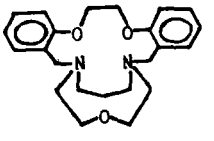
研究简报

二苯并三氧二氮穴醚及其 Na(Ⅰ)、Cu(Ⅱ)和 Co(Ⅱ)配合物的合成与表征

张悠金
(合肥经济技术学院加工工艺系,合肥 230052)
谢复新 徐济德 倪诗圣*
(安徽大学化学系,合肥 230039)

关键词: 穴醚配合物 合成 表征

自从 1969 年 Lehn 等[1]合成穴醚[2, 2, 2]以来，人们对穴醚的研究越来越感到兴趣[2-7]．由于空腔效应，穴醚具有很强的配位能力和较高的选择性，它对于研究无机离子在生物体内的传输过程具有重要的意义[8,9]，而且有可能用于离子的识别和分离．本文报道 3，4：9，10-二苯并-5，8，15-三氧杂-1，12-二氮杂-双环[10. 5. 3]十七烷（以下简称为 L，结构式为  ）及其 Na（Ⅰ）、Cu（Ⅱ）和 Co（Ⅱ）配合物．

实验部分

一. 试剂 所用试剂均为分析纯，使用前进行必要的纯化．

二. 仪器 PE-240C 型自动元素分析仪；Nicolet 170 SX 型红外分析仪；Bruker AM-500 型核磁共振仪；ZAB-HS 型色质联用分析仪；PE-703 型原子吸收仪，630C 型火焰光度计；DDS-11A 型电导仪．

三.测试方法 钴含量以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 滴定；铜含量用原子吸收法测定；钠含量用火焰光度法测定；卤素以 K_2CrO_4 为指示剂，用标准 $AgNO_3$ 溶液滴定．

四.合成

3，4：9，10-二苯并-5，8-二氧杂-1，12-二氮杂环十五烷（$C_{19}H_{24}O_2N_2$，以下简称为 L_1）：按文献[10]方法合成，元素分析结果见表 1．

$NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$：在有无水碳酸钠存在下的无水甲醇介质中，将 L_1 与二溴二甘醇进行反应，固体经二次重结晶，得白色针状晶体 $NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$ 7.6g，产率 70.4%．

本文于1991年10月21日收到．
国家自然科学基金资助课题．本文曾在 1989 年 12 月全国第五届王冠化合物学术讨论会上宣读．
* 联系人．

^{1}H NMR(以 D_2O 为溶剂，DSS 为标准)：δ_H(ppm)：2.02 (2H，N−C−CH_2−C−N)，2.24，2.59 (4H，N−CH_2−C−C)，3.36，3.50 (4H，N−CH_2−C−O)，3.60，3.81(4H, Ar−CH_2−N)，4.05，4.24(4H, O−CH_2−C−N)，4.53(4H, ArO−CH_2−C−O)，7.01−7.60(8H，ArH)，2.24，共 8 个 H，其中有 6 个 H 是标样 DSS 亚甲基质子峰，4.77−4.90 (溶剂 D_2O 峰)。

其他穴醚配合物：　在无水甲醇介质中将 $NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$ 与二倍摩尔比的金属盐反应得相应的配合物。

结　果　与　讨　论

一. 穴醚配合物的组成　由穴醚配合物的元素分析数据(表 1)知：元素分析数据与穴醚计算值一致，而且 IR (表 2) 和^{1}H NMR 均无环仲胺峰，这些都表明该产物为穴醚，而不是双冠醚。

表 1　穴醚配合物的元素分析

Table 1　Elemental Analysis for Cryptates

compound	color	yield%	C%		H%		N%		Na%		M(Ⅱ)%	
			calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found	calc.	found
L_1	white		73.04	73.10	7.74	7.71	8.97	9.01				
$NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$*	white	70.4	15.21	51.53	6.73	6.82	5.19	5.19	4.26	3.95		
$CuBr_2 \cdot L \cdot NaBr \cdot 3.5H_2O$	black	73.4	35.79	35.59	4.83	4.58	3.63	3.67	2.98	2.81	8.23	8.13
$CuCl_2 \cdot L \cdot NaCl \cdot 2H_2O$	orange	88.2	45.18	45.16	5.61	5.41	4.58	4.58	3.76	3.40	10.39	10.15
$CoBr_2 \cdot L \cdot NaBr \cdot H_2O$	blue	72.8	38.25	38.44	4.47	4.58	3.88	3.87	3.18	2.95	8.16	8.03

* $L = C_{23}H_{30}O_3N_2$

二.IR (KBr 压片)　穴醚配合物的红外光谱特征频率 (表 2) 表明：$NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$ 与其他配合物的红外光谱有明显的差别。由 L_1 生成 $NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$ 后，$\nu_{as(Ar-O-C)}$和 ν_{C-N-C} 分别红移 15 和 18cm^{-1}，说明芳醚氧原子和大环氮原子与钠离子发生了配位。当 $NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$ 与铜、钴盐反应生成铜、钴配合物后，$\nu_{as(Ar-O-C)}$兰移 9−11cm^{-1}，而 ν_{C-N-C} 则红移 7−8cm^{-1}，$\nu_{as(C-O-C)}$变化不大。这可能是因为生成过渡金属配合物后，原来与钠离子配位的芳醚氧原子配位减弱，使得 $\nu_{as(Ar-O-C)}$兰移；原来与钠离子配位的大环氮原子与 Cu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)配位增强，使得 ν_{C-N-C} 进一步红移；脂肪醚氧原子未参与 Cu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)的配位，这可能是扭曲张力太大所致。配体上的配位原子的确切配位情况从红外光谱可得到一些信息，有待单晶 X 射线结构分析证实。

表 2　化合物的红外光谱特征频率(cm^{-1})

Table 2　Characteristic Frequencies of IR Spectra for Compounds(cm^{-1})

compound \ characteristic frequency	$\nu_{as(Ar-O-C)}$	$\nu_{as(C-O-C)}$	ν_{C-N-C}	ν_{N-H}
L_1	1260	/	1068	3295,3180
$NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$	1245	1119	1050	/
$CuBr_2 \cdot L \cdot NaBr$	1254	1119	1042	/
$CuCl_2 \cdot L \cdot NaCl$	1255	1121	1042	/
$CoCl_2 \cdot L \cdot NaCl$	1256	1121	1043	/

三、电导　在 DMF 中的摩尔电导测定表明：$NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$ 属非电解质 (Λ_M

15.6 Scm^2mol^{-1})，即 Br^-处于配位内界．其余三个配合物都属于 1∶1 型电解质（Λ_M 分别为 89.8、69.4、60.6 Scm^2mol^{-1})，即都有两个 X^-处于配位内界，一个 X^-处于配位外界。

四.MS　$NaBr \cdot L \cdot 3H_2O$ 的 EI 源质谱图表明：L 的分子离子峰（m／e)：382 (53)；碎片峰：356 (14)，342 (17)，323 (22)，312 (15)，282 (14)，162 (6)，120 (19)，100 (40)、82 (81)，74 (17) 和 40 (100) 等．根据杨德隆等[11]对取代氮杂冠醚所提出的裂解模式，可以推测穴醚裂解的可能途径（图 1)．

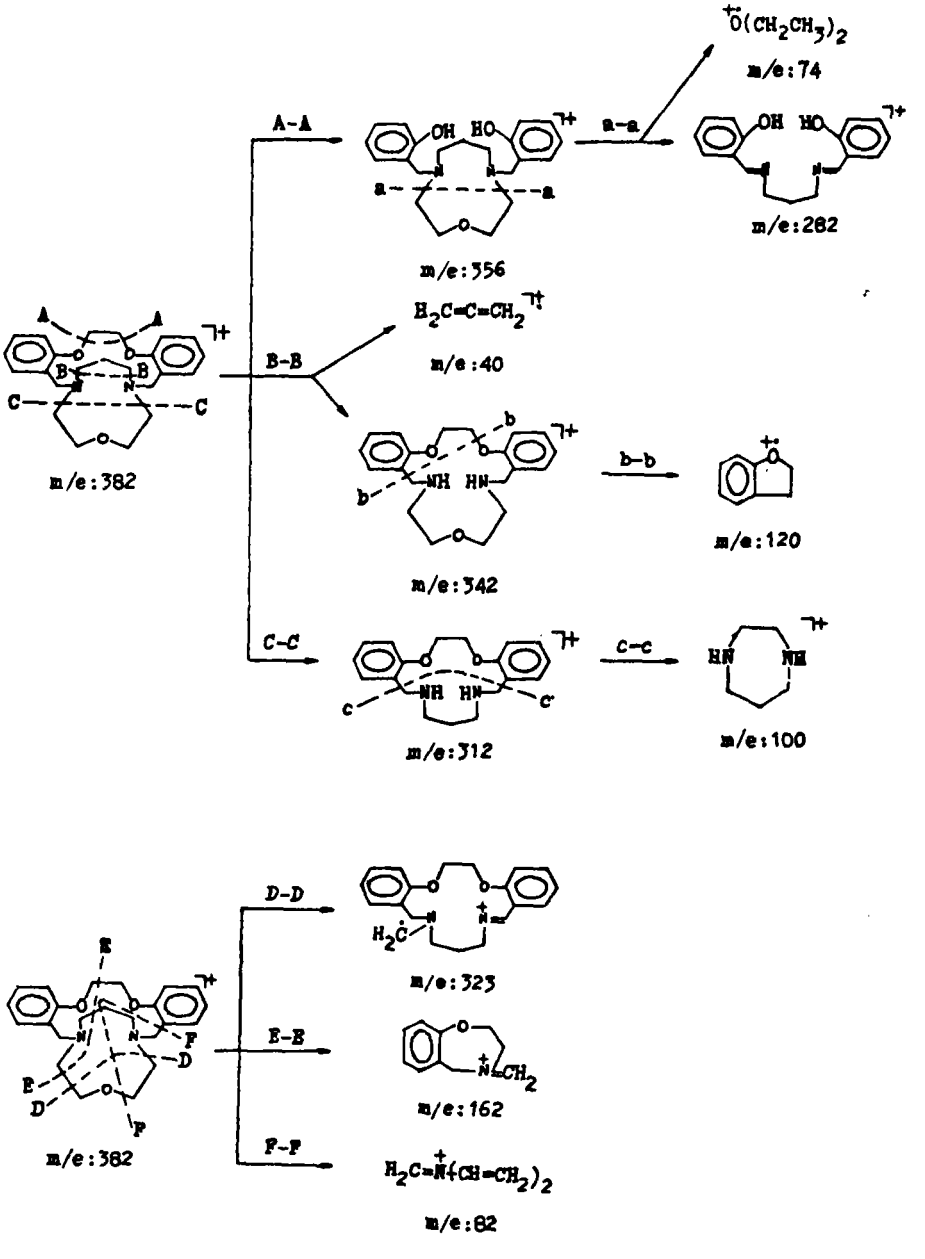


图 1　L 裂解的可能途径

Fig.1　Possible splitting way for L

参 考 文 献

[1] Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., *Tetrahedron Lett.*, 2889(1969).

[2] Lehn, J.M., *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 2303(1980).

[3] Konopelski, J.P., Kotzyba-Hibert, F., Lehn, J.M., Desvergne, J.P., Fages, F., Castellan, A., Bouas-Laurent, H.J., *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 433(1985).

[4] Sargeson, A.M., *Pure and Appl. Chem.*, **58**(11), 1511(1986).

[5] Bunzli, J.G., Wessner, D., *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 200(1984).

[6] Cox, B.G., Gercia-Rosas,J., Schnrider, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1273(1984).

[7] Buncel. E., Shin, H.S., Bannard, R.A.B., Purdon, J.G., Cox, B.G., *Talanta*, **31**(8), 585(1984).

[8] Burgermeister, W., Winkler-Oswatitsch, R., *Top. Curr. Chem.*, **69**, 91(1977).

[9] Chock, P.B., Eggers, F., Eigen, M., Winkler, R., *Biophys. Chem.*, **6**, 239(1977).

[10] Grimsley, P.G., Lindoy, L.F., Lip, H.C., Smith, R.J., Baker, J.T., *Aust. J. Chem.*, **30**, 2095(1977).

[11] 杨德隆、王天华、王光惠、吴成泰、宋建高，有机化学，**1**, 47-51(1986).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DIBENZO-TRIOXA-DIAZACRYTAND AND ITS Na(Ⅰ), Cu(Ⅱ) AND Co(Ⅱ) CRYPTATES

Zhang Youjin

(Department of Processing and Technology, Hefei Institute of Economics and Technology, Hefei 230052)

Xie Fuxin　Xu Jide　Ni Shisheng

(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230039)

The solid cryptate NaBr · L · $3H_2O$ (L: 3,4:9,10-dibenzo-5,8,15-trioxa-1,12-diazabicyclo [10,5,3] heptadecane) and the solid complexes $CuBr_2$ · L · NaBr · $3.5H_2O$, $CuCl_2$ · L · NaCl · $2H_2O$ and $CoBr_2$ · L · NaBr · H_2O are synthesized in absolute methanol and characterized by elemental analysis, IR, ^1H NMR, MS and conductivity measurement.

Keywords: cryptate　synthesis　characterization