

• 研究论文 •

CH/ π , CH/O 弱氢键在 2,6-二(α -苯基苄基)-1,5-萘二酚 主体分子包结物构筑中的作用

郭文生* 郭放 吴雪冬 佟健 王忠华
(辽宁大学化学科学与工程学院 沈阳 110036)

摘要 设计、合成了一种新的主体分子 2,6-二(α -苯基苄基)-1,5-萘二酚 (**1**)。它可与许多有机小分子形成配位包合物。用 IR 和 ^1H NMR 表征了配位包结物,并测定了主客体分子的摩尔比: **1**•DMF (1 : 1), **1**•DMSO (1 : 2), **1**•吡啶 (1 : 1), **1**•喹啉(1 : 2), **1**•*N*-甲基吡咯烷酮(1 : 1)。用单晶 X 衍射分析了包结物 (**1**)•DMF 的晶体结构,属三斜晶系,晶胞参数为 $P-1$, $a=0.9085(9)$ nm, $b=0.9501(6)$ nm, $c=2.0995(6)$ nm, $\alpha=99.59(3)^\circ$, $\beta=90.13(4)^\circ$, $\gamma=96.20(7)^\circ$, $V=1.776(2)$ nm 3 , $D_c=1.898$ g•cm $^{-3}$ 。结果表明,主体分子间的 CH/ π 弱氢键在决定主体分子的层状框架结构和客体分子在层间的填充方式中发挥了重要作用;两种不等效的客体分子与主体分子的作用方式是不同的,一种客体分子是通过 CH/ π , CH/O 弱氢键与同层的不同主体分子相互作用,另一种是通过 CH/ π , CH/O 弱氢键与相邻层的不同主体分子相互作用。

关键词 包结化合物; 2,6-二(α -苯基苄基)-1,5-萘二酚; X 射线衍射分析; 弱氢键相互作用

Role of CH/ π , CH/O Weak Hydrogen Bonds in Constructing Inclusion Compounds of 2,6-Bis(α -phenylbenzyl)-1,5-naphthalenediol

GUO, Wen-Sheng* GUO, Fang WU, Xue-Dong TONG, Jian WANG, Zhong-Hua
(Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract A new kind of host molecule 2,6-bis(α -phenylbenzyl)-1,5-naphthalenediol (**1**) was designed and synthesized. It exhibits strong inclusion property with various small organic molecules. The inclusion compounds were characterized by IR and ^1H NMR. The molar ratios of host and guest are **1**•DMF (1 : 1), **1**•DMSO (1 : 2), **1**•pyridine (1 : 1), **1**•quinoline (1 : 2) and **1**•*N*-methyl-2-pyrrolidone (1 : 1), respectively. The structure of inclusion compound of **1** with DMF was determined by single crystal X-ray diffraction with parameters of triclinic symmetry, $P-1$, $a=0.9085(9)$ nm, $b=0.9501(6)$ nm, $c=2.0995(6)$ nm, $\alpha=99.59(3)^\circ$, $\beta=90.13(4)^\circ$, $\gamma=96.20(7)^\circ$, $V=1.776(2)$ nm 3 , $D_c=1.898$ g•cm $^{-3}$. The result showed that CH $\cdots\pi$ weak hydrogen bonding plays a very important role in constructing the layer host framework and guest molecule packing pattern. The contacts between two inequivalent guests DMF with host are different, and one is through CH $\cdots\pi$ and CH $\cdots\text{O}$ weak hydrogen bonding to the host molecules in the same layer, while the other is through the same interaction in the neighbor layer.

Keywords inclusion compound; 2,6-bis(α -phenylbenzyl)-1,5-naphthalenediol; X-ray diffraction analysis; weak hydrogen bonding interaction

分子间或分子内的弱相互作用在化学和生物化学的诸多领域中(如晶体工程,超分子化学,分子识别和

自组装)的重要作用已经愈来愈被人们所认识^[1]。近年来,引起人们极大兴趣的是弱氢键系统,它可用 C—

* E-mail: wensguo@lnu.edu.cn; Tel: 024-86813912.

Received September 20, 2004; revised and accepted April 15, 2005.

国家自然科学基金(No. 20372031)资助项目.

H \cdots A 系统来表述 (A 为质子的受体, 诸如 O, N, X); 在弱氢键中, CH \cdots π 相互作用则被视为是其中最弱的一类弱氢键^[2,3], 对 CH \cdots π 弱氢键和 CH \cdots O 弱氢键的判别提供了较为完整的方法^[4-7]. 包结物晶体, 尤其是有机小分子包结物, 为研究 C—H \cdots π 相互作用在晶体堆砌中的作用提供了有用模型^[8-15]. C—H \cdots π , CH \cdots O 等弱氢键在决定晶体结构和晶体的填充方式以及维持分子的稳定构象等方面发挥着重要作用^[12-14], 但是, 完整的实验例证有待进一步开发.

本文依据主体分子的设计原理^[16-19]设计合成了一种新的主体分子 2,6-二(α -苯基苯基)-1,5-萘二酚(**1**), 在研究其包结性能的同时, 我们发现在包结物中存在丰富的 CH \cdots π , CH \cdots O 弱相互作用, 它们在决定晶体填充方式和晶体结构方面发挥了重要作用.

1 实验

1.1 主体分子的合成

在装有回流冷凝管和油水分离器的 250 mL 三口瓶中, 加入 10.2 g 二苯甲醇, 4.0 g 1,5-萘二酚, 1 g 对甲基苯磺酸, 加入 70 mL 甲苯, N₂ 保护, 在搅拌下回流 6 h. 反应完毕后, 冷却至室温, 有白色晶体从紫红色反应液中析出. 用旋转蒸发仪蒸出甲苯, 所得固体依次用饱和 Na₂CO₃ 水溶液、饱和 NaCl 水溶液和蒸馏水 50 mL 各洗涤三次, 再用无水乙醇洗涤三次, 每次 30 mL. 真空干燥, 所得白色固体为主体分子. 用乙酸乙酯重结晶, 得白色晶体 10.7 g, 产率 87%, m.p. 226~228 °C. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ : 5.1 (s, 2H, OH), 5.7 (s, 2H, C—H), 7.08 (d, 2H, ArH, 骨架), 7.16~7.40 (m, 20H, ArH, 取代基), 7.6 (d, *J*=8.2 Hz, 2H, ArH, 骨架); 经 D₂O 交换后 δ 5.1 消失, 证明为 OH 活泼氢. IR (KBr) ν : 3418.2 (s, OH), 3058.1 (w, ArH), 1599.4, 1492.8, 1447.9 (s, Ar), 1241.4 (s, ArO).

1.2 包结物的制备及主客体摩尔比的测定

称取主体分子 0.1 g, 分别置于 25 mL 的锥形瓶中, 加入适量的客体分子(同时也是溶剂)摇匀, 若不溶, 则稍加热使其溶解. 室温放置, 析出结晶, 过滤, 真空干燥得到包结物, 测其熔点, 进行 IR, ¹H NMR 分析来确定包结物的组成.

实验中采用的客体分子有: 醇类(甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、环戊醇), 醛酮类(甲醛、乙醛、DMF、丙酮、环戊酮、苯乙酮、2,5-己二酮、*N*-甲基-2-吡咯烷酮), 酯类(乙酸乙酯、苯甲酸甲酯), 醚类(四氢呋喃、1,4-二氧六环), 胺类化合物(吡啶、环己胺), 环氧化合物(环氧氯丙烷)以及 DMF, DMSO.

将获得的每种化合物各取 10~20 mg 溶于氘代 DMSO 中用 Mercury-Vx300 超导核磁共振仪测定 ¹H NMR, 通过 H 原子的积分面积计算它们的主客体摩尔比. 用 X4 显微熔点测定仪测定包结物的熔点.

1.3 主体分子与 DMF 包结物晶体 X 衍射测定

取 0.40 mm \times 0.40 mm \times 0.40 mm 大小的淡黄色透明块状晶体在 Bruker Axs P4 四圆衍射仪进行单晶 X 射线衍射实验. 石墨单色器, Mo K α (λ =0.071073 nm), *T*=293 K, 在 $1.97^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$, $-10 \leq h \leq 1$, $-10 \leq k \leq 10$, $-21 \leq l \leq 21$ 范围内收集衍射强度数据, 获得独立衍射点 6041 个, 其中, 3633 个为可观察点 [*I*>2 σ (*I*)]. 用直接法 SHELXS 97 解析晶体结构, 交迭使用最小二乘法和差值 Fourier 法获得全部非氢原子并判断原子种类, 用最小二乘法修正各向异性, 用几何计算法和 Fourier 法获得全部氢原子位置. 获得一个不对称单位内的化学计量式为 C₃₆H₂₈O₂·(C₃H₇ON)₂, *M_r*=565.71, 最终可靠因子 *R_f*=0.0912, *wR₂*=0.2355, *s*=1.042. 计算晶体密度 *D_c*=1.898 g·cm⁻³.

2 结果与讨论

2.1 包结物的表征

包结物中的主客体分子摩尔比和熔点分别为 **1**·DMF, 1:1, 218~220 °C; **1**·DMSO, 1:2, 215~216 °C; **1**·吡啶, 1:1, 202~204 °C; **1**·喹啉, 1:2, 158~160 °C; **1**·*N*-甲基吡咯烷酮, 1:2, 214~216 °C (主客体分子摩尔比采用 ¹H NMR 方法, 测量相关峰的积分面积得到. 除了 **1**·DMSO 采用氘代丙酮外, 其余的包结物均采用氘代 DMSO). 元素分析数据采用 Flash EA 1112 元素分析仪测得. Anal. calcd for C₃₆H₂₈O₂·C₃H₇ON: C 82.80, H 6.24, N 2.48; found C 82.61, H 6.38, N 2.57. Anal. calcd for C₃₆H₂₈O₂·2C₂H₆SO: C 74.04, H 6.21; found C 74.14, H 6.10. Anal. calcd for C₃₆H₂₈O₂·C₅H₅N: C 86.13, H 5.82, N 2.45; found C 85.98, H 5.91, N 2.35. Anal. calcd for C₃₆H₂₈O₂·C₅H₉ON: C 83.22, H 6.31, N 2.37; found C 83.13, H 6.39, N 2.47. Anal. calcd for C₃₆H₂₈O₂·2C₉H₇N: C 86.37, H 5.64, N 3.72; found C 86.25, H 5.68, N 3.92. 主体分子的包结物熔点普遍低于主体分子自身的熔点, 而且熔间距很窄, 说明生成的包结物形成了不同于主体分子的新晶格.

用 Bruker-IFS-55 红外分光光度仪(KBr 压片)测定 **1** 形成包结物的红外光谱, 将配位包结物的红外光谱与 **1** 的红外光谱相比较, 如果主客体分子之间存在强的氢键作用, 相互作用的基团如羟基, 羰基的振动吸收峰将发生不同程度的红移. **1**·DMF 包结物中, **1** 的羟基吸收峰

由 3418.2 cm^{-1} 红移至 3236.5 cm^{-1} , 红移了 181.7 cm^{-1} , DMF 的羰基吸收峰由 1678 cm^{-1} 红移至 1661.3 cm^{-1} , 红移了 16.7 cm^{-1} ; 说明 **1** 的羟基与 DMF 的羰基发生了氢键作用. 同样, **1**•DMSO: 羟基吸收峰由 3418.2 cm^{-1} 红移至 3276.0 cm^{-1} , 红移了 142.2 cm^{-1} , 亚砷基(S=O)由 1051.5 cm^{-1} 红移至 1019.2 cm^{-1} , 红移了 32.3 cm^{-1} ; **1**•吡啶: 羟基吸收峰红移了 12.2 cm^{-1} ; **1**•喹啉: 羟基吸收峰红移了 360.4 cm^{-1} ; **1**•*N*-甲基吡咯烷酮: 羟基吸收峰红移了 126.7 cm^{-1} .

2.2 主体分子与 DMF 包结物晶体结构分析

单晶 X 衍射测试结果表明, 主体分子与 DMF 包结物晶体为三斜晶系, *P*-1 空间群. 晶胞参数为: $a = 0.9085(9)\text{ nm}$, $b = 0.9501(6)\text{ nm}$, $c = 2.0995(6)\text{ nm}$, $\alpha = 99.59(3)^\circ$, $\beta = 90.13(4)^\circ$, $\gamma = 96.20(7)^\circ$, $V = 1.776(2)\text{ nm}^3$, $D_c = 1.898\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 一个不对称单位中包含 1 个主体分子(由两种不同的半个主体分子 **H** 和 **H'** 组成)和两个 DMF 客体分子 **G** 和 **G'**, 如图 1 所示, 包结物沿 *a* 轴方向投影图如图 2 所示. 客体分子 DMF (**G** 和 **G'**) 填充在由主体分子沿 *a* 轴所形成的层状框架中, 属于层形配位包结化合物. 客体分子 **G** 的羰基 O(1A) (x, y, z) 与 **H'** 的羟基 O(1')—H(1') ($-x, 1-y, 1-z$) 形成强氢键 O(1')—H(1') \cdots O(1A): O(1') \cdots O(1A) $0.2664(1)\text{ nm}$, O(1')—H(1') $0.0819(5)\text{ nm}$, H(1') \cdots O(1A) $0.1880(2)\text{ nm}$, $\angle\text{O}(1')\text{—H}(1')\cdots\text{O}(1\text{A}) = 159.62^\circ$; 客体分子 **G'** 的羰基 O(1B) (x, y, z) 与 **H** 的羟基 O(1) ($-1+x, -1+y, z$) 形成强氢键 O(1)—H(1') \cdots O(1B): O(1) \cdots O(1B) 0.2667 nm , O(1)—H(1) 0.0820 nm , H(1) \cdots O(1B) 0.1878 nm , $\angle\text{O}(1)\text{—H}(1')\cdots\text{O}(1\text{B}) = 160.94^\circ$.

2.3 晶体中的 CH/ π , CH/O 弱氢键的相互作用

主体分子的羟基与 DMF 羰基形成的 OH \cdots O 强氢

键, 这对于抓住和固定客体分子, 降低晶体能, 形成稳定的包结化合物是至关重要的. 但是, 在晶体中单凭这种强氢键作用部位来决定晶体的堆砌方式和晶体结构是不够的, 本文的重点是研究 C—H \cdots π , CH \cdots O 弱氢键在晶体堆砌中的作用.

2.3.1 CH \cdots π 弱氢键在主体分子层状堆砌中的作用

在包结物晶体中, 主体分子的堆砌呈层状结构, 堆砌层位于晶体的(001)方向, 如图 2 所示. 主体分子 **H** (x, y, z) 的 H(10) 作为氢键施主, 与邻近的同一个不对称单位中的主体分子 **H'** (x, y, z) 的 C(12') 形成 CH \cdots π 弱氢键 C(10)—H(10) \cdots C(12'): C(10)—H(10) 0.0930 nm , H(10) \cdots C(12') 0.2977 nm , C(10) \cdots C(12') 0.3789 nm , $\angle\text{C}(10)\text{—H}(10)\cdots\text{C}(12') = 146.73^\circ$. 根据 Nishio 对 CH \cdots π 弱氢键的分析方法, $D_{\text{lin}} = 0.3014 < 0.305\text{ nm}$, $\theta = 25.63^\circ < 60^\circ$, $\omega = 102.59^\circ < 130^\circ$, 属于“region 2”, 即 H(10) 略微偏离苯环的正上方^[4]. 由于晶体的对称性, 相邻层分子 **H** 和 **H'** 具有相同的作用. 这样, 主体分子通过 CH \cdots π 弱氢键相互作用构筑了一个图 3(a)所示的 **H, H', H \cdots** 无限延伸的一维堆砌层.

主体分子 **H** 的 H(11) (x, y, z) 作为氢键施主, 与邻层主体分子 **H n** (neighbor layer) 的 O(1) ($x, -1+y, z$) 形成 CH \cdots O 弱氢键 C(11)—H(11) \cdots O(1): C(11)—H(11) 0.0930 nm , H(11) \cdots O(1) 0.2907 nm , C(11) \cdots O(1) 0.3811 nm , $\angle\text{C}(11)\text{—H}(11)\cdots\text{O}(1) = 164.16^\circ$; 同样, **H n** 的 H(11) 与 **H** 的 O(1) 形成相同的 CH \cdots O 弱氢键; 主体分子 **H'** 的 H(15') ($1-x, -y, 1-z$) 作为氢键施主, 与邻层主体分子 **H' n** 的 O(1') ($1-x, -1-y, 1-z$) 形成 CH \cdots O 弱氢键 C(15')—H(15') \cdots O(1'): C(15')—H(15') 0.0930 nm , H(15') \cdots O(1') 0.2694 nm , C(15') \cdots O(1') 0.3622 nm , $\angle\text{C}(15')\text{—H}(15')\cdots\text{O}(1') = 176.47^\circ$; 同样, **H' n** 的 H(15') 与

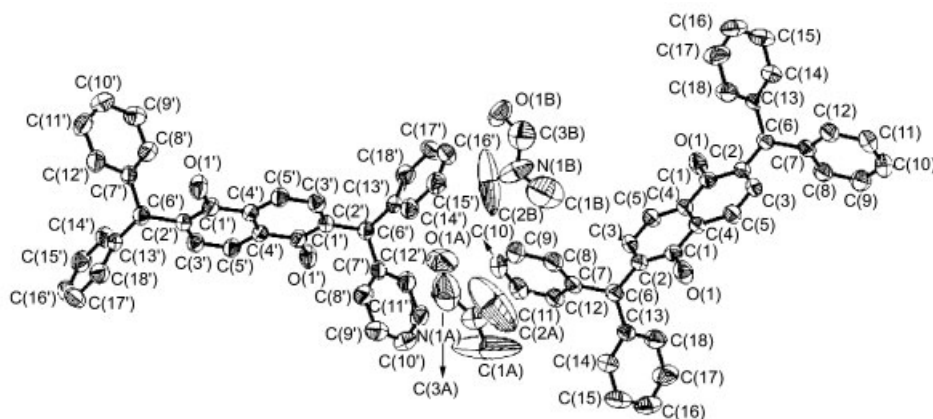
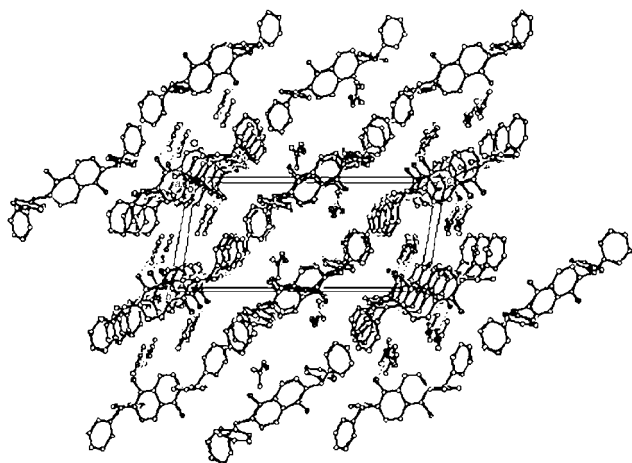
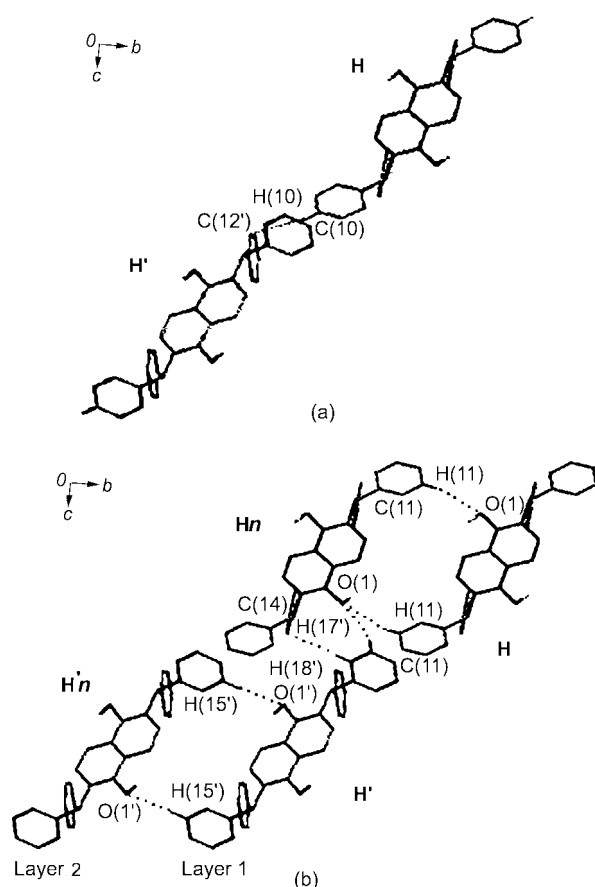


图 1 主体分子•DMF 包结物单晶立体投影图

Figure 1 Stereodrawing of the inclusion crystal formed by host 2,6-bis(α -phenylbenzyl)-1,5-naphthalenediol (**1**) with DMF

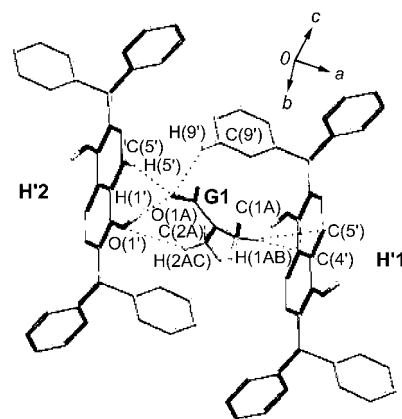
图2 包结物沿 a 轴方向的填充投影图Figure 2 Packing diagram of inclusion crystal along a axis图3 包结物中层内主体分子间(a)及相邻层间(b)的 $\text{CH}\cdots\pi$ 相互作用Figure 3 $\text{CH}\cdots\pi$ weak hydrogen bond interactions between hosts in the layer of (a) or in the neighbor layer (b) of the inclusion compound

H' 的 $\text{O}(1')$ 形成相同的 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 弱氢键. 此外, 主体分子 H' 的 $\text{H}(17')$ ($1+x, y, z$)与主体分子 Hn 的 $\text{O}(1)$ ($x, -1+y, z$)形成 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 弱氢键 $\text{C}(17')\text{—H}(17')\cdots\text{O}(1)$: $\text{C}(17')\text{—}$

$\text{H}(17')$ 0.0930 nm, $\text{H}(17')\cdots\text{O}(1)$ 0.2772 nm, $\text{C}(17')\cdots\text{O}(1)$ 0.3631 nm, $\angle\text{C}(17')\text{—H}(17')\cdots\text{O}(1)=153.94^\circ$; 主体分子 H' 的 $\text{H}(18')$ ($1+x, y, z$)作为氢键施主, 与邻层的主体分子 Hn 的 $\text{C}(14)$ ($x, -1+y, z$)形成 $\text{CH}\cdots\pi$ 弱氢键 $\text{C}(18')\text{—H}(18')\cdots\text{C}(14)$: $\text{C}(18')\text{—H}(18')$ 0.0930 nm, $\text{H}(18')\cdots\text{C}(14)$ 0.2876 nm, $\text{C}(18')\cdots\text{C}(14)$ 0.3787 nm, $\angle\text{C}(18')\text{—H}(18')\cdots\text{C}(14)=166.72^\circ$. $D_{\text{lin}}=0.3031 < 0.305$ nm, $\theta=10.05^\circ < 60^\circ$, $\omega=62.15^\circ < 90^\circ$, 属于“region 1”, 即 $\text{H}(18')$ 位于苯环的上方. 通过层间等效和不等效的主体分子的 $\text{CH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\pi$ 弱氢键的相互作用, 使层间的距离得以固定, 进而得到层状堆砌的晶体结构, 如图 3(b)所示.

2.3.2 主客体分子间的 CH/π , CH/O 弱氢键的相互作用

在主体分子层内, 填充的两个客体分子是不等效的. 其中, 客体分子 G1 (x, y, z)与同层的不同主体分子 $\text{H}'1$ 和 $\text{H}'2$ 产生 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 强氢键和 $\text{CH}\cdots\pi$, $\text{CH}\cdots\text{O}$ 弱氢键的相互作用, 如图 4 所示.

图4 包结物中客体分子 G1 与同层内不同主体分子间的 $\text{OH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\pi$, $\text{CH}\cdots\text{O}$ 相互作用Figure 4 $\text{OH}\cdots\text{O}$, $\text{CH}\cdots\pi$, $\text{CH}\cdots\text{O}$ interactions between guest G1 and different hosts in the layer of the inclusion compound

客体分子 G1 (x, y, z)的 $\text{H}(1\text{AB})$ 作为氢键施主, 与主体分子 $\text{H}'1$ 萘环的 $\text{C}(4')$ ($1+x, 1+y, z$)形成 $\text{CH}\cdots\pi$ 弱氢键 $\text{C}(1\text{A})\text{—H}(1\text{AB})\cdots\text{C}(4')$: $\text{C}(1\text{A})\text{—H}(1\text{AB})$ 0.0960 nm, $\text{H}(1\text{AB})\cdots\text{C}(4')$ 0.2874 nm, $\text{C}(1\text{A})\cdots\text{C}(4')$ 0.3819 nm, $\angle\text{C}(1\text{A})\text{—H}(1\text{AB})\cdots\text{C}(4')=167.95^\circ$; 和 $\text{C}(5')$ 形成 $\text{C}(1\text{A})\text{—H}(1\text{AB})\cdots\text{C}(5')$: $\text{H}(1\text{AB})\cdots\text{C}(5')$ 0.2932 nm, $\text{C}(1\text{A})\cdots\text{C}(5')$ 0.3864 nm, $\angle\text{C}(1\text{A})\text{—H}(1\text{AB})\cdots\text{C}(5')=163.98^\circ$. 客体分子 G1 (x, y, z)的 $\text{H}(2\text{AC})$ 作为氢键施主, 与同层主体分子 $\text{H}'2$ 的羟基 $\text{O}(1')$ ($x, 1+y, z$)生成 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 弱氢键 $\text{C}(2\text{A})\text{—H}(2\text{AC})\cdots\text{O}(1')$: $\text{C}(2\text{A})\text{—H}(2\text{AC})$ 0.0960 nm, $\text{H}(2\text{AC})\cdots\text{O}(1')$ 0.2834 nm, $\text{C}(2\text{A})\cdots\text{O}(1')$ 0.3579 nm, $\angle\text{C}(2\text{A})\text{—H}(2\text{AC})\cdots\text{O}(1')=135.20^\circ$. 此外, 客体分子 G1 的羰基与 $\text{H}'1$ 和 $\text{H}'2$ 的 CH 形成 $\text{CH}\cdots\text{O}$

弱氢键作用, 主体分子 **H'1** 的 H(9') ($1-x, 1-y, 1-z$) 与客体分子 **G1** 的羰基 O(1A) 形成 C(9')—H(9') \cdots O(1A): C(9')—H(9') 0.0930 nm, H(9') \cdots O(1) 0.2663 nm, C(9') \cdots O(1A) 0.3486 nm, \angle C(9')—H(9') \cdots O(1A)=147.99 $^\circ$; 主体分子 **H'1** 的 H(5') ($x, 1+y, z$) 与客体分子的羰基 O(1A) 形成 C(5')—H(5') \cdots O(1A) 弱氢键: C(5')—H(5') 0.0905 nm, H(5') \cdots O(1A) 0.2510 nm, C(5') \cdots O(1A) 0.3278 nm, \angle C(5')—H(5') \cdots O(1A)=43.06 $^\circ$. 加上 O(1')—H(1') \cdots O(1A) 强氢键, 在客体分子的羰基上共形成三个氢键, 氢键的方向性^[6]为 O(1')—H(1'A) 和 H(5') 的 s 轨道与 O(1A) 的两个 sp² 轨道交盖, C(9')H(9') 的 s 轨道与 O(1A) 的 p 轨道交盖. 通过主客体分子间的 CH \cdots π , CH \cdots O 弱氢键的相互作用, 使晶体形成一个沿 a 轴方向延伸的二维的主体分子层, 同时, 客体分子 **G1** 靠近层的上方填充, 构成层状结构的一个层面, 如图 4 所示.

客体分子 **G2** 与主体分子的作用方式与客体分子 **G1** 有所不同, 它是与不同层的主体分子 **H** 和 **Hn** 分别形成 OH \cdots O 强氢键, CH \cdots O 和 CH \cdots π 弱氢键.

其中, 客体分子 **G2** (x, y, z) 的 H(1BB) 作为氢键施主, 与主体分子 **H** 的 C(16) 形成 CH \cdots π 弱氢键作用, C(1B)—H(1BB) 0.0960 nm, H(1BB) \cdots C(16) 0.2797 nm, C(1B) \cdots C(16) 0.3658 nm, \angle C(1B)—H(1BB) \cdots C(16)=149.69 $^\circ$; 客体分子 **G2** 的 H(2BA) 与邻层的主体分子 **Hn** 羟基 O(1) 形成 CH \cdots O 弱氢键, C(2B) \cdots H(2BA) 0.0961 nm, H(2BA) \cdots O(1) 0.3023 nm, C(2B) \cdots O(1) 0.3959 nm, \angle C(2B)—H(2BA) \cdots O(1)=165.04 $^\circ$. 氢键的方向为 H(2BA) 的 s 轨道与 O(1) 的 p 轨道头对头交盖; 主体分子 **Hn** 的 H(5) ($-1+x, -1+y, z$) 与客体分子 **G2** O(1B) 形成 C(5)—H(5) \cdots O(1B) 弱氢键: C(5)—H(5) 0.1016 nm, H(5) \cdots O(1B) 0.2609 nm, C(5) \cdots O(1B) 0.3391 nm, \angle C(5)—H(5) \cdots O(1B)=133.70 $^\circ$. 如图 5 所示. 这些 CH \cdots π , CH \cdots O 弱氢键发生在相邻层的主体分子之间, 客体分子 **G2** 通过强氢键和弱氢键的相互作用填充于层间.

3 结论

2,6-二(α -苯基苄基)-1,5-萘二酚是一个新的二醇类主体分子, 它能与许多有机小分子化合物形成包结物晶体. 通过主体分子与 DMF 包结物晶体的结构分析, 主客体分子间的传统 OH \cdots O 强氢键在抓住和固定客体分子, 形成包结物晶体, 降低晶体稳定能方面起到关键作用; 主体分子间的 CH \cdots π , CH \cdots O 弱氢键在决定主体分子的层状框架结构中发挥了重要作用. 两种不等效的客体分子与主体分子的作用方式是不同的, 一种是通过

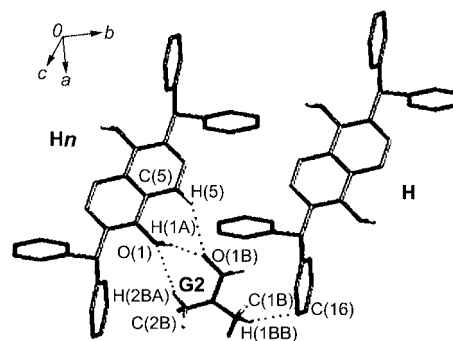


图 5 包结物中客体分子 **G2** 与不同层的主体分子 **H** 和 **Hn** 的 OH \cdots O, CH \cdots π , CH \cdots O 相互作用

Figure 5 OH \cdots O, CH \cdots π , CH \cdots O interactions between guest **G2** with hosts (**H** and **Hn**) in the different layer of the inclusion compound

CH \cdots π , CH \cdots O 弱氢键与同层的不同主体分子相互作用, 另一种客体分子是通过 CH \cdots π , CH \cdots O 弱氢键与相邻层的不同主体分子相互作用.

References

- Desiraju, G. R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665.
- Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The CH \cdots π Interaction Evidence, Nature and Consequences*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- Suezawa, H.; Yoshida, T.; Hirota, M.; Takahashi, H.; Umezawa, Y.; Honda, K.; Tsuboyama, S.; Nishio, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2053.
- Umezawa, Y.; Nishio, M. *Bioorg. Mol. Chem.* **1998**, *6*, 493.
- Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 57.
- Ciunik, Z.; Berski, S.; Latajka, Z.; Leszczynski, J. *J. Mol. Struct.* **1998**, *442*, 125.
- Yoshitake, Y.; Misaka, J.; Setoguchi, K.; Abe, M.; Kawaji, T.; Eto, M.; Harano, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1611.
- Zhao, R.; Matsumoto, S.; Akazome, M.; Ogura, K. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 10233.
- Toyota, S.; Sawa, H.; Asakura, M.; Hirano, S.; Toda, F. *CrystEngComm* **2001**, *3*(7), 30.
- Fujii, I.; Hirayama, N. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2946.
- Guo, F.; Guo, W. S.; Toda, F. *CrystEngComm* **2003**, *5*(8), 45.
- Guo, W. S.; Guo, F.; Xu, H. N.; Yuan, L.; Wang, Z. H.; Tong, J. *J. Mol. Struct.* **2005**, *773*, 143.
- Evans, D. J.; Juck, P. C.; Smith, M. K. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1043.

- 15 Csöreg, I.; Finge S.; Weber, E. *Struct. Chem.* **2003**, *14*, 241.
- 16 Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D. *Inclusion Compounds*, Vol. 4, Oxford University Press, Oxford, **1991**, p. 188.
- 17 Weber, E.; Czugler, M. *Molecular Inclusion and Molecular Recognition-Clathrate II, Topics in Current Chemistry*, Vol. 149, Springer, Berlin, **1988**, p. 45
- 18 Toda, F. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 480.
- 19 (a) Guo, W. S.; Zhu, F.; Yu, Z. J.; Wu, Y. *Acta Chim. Sinica* **1998**, *56*, 812 (in Chinese).
(郭文生, 朱峰, 玉占君, 武跃, 化学学报, **1998**, *56*, 812.)
(b) Guo, W. S.; Guo, F.; Deng, M.; Ge, C. H.; Liu, Q. T. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 996 (in Chinese).
(郭文生, 郭放, 邓敏, 葛春华, 刘祁涛, 化学学报, **2000**, *58*, 996.)
(c) Guo, W. S.; Zhu, F.; Guo, F.; Zang, S. L.; Liu, Q. T. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 398 (in Chinese).
(郭文生, 朱峰, 郭放, 臧树良, 刘祁涛, 化学学报, **2002**, *60*, 398.)

(A0409207 SONG, J. P.)