

§ 研究简报 §
§ § §

杯芳烃的配位化学

IV. 对叔丁基杯[8]芳烃与钙、镉配合物的合成与表征

施宪法 丁时超 杨宇翔
李思义 许颜正 陈与德

(同济大学化学系, 上海 200092)

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文合成了对叔丁基杯[8]芳烃(H_6L)与钙、镉的固体配合物, 并以元素分析、核磁共振、热谱、红外谱、紫外谱等进行表征。其配合物的组成分别为 $Ca(H_6L) \cdot 6dmf$ 及 $Cd(H_6L) \cdot 6dmf$ 。

关键词: 对叔丁基杯[8]芳烃 钙 镉 固体配合物

近年来, 一类新型大环化合物杯芳烃(calixarene)的研究引起了广泛的兴趣^[1], 它是由酚环和亚甲基组成的环多聚体, 在其环形结构中具有适当的洞穴, 它能作为主体在空穴中容纳客体, 从而形成主客体配合物。它在模拟酶催化的初始过程、回收铀和钍、分离中性有机分子、水解催化、分析分离及粘合剂等方面都已获得应用^[2], 因此杯芳烃及其配位化学的研究具有广阔的前景。目前, 杯芳烃的研究工作主要是在合成方面^[3], 对固体配位化学的研究则起步较晚^[4,5]。我们在开展其溶液配位化学研究工作的同时^[6,7], 在本文中报道了对叔丁基杯[8]芳烃与钙、镉的固体配位化学工作。

实 验 部 分

一. 对叔丁基杯[8]芳烃的制备:

按文献[3]的方法合成, 得产品 19 克。

二. 固体配合物的制备:

1. $Ca(ClO_4)_2 \cdot 6dmso$: 按文献[4]的方法制备, 得产品 9.7 克(46%)。

2. $Ca(H_6L) \cdot 6dmf$: 在干燥的氮气大气压下, 将 0.5 克对叔丁基杯[8]芳烃与 5ml N, N-二甲基甲酰胺(dmf)形成的泥浆物保持在 60℃, 加入 0.5ml 三乙胺后成为一澄清溶液, 再加入 0.5 克 $Ca(ClO_4)_2 \cdot 6dmso$, 快速溶解后, 整个溶液置于 0℃, 放置 24 小时后产生一无色沉淀, 在热的 dmf 中重结晶, 得产品 0.21 克(30%)。

3. $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6dmso$: 制备方法参照 $Ca(ClO_4)_2 \cdot 6dmso$ 的制备, 得产品 9.0 克(40%)。

4. $Cd(H_6L) \cdot 6dmf$: 参照 $Ca(H_6L) \cdot 6dmf$ 的制备方法, 得产品 0.23 克(29%)。

三.试剂与仪器:

实验中所用其他试剂均为分析纯试剂,所用水溶液均用三次蒸馏水配成。Nicolet 5DXC 型红外傅里叶光谱仪(美国),溴化钾压片, $400\text{--}3600\text{cm}^{-1}$; Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪(美国); UV/VIS-731 型紫外可见分光光度计(上海); AM500 型 Bruker 质子核磁共振谱仪(德国); Rigaku 热谱分析仪(日本)。

结 果 与 讨 论

一.元素分析

对叔丁基杯[8]芳烃(H_8L)的分子式为 $\text{C}_{88}\text{H}_{112}\text{O}_8$, 表 1 中样品 No. 1-4 分别按 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{dmso}$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$ 、 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{dmso}$ 及 $\text{Cd}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$ 得到计算值, 计算值与实测值基本相符。

表 1 配合物的元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis Data of Complexes(Calculation Values)

No.	compounds	C(%)	H(%)	N(%)	M(%)
1	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{dmso}$	19.72(20.36)	5.21(5.13)		
2	$\text{Ca}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$	71.40(71.75)	8.72(8.63)	4.81(4.74)	2.21(2.26)
3	$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{dmso}$	18.39(18.48)	4.86(4.65)		
4	$\text{Cd}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$	68.16(68.94)	8.47(8.30)	4.65(4.55)	6.03(6.07)

二.质子核磁共振谱

^1H NMR(CDCl_3)测定结果见图 1。形成配合物后 δ 1.18ppm 的 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 峰不变;

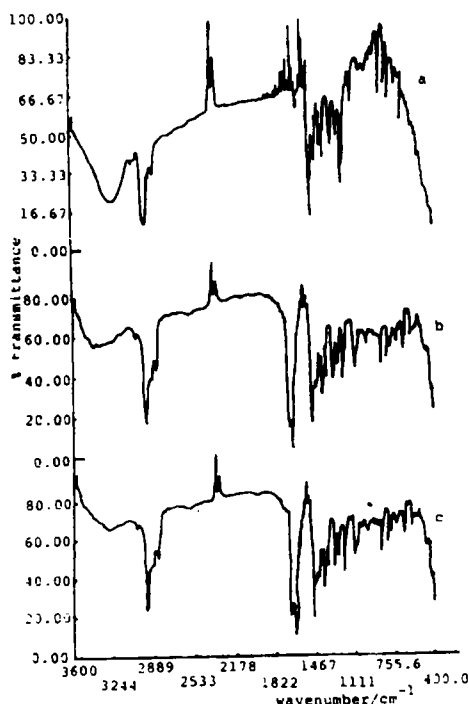


图 1 配合物的质子核磁共振谱

Fig. 1 ^1H NMR spectrum of complexes

(a) calix[8]arene (H_8L)

(b) $\text{Ca}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$

(c) $\text{Cd}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$

δ 2.81, 2.87ppm 的 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 峰仅在配合峰中显示; δ 3.4 及 4.3ppm 的 ArCH_2Ar 峰不变, δ 7.11ppm 的 ArH 峰亦不变; δ 7.95ppm 的 NCHO 峰亦仅在配合物中显示; δ 9.5ppm 的 ArOH 峰在形成配合物后从 8H 减为 6H, 表明固体配合物组成为 $\text{M}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$.

三.热谱分析

测定了两种固体配合物及对叔丁基杯[8]芳烃的热失重及热分解曲线. 钙及镉的固体配合物分别在 204℃ 及 182℃ 的热失重曲线上有一较小的失重, 对应的微分热失重曲线(DTG)上均有一小峰, 表明固体配合物初步氧化; 它们分别又在 262℃ 及 270℃ 有较大失重, 对应的 DTG 曲线上出现一强烈尖锐峰, 表明固体配合物被完全氧化分解. 而对叔丁基杯[8]芳烃在 345℃ 前均无明显变化, 氧化分解在 369℃ 以上.

四.红外光谱

在两种固体配合物中, 由于配体对叔丁基杯[8]芳烃有两个羟基参与了与金属离子的配位, 破坏了配体的内氢键结构, 使配体的 3230cm^{-1} 吸收峰移向高频方向, 波峰变宽. 在固体配合物 1651cm^{-1} 处出现一强烈尖锐吸收峰, 而单独配体却不存在此峰, 显然是由于 dmf 中的 $\text{C}=\text{O}$ 键所致.



图 2 配合物的红外光谱

Fig.2 IR spectra of complexes

- (a) calix[8]arene (H_6L)
- (b) $\text{Ca}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$
- (c) $\text{Cd}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$

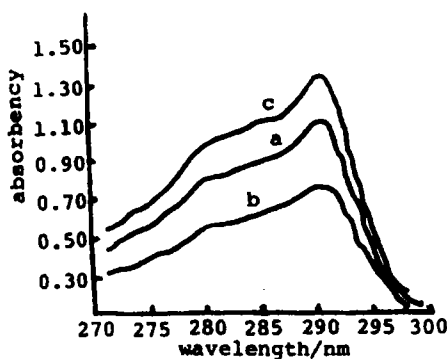


图 3 配合物的紫外光谱

Fig. 3 UV spectra of complexes

- (a) calix[8]arene (H_6L)
- (b) $\text{Ca}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$
- (c) $\text{Cd}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$

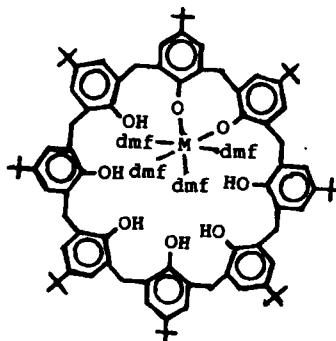
五.紫外光谱

从图 3 可见, 在 270—300nm 区域, 固体配合物的紫外吸收与对叔丁基杯[8]芳烃几乎没有差别.

从上述结果得出, 固体配合物组成分别为 $\text{Ca}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$ 及 $\text{Cd}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 6\text{dmf}$. 由于配体中两个氢易被金属取代, 在这两种配合物中, H_6L 占领金属的两个配位位置, 因此六个 dmf 应该只有一部分占据配合物的内界. Harrowfield 曾报道在氩气氛下合成了 $[\text{Ca}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 4\text{dmf}] \cdot 4\text{dmf}$ 配合物, 本文在高纯氮气氛下合成的产品组成有所不同, 可能是由于配合物外界组成的变化所致. 配合物组成为 $[\text{M}(\text{H}_6\text{L}) \cdot 4\text{dmf}] \cdot 2\text{dmf}$, 其结构式可能如图 4 所示.

图 4 配合物的分子结构

Fig. 4 Molecular structure of complexes



参 考 文 献

- [1] 张丕明、郭 芳、黄志镗, 化学学报, 47, 731-737(1989).
- [2] Robert, P., Stephen, H., *Top. Inclusion Sci.*, 3, 235-239(1991).
- [3] Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H., Muthukrishnan, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3782(1981).
- [4] Harrowfield, J. M., Dgden, M. I., White, A. H., Wilner, F. R., *Aust. J. Chem.*, 42, 949(1991).
- [5] Hofmeister, G. E., Alvarado, E., Leary, J. A., Yoon, D. I., Pedersen, S. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8843(1990).
- [6] 施宪法、丁时超、杨宇翔、陈与德, 第六届全国大环化合物学术讨论会论文摘要集, C80, 150 页, 1992. 5, 昆明.
- [7] 施宪法、丁时超、杨宇翔、徐迪明、陈与德、黄志镗, 无机化学学报, 9, 423-426(1993).

COORDINATION CHEMISTRY OF CALIXARENE

IV. SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC STUDIES ON THE SOLID COORDINATED COMPOUNDS OF CALCIUM-CADMIUM WITH *p*-TERT-BUTYLCALIX[8]ARENE

Shi Xianfa Ding Shichao Yang Yuxiang
Li Siyi Xu Yanzheng Chen Yude

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200433)

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The solid coordinated compounds of calcium-cadmium with *p*-tert-butylcalix[8]arene (H_8L) have been synthesized. These coordinated compounds have been examined by elemental analyses, 1H -NMR, IR spectra and UV spectra. Their forms are proved to be $CaH_8L \cdot 6dmf$ and $CdH_8L \cdot 6dmf$.

Keywords: calcium cadmium calix[8]arene solid coordinated compound