7(5) | C23-N18-C38 | 114.3(4) |
| N8-C4-N7 | 109.6(5) | C2-N3-C15 | 115.1(4) | N18-C23-N17 | 108.7(5) | C23-N18-C29 | 124.0(4) |
| O5-C5-N9 | 125.3(5) | C2-N3-C7 | 120.9(5) | O12-C24-N20 | 129.5(5) | C38-N18-C29 | 120.3(4) |
| O5-C5-N10 | 127.3(5) | C15-N3-C7 | 123.0(5) | O12-C24-N19 | 122.1(6) | C29-N19-C24 | 119.5(5) |
| N9-C5-N10 | 107.3(5) | C2-N4-C8 | 121.7(5) | N20-C24-N19 | 108.5(5) | C29-N19-C33 | 126.2(5) |
| O6-C6-N12 | 130.7(6) | C2-N4-C16 | 113.8(5) | O13-C25-N22 | 128.9(5) | C24-N19-C33 | 112.2(5) |
| O6-C6-N11 | 122.1(5) | C8-N4-C16 | 122.3(4) | O13-C25-N21 | 125.4(5) | C24-N20-C34 | 114.1(5) |
| N12-C6-N11 | 107.2(5) | C3-N5-C17 | 114.1(5) | N22-C25-N21 | 105.7(5) | C24-N20-C30 | 120.4(5) |
| N2-C7-N3 | 114.8(5) | C3-N5-C8 | 124.2(5) | O14-C26-N23 | 125.3(6) | C34-N20-C30 | 125.5(5) |
| N4-C8-N5 | 114.1(4) | C17-N5-C8 | 121.0(5) | O14-C26-N24 | 126.7(6) | C30-N21-C25 | 121.2(5) |
| N7-C9-N6 | 117.1(5) | C3-N6-C18 | 111.9(4) | N23-C26-N24 | 108.0(5) | C30-N21-C35 | 128.1(5) |

| | | | | | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| N8-C10-N9 | 113.0(5) | C9-N6-C18 | 122.4(5) | N15-C27-N14 | 113.2(4) | C25-N21-C35 | 110.7(5) |
| N11-C11-N10 | 115.0(4) | C4-N7-C9 | 122.4(5) | N17-C28-N16 | 116.2(5) | C25-N22-C36 | 113.6(5) |
| N12-C12-N1 | 113.0(5) | C4-N7-C13 | 111.5(4) | N19-C29-N18 | 114.9(5) | C25-N22-C31 | 118.7(5) |
| N1-C13-N7 | 110.0(5) | C9-N7-C13 | 126.1(4) | N21-C30-N20 | 115.7(5) | C36-N22-C31 | 124.0(5) |
| N1-C13-C19 | 113.8(4) | C4-N8-C14 | 113.4(4) | N23-C31-N22 | 113.5(4) | C26-N23-C37 | 113.4(5) |
| N7-C13-C19 | 111.3(4) | C4-N8-C10 | 119.0(5) | N24-C32-N13 | 115.6(5) | C26-N23-C31 | 122.5(5) |
| N1-C13-C14 | 104.1(4) | C14-N8-C10 | 127.2(5) | N13-C33-N19 | 112.8(5) | C37-N23-C31 | 122.1(5) |
| N7-C13-C14 | 101.4(4) | C5-N9-C10 | 123.7(5) | N13-C33-C39 | 112.7(5) | C26-N24-C32 | 126.0(5) |
| C19-C13-C14 | 115.3(5) | C5-N9-C15 | 113.7(4) | N19-C33-C39 | 111.8(5) | C26-N24-C38 | 112.9(5) |
| N8-C14-N2 | 110.9(4) | C10-N9-C15 | 121.4(5) | N13-C33-C34 | 102.7(5) | C32-N24-C38 | 119.9(5) |
| N8-C14-C20 | 112.3(5) | C5-N10-C16 | 113.8(5) | N19-C33-C34 | 102.0(4) | O18-N25-O19 | 119.7(5) |
| N2-C14-C20 | 110.4(5) | C5-N10-C11 | 123.2(5) | C39-C33-C34 | 114.1(5) | O18-N25-O17 | 121.0(5) |
| N8-C14-C13 | 104.1(4) | C16-N10-C11 | 122.6(4) | N20-C34-N14 | 113.6(4) | O19-N25-O17 | 119.4(4) |
| N2-C14-C13 | 101.2(4) | C6-N11-C11 | 120.3(5) | N20-C34-C40 | 113.7(5) | O21-N26-O22 | 120.4(5) |
| C20-C14-C13 | 117.3(5) | C6-N11-C17 | 115.1(5) | N14-C34-C40 | 110.5(5) | O21-N26-O20 | 120.3(5) |
| N3-C15-N9 | 115.4(5) | C11-N11-C17 | 121.8(5) | N20-C34-C33 | 102.8(4) | O22-N26-O20 | 119.3(5) |
| N3-C15-C16 | 102.1(4) | C6-N12-C12 | 122.0(5) | N14-C34-C33 | 100.1(4) | C1-O1-Ag1 | 114.2(3) |
| N9-C15-C16 | 103.1(4) | C6-N12-C18 | 112.3(5) | C40-C34-C33 | 115.4(5) | C21-O9-Ag2 | 114.7(3) |

2 结果与讨论

虽然瓜环具有偶极化的端口羰基氧原子, 可能与金属离子或有机阳离子发生相互作用, 但实验结果表明, 瓜环对与之作用的各种金属离子有明显的选择性。这可能与金属离子的大小, 酸碱性强弱, 介质情况、瓜环端口口径的大小以及取代基对端口羰基氧原子偶极程度等因素的密切相关。如十甲基取代五元瓜环与铅离子有特殊的选择性^[1], Q[5]对钾离子、钡离子等有较强的选择性, 因此, 钾离子常用作合成 Q[5]的模板试剂。

通常, 瓜环的偶极化的端口羰基氧原子除与金

属离子相互作用, 还能与大量水分子通过氢键相互作用, 因此晶体的稳定性较差, 在空气中极易脱水风化。实验中采用封管, 并在低温条件下进行测定。

2.1 晶体中的 TMeQ[6]结构

从所得晶体结构可以看出, 由于与银离子作用不同导致在晶体中存在两种结构不尽相同的 TMeQ[6] A 及 B, 图 1 分别展示了这两种瓜环的端口、内腔大小的结构特征。从表面结构上看, TMeQ[6]呈椭圆状。两个二甲基取代的脘基处于瓜环的长轴方向, 具有很好的对称性。瓜环 A 及 B 的长轴, 即 O9-O12 和 O1-O4 间的距离, 分别为 0.717 nm 及 0.704 nm, 两者相差 0.013 nm。TMeQ[6]A 的短轴, 即 O10-O14

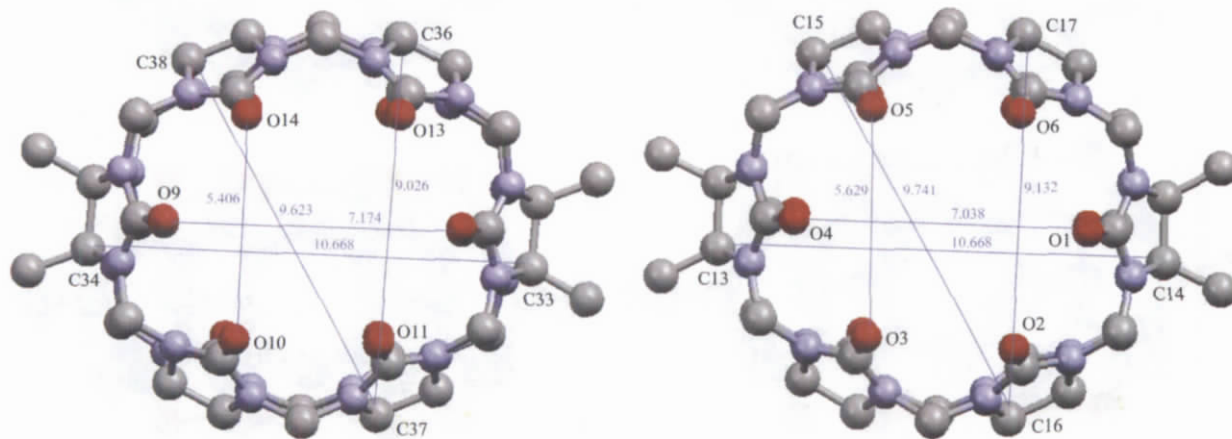


图 1 晶体中的 A、B TMeQ[6]分子

Fig.1 Molecular A and B of TMeQ[6] in the crystals

和 O11-O13 间的距离, 分别为 0.541 nm 及 0.551 nm, 平均距离为 0.546 nm; TMeQ[6]B 的短轴, 即 O2-O6 和 O3-O5 间的距离, 分别为 0.551 nm 及 0.563 nm, 平均距离为 0.557 nm, 两者相差 0.011 nm。TMeQ[6]A 及 B 长轴方向的内腔直径, 即 C33-C34 和 C13-C14 间的距离, 分别为 1.067 nm 及 1.066 nm, 两者相差仅 0.001 nm。TMeQ[6]A 及 B 短轴方向的内腔直径, 即 C28-C31 和 C8-C11 间的距离, 分别为 0.920 nm 及 0.924 nm, 两者相差仅 0.004 nm。考虑到测量误差, 两种瓜环的内腔大小是没有什么明显差异的, 但端口相应羰基氧原子间的距离则略有差别, 这与晶体中存在的银离子与 TMeQ[6]端口羰基氧原子间的相互作用有关。

2.2 TMeQ[6]与 Ag⁺自组装结构

以上详细描述了在晶胞中的两种 TMeQ[6]A 及 B 本身的结构特征, 并可观察到两者都与 Ag⁺存在相互作用。图 2 从俯视和侧视两个角度展示了 A (左)与 Ag⁺的作用情况。与大多数瓜环与金属离子形成的配合物不同, Ag⁺不是坐落在瓜环的两个端口之外, 而是略陷进瓜环内腔。Ag⁺与 TMeQ[6]端口的羰基氧 O9, O10 以及 O14 间的距离分别为 0.242

nm, 0.284 nm 以及 0.268 nm, 它们之间存在着弱的相互作用; Ag⁺还与水分子 O15 形成水合离子(它们间的作用距离为 0.240 nm), 而水分子 O15 与 TMeQ[6]端口的另外三个羰基氧 O11, O12 以及 O13 间的距离分别为 0.281 nm, 0.237 nm 以及 0.288 nm, 正好是氢键的范围。通过位于 TMeQ[6]端口 Ag⁺以及水分子 O15 与 TMeQ[6]端口的羰基氧原子的相互作用, 犹如两张网封盖在瓜环的两端口。此外, Ag⁺还与水分子 O16 键合, 该水分子位于 TMeQ[6]的内腔, 形成一典型的胶囊结构。从侧视图可清楚地看到, 位于瓜环端口的 Ag⁺和水分子 O15 略微凹陷于瓜环端口平面。

从图 2 TMeQ[6]B(右)与 Ag⁺作用的俯视和侧视图可知, 其与 A 结构相似, 通过位于 TMeQ[6]端口 Ag⁺以及水分子 O7 与 TMeQ[6]端口的羰基氧原子的相互作用, 也形成两张网格封盖在瓜环的两端口。但 B 与 A 最重要的差别在于, 位于 TMeQ[6]内腔的水分子 O8 不仅与 Ag⁺键合, 同时还与瓜环内壁上的氮原子 N1, N2, N7 及 N8 形成相互作用的氢键, 致使端口的 Ag⁺更凹陷在瓜环端口内。从 B 形成的胶囊的结构可知, Ag⁺与 TMeQ[6]端口的羰基氧

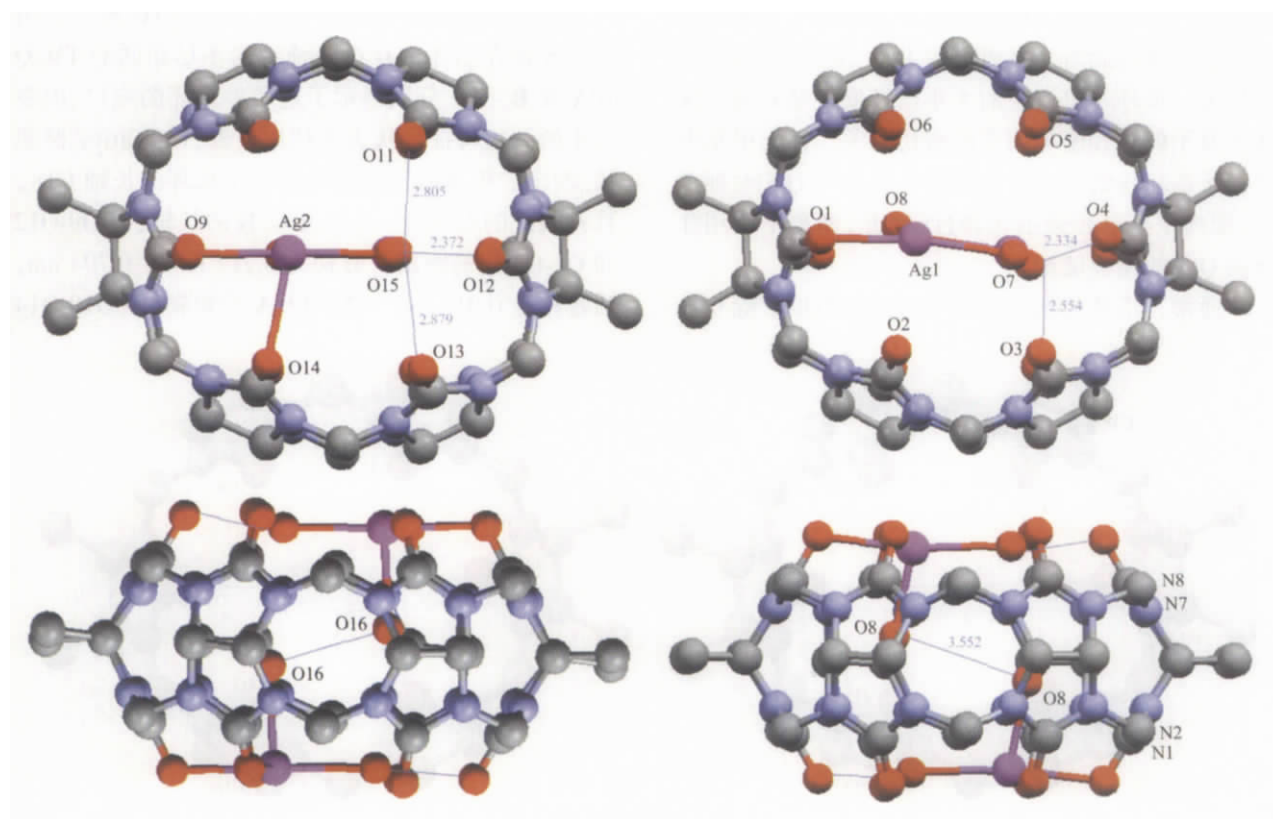


图 2 晶体中的 A(左)、B(右)TMeQ[6]分子与 Ag⁺形成的胶囊结构

Fig.2 Encapsulate structure of molecular A (left) and B (right) with Ag⁺ in the crystals

O1, O2 及 O6 间的距离分别为 0.279 nm, 0.234 nm 及 0.285 nm; 与水分子 O7 的作用距离为 0.245 nm, 水分子 O7 与另外三个羰基氧 O3, O4 及 O5 间的距离分别为 0.259 nm, 0.233 nm 及 0.324 nm; 而水分子 O8 与 N1, N2, N7 及 N8 的作用距离分别为 0.310 nm, 0.337 nm, 0.350 nm 及 0.374 nm。

2.3 晶体中 A 与 B 的联接与堆积

在已报道的瓜环与金属离子或簇化合物相互作用的报道中, 金属离子或簇化合物大多位于瓜环端口外侧, 通过与瓜环端口羰基氧或水分子形成的弱配位键以及氢键将瓜环与瓜环彼此连接, 形成结构特异的自组装超分子结构或纳米孔道。而在 TMeQ[6] 与 Ag^+ 作用形成的晶体结构中, 由于 Ag^+ 凹陷在瓜环端口内, 虽然也与瓜环端口羰基氧以及水分子形成弱配位键以及氢键, 但起的作用仅是在瓜环端口覆盖上一张“网”。实现瓜环与瓜环彼此连接则是通过介于两瓜环的硝酸根阴离子。从图 3 可见, 整个硝酸根阴离子与 Ag_2 间的作用距离为 0.341 nm, 另外还辅以瓜环端口羰基氧 O11 与水分子 O25 间的氢键, 它们的作用距离为 0.274 nm, 于是实现了晶体中 A 与 A 之间连接, 如此往复地延伸, 则形成一维的自组装超分子链。

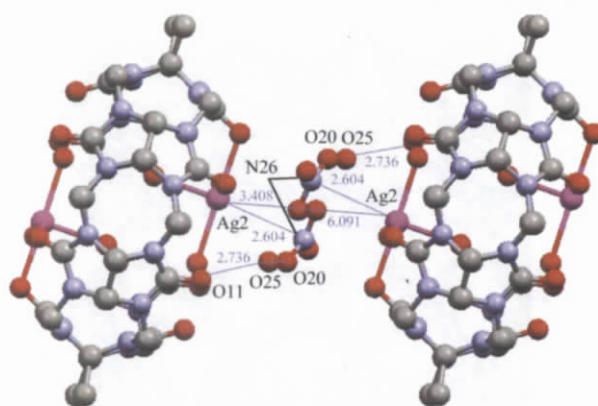


图 3 TMeQ[6]- AgNO_3 晶体中的分子 A 与 A 的连接
Fig.3 Connection between A and A in the crystals of TMeQ[6]- AgNO_3

对于作用模式不同的 A、B 分子, 其连接方式也是通过端口羰基氧原子直接或通过水分子搭桥与另一瓜环的氮原子相互作用, 如 B 分子端口的 O2 与 A 分子 N22 以及 B 分子端口的 O1 和 O6 通过水分子 O23 与 A 分子 N23 的相互作用(如图 4 所示), 两原子间的距离一般小于 0.3 nm。在晶体中观察不到明显的 B 与 B 分子间的相互连接, B 分子在晶体中仅是因为与 A 分子作用而被机械地排列在晶体中。

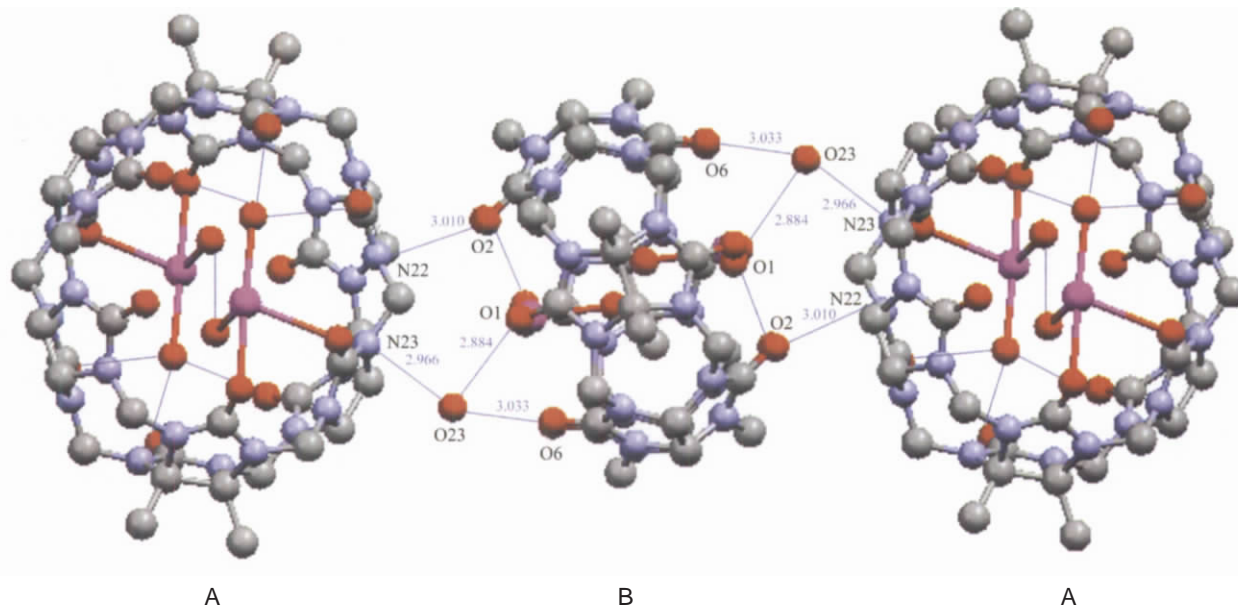


图 4 TMeQ[6]- AgNO_3 晶体中 A 与 B 的连接关系

Fig.4 Arrangement of A and B in the crystals of TMeQ[6]- AgNO_3

为了更清楚地从不同层面展示 TMeQ[6]- AgNO_3 晶体的总体结构, 将瓜环的胶囊结构以及瓜环间的各种离子和水分子都省略, 构成了如图 5 所示的瓜环总体分布情况及其结构特征。在图 5 所示的堆积

图中, 第一行及第三行是 A 与 A 通过硝酸根离子连接所形成的一维超分子链平铺而成; 第二行则是由 B 分子呈一定倾角平铺的分子筛网; 而在整个晶体中, 则可观察到分子筛网与平行排列的一维超分子

链相间排列, 其间分布着若干水分子与硝酸根离子。

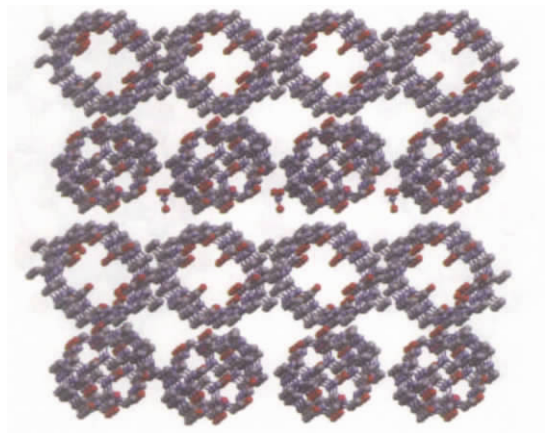


图 5 TMeQ[6]-AgNO₃ 晶体结构堆积图

Fig.5 Stacking of the crystals of TMeQ[6]-AgNO₃

本文所报道的 TMeQ[6]-AgNO₃ 晶体的特点在于: (1) Ag⁺不是坐落在瓜环的两个端口外侧, 而是凹陷于瓜环内腔。(2) 由此而导致的由体系中平衡阴离子连接的一维自组装超分子链结构。(3) 在所形成的分子胶囊结构中, 首次发现被包夹的芯材水分子与瓜环腔壁上的氮原子形成氢键的相互作用。

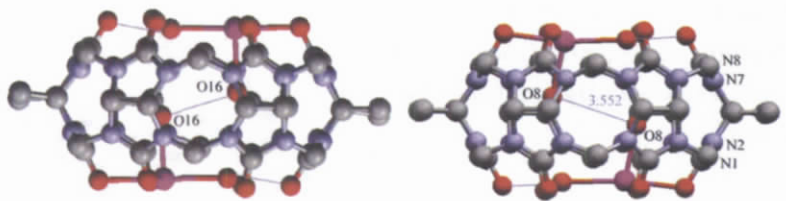
参考文献:

- [1] ZHAO Yun-Jie(赵云洁), SHEN Yong-Qiang(申永强), XUE Sai-Feng(薛赛凤), et al. *Chin. Sci. Bull.*, 2004,49(11):1111~1116
- [2] Freeman W A, Mock W L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981,103(24): 7367~7368
- [3] Kim J, Jung I S, Kim S Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(3):540~541
- [4] Day A I, Arnold A P. *Method for Synthesis Cucurbiturils*. WO 0068232, 2000.8
- [5] Day A I, Blanch R J, Arnold A P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002,41(2):275~277
- [6] Zhao J Z, Kim H J, Oh J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40(22):4233~4235
- [7] Ong W, Marielle G K, Kaifer A E. *Organic Letters*, 2002,4 (10):1791~1794
- [8] Sokolov M N, Dybtsev D N, Fedin V P. *Russian Chemical Bulletin*, 2003,52(5):1041~1060
- [9] Kim K. *Chemical Society Reviews*, 2002,31(2):96~107
- [10] He X Y, Li G, Chen H L. *Inorg. Chem. Commun.*, 2002,5: 633~636
- [11] Zhang X X, Krakowiak K E, Xue G P, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000,39(10):3516~3520

Synthesis and Crystal Structure of a Novel Self-assembled 1,4-dimethyl Cucurbituril Silver(I) Complex

ZHANG Yun-Qian, TAO Zhu, ZHAO Yun-Jie, XUE Sai-Feng, ZHU Qian-Jiang, WEI Zhan-Bing, LONG La-Sheng

Chin. J. Inorg. Chem. 2005,21,1576~1582

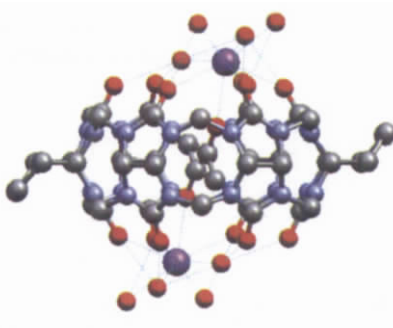


Crystals of a new 1,4-dimethyl cucurbituril(TMeQ[6]) with Silver(I) ion were synthesized, and the structure was determined by X-ray diffraction technique. There are two kinds of TMeQ[6] A and B which formed molecular encapsulates with two silver ion lids in the self-assembled entities.

Synthesis and Crystal Structure of a Novel Self-assembled (1,4-dicyclohexyl cucurbituril) Sodium(I) Complex

ZHENG Li-Mei, ZHU Qian-Jiang, ZHU Jian-Nan, ZHANG Yun-Qian, TAO Zhu, XUE Sai-Feng, WEI Zhan-Bing, LONG La-Sheng

Chin. J. Inorg. Chem. 2005,21,1583~1588

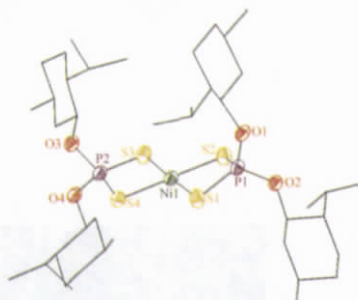


A novel complex of a new 1,4-dicyclohexyl cucurbituril(DCYQ[6]) with sodium (I) ion was synthesized, and the crystal structure was determined by X-ray diffraction technique. In this self-assembled entity both the cavity interaction of DCYQ[6] included a nitrate anion and the portal interaction of the dipole carbonyls of DCYQ[6] with sodium cations lead to form self assembled molecular capsules.

Chiral Dithiophosphato Nickel(II)
(English)

YE Qiang, PANG Jie, QU Zhi-Rong

Chin. J. Inorg. Chem. 2005,21,1589~1590



Homochiral bis [(O,O -di-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl) dithiophosphato] nickel(II) (1), prepared by the reaction of O, O -di-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl) dithiophosphato potassium with Ni(OAc)₂ displays a almost planar tetragonal geometry around Ni center composed of four S atoms from two different ligand.

Adduct of Bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl xanthalato) Nickel (II) with Pyridine (English)

YE Qiang, ZHOU Ting, QU Zhi-Rong

Chin. J. Inorg. Chem. 2005,21,1591~1592

