

晶体包合物反式-9,10-二氢-9,10-二(1-萘基)-9,10-菲二醇·二环己胺的结构研究^{*}

朱 峰¹, 林永成¹, 郭文生²

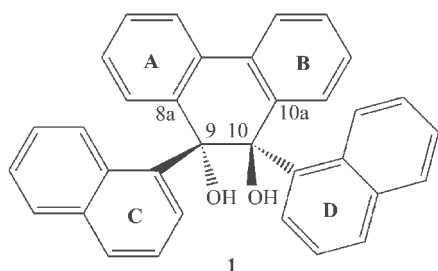
(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 辽宁大学化学科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110036)

摘 要: 制得了晶体包合物反式-9,10-二氢-9,10-二(1-萘基)-9,10-菲二醇·二环己胺, 通过熔点测定, IR, 粉末 XRD 对其进行了表征, 用 ¹H NMR 测定其分子摩尔比为 1:2, X-射线衍射结果表明晶体属于正交晶系, 空间群为 *Pnca*, 晶胞参数: $a = 1.6714(3)$, $b = 1.6875$, $c = 1.7224(3)$ nm, $V = 4.8580(15)$ nm³, $Z = 8$. 其中客体分子通过氢键被包含在主体分子形成的空腔中。

关键词: 反式-9,10-二氢-9,10-二(1-萘基)-9,10-菲二醇; 二环己胺; 晶体包合物; X-射线衍射; 晶体结构
中图分类号: O741 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2002)01-0039-04

近年来, 研究者们合成并研究了许多能和有机客体分子形成晶体包合物的不同类型的有机主体分子^[1-4], 促进了主客体化学的发展, 并得出主客体分子间的几何拓扑性质的相互匹配和分子间的相互作用力是主客体分子相互关系的两个基本要素。在本研究包合物来阐释主体分子与其包含能力的关系的过程中, 曾报道过反式-9,10-二氢-9,10-二苯基-9,10-菲二醇可以和许多有机小分子形成晶体包合物^[5], 而反式-9,10-二氢-9,10-二萘基-9,10-菲二醇却没能形成包合物^[6], 然而扩大主体分子形成的空腔并加强主体分子骨架的刚性后得到的主体分子反式-9,10-二氢-9,10-二(1-萘基)-9,10-菲二醇(1)却可以和一些含氮杂环化合物形成晶体包合物^[7]。



本文详细研究了包合物 1·二环己胺的晶体结构, X-射线衍射表明二环己胺分子通过氢键作用被包含在主体分子形成的空腔中。

1 实 验

1.1 包合物的制备

取 0.5 g 化合物 1 置于 25 mL 锥形瓶中, 微热溶于适量乙酸乙酯和丙酮的混合溶剂中, 再加入适量二环己胺, 摇匀, 室温静置至有晶体析出, 抽滤, 真空干燥, 得包合物。

1.2 单晶生长

取 50 mg 上述包合物溶于 5 mL 乙酸乙酯中, 恒温 (25 °C) 放置 7 d, 析出无色块状单晶。

1.3 晶体衍射测定

用 DIP-2000K 面探测器收集衍射强度数据, MoK α 辐射, 石墨单色器, 晶体与 IP 板距离 90 mm, 扫描范围 0~180°, 回摆角度 $\Delta\Psi = 6^\circ$, 间隔 6° , 总计摄取 30 幅图像 (每张 10 min), 独立衍射点数为 2712 个, 可观察点 ($|F|^2 \geq 6.0\sigma |F|^2$) 2221 个。

在微机上用直接法 (SHELXS-86) 解析晶体结构, 从 E 图上获得全部 31 个非氢原子位置, 交迭使用最小二乘法 and 差值 Fourier 法判断了原子种类, 并获得羟基氧原子的 2 个位置, 用最小二乘法修正各向异性结构参数, 用几何算法与差值 Fourier 法, 最终可靠因子为 $R = 0.069$, $R_w = 0.060$ ($w = 1/\sigma^2 |F|$)。图 1 为分子立体结构投影图, 图 2a 为包合物晶胞堆积沿 A 轴平面投影图, b 为包合

* 收稿日期: 2001-07-04;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39370810)

作者简介: 朱峰 (1971-), 男, 佛山科学技术学院, 讲师, 在职博士生; 通讯联系人: 林永成; E-mail: ceslyc@

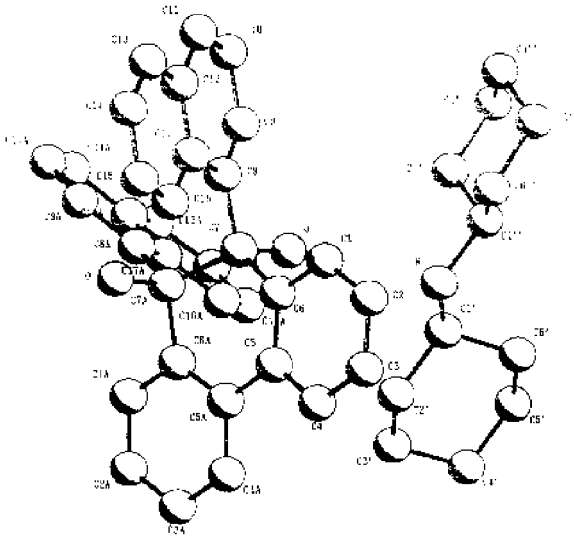


图 1 分子立体结构投影图

Fig 1 Stereoscopic drawing of the inclusion compound

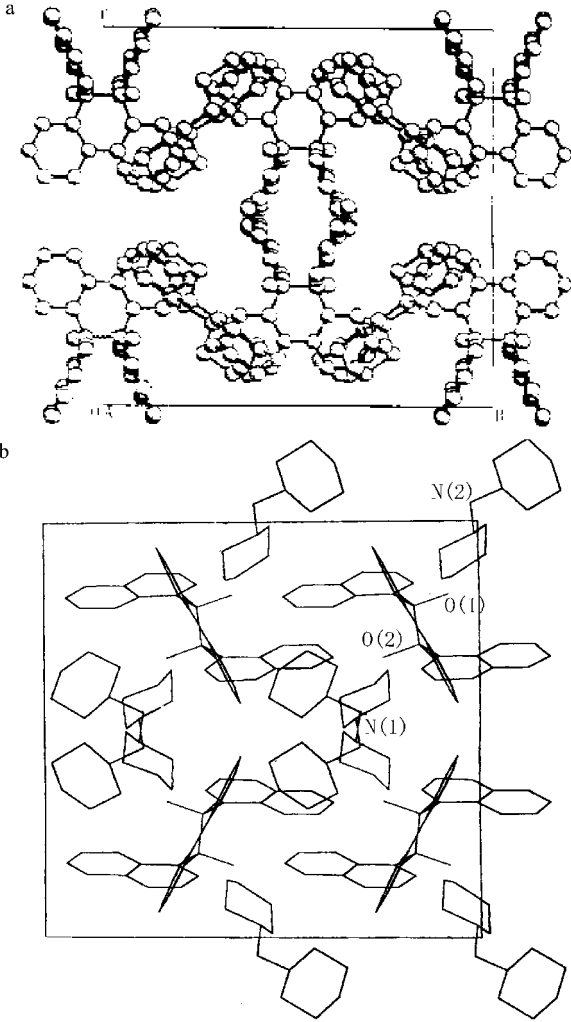


图 2 包合物晶胞堆积沿 A 轴(a)和沿 C 轴(b)平面投影图

Fig 2 Packing diagram along axes A (a) and C (b) in the crystal of 1' dicyclohexylamine

表 1 部分原子坐标及其等价温度因子¹⁾

Tah 1 Atom parameters X, Y, Z and Biso

Atoms	X	Y	Z	Biso
O	0.172 2(2)	0.924 0(2)	0.178 3(2)	3.9(2)
O'	0.186 6(9)	0.923 7(9)	0.166 9(9)	3.1
C1	0.324 2(3)	0.848 1(3)	0.258 7(3)	4.7(2)
C2	0.345 5(3)	0.812 4(3)	0.328 4(3)	6.2(3)
C3	0.331 3(4)	0.850 9(3)	0.397 4(3)	6.8(3)
C4	0.295 8(3)	0.924 9(3)	0.397 7(3)	6.0(3)
C5	0.271 4(3)	0.961 4(3)	0.327 8(3)	4.5(2)
C6	0.287 9(3)	0.922 6(3)	0.258 1(3)	3.9(2)
C7	0.255 0(3)	0.953 4(2)	0.181 5(3)	3.8(2)
C8	0.302 5(3)	0.925 7(3)	0.109 4(3)	4.0(2)
C9	0.258 4(3)	0.897 4(3)	0.048 2(3)	5.1(2)
C10	0.294 7(4)	0.869 8(3)	−0.021 6(3)	6.7(3)
C11	0.375 5(4)	0.871 0(3)	−0.029 0(3)	6.8(3)
C12	0.424 2(3)	0.898 8(3)	0.031 7(3)	5.4(3)
C13	0.508 8(4)	0.900 2(3)	0.023 2(3)	6.7(3)
C14	0.556 8(3)	0.927 3(4)	0.080 1(4)	7.1(3)
C15	0.523 3(3)	0.954 6(3)	0.150 1(3)	5.9(3)
C16	0.441 2(3)	0.954 5(3)	0.161 1(3)	4.8(3)
C17	0.388 6(3)	0.927 1(3)	0.102 2(3)	4.4(2)
N	0.120 2(2)	0.793 6(2)	0.268 4(2)	4.8(2)
C1'	0.045 2(3)	0.829 9(3)	0.296 4(3)	5.6(3)
C2'	0.066 6(4)	0.900 0(4)	0.348 9(4)	7.3(3)
C3'	−0.008 1(4)	0.945 5(4)	0.375 3(4)	9.2(4)
C4'	−0.067 4(4)	0.894 0(4)	0.413 5(4)	8.1(4)
C5'	−0.087 7(4)	0.823 9(5)	0.362 8(5)	11.0(5)
C6'	−0.012 6(4)	0.777 9(4)	0.338 0(4)	8.5(4)
C1''	0.111 8(3)	0.721 5(3)	0.220 1(3)	5.5(3)
C2''	0.082 8(4)	0.744 4(4)	0.140 3(4)	8.4(4)
C3''	0.078 3(6)	0.672 0(5)	0.086 4(4)	12.2(6)
C4''	0.157 6(5)	0.630 3(5)	0.083 1(5)	13.4(6)
C5''	0.188 1(4)	0.606 7(4)	0.163 4(6)	11.4(5)
C6''	0.191 2(4)	0.608 5(4)	0.217 1(4)	8.8(4)
H _O	0.171	0.874	0.208	3.2
H _N	0.157	0.777	0.313	3.2

1) O 占有率 0.8, O' 占有率 0.2

物晶胞堆积沿 C 轴平面投影图；表 1 为部分原子坐标及其等价温度因子，表 2 为部分键长和键角值。

2 结果和讨论

2.1 包合物表征

制得的晶体包合物为无色透明块状晶体，熔点 (90 ~ 92 °C) 不同于纯主体分子 (261 ~ 263 °C)。通过¹H NMR 积分计算其主客体分子摩尔比为 1 : 2。该包合物 IR 谱图分析显示，形成包合物后，主体

表 2 部分键长和键角
Tab 2 Bond lengths and bond angles

Bond	Bond lengths/nm	Bond	Bond angles/($^{\circ}$)	Bond	Bond angles/($^{\circ}$)			
O—C7	0.147 1(5)	C7—O—Ho	106.4(5)	C9—C8—C17	118.4(4)			
O—HO	0.098 8(8)	C2—C1—H1	120.6(5)	C1'—N—C1''	116.3(4)			
C1—C6	0.139 6(7)	C4—C5—C5a	121.4(4)	C1'—N—Hn	117.7(5)			
C5—C5a	0.148 7(9)	C4—C5—C6	118.2(4)	N—C1'—H1'	107.5(5)			
C5—C6	0.139 4(7)	C5a—C5—C6	120.4(4)	C1''—N—Hn	105.2(5)			
C6—C7	0.152 1(6)	C1—C6—C5	120.1(4)	C2'—C1'—C6'	108.8(5)			
C7—C7a	0.157 9(8)	C1—C6—C7	118.1(4)	C2'—C1'—H1'	107.1(6)			
C7—C8	0.154 6(6)	C5—C6—C7	121.0(4)	C6'—C1'—H1'	107.1(6)			
C8—C9	0.137 3(7)	O—C7—C6	104.8(3)	N—C1'—C2	108.3(4)			
C8—C17	0.144 4(7)	O—C7—C7a	103.7(3)	N—C1'—C6	111.6(5)			
N—C1'	0.147 7(7)	O—C7—C8	110.5(3)	C2''—C1''—C6''	111.8(5)			
N—C1''	0.148 1(8)	C6—C7—C7a	112.2(4)	C2''—C1''—H1''	108.7(6)			
N—HN	0.102 4(8)	C6—C7—C8	114.0(4)	C6'—C1''—H1''	108.8(6)			
C1'—C2'	0.153 2(8)	C7a—C7—C8	110.8(3)	N—C1''—C2''	109.4(4)			
C1'—C6'	0.148 9(8)	C7—C8—C9	116.5(4)	N—C1''—C6''	108.4(4)			
C1'—C2''	0.150 9(8)	C7—C8—C17	125.1(4)	N—C1''—H1''	109.8(5)			
C1''—C6''	0.149 8(8)	Name						
C1''—H1''	0.110 7(9)	C(5a)	0.228 59	1.038 63	0.327 76	0.500—x	2.000—y	z
C1'—H1'	0.111 9(9)	C(7a)	0.245 00	1.046 53	0.181 48	0.500—x	2.000—y	z

分子的 ν (OH) ($3\,545, 3\,517\text{ cm}^{-1}$) 发生红移 ($3\,517\text{ cm}^{-1}$), 而且¹H NMR 谱图分析也显示, 形成包合物后, 主体分子的羟基氢化学位移 δ (OH) (2.70, s, 20H) 移向低场 (2.20~2.80, m, 20H, 2NH)。这些现象表明主客体分子间存在着氢键作用。

粉末 X 射线衍射显示包合物的衍射角及其衍射强度 [8.985 (100.0), 19.610 (57.6), 22.021 (32.4), 15.626 (31.8), 16.261 (24.2), 11.489 (21.2)] 均不同于纯主体分子的衍射角及衍射强度 [7.812 (100.0), 11.550 (81.9), 8.422 (67.4), 12.356 (46.7), 17.668 (45.5), 17.050 (41.7)]。这说明由于客体分子的进入, 与主体分子形成了新的晶格。

2.2 晶体结构解析

晶体呈无色透明块状, 衍射实验用晶体大小为 0.7 mm×0.8 mm×0.9 mm, 属正交晶系, 空间群为 *P*₁*nca* (标准型为 *P**bcn*), 晶胞参数: *a*=1.671 4(3), *b*=1.687 5, *c*=1.722 4(3) nm, 晶胞体积 *V*=4.858 0(15) nm³, 晶胞内分子数 *Z*=8, 不对称单位中的结构单元为 C₁₇H₁₂O·C₁₂H₂₁N, 相对分子质量 413.60, 计算晶体密度 *D*_x=1.131 g/cm³。结果表明, 晶体为主体分子 (1) 与客体分子 (二环己胺)

形成的包合物, 其摩尔比为 1:2。主体分子内存在结晶学 2 次对称轴, 其羟基 O 呈部分无序, 存在 2 套独立的位置, 占有率分别为 0.8, 0.2。客体分子的 2 个六元环均呈椅式构象。由于单键的旋转, 客体分子的部分原子温度因子偏高, 出现环的部分取向无序。主体分子 O 及客体分子部分 C 原子的无序导致 *R* 因子偏高。

在此包合物中, 主客体分子间形成 N (1) ⋯H—O (2) 键, 距离为 0.286 8 nm, N (2) ⋯H—O (1) 键, 距离为 0.284 9 nm。扭角 $\angle\text{C}(8a) - \text{C}(9) - \text{C}(10) - \text{C}(10a)$ 为 41.7°。二面角分别为 6.0° (AB)、67.3° (AC)、67.8° (BD)、44.9° (CD)、69.8° (AC) 和 70.2° (BC)。

3 结 论

由晶体衍射分析知, 处于对位交叉构象的 1-萘基通过单键和菲环相连, 好象刚性平面, 在形成主体分子间空腔中起着重要作用。二环己胺分子处于该空腔中的特定位置。C (9) 和 C (10) 位的羟基处于邻位交叉构象, 它们分别与客体分子形成氢键。这些氢键可以防止客体分子从空腔中逃逸出去。结果表明氢键在稳定包合物的晶体结构方面起着重要作用。

参考文献:

- [1] BISHOP R, CRAIG D C, DANCE I G, et al. Control of hydrogen bonding in the design of new diol lattice inclusion compounds[J]. *Supramol Chem*, 1993, 1(2): 171–178.
- [2] TODA F, TANAKA K, IMAI T, et al. Design of new host compound. *cis*-1, 4-diphenyl-cyclohexane-1, 4-diol, *exo*, *exo*-2, 5-diphenylbicyclo[3.3.1] nonane-2, 6-diol and their derivatives[J]. *Supramol Chem*, 1995, 5(4): 289–295.
- [3] WEBER E, HECKER M, CSOREGH I, et al. Smalling inclusion hosts. Development of a new clathrate family[J]. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1990, 187: 165–174.
- [4] SUZUKI H. Crystal habit of a novel host-guest complex composed of 1, 1, 2, 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane and 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one[J]. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38: 4563–4566.
- [5] 郭文生, 朱峰, 玉占君, 等. 反式-9, 10-二氢-9, 10-二苯基-9, 10-菲二醇包结性能的研究[J]. *化学学报*, 1998, 56(8): 812–818.
- [6] 朱峰, 玉占君, 郭文生. 反式-9, 10-二氢-9, 10-二苯基-9, 10-菲二醇的晶体结构[J]. *辽宁师范大学学报(自然科学版)*, 1999, 22(1): 39–44.
- [7] 朱峰, 郭文生, 林永成. 反式-9, 10-二氢-9, 10-二(1-萘基)-9, 10-菲二醇的包合现象与晶体结构[J]. *有机化学*, 2001, 21(9): 655–657.

Crystal Structure of the Inclusion Compound *trans*-9, 10-dihydro-9, 10-di (1-naphthyl) -9, 10-penanthrenediol^o dicyclohexylamine

ZHU Feng¹, LIN Yong-cheng¹, GUO Wen-sheng²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;
2. School of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang, 110036, China)

Abstract: Crystalline inclusion compound *trans*-9, 10-dihydro-9, 10-di (1-naphthyl) -9, 10-penanthrenediol^o dicyclohexylamine was prepared and confirmed by means of IR and powder XRD. The host-guest molar ratio was determined by ¹H NMR. The crystal structure of the 1:2 inclusion compound was determined by XRD. The crystal belongs to orthorhombic system, space group *Pnca*. The unit cell parameters are: $a=1.6714(3)$ nm, $b=1.6875$ nm, $c=1.7224(3)$ nm, $V=4.8580(15)$ nm³ and $Z=8$. The inclusion compound exhibits O-H $\cdots$ N hydrogen bonding interactions.

Key words: *trans*-9, 10-dihydro-9, 10-di (1-naphthyl) -9, 10-penanthrenediol; inclusion compound; X-ray diffraction; crystal structure

(接第 34 页)

Lifting Scheme and JPEG2000

ZENG Jian-fen, MA Zheng-ming

(Department of Electronics and Communication Engineering,
Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The D9/7 biorthogonal wavelet transform is used to deduce lifting scheme from Mallat algorithm. Comparing with the deduction of Daubechies, our deduction decomposes both high pass filters and low pass filters and makes every step be realized with FIR filters. In addition, it is found that the scalar ($\rho=1.230$) recommended by JPEG2000 is different from the deduced result ($\rho=1.1496$). This shows that the wavelet transform realized by JPEG2000 is a little different from D9/7 biorthogonal wavelet transform. However, the experimental results presented in this paper show that the difference in scalar does not incur severe influence on image coding.

Key words: wavelet transform; lifting scheme; JPEG2000