

第三次全国王冠化合物学术 论文集

(三)

江苏 太仓

一九八四、十

冠醚络合物的稳定性理论

I. 冠醚及其金属络合物中若干几何

参数的计算

陈仕平 刘伯里

(北京师范大学化学系)

关键词: 冠醚, 空穴半径, 环半径.
冠醚络合物, $M-O$ 距离, 原子接触模型

冠醚已广泛应用于有机合成、金属离子的分离或分析以及离子选择电极等方面。^[1-4]一般认为, 影响冠醚络合物形成和稳定性的因素主要有: (1)阳离子和冠醚空穴的相对大小, (2)阳离子的电荷, (3)阳离子的溶剂化程度, (4)冠醚上杂原子的数目和种类(本文只考虑含氧冠醚), 取代基的数目和结构, (5)冠醚与阳离子络合时的构象变化。由于冠醚合成较难、低分子量冠醚的凝固点较低等原因, 迄今为止测定冠醚或其络合物的晶体的工作为数不多。Poonia 和 Bajaj 在 1979 年对已有的测定结果做了总结⁽⁵⁾。

本文根据原子接触模型具体计算了七种冠醚 (12C4, 15C5, 18C6, 21C7, 24C8, 27C9 和 30C10) 的环半径(指氧原子所在环的半径)和空穴半径, 还计算了若干种金属络合物中金属与氧原子的距离(r_{M-O})以及与环平面的距离($r_{M-面}$)。所得的空穴半径与前人的计算值和实验值相当吻合, r_{M-O} 计算值与晶体测定值偏差也较小(相对误差在 3% 左右)。鉴于不少络合物晶体没有制备或其晶体测

定没有进行，作者认为本文建立的原子接触模型对于预言冠醚及其络合物的重要几何参数——空穴半径和 $M-O$ 距离——具有实用价值，对于进一步的理论性探讨或半经验计算也是有意义的。

一、计算方法

作者调查了迄今测出的不同冠醚及其络合物的 X 射线晶体测定结果，归纳起来有以下几点结论：(1) 冠醚中氧原子近似在一个平面上（至少对 $/204$ ， $/505$ ， $/806$ 等较小的环是如此），并构成接近正多边形的几何图形；(2) 环上氧原子之间以范德华半径相接触；(3) 在金属络合物中，金属离子与环上氧原子也是接触的，因而 $M-O$ 距离近似为金属离子的晶体半径与氧原子的范德华半径之和。

$$\begin{aligned} r_{M-O} &= r_{M^{z+}} + r_{O, \text{vdw}} \\ &= r_{M^{z+}} + 1.40 \end{aligned} \quad (1)$$

式中各量均以 $\text{\AA}$ 为单位，下同。

以 R 代表环中心， O_1 和 O_2 分别代表相邻的两个氧原子（参见图 $/$ ）。按照原子接触模型，应有

$$r_{O_1 O_2} = 2r_{O, \text{vdw}} = 2.80 \text{\AA}$$

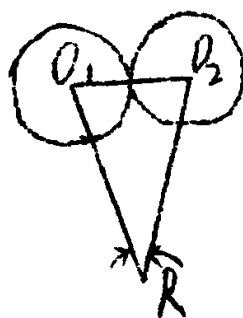


图 / 相邻的两个氧原子

~~图 / (3, 3, 2) 的较小环示意图。环上 5 个小球代表氧原子，两侧的大球代表氮原子。中间的大球代表所能容纳的最大容体粒子，M 为其中心。E 为下方两个氧原子的切点。其余符号见正文说明。~~

设冠醚分子中有 n 个氧原子： $\{CH_2CH_2O\}_n$ 。则相邻氧原子对环中心 R 构成的角 $\alpha = \angle O_1RO_2 = 360^\circ / n$ 根据余弦定理，我们有

$$\begin{aligned} r_{O_1O_2}^2 &= r_{O_1R}^2 + r_{O_2R}^2 - 2r_{O_1R}r_{O_2R}\cos\alpha \\ &= 2r_{O_1R}^2(1 - \cos\alpha) = 4r_{O_1R}^2\sin^2\frac{\alpha}{2} \end{aligned}$$

$$r_{\text{环}} = r_{\text{O} \cdots \text{R}} = \frac{r_{\text{O} \cdots \text{O}}}{2 \sin \frac{\alpha}{2}} = \frac{1.40}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (2)$$

式中: $r_{\text{环}}$ 为氧原子所在环的半径。由此推知冠醚的空穴半径

$$r_{\text{穴}} = r_{\text{环}} - r_{\text{O}, \text{vdw}} = \frac{1.40}{\sin \frac{\alpha}{2}} - 1.40 \quad (3)$$

如果阳离子半径不小于冠醚的空穴半径:

$$r_{\text{M}^{2+}} \geq r_{\text{穴}}$$

则阳离子与环平面的距离

$$r_{\text{M-面}} = \sqrt{r_{\text{M-O}}^2 - r_{\text{环}}^2} \quad (4)$$

二、计算结果和讨论

根据(2)、(3)式得到了不同冠醚的环半径和空穴半径, 均与他人的推算值以及与晶体实验结果很好地吻合。见表1。

表一、不同冠醚的环半径和空

冠 醚		12C4	15C5
氧原子数 n		4	
α (°)		90.0	7.0
$r_{\text{环}}^{\circ}$ (Å)	计 算 值	1.98	2.0
	实 验 值 ^a	1.97	2.0
$r_{\text{穴}}^{\circ}$ (Å)	本 文	0.58	0.6
	文 献 ^b [9]	0.6~ 0.7	0.6
文 献 [10a]		0.55	0.6
文 献 [10b]		0.78	1.0

注: a 是作者根据有关的晶体测定结果推算的。12C4见: 道。Arle 等人 [8] 测定了 (15C5) CuBr₂。作者根据他们的结果推算了 15C5 的环半径。

b 低值和高值分别是根据 Corey-Pauling-Koltun 这是 Pedersen 等人的计算结果。

c 为 14C4 的值。

半径

05	1806	2107	2408	2709	30010
5	6	7	8	9	10
0.0	60.0	51.4	45.0	40.0	36.0
38	2.80	3.23	3.66	4.09	4.53
06~ 0.32	2.44~ 2.83				
98	1.40	1.83	2.26	2.69	3.13
9~ 1.1	1.3~ 1.6	1.7~ 2.1	>2.0		
96	1.26	1.63	2.00	2.38	2.76
02	1.32				

文献[6]，1806见文献[7]，1505的晶体测定尚未见报
2H₂O的结构，认为Cu⁺²与1505的环氧原子无直接作用，因此作

原子模型Fisher-Hirschfelder-Taylor原子模型推算的。

不同作者

所得的空穴半径 $r_{\text{穴}}$ 准确度如何?

这一点显然是冠醚化学的关键问题之一。下面稍加分析。

温元凯^[10a]利用二苯并18-冠-6 (DB18C6) 的晶体测定结果推算了不同冠醚的空穴半径, 12C4和15C5的值与我们的计算值差别较小, 但对其余五种冠醚来说平均比本文值低 $0.26 \text{ \AA}$ (从 $0.14 \text{ \AA}$ 到 $0.37 \text{ \AA}$ 不等)。周梅初根据所谓寡聚乙撑氧式醚类结构的球堆积模型^[10b]推算了12C4、15C5和18C6三种冠醚以及部分穴醚的空穴半径, 他们的结果均见表一。

晶体测定结果表明Li⁺离子未能完全进入12C4的空穴^[12]。说明12C4的 $r_{\text{穴}} < r_{\text{Li}^+}$ ($=0.60 \text{ \AA}$)。可见就12C4而言, Pedersen值和周梅初值都偏高。K⁺离子处于18C6空穴的正中央^[19]所以温元凯值 ($1.26 \text{ \AA}$) 和周梅初值 ($1.32 \text{ \AA}$) 又都偏低。造成温值普遍偏低的原因在于, 温元凯所用的基准 (“冠醚结构单元 $[-O-C-C-O-]$ 中, 相邻两个氧原子之间的距离为 $2.42 \text{ \AA}$ ”) 不好, 晶体实验测得氧-氧距离在 $2.65 \sim 2.90 \text{ \AA}$ 左右。

根据所得的冠醚环半径和(1)式以及(4)式计算了若干种络合物中的M-O距离和M-环平面距离, 前者的相对误差在3%左右。由于碱金属和碱土金属的冠醚络合是螯合物, 这种螯合作用的本质主要是离子-偶极相互作用,^{[1]-[4]}而M-O距离基本上决定了这种静电作用的大小, 所以测定或推算M-O

距离对于探讨冠醚对阳离子的选择性络合或萃取显然具有重要的意义。

r_{M-O} 和 $r_{M-环平面}$ 的计算结果见表二。

表二： 不同冠醚络合物中的 M-O 距离和

M-环平面距离

络合物 (络阳离子)	$r_{M^{2+}}^a (\text{\AA})$	$r_{M-O} (\text{\AA})$		$r_{M-环平面} (\text{\AA})$		文献
		本文	实验值	本文	实验值	
(12C)Li ⁺	0.60	2.00	2.10	0.28		12
(1204) ₂ Na ⁺	0.95	2.35	2.50	1.27	1.53	13
	1.01 ^b	2.41	2.50	1.37	1.53	13
(15C5)Na ⁺	0.95	2.35	2.49	0		14
(15C5)K ⁺	1.33	2.73	2.92	1.33		14
(15C5) ₂ Na ⁺	0.95	2.35	2.44	0	0	15
(B/5C5)Na ⁺	0.95	2.35	2.39	0	0	16
	1.33	2.73	2.86	1.34	1.67	17
(B/5C5) ₂ K ⁺	1.44	2.84	2.86	1.55	1.67	17
(B/5C5)Mg ²⁺	2.05	2.05	2.19	0	0	18
(B/5C5)Ca ²⁺	0.99	2.39	2.53	0.22	0	18
(18C6)Na ⁺	0.95	2.35	2.55	0	0	19
(18C6)K ⁺	1.33	2.73	2.80	0	0	19
(18C6)Rb ⁺	1.48	2.88	3.02	0.67	1.20	19
(18C6)Cs ⁺	1.69	3.09	3.15	1.31	1.44	19
	1.75 ^b	3.15	3.15	1.44	1.44	19
(18C6)Ca ²⁺	0.99	2.39	2.60	0	0	19

注：a 本栏除注明外均为 Pauling 晶体半径 [11]

b Wasatjerna 半径。C. Ladd 半径。

ON THE STABILITY OF CROWN ETHER COMPLEXES

I. CALCULATION OF SOME GEOMETRIC PARAMETERS OF CROWN ETHERS AND THEIR METAL COMPLEXES

CHEN SHI-PING LIU BO-LI

(Department of Chemistry, Beijing
Normal University)

ABSTRACT

The ring radii and cavity radii of 12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6, 21-crown-7, 24-crown-8, 27-crown-9 and 30-crown-10 as well as the distances between metal ions and ring oxygens were calculated on the basis of a "atoms-in-contact" model. Most of the values thus obtained are in good agreement with earlier estimates based on other models or deduced from X-ray crystallographic data. It is therefore possible to make predictions on the stability of certain crown complexes, the molecular geometry of which has not been clear thus far.

~9~

参 考 文 献

1. J. M. Lehn, Pure & Appl. Chem, 49, 857 (1977)
2. 平周道夫: “クラウン化合物——その特性と应用,” 讲谈社 (1978)
3. 裘梅君等: 原子能科学技术, 2, 210 (1980)
4. R. M. Izatt, J. J. Christensen, “Progress in Macrocyclic Chemistry,” Vol. 1, John Wiley Sons, New York etc. (1979)
5. N. S. Poonia, A. V. Bajaj, Chem. Rev. 79, 389 (1979)
6. P. Groth, Acta Chem. Scand. A33, 279 (1978)
7. J. D. Dunitz, P. Seiler, Acta Cryst. B30, 2739 (1974)
8. E. Arle et al., Acta Chem. Scand. B35, 1215 (1979)
9. C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, Angew. Chem. Intern. Ed. 11, 16 (1972)
10. (a) 温元凯, 中国科技大学学报 9(2) 59 (1979)
(b) 周梅初: “寡聚乙撑氧式醚类结构的球堆积模型”, 全国第二次王冠化合物学术讨论会论文集, 武汉 (1982)
11. L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond,” Cornell University Press (1960)
12. F. A. L. Arnet et al., Acta Chem. Scand. 27, 3395 (1973)

~ 10 ~

13. F.P. van Remoortere Inorg. Chem. 13 2071
(1974)
14. G. Cambillau, G. Braum, Can. J. Chem. 60 2556
(1982)
15. P. Groth, Acta Chem. Scand. A35 721 (1981)
16. M.A. Bush, M.R. Truter, J. Chem. Soc. Perkin
Trans. 2 341 (1972)
17. P.R. Mallinson, M.R. Truter, ibid. 1818
(1972)
18. J.D. Owen, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1418
(1978)
19. J.D. Dunitz et al., Acta Cryst. B30 22741-
2750 (1974)

冠醚络合物的稳定性理论

II. 穴醚的空穴半径与孔径效应

陈仕平 刘伯里 吴明友*

(北京师范大学化学系, 北京)

摘 要

为计算不同类型冠状化合物的空穴半径而建立了较完善的原子接触(AIC)模型和相应的计算方法(对称轴法)。运用这一普遍方法计算了七种常见穴醚 $[m+/n+]$ (m, n 为0, 1, 2)和相应的多给体冠醚的空穴半径, 并结合这些冠醚对碱金属离子的选择性络合次序(孔径效应)进行了讨论。

一般认为 $[n+]$ 金属冠醚络合物的稳定性主要取决于冠醚空穴与金属离子的相对大小。两者相差悬殊则不利于络合物的形成, 降低络合物的稳定性。这种空间匹配性对络合物稳定性的影响即人们熟知的孔径效应(或称半径比效应)。由此可见, 空穴半径是冠状化合物的重要结构参数。1972年, 冠醚的发现者Pedersen等人^[2]首次给出了12C4, 15C5, 18C6和21C7的空穴半径, 但范围较宽。温元凯^[3]也曾给出了12C4至30C10(计七种含氧冠醚)的一套空穴半径值。

作者调查了不同冠醚及其络合物的结构分析结果(主要是X射线晶体测定结果)。在此基础上建立了较为精确的原子接触模型(Atoms In-Contact Model, 即AIC模型)来考察这

~~~~~  
\*：北师大数学系。

类化合物的分子结构。前文〔4〕采用该模型计算了 $\wedge 204$ 至 $300/0$ 的空穴半径，比Pedersen值和温元凯值均有明显改进。本文又提出了相切原理和小环原理，并建立了一种具体的计算方法（对称轴法）；将AIC模型推广到多给体冠醚体系，包括双环结构的穴醚，从而使计算方法具有更大的适用性。计算了七种常见穴醚的空穴半径，除〔2,2, $\wedge$ 〕和〔2,2,2〕以外均符合孔径效应规律。而文献值〔5,6〕推算方法不明，数值粗略，其中，〔2, $\wedge$ , $\wedge$ 〕、〔3,2,2〕和〔2,2,2〕三种穴醚的空穴半径是与孔径效应规律相矛盾的。

## 一、计算原理和方法

### 1. AIC模型

X射线晶体测定结果表明，通常情况下冠醚环上的给体原子（氧、氮和硫等）近似在一个平面上，并以范德华半径相接触。这种状况不因络合而消除。冠醚分子在络合前后没有显著的构象变化，至少对给体原子不超过八个的冠醚环是这样。冠醚分子中不同原子之间的键长和键角等结构数据一般也不改变。在金属络合物中，金属离子与全部或部分与给体原子相接触，金属离子与给体原子的距离近似等于前者的离子半径与后者的范德华半径之和。将给体原子看成是相互接触的，这就是原子接触（AIC）模型的基本思想。

### 2. 相切原理

在计算一个多给体醚环的空穴半径时，除了需要考虑分子对

称性以外，还要注意到以下事实：给定环所能容纳的最大客体（金属离子）与环上的所有给体相内切（接触方式），该客体粒子的半径就等于给定环的空穴半径。换句话说，由给体原子接触而成的环，其最大内切圆球应该与全部给体原子球相切，这时的内切球半径才是真正的空穴半径。这就是相切原理，其数学证明是比较简单的，此处从略。显然，相切原理是与  $\Delta IO$  模型和孔径效应概念相一致的。

### 3. 小环原理

穴醚是一个具有三维双环结构的化合物。这两个环的给体原子数可以相同，如  $[2,2,2]$ ，也可以不同，如  $[3,2,2]$ 。 $[3,2,2]$  的较大环有  $(5+2)$  即 7 个给体原子，较小环有  $(4+2)$  即 6 个给体原子，其中 2 个氮原子是这两个环共有的。由于阳离子进出较大的环比较容易，或者是由于别的原因，穴醚的络合选择性和孔径效应主要由较小环决定，这就是小环原理。这一点与单环冠醚相仿：就络合选择性和络合效率而言，较小环（含 4~6 个给体原子）往往比较大环（含更多的给体原子）高，因而得到广泛应用。根据小环原理，较小环的空穴半径是穴醚空穴半径的一个很好的近似。问题简化为求算多给体单环冠醚的空穴半径。本文的讨论实质上提出了一种计算不同类型冠醚的空穴半径的普遍化方法。

为简便计，我们只画出穴醚中较小环给体原子的排列情况（平面表示），其他原子一概省略。

#### 4. 对称轴法

该法适用于给体原子环至少有一个对称轴的情况。下面以穴

醚〔3,3,2〕为例, 介绍这种方法。

图 /

〔3,3,2〕的较小环有5个氧原子和2个氮原子, 如图/所示。YY' 为它的对称轴。以A、B、D、C分别表示3个氧原子和/个氮原子的中心, x、r<sub>1</sub>和r<sub>2</sub>分别表示空穴半径及氮和氧的范德华半径。根据相切原理和数学知识, 可得

$$\begin{aligned} AM &= BM = DM = x + r_2, \quad AB = 2DE = 2r_2, \\ BO &= OD = r_1 + r_2, \quad OM = x + r_1, \\ \angle AMB &= 2\angle DME = 2\alpha, \\ \angle BMC &= \angle CMD = \beta \end{aligned} \quad (1)$$

由于△DEM为直角三角形, 故

$$\alpha = \sin^{-1} \{ r_2 / (x + r_2) \} \quad (2)$$

对△BCM或△ODM应用余弦定律, 可得

$$\beta = \cos^{-1} \left\{ / - \frac{2r_1 r_2}{(x + r_1)(x + r_2)} \right\} \quad (3)$$

由于YY' 为对称轴, (2α + β + β + α) 即 (3α + 2β) 为平角 (180°) 故有

$$\sin 3\alpha = \sin 2\beta \quad (\text{正弦形式})$$

即

$$3\sin\alpha - 4\sin^3\alpha - 2\sin\beta\cos\beta = 0 \quad (4)$$

将(2)、(3)两式代入即得空穴半径方程如下:

$$4 \left( \frac{r_2}{x + r_2} \right)^3 - 3 \left( \frac{r_2}{x + r_2} \right) + 4 \left( / - \frac{2r_1 r_2}{(x + r_1)(x + r_2)} \right) \times$$

~ / 5. ~

$$\left[ \frac{r_1 r_2}{(x+r_1)(x+r_2)} - \frac{r_1 r_2}{(x+r_1)(x+r_2)} \right] = 0 \quad (5)$$

从方程(5)可求出穴醚〔3,3,2〕和相应小环冠醚的空穴半径, 数值为 $1.86 \text{ \AA}$ 。当然也可根据余弦形式

$$\cos 3\alpha + \cos 2\beta = 0 \quad (6)$$

列出空穴半径方程, 结果是一样的。实际计算时应视方程是否简便而决定正弦形式或余弦形式的取舍。

## 二、结果和讨论

按对称轴法得到的穴醚空穴半径(同时也是相应的较小环冠醚的空穴半径)列于表1。表中还列出了相应的空穴半径方程(如上所述, 方程形式不是唯一的, 但从数学上看没有实质性的区别)。文献〔6〕没有报道推算方法。我们推测这套文献值是Lehn根据其实测的稳定常数( $\log K$ )大致估算的, 因而具有很大的任意性。

表 1

对于冠醚的络合选择性和络合物的稳定性, 人们主要利用孔径效应来解释。可以用冠醚空穴半径与金属离子半径之差的绝对大小(作者称之为孔径效应指数)

$$\Delta x = |x - r_M|$$

~16~