

5—(5—溴—2—吡啶偶氮)—2,4—二氨基甲苯的晶体结构测定

千金子 姚家星 范海福
(中国科学院物理研究所)

施开良 黄胜华
(化学系)

摘 要

5—Br—PADAT是测定钴很好的试剂，灵敏度高，选择性好。该晶体属单斜晶系，空间群为C2/c，晶胞参数 $a = 18.993(6) \text{ \AA}$ ， $b = 5.728(3) \text{ \AA}$ ， $c = 24.207(7) \text{ \AA}$ ； $\beta = 108.89(4)^\circ$ ，每个晶胞有8个分子。在PW—1100四圆衍射仪上收集了2184个独立的衍射点的强度数据。用Patterson法和重原子法测定晶体结构，并以全矩阵最小二乘法修正结构参数， $R = 0.0713$ 。所有的氢原子坐标位置从差值电子密度图上得到。

七十年代中期，柴田正三等人合成了一系列吡啶偶氮—间—苯二胺类⁽¹⁾和吡啶偶氮—间—二氨基甲苯类化合物⁽²⁾，他们指出这些化合物作为有机试剂对钴的测定有很高的灵敏度和很好的选择性⁽³⁾。

近年来潘庆洪等⁽⁴⁾改进了柴田正三的合成方法，获得了棕红色针状的5—Br—PADAT晶体，该晶体溶于乙醇。我们在乙醇中将晶体重结晶，挑选合适的单晶体进行X射线结构分析。

结 构 测 定

从5—Br—PADAT单晶体的回摆图和Weissenberg图上知道衍射的系统消光规律为：在hkl型衍射中， $h + k = 2n + 1$ ，在hol型衍射中， $l = 2n + 1$ 为系统消光。由此可以确定，该晶体可能的空间群为C2/c或Cc。然而在Patterson函数的计算中发现，存在UOW Harker面，因此可以断定空间群为C2/c。晶胞参数 $a = 18.993(6) \text{ \AA}$ ， $b = 5.728(3) \text{ \AA}$ ， $c = 24.207(7) \text{ \AA}$ ， $\beta = 108.89(4)^\circ$ ，每个晶胞中有8个分子。

在PW—1100型四圆衍射仪上用 $\text{MoK}\alpha$ 特征谱线收集了2184个独立的衍射，其中有

本文1983年3月收到

潘庆洪提供5—Br—PADAT晶体

1740个可观测的衍射点。先用Patterson法确定了溴原子的坐标位置，其后用重原子法确定除氢原子以外的全部原子的坐标位置，这时偏离因子 $R = 0.3453$ 。

利用SHELX-76程序库中的全矩阵最小二乘法程序⁽⁶⁾，对所得到的原子坐标参数和温度因子参数进行三轮修正。第一轮修正采用各向同性温度因子，后两轮采用各向异性温度因子，经修正后的偏离因子 $R = 0.0907$ 。

在此基础上作了差值电子密度图，图中在溴原子周围1 Å半径范围内发现三个“鬼峰”，这是由于重原子的断尾效应引起的。此外还出现12个氢原子的峰，将这12个氢原子加进去计算结构因子，使 R 因子下降到0.0772，又将这12个氢原子投入最小二乘法修正，采用各向同性温度因子，一轮修正后 R 因子降为0.0713。计算 R 因子时不考虑不可观测点。

结 果 和 讨 论

晶胞中全部非氢独立原子的坐标位置及温度因子参数列于表1，氢原子的数据没有列出。分子的立体构型示于图1，有关的键长、键角数据列于表2和表3。

表1 非氢原子的坐标位置及温度因子

原子	x	y	z	u_{eq}^*
Br	0.0691(1)	1.3000(2)	-0.1638(1)	0.0651(7)
N1	0.1462(4)	0.5195(13)	0.0104(3)	0.0417(39)
N2	0.1181(4)	0.5224(13)	0.0518(3)	0.0407(39)
N3	0.1670(4)	-0.2529(13)	-0.0607(3)	0.0444(42)
N4	0.1898(6)	-0.1227(18)	0.2316(5)	0.0701(57)
N5	0.2188(5)	0.1296(15)	0.0523(4)	0.0503(46)
C1	0.1505(5)	0.9224(17)	-0.0983(4)	0.0442(48)
C2	0.0869(5)	1.0574(16)	-0.1082(4)	0.0428(47)
C3	0.0392(5)	1.0128(19)	-0.0768(5)	0.0538(53)
C4	0.0562(5)	0.8350(17)	-0.0372(4)	0.0485(49)
C5	0.1225(5)	0.7059(17)	-0.0285(4)	0.0394(43)
C6	0.0908(7)	0.2455(21)	0.2336(5)	0.0655(61)
C7	0.1392(4)	0.3500(14)	0.0935(4)	0.0371(43)
C8	0.1098(5)	0.3685(16)	0.1397(4)	0.0427(46)
C9	0.1236(4)	0.2182(18)	0.1851(4)	0.0449(46)
C10	0.1718(5)	0.0246(15)	0.1856(4)	0.0388(44)
C11	0.2012(5)	0.0010(17)	0.1412(4)	0.0431(47)
C12	0.1882(4)	0.1560(15)	0.0945(4)	0.0356(43)

$$\bullet U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

含偶氮-N=N-双键这类分子有两种几何异构体⁽⁶⁾，如图2中(I)式和(II)式所

示。(I)式中N2和N3处于C5-N1键的反式位置,(II)式中的N2和N3处于顺式位置,显然5-Br-PADAT分子为反式异构体。

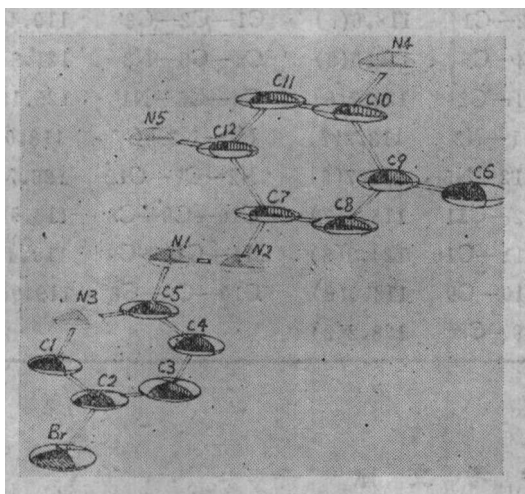


图1 5-Br-PADAT分子的立体构型

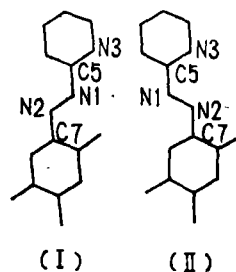


图2 顺反异构体示意图
(I)为反式,(II)为顺式。

从测得的键长数据看,苯环和吡啶环上的C-C键、C-N键及N1-N2键的键长都介于单键和双键之间,C2-Br键、C5-N1键、C7-N2键、C12-N5键及C6-C9键的键长都有所缩短,这表明所有的非氢原子都参与了共轭,其中C6可能是甲基(-CH₃)的超共轭作用。

通过二面角的计算表明,苯环、吡啶环和偶氮的四个原子(C5-N1-N2-C7)分别地各自处在一个平面上,但是三者并不共面,其中苯环绕C7-N2键扭转了3.78°,吡啶环绕C5-N1键向相反方向扭了26.26°,即苯环与吡啶环相应地扭转了约30°角,这必然会对分子的整体共轭产生一定的影响。

表2 5-Br-PADAT中键长数据

化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)	化学键	键长(Å)
Br-C2	1.888(8)	N2-C7	1.375(10)	C2-C1	1.388(12)
C7-C8	1.407(12)	C1-N3	1.324(11)	C8-C9	1.353(12)
N3-C5	1.342(10)	C9-C6	1.505(12)	C5-C4	1.417(12)
C9-C10	1.437(12)	C4-C3	1.364(13)	C10-C11	1.368(12)
C3-C2	1.383(13)	C11-C12	1.394(12)	C5-N1	1.399(11)
C12-N5	1.338(10)	N1-N2	1.278(9)	C7-C12	1.445(11)
C10-N4	1.351(13)				

表3 5—Br—PADAT中鍵角數據

角	鍵角(°)	角	鍵角(°)	角	鍵角(°)
Br—C2—C3	122.0(7)	Br—C2—C1	118.6(6)	C1—C2—C3	119.4(8)
C2—C3—C4	118.5(8)	C3—C4—C5	119.3(8)	C4—C5—N3	121.3(8)
C5—N3—C1	118.7(7)	N3—C1—C2	122.7(8)	C4—C5—N1	125.1(8)
N3—C5—N1	113.6(7)	C5—N1—N2	113.2(7)	N1—N2—C7	118.0(7)
N2—C7—C8	115.7(7)	C11—C12—N5	122.7(8)	N2—C7—C12	126.7(7)
C7—C12—N5	120.6(8)	C7—C12—C11	116.6(7)	C10—C9—C8	116.9(7)
C9—C8—C7	125.2(8)	C12—C11—C10	124.3(8)	C11—C10—C9	119.4(8)
C11—C10—N4	121.9(8)	N4—C10—C9	118.6(8)	C10—C9—C6	119.9(8)
C8—C7—C12	117.6(7)	C6—C9—C8	123.2(8)		

參 考 文 獻

- [1] S. Shibata, M. Furukawa et al., *Anal. Chim. Acta.*, 55 (1971), 231.
 [2] S. Shibata, M. Furukawa et al., *Anal. Chim. Acta.*, 73(1974), 107.
 [3] 柴田正三等, 分析化学(日), 23 (1974), 1412.
 [4] 潘庆洪等, 中山大學學報(自然科學版), 1982, 1, 82.
 [5] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.
 [6] Masayasu Kurahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976), 11, 2927.

Determination of Crystal Structure of 5—Br—PADAT

Qian Jinzi Yao Jiaying Fan Haifu

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Shih Kailiang Huang Shunhua

(Department of Chemistry, ZhongShan University)

Abstract

5-[(5-Bromo-2-Pyridyl)azo]-2,4-diaminotoluene (5-Br-PADAT) is a highly sensitive and selective reagent for cobalt. The single crystal belongs to space group C2/c with lattice parameters $a=18.993(6)\text{\AA}$, $b=5.728(3)\text{\AA}$, $c=24.207(7)\text{\AA}$, $\beta=108.89(4)^\circ$ and 8 molecules in the unit cell. The intensities of 2184 independent reflections were collected using the PW-1100 four-circle diffractometer. The structure was solved with Patterson method and heavy-atom method and refined to a final $R=0.0713$ by full matrix least square method. Positions of all the hydrogen atoms were obtained from the difference electron density map.