

* 专题评述 *

尿素/硫脲/硒脲-阴离子复合主体晶格包合物*

李 奇 石 梅

北京师范大学化学系, 北京 100875;

麦松威

香港中文大学化学系, 香港

摘要 近年来制备的一系列尿素/硫脲/硒脲-阴离子主体晶格包合物中, 尿素及其衍生物与许多不同种类的阴离子共同生成多样化的主体晶格, 客体则是多种对称的季铵、季磷阳离子以及一些不对称的季铵阳离子. 结果表明加入各种不同的阴离子后, 无论含不含结晶水或亲水的中性分子, 由于这些不同形状的板块或它们的组合的加入, 使新型的复合主体晶格改变了这些尿素衍生物单独作为主体分子的包合物中单一的一维管状结构, 显示出多种多样的包合形式, 如孤立的笼状网络结构、交叉的管道体系、双管道体系、双层体系、波形层状体系及典型的单向管道和三明治层型结构等.

关键词 尿素 硫脲 阴离子 主体晶格 氢键 包合物

用不同的有机主体物质和适当的客体分子作为模板制备包合物是主体晶格的结构设计和改进的重要方法, 它在超分子的自组装以及晶体工程中可能发挥很大作用. 近年来我们尝试把其他组分加入到尿素^[1~10]/硫脲^[11~20]/硒脲^[21]的氢键主体晶格中, 得到了 80 余种新颖的包合物, 其包合型式完全不同于经典的尿素及其衍生物的管状主体晶格^[22], 对于不同大小和形状的客体模板(疏水的类球状的 R_4N^+)得到了不同的主客体物质的量比例的氢键骨架. 在这些含负离子的尿素衍生物主体晶格中, 多样性的连接方式充分显示出尿素及其衍生物作为关键成分与适宜的作为“亚单元”材料的阴离子形成的共聚体, 或同时伴有其他中性分子(大多情况为水分子), 可以成为理想的新型主体晶格的功能构建材料.

我们使用的阴离子组分有很多, 主要有: (a) 卤离子和类卤离子, 它们在氢键连接的尿素或硫脲分子交替排列的锯齿形链中起到了桥梁的作用; (b) 简单的三角及四方平面的含氧阴离子, 如 NO_3^- , CO_3^{2-} , $C_4O_4^{2-}$, HCO_3^- 和 $BO(OH)_2^-$, 这些阴离子能容易地作为受体形成 $O \cdots H-N$ 氢键(最后两个阴离子还可以作为给体形成氢键), 这样它们能

和尿素或硫脲分子连接在一起形成新的基本单元. (c) 新颖的平面型脲基甲酸离子 $NH_2CONHCO_2^-$; (d) 一些单羧酸和双羧酸, 例如 HCO_2^- , $CH_3CO_2^-$, $HC_2O_4^-$ 以及 $C_4H_2O_4^{2-}$; (e) 一些非平面阴离子, 例如戊硼酸根离子 $[B_5O_6(OH)_4]^-$, 其中的氧原子和羟基在氢键中分别可以作为质子受体或给体.

大小不同的对称季铵离子(R_4N^+)作为客体可包含在不同形状的主体晶格空穴中. 也有一些不对称的季铵阴离子 $R_3R'N^+$ 作为客体, 用以研究被包合的客体的大小形状变化对形成包合物的影响. 进一步地, 我们还合成了含有季磷阳离子的同一类的包合物. 胆碱离子 $(CH_3)_3N^+(CH_2)_2OH$ 则被用于考察主体和客体组分间可能生成的氢键.

1 尿素/硫脲/硒脲-阴离子包合物的一般结构特征及相互关系

1.1 尿素/硫脲/硒脲-阴离子包合物的一般结构特征

我们对尿素衍生物-阴离子包合物的研究结果表明, 加入各种各样的阴离子后, 含有或不含有共结晶水或其他中性分子, 都可能改进经典的尿素、硫脲氢键主体晶格, 而且对于不同大小的 R_4N^+ 生成

2001-04-12 收稿, 2001-07-11 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 29973005)及香港研究基金会基金(CUHK 456/95P)资助项目

E-mail: qili@bnu.edu.cn

了不同尿素、硫脲、硒脲对客体物质的量比的新型的主体骨架。

正如设想的那样,含有季铵离子的尿素、硫脲、硒脲的包合物表现出了许多不同的包合型式,如夹心双层体系($n\text{-C}_3\text{H}_7$) $_4\text{N}^+\text{HCO}_3^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ [(2.1), 图1], 孤立的笼状网络结构 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{NH}_2\text{CONHCO}_2^- \cdot 5(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ [(1.1), 图2], 双管道体系,横截面为花生状,其内部可容纳两条平行客体柱的管道 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{BO}(\text{OH})_2^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [(1.2), 图3], 交叉式管道体系,波形层状体系,以及典型的单向管道和三明治层型结构等。

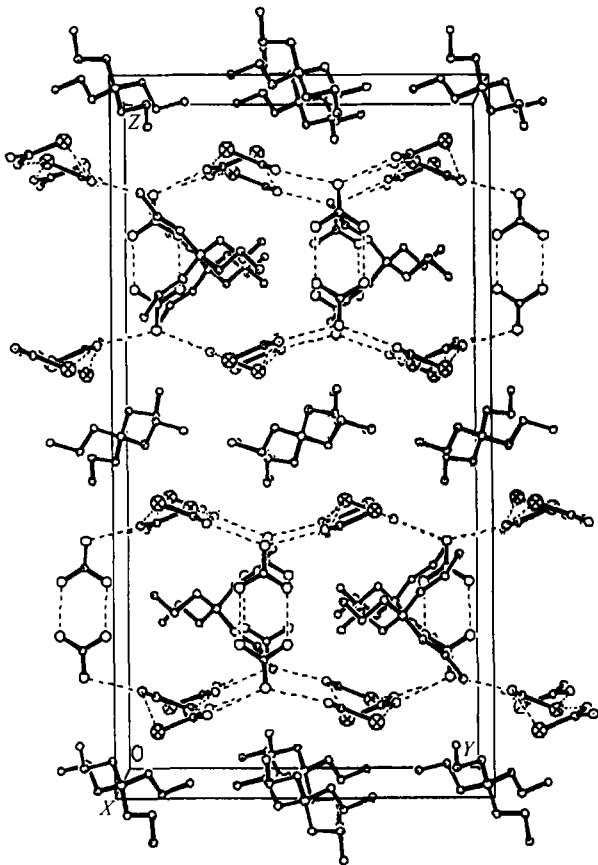


图1 ($n\text{-C}_3\text{H}_7$) $_4\text{N}^+\text{HCO}_3^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (2.1) 的夹心双层结构

图中示出两种不同的包合型式:一半客体阳离子包含在 $z=1/4$ 处的蜂窝状双层主体晶格中,另外一半在 $z=1/2$ 处的阳离子则夹在两个双层之间。虚线代表氢键,原子类型由大小和阴影区别

从这些结构中我们可以看到,主体晶格的形成类型是和尿素衍生物与阴离子、共结晶的溶剂分子(很多情况下是水)或者作为主体组分的中性分子之间的比率紧密相关的。在目前的包合物系列中,除了 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{N}^+]_2\text{CO}_3^{2-} \cdot 6(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (2.2)

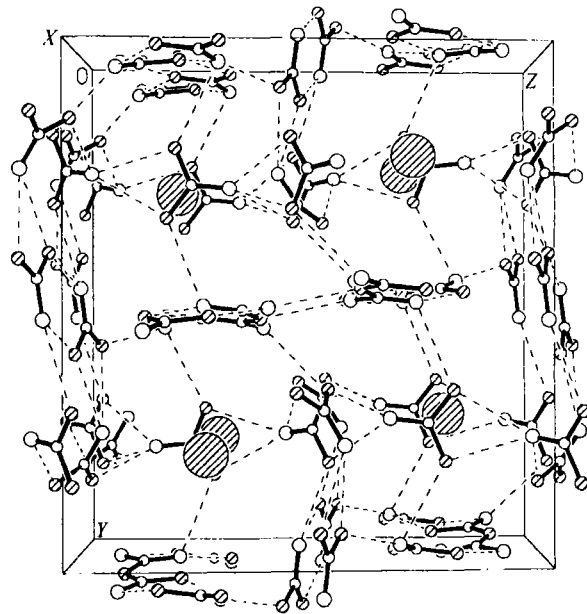


图2 沿 a 轴方向投影的 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{NH}_2\text{CONHCO}_2^- \cdot 5(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (1.1)晶体结构图

虚线代表氢键,原子类型由大小和阴影区别,被包含的 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 用大的阴影圆球表示

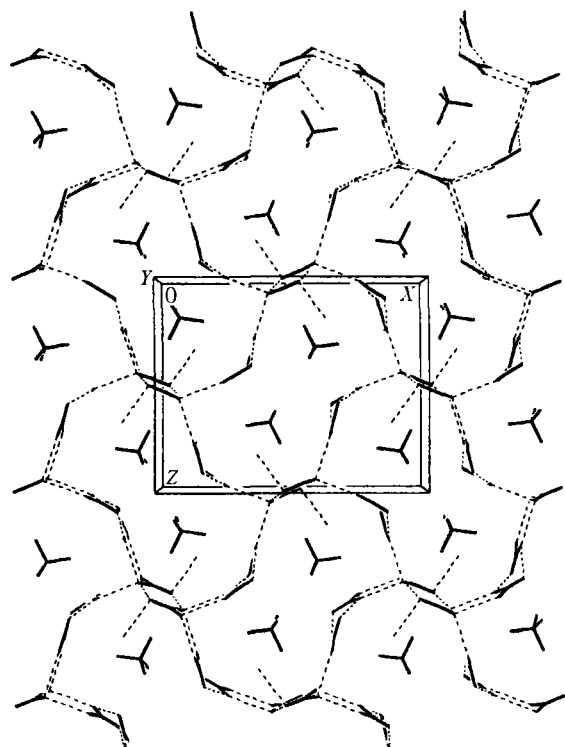


图3 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{BO}(\text{OH})_2^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.2) 的晶体结构

表示出平行于 b 的管道及其中包含的阳离子,可以看到花生状的管道截面以及Y形连接的氢键。虚线代表氢键,原子用点表示

中尿素(硫脲)/阴离子的(u/a)比值为6:1和2[(CH₃)₃(C₆H₅)N⁺]₂CO₃²⁻·11(NH₂)₂CS·H₂O(2.3)该比值为11:2外,笼型化合物(1.1)具有最大的u/a的比值(5:1),而(2.2), (2.3)中的客体组分数要大一些,阴离子则小了一些.

所有管型化合物的尿素(硫脲)/阴离子(u/a)比例都大于或等于3:1,如果比值≤(2:1),则至少会含有一个共结晶溶剂分子,例如包合物(1.2)为2:1:1, (n-C₃H₇)₄N⁺HC₄H₂O₄⁻·(NH₂)₂CS·2H₂O为1:1:2,在(n-C₄H₉)₃(CH₃)N⁺HC₂O₄⁻·(NH₂)₂CS·1/2H₂C₂O₄中为2:2:1.而在(CH₃)₃N⁺(CH₂)₂OH·NH₂CONHCO₂⁻·(NH₂)₂CO(1.3)中为1:1:0,这个特例是因为较大的阴离子在构建主体晶格中起到了重要的作用.

当化合物有较低的u/a比,并且不含其他中性分子时,硫脲或硒脲与阴离子的结构单元只是平行排列的分离的纽带,如(CH₃)₄N⁺NO₃⁻·(NH₂)₂CS和(n-C₃H₇)₄N⁺I⁻·(NH₂)₂CSe.

1.2 尿素/硫脲/硒脲-阴离子包合物中的氢键

除了一个在主体与主体,主体与客体之间同时存在氢键的化合物(1.3)以外,几乎所有的包合物中被包含的客体分子与主体晶格的分子或阴离子间主要为van der Waals作用.在稳定的主体晶格中,氢键的作用是极其重要的,许多定域的氢键键连着一些小分子单元(如现在的尿素衍生物和各种各样的阴离子)形成主体晶格聚集体.可以看出要维持主体晶格需要很强的主体-主体氢键,而在晶格的形状和大小方面不受严格限制,氢键的长度,尤其是角度可以在一定的范围内变化,因而主体-主体氢键网络可以有一定的柔性.

我们现有的结果表明N—H···O和N—H···S氢键在构建此类尿素/硫脲包合物中起着非常重要的作用.例如在23个尿素-阴离子包合物和28个硫脲-阴离子主体晶格中,分别测到了103个N—H···O氢键以及148个N—H···S氢键,它们的平均键长列于表1.虽然这些键长分布在一个很大的范围内,但N—H···O和N—H···S的平均键长值与报道的许多其他场合下的氢键键长值,N···O=(2.93±0.11)Å,N···S=(3.40±0.20)Å吻合得很好^[23].一般地,氢键的键长与给体和受体原子的环境和构型有关,键长顺序为:头-尾相连型<肩-肩相连型<单个氢键.一个很好的例子是笼型尿素-脲基甲酸四甲基铵包合物(1.1),其中这3个类型的氢键都存在,每种类

型的键长平均值分别为2.898(9), 2.990(9), 3.043(9)Å,很好地验证了上述顺序.

表1 尿素/硫脲-阴离子主体晶格中N···O和N···S的平均键长(Å)

	最小值	最大值	平均值	氢键数目	化合物的数目
N—H···O	2.828(5)	3.218(3)	2.970±0.072	103	23
N—H···S	3.281(9)	3.990(3)	3.476±0.092	148	28

N—H···Se氢键很少报道.在目前的4个硒脲包合物中测量的N···Se距离(从3.386(8)到3.741(8)Å,平均值为3.527(7)Å)与硒脲-金刚烷包合物中的氢键相近,其中链间及链内的N—H···Se氢键长度分别为3.51(2)和3.65(2)Å^[24].在我们这些包合物系列中最弱的N—H···Se氢键是化合物(C₂H₅)₄N⁺Cl⁻·2(NH₂)₂CSe(3.1)中的硒脲间单一氢键和化合物(n-C₃H₇)₄N⁺Cl⁻·3(NH₂)₂CSe(3.2)和(n-C₃H₇)₄N⁺Br⁻·3(NH₂)₂CSe(3.3)中的双纽带与桥连的硒脲分子间的氢键.N···Se距离平均值与上面提到的N···S键长(3.481±0.096)Å有明显不同.

在现有的一系列硒脲-卤素晶格中,N—H···X氢键对于建造主体晶格起到了很重要的作用.在化合物(3.1), (3.2)和(3.3)中,每个氯离子或溴离子有5个N—H···X氢键.(3.1), (3.2)中10个N···Cl的距离测量值从3.127(8)到3.647(8)Å,平均值为3.304(8)Å,(3.3)中5个N···Br距离从3.288(7)到3.829(7)Å,平均值为3.502(7)Å.在尿素或硫脲的卤化物主体晶格里8个化合物中的29个N—H···Cl氢键和3个化合物的6个N—H···Br氢键的平均键长分别为:N···Cl从3.206(7)到3.393(9)Å,N···Br从3.353(9)到3.53(2)Å.在包合物(n-C₃H₇)₄N⁺I⁻·(NH₂)₂CSe(3.4)中测得的“螯合式”N—H···I氢键键长[N···I为3.565(8)和3.651(8)Å,平均值为3.608(8)Å]和N···I···N键角[36.8(6)°]与硫脲包合物(n-C₃H₇)₄N⁺I⁻·(NH₂)₂CS的相应键长和键角一致[3.622(5)Å和36.4(3)°].

含有四-正-丙胺的卤化包合物中存在着氢键连接的环状水-卤离子二聚体(H₂O·X⁻)₂(X=F, Br, I).这些中心对称的环状二聚体和报道的相关化合物很类似.如[Zn(en)₃]F₂·2H₂O,(en=乙二胺)(1a)^[25],(C₂H₅)₄N⁺Cl⁻·(NH₂)₂CO·2H₂O(2a),(C₂H₅)₄N⁺Cl⁻·H₂O(2b)^[26],2[Mo(S₂CNEt₂)₄]⁺·(H₂O·Cl⁻)₂·xCHCl₃(x=1.76, 2c)^[27],(C₂H₅)₄N⁺Br⁻·(NH₂)₂CO·2H₂O(3a)和[(CH₂)₆N₄CH₃Br·H₂O](3b)^[28].

$2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{HCO}_2^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{HCO}_2\text{H}$ (2.4) 是惟一的一个存在 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的例子, 在这个化合物中甲酰基的碳原子 C(5) 与相邻甲酰基中的羰基氧原子形成一个 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键, $\text{H}\cdots\text{O} = 2.303(6)\text{Å}$, $\text{C}\cdots\text{O} = 3.213(6)\text{Å}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O} = 157.9(4)^\circ$. $\text{H}\cdots\text{O}$ 之间的距离比相关的 van der Waals 半径总和 ($W_{\text{H}} + W_{\text{O}} = 2.4\text{Å}$) 略短, 并且在通过精确的 X 射线和中子衍射得到的 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键中 $\text{H}\cdots\text{O}$ 距离 $1.5\sim 2.6\text{Å}$ 范围内也是较低的, 它表明甲酸中 CH 基团有较强的给体能力.

在包合物(1.3)中, 氢键主体晶格内脲基甲酸根中的氧原子和客体中的羟基 H 形成了受体氢键. 这 and 通过自组装而形成的经典的尿素或硫脲包合物明显不

同; 同时和那些由尿素或硫脲与各种阴离子形成的包合物也不相同, 在那些包合物中疏水的客体组分只是被主体物质形成的严密的氢键网络“包含”.

1.3 尿素和硫脲分子的连接方式

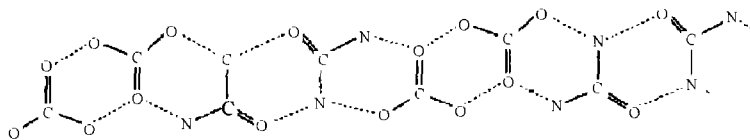
我们对一系列的尿素/硫脲和硒脲-阴离子的包合物的生成的研究表明可以用尿素的衍生物和许多类型的阴离子作为结构单元来构建出新的阴离子主体晶格, 许多新类型的连接方式的出现, 明显地证明尿素/硫脲/硒脲的多样性连接是构建新的主体晶格的关键. 这些连接方式包括各种分立的单元、平链或者纽带以及含有相应阴离子的复合纽带. 表 2 列出了部分包合物中典型的尿素/硫脲和阴离子的连接方式.

表 2. 包合物中典型的尿素/硫脲和阴离子的连接方式

独立单元 UA		硫脲分子和醋酸根离子形成的中心对称的六聚体
独立单元 UB		中心对称的环状硫脲六聚体
自组装纽带 RA		扭曲双螺旋
自组装纽带 RB		肩并肩/头对头混合螺旋

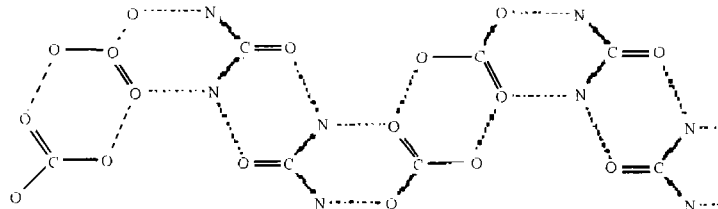
续表

复合螺条
LA



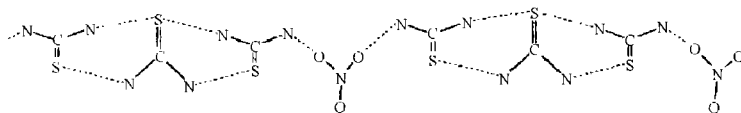
反式连接尿素二聚体/碳酸氢根二聚体螺条

复合螺条
LB



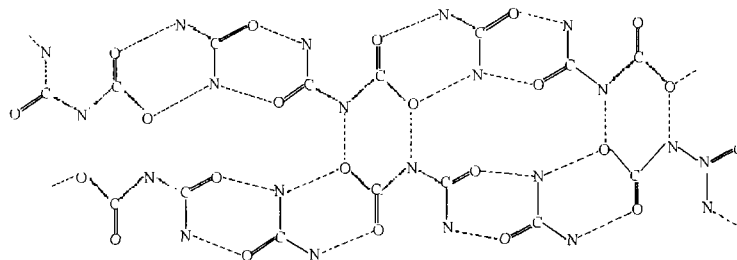
顺式连接尿素二聚体/碳酸氢根二聚体宽螺条

复合螺条
LC



硫脲三聚体/硝酸根纽带

复合螺条
LD



尿素/脲基甲酸根双螺条

氢键层可以由结构相同的独立单元重复排列或以其他基团桥连而得到；也可以通过自组装纽带或者复合螺条的平行排列而形成；还可通过一些阴离子桥连的纽带或两个不同类型的纽带交替排列而形成。三维管形网络可以由两种类型的层或者两个十字型纽带来形成。

上述几种尿素或者硫脲的连接方式存在于许多包合物中。在主体晶格设计的理想模型中尿素的严密六方($P6_322$ 或 $P6_322$)或者硫脲的赝六方($R\bar{3}$)管状网络首先被分为氢键平链或纽带。这些单元与适当的阴离子或中性分子之间形成新的氢键导致了主体体系的多样性。

2 尿素/硫脲和其他主体组分的共聚

2.1 尿素和其他主体组分的共聚体

在尿素/硫脲-阴离子包合物中，尿素和硫脲分子不仅可以采用自组装氢键平链或纽带方式连接，而且可以与加入的阴离子组成复合纽带。结果表明

许多中性分子或阴离子与尿素或硫脲分子的聚合体可以作为构建各种不同的新型主体晶格的基本结构单元。

尿素-阴离子包合物和硫脲-阴离子包物物的比较表明，尿素分子更容易和其他阴离子结合形成复合二聚体或纽带。在研究系列中9个尿素-阴离子包合物内有7个化合物是复合双聚体或纽带。如尿素-碳酸氢根包合物 $(C_2H_5)_4N^+ HCO_3^- \cdot (NH_2)_2CO \cdot 2H_2O$ 和 $(n-C_4H_9)_4N^+ HCO_3^- \cdot 3(NH_2)_2CO$ 都含有氢键连接的 $[(NH_2)_2CO)_2(HCO_3^-)_2]_\infty$ 纽带，此纽带由尿素二聚体和环状碳酸氢根二聚体交替相连而形成(分别为LB和LA型)，再与不同的附加分子(前者中为水分子而后者中为尿素纽带)共同构建成亲水层。

在两个尿素-脲基甲酸包合物中，包合物(1.1)内脲基甲酸根负离子与一个独立的尿素分子通过一对N—H...O氢键连在一起(LD型)重复排列，从而

形成锯齿型氢键纽带. 而另一相同负离子包合物($n\text{-C}_3\text{H}_7$) $_4\text{N}^+\text{NH}_2\text{CONHCO}_2^- \cdot 3(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 中, 尿素和脲基甲酸根也形成一个较宽的折皱的氢键纽带.

在尿素-硼酸-碳酸根主体晶格包合物 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+]_2\text{CO}_3^{2-} \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2\text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 硼酸分子连接碳酸根和尿素分子形成一个双纽带, 与双纽带间的水分子更进一步地将它们连接成一个氢键平面网. 在一个尿素-戊硼酸的包合物($n\text{-C}_3\text{H}_7$) $_4\text{N}^+[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^- \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 3个独立的尿素分子与戊硼酸根的 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_2$ 部分通过氢键形成一个无限延伸的扭曲的纽带. 而另一个尿素-戊硼酸包合物($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_4\text{N}^+[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{B}(\text{OH})_3$ 中尿素分子、戊硼酸根离子以及中性的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 分子相互连接而成的二维无限层形成了主体晶格.

值得注意的是过去已知均以衍生物形式出现的脲基甲酸根离子, 以及硼酸根的一种极不稳定的共轭碱 $\text{BO}(\text{OH})_2^-$ 形式, 在现有的包合物中它们通过和相邻近的基团间的氢键相互作用而稳定地存在于晶体状态中. 显然在这些化合物中, 庞大的疏水四烷基铵离子起到了双重的和互补的作用. 它既是阴离子主体晶格自组装的模板, 又由于尿素分子的存在, 提供了一个合适的碱性溶液介质, 使硼酸表现出质子酸的作用.

2.2 脲基和其他主体组分的共聚物

和尿素相比, 脲基分子与其他主体组分形成二聚体或复合纽带的趋势较小, 在23个脲基-阴离子包合物中仅有6个这样的例子. 两个脲基-甲酸包合物 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{HCO}_2^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{HCO}_2^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{HCO}_2\text{H}$ (2.3)中, 水分子或甲酸根离子桥连在扭曲的(脲基-甲酸根) $_2$ 四聚体之间形成纽带; $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 中两个独立的脲基分子和一个乙酸根离子组成了中心对称的脲基-乙酸六聚体, 成为锯齿型纽带的重复单元; 而在脲基四-正丙胺乙酸包合物($n\text{-C}_3\text{H}_7$) $_4\text{N}^+[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{H}]^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 中存在着折叠的 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_2[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{H}]^-$ 纽带.

在许多脲基-阴离子包合物中, 主体晶格是通过脲基纽带和阴离子二聚体的连接或者仅仅通过纽带之间的连接而形成的. 虽然包合物 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{HCO}_3^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.4), $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{HCO}_3^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ [(2.1), 图1]和 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{HCO}_3^- \cdot$

$3(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (2.5)都含有作为结构单元的脲基纽带和环状碳酸氢根二聚体, 但是结合的方式不同构建出不同的氢键主体晶格. 在(2.4)中的脲基纽带相互之间并不直接作用, 而是由 $[(\text{HCO}_3^-)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ 纽带连接而形成一个层状结构. 在(2.1)中, 分离的脲基纽带通过 $(\text{HCO}_3^-)_2$ 单元以近似垂直的方式桥连而形成了一个新颖的夹心双层结构. 与(2.4)和(2.1)不同, 在(2.5)中的脲基纽带采用了扭曲的构型, 并进一步形成折叠的双纽带, 并通过 $(\text{HCO}_3^-)_2$ 交叉连接从而产生出一个三维的、包含两个开放的管状体系的主体骨架.

比较脲基-硝酸根包合物与脲基-碳酸氢根包合物, 可以看出与 HCO_3^- 离子不同的是 NO_3^- 离子中的氧原子只能和其他给体形成受体氢键. 因此, 无论有无共结晶的水分子, 要构建二维或三维的主体网格都要求有更高的脲基/硝酸根的物质比, 如包合物 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{NO}_3^- \cdot 3(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{NO}_3^- \cdot 3(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{H}_2\text{O}$. 在1:1的包合物 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{NO}_3^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{NO}_3^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{NO}_3^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 中, 脲基和硝酸根结构单元只能组成一条条平行排列的分立纽带.

CH_3CO_2^- 离子, 不象 HCO_3^- 离子, 它只能和其他给体形成受体氢键, 而且与 HCO_3^- 和 NO_3^- 都不相同, 它仅有两个氧原子可用作氢键主体骨架的受体, 还必须要有能容纳疏水甲基的空间. 因此, 形成一个二维或三维的主体骨架要求有更高的脲基/乙酸根的物质比, 如包合物 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, 或者如 $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{H}]^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{H}]^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 包合物中那样, 乙酸根二聚体阴离子作为构筑骨架的结构单元. 而且, 最终的纽带一般采用螺旋构型, 这样脲基分子能和邻近纽带的原子形成另外的给体氢键, 或者更多的氧原子能和邻近脲基分子中的氮原子形成受体氢键. 在1:1的包合物 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{CH}_3\text{CO}_2^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 中, 脲基和乙酸根仅仅以分立的纽带形成了“类管道”的结构.

3 结论

总之, 我们的研究表明, 以尿素、脲基、脲基分子连同各种各样阴离子作为结构单元可以构建出许多新颖的主体晶格, 这些主体晶格形成各种各样不同形式和大小的空间, 以容纳不同的季铵离

子。加之多种变换的有机阳离子作为模板，新型的尿素、硫脲和硒脲自组装包合物的“晶格主体工程”尚有很大的发展前景。

参 考 文 献

- 1 Mak T C W, et al. Novel hydrogen-bonded host lattices built of urea and the elusive allophanate ion. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 11995
- 2 Li Q, et al. Hydrogen-bonded urea-anion host lattices. 2. Crystal structures of inclusion compounds of urea with tetraalkylammonium bicarbonates. *J Incl Phenom*, 1995, 23: 233
- 3 Li Q, et al. A novel inclusion compound consolidated by host-host and host-guest hydrogen bonding: (2-hydroxyethyl) trimethylammonium ions included in a channel host lattice built of urea molecules and allophanate ions. *Supramol Chem*, 1996, 8: 73
- 4 Li Q, et al. Novel inclusion compounds of urea with tetraalkylammonium pentaborates. *Supramol Chem*, 1996, 8: 147
- 5 Li Q, et al. Hydrogen-bonded urea-anion host lattices. 4. Comparative study of inclusion compounds of urea with tetraethylammonium and tetraethylphosphonium chlorides. *J Incl Phenom*, 1997, 28: 151
- 6 Li Q, et al. Hydrogen-bonded urea-anion host lattices. 6. New inclusion compounds of urea with tetra-*n*-propylammonium halides. *Acta Crystallogr Sect B*, 1998, 54: 180
- 7 Li Q, et al. Crystalline inclusion compounds of urea with oxoboron components. Stabilization of the elusive dihydrogen borate anion in a hydrogen-bonded host lattice. *Inorg Chem*, 1999, 38: 4142
- 8 Ling C K, et al. A new layer type anionic host lattice constructed from urea, squarate, bicarbonate, and water molecules. *J Struct Chem*, 1999, 40: 714
- 9 Xue F, et al. Channel- and layer-type anionic host structures in inclusion compounds of urea, tetraalkylammonium terephthalate/trimesate and water. *Acta Crystallogr Sect B*, 2000, 56: 142
- 10 Xue F, et al. Hydrogen-bonded anionic layer structures constructed from 4, 4'-biphenyldicarboxylate and water molecules, and also with urea as an additional component. *J Phys Org Chem*, 2000, 13: 405
- 11 Li Q, et al. Inclusion-compounds of thiourea and peralkylated ammonium-salts 2 hydrogen-bonded host lattices built of thiourea and cyclic dimeric bicarbonate moieties. *J Incl Phenom*, 1994, 20: 73
- 12 Li Q, et al. Inclusion compounds of thiourea and peralkylated ammonium salts. 3. Hydrogen-bonded host lattices built of thiourea and nitrate ions. *Acta Crystallogr Sect B*, 1996, 52: 989
- 13 Li Q, et al. Tetra-*n*-butylammonium chloride-thiourea(1/2), a layer-type inclusion compound. *Acta Crystallogr Sect C*, 1996, 52: 2830
- 14 Li Q, et al. Inclusion compounds of thiourea and peralkylated ammonium salts. 6. Hydrogen-bonded host lattices constructed from thiourea and anions of oxalic acid and fumaric acid. *Acta Crystallogr Sect B*, 1997, 53: 252
- 15 Li Q, et al. Inclusion compounds of thiourea and peralkylated ammonium salts. 4. Hydrogen-bonded host lattices built of thiourea and formate ions. *J Incl Phenom*, 1997, 27: 319
- 16 Li Q, et al. Inclusion compounds of thiourea and peralkylated ammonium salts. 5. Hydrogen-bonded host lattices built of thiourea and acetate ions. *J Incl Phenom*, 1997, 28: 183
- 17 Li Q, et al. Unsymmetrical quaternary ammonium cations $R_3R'N^+$ as guest templates for the generation of novel host lattices constructed from thiourea and oxocarbon anions. *Supramol Chem*, 1998, 10: 49
- 18 Li Q, et al. Novel inclusion compounds consolidated by host-host and host-guest hydrogen bonding: Complexes of thiourea with (2-hydroxyethyl) trimethylammonium carbonate and oxalate. *Cryst Eng*, 1998, 1: 169
- 19 Li Q, et al. Inclusion compounds of thiourea and peralkylated ammonium salts. Part VII. Hydrogen-bonded host lattices constructed from thiourea and anionic species derived from benzoic acid. *J Incl Phenom*, 1999, 35: 621
- 20 Lam C K, et al. Novel anionic host lattices built of squarate and thiourea molecules. *Tetrahedron*, 2000, 56: 6657
- 21 Li Q, et al. New inclusion compounds of selenourea with tetraethyl- and tetra-*n*-propylammonium halides. *Acta Crystallogr Sect B*, 1997, 53: 262,
- 22 Mak T C W, et al. In: Hargittai M, et al. eds. *Advances in Molecular Structure Research*. Greenwich Connecticut: JAI Press, 1998, Vol 4. 151~225
- 23 Wallwork S. C. Hydrogen-bond radii. *Acta Crystallogr*, 1962, 15: 758
- 24 Gopal R, et al. Adamantane inclusion complexes with thiourea and selenourea. *Acta Crystallogr Sect C*, 1989; 45: 257
- 25 Emsley J, et al. Tris(ethylenediamine)zinc(II) fluoride dihydrate - X-ray structure reveals a strongly hydrogen-bonded difluoride cluster, $[F_2(H_2O)_2]^{2-}$. *J Chem Soc Chem Commun*, 1989: 738
- 26 Loehlin J H, et al. Hydrogen-bond studies. 128. Tetraethylammonium chloride monohydrate. *Acta Crystallogr Sect B*, 1978, 34: 3488
- 27 Mak T C W, et al. Cyclic hydrogen-bonded water-halide dimers $(H_2O, X^-)_2$. *J Mol Struct*, 1985, 127: 375
- 28 Mak T C W, et al. Urea-water-anion lattices. Part 1. Crystal structures of $(C_2H_5)_4N^+X^- \cdot (NH_2)_2CO \cdot 2H_2O$ ($X = Cl, Br, CN$), an isomorphous series of layer-type inclusion complexes. *J Incl Phenom*, 1988, 6: 473