

研究简报

杯[4]芳烃二肟酸-Cu(I)配合物的设计与自组装合成

杨发福* 洪碧琼 郑小花 郭红玉 刘朝晖

(福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

关键词: 杯[4]芳烃; 肟酸; 铜配合物; 自组装

中图分类号: O611.4; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)01-0153-04

Design and Self-assembled Synthesis of Calix[4]-1,3-bis-oxime-Cu(I) Complex

YANG Fa-Fu* HONG Bi-Qiong ZHENG Xiao-Hua GUO Hong-Yu LIU Chao-Hui

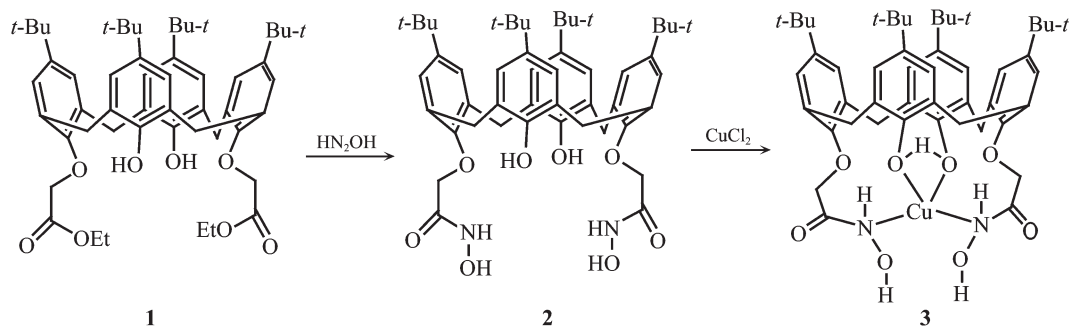
(College of Chemistry & Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: Calix[4]-1,3-bis-oxime derivative **2** was prepared by ammonolysis of calix[4]-1,3-bis-esters with hydroxylamine. Further refluxing compound **2** with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ethanol, the calix[4]-1,3-bis-oxime- Cu^+ complex **3** was prepared by self-assembled reaction. The structures of new compound and complex were confirmed by element analyses, IR, ^1H NMR, MS, EPR and ^1H - ^1H COSY spectrum.

Key words: calix[4]arene; oxime; Cu^+ complex; self-assembled

Cu 是许多酶中的必须元素^[1], Cu 与有机配体形成的配合物不仅具有氧化、还原、催化、超分子化合物结构控制等重要作用, 而且具有抗菌、抗癌、抗病毒等生物活性^[2-4]。杯芳烃是第三代主体分子, 以杯芳烃及其衍生物为平台构筑杯芳烃无机杂化超分子配合物及其性能研究是近年来新的研究热点^[5-7]。杯芳烃-Cu 配合物是其中重要的一类, 羧基^[8]、亚胺基^[9]、吡啶基^[10]等取代的杯芳烃与 Cu(II)配合物的合

成及其初步性能研究已有报道, 黄志镗等还报道了一例杯[4]-Cu(I)配合物^[11]。肟基是能与 Cu 良好配位的官能团, 并且形成的配合物常具有较好的生理活性^[12,13], 但目前还没有杯芳烃肟基衍生物与 Cu 配位的研究报道。本文通过超分子自组装的方法设计并合成了稳定的杯芳烃二肟酸-Cu(I)配合物。合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1

收稿日期: 2007-09-03。收修改稿日期: 2007-11-06。

国家自然科学基金(No.20402002)、福建省自然科学基金(No.E0220002, 2006J0155)和福建高校新世纪优秀人才资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yangfafu@fjnu.edu.cn

第一作者: 杨发福, 男, 31 岁, 教授; 研究方向: 超分子化学。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker-ARX500 核磁共振仪 (TMS 为内标), 瓦里安 ESI-MS 质谱仪 (DMF 为溶剂), AVATAR 360 型红外光谱仪 (KBr 压片法在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 测定), C、H、N 的含量分析使用 Carlo-Erba1106 型自动元素分析仪。EPR 谱图在德国 Bruker ER420 电子顺磁共振波谱仪上测定。碳酸钾 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧后备用。所用其他试剂均为分析纯直接使用, 上海试剂一厂生产。化合物 **1** 参考文献^[14]制备。

1.2 合成

1.2.1 杯[4]-1,3-二肼酸衍生物 **2** 的合成

将 0.508 g (0.620 mmol) 杯[4]二酯衍生物 **1** 和 0.345 g (4.96 mmol) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 加入 40 mL 甲醇和 20 mL 氯仿组成的混合溶液中, 冰浴下搅拌。将 0.333 g (5.95 mmol) KOH 溶于 12 mL 甲醇滴入上述混合液中, 冰浴搅拌 5 h , 然后常温搅拌, TLC 跟踪至原料消失, 蒸除大部分溶剂, 加入蒸馏水析出大量沉淀。粗产物用无水甲醇重结晶得到白色粉末固体 **2**, 产率 67% 。

m.p. $200\sim 203\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz , CDCl_3) δ : $0.95(\text{s}, 18\text{H}, \text{C}(\text{CH}_3)_3)$, $1.23(\text{s}, 18\text{H}, \text{C}(\text{CH}_2)_3)$, $3.31(\text{d}, J=13.0\text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArCH}_2\text{Ar})$, $4.44(\text{d}, J=13.0\text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArCH}_2\text{Ar})$, $4.68(\text{s}, 4\text{H}, \text{OCH}_2)$, $6.73(\text{s}, 4\text{H}, \text{ArH})$, $7.06(\text{s}, 4\text{H}, \text{ArH})$, $8.21(\text{s}, 2\text{H}, \text{NH})$, $8.31(\text{s}, 2\text{H}, \text{OH})$, $8.75(\text{s}, 2\text{H}, \text{OH})$; MS (FAB) m/z (%): $794.6(\text{M}^+, 100)$; 元素分析(% , 括号中为计算值) $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_8$: C $72.47(72.52)$, H $7.84(7.86)$, N $3.44(3.52)$ 。

1.2.2 杯[4]-1,3-二肼酸-Cu(I)配合物 **3** 的合成

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 0.222 g (0.28 mmol) 杯[4]二肼酸衍生物 **2**, 加入 15 mL 的无水乙醇, 搅拌并水浴加热至完全溶解。加入 0.048 g (0.28 mmol) $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 10 mL 无水乙醇溶液, 搅拌回流 7 h , 逐渐有沉淀生成, TLC 跟踪至原料消失。冷却静置, 抽滤, 用少量无水乙醇洗涤沉淀, 产物真空干燥至恒重, 得白色粉末, 产率 88% 。

m.p. $212\sim 214\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (500 MHz , CDCl_3) δ : $0.97(\text{s}, 18\text{H}, \text{C}(\text{CH}_3)_3)$, $1.26(\text{s}, 18\text{H}, \text{C}(\text{CH}_2)_3)$, $1.33(\text{s}, 2\text{H}, \text{OH})$, $3.32(\text{d}, J=13.0\text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArCH}_2\text{Ar})$, $4.30(\text{bs}, 2\text{H}, \text{NH})$, $4.45(\text{d}, J=13.0\text{ Hz}, 4\text{H}, \text{ArCH}_2\text{Ar})$, $4.71(\text{s}, 4\text{H}, \text{OCH}_2)$, $6.80(\text{s}, 4\text{H}, \text{ArH})$, $7.02(\text{s}, 4\text{H}, \text{ArH})$; MS (FAB) m/z (%): $859.7(\text{MH}^+, 80)$; 元素分析(% , 括号中

为计算值) $\text{C}_{48}\text{H}_{61}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cu}$: C $67.18(67.22)$, H $7.12(7.17)$, N $3.33(3.27)$ 。

2 结果与讨论

2.1 杯芳烃二肼酸-Cu(I)配合物 **3** 的设计与合成

利用羟胺的亲核性与杯[4]芳烃二酯衍生物发生氨解反应, 方便地得到杯[4]二肼酸衍生物 **2**。化合物 **2** 与铜离子在乙醇中进行自组装反应, 得到预期的杯[4]二肼酸-铜配合物。在自组装反应过程中, 溶液由淡蓝色逐渐变为淡黄色并有白色沉淀析出, 说明铜离子形成了新的配位模式。配合物 **3** 易溶于氯仿难溶于乙醇和水, 其在薄板层析色谱(展开剂为 $V_{\text{氯仿}}:V_{\text{丙酮}}=3:1$)中 R_f 值为 0.55 , 大于化合物 **2** 的 R_f 值(0.35), 说明化合物 **3** 的极性比化合物 **2** 还要小, 这表明它不是离子型化合物而是金属配位的共价化合物。薄板层析色谱试验还表明该配合物在氯仿、乙腈、乙醇等各类溶剂中都非常稳定, 测定其熔点也表明该化合物在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下很稳定, 不发生分解。

2.2 配合物 **3** 的结构与构象分析

本文所合成的新化合物 **2** 和 **3** 经元素分析、IR、 $^1\text{H NMR}$ 、ESI-MS、EPR 和 $^1\text{H}-^1\text{H COSY}$ 光谱等表征确证它们为 Scheme 1 中所示的结构。配合物 **3** 的元素分析与其结构相吻合。配合物 **3** 质谱中出现 m/z 为 859.7 的 MH^+ 分子离子峰(如图 1), 这不仅与配合物的结构相吻合, 也说明铜原子没有脱离整个超分子体系, 即铜原子与氧和氮之间存在较为稳定的共价键。

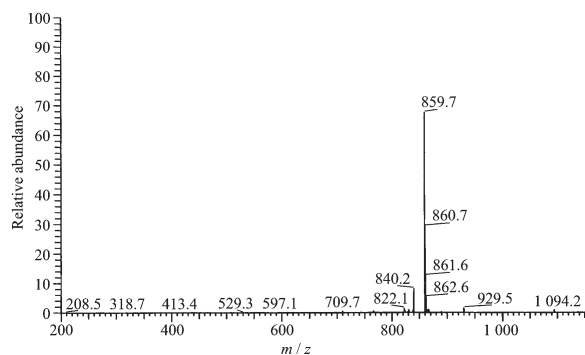


图 1 配合物 **3** 的 ESI-MS 谱图

Fig.1 ESI-MS spectrum of complex **3**

在杯[4]二肼酸衍生物 **2** 和其铜配合物 **3** 的红外谱图中, ν_{OH} 与 ν_{NH} 的波数由 $3\,385\text{ cm}^{-1}$ 蓝移至 $3\,425\text{ cm}^{-1}$, 这是肼酸中的氧和氮与铜配位后破坏了氢键的形成, 导致 OH 和 NH 键增强, 吸收峰蓝移。

$\nu_{\text{C=O}}$ 的波数由 1746 cm^{-1} 蓝移至 1754 cm^{-1} , 说明配体中的羟胺基氮原子参与了配位而 C=O 没有参与配位。由于氮原子孤电子对与铜离子的配位, 削弱了 C-N 键与 C=O 的共轭, 导致羰基氧上的电子要更大程度参与 C=O 双键的形成, 使 C=O 双键变强, 吸收峰蓝移。这些特征与化合物 **3** 的结构是一致的。

测试配合物 **3** 的 EPR 性能显示其没有顺磁性, 说明铜中没有单电子, 配合物中铜为 Cu(I) 而不是 Cu(II) 。配合物 **3** 的 ^1H NMR 谱图如图 2 所示。叔丁基分裂成 1:1 的两重峰, ArCH_2Ar 分裂成 1:1 两组峰, 说明酚羟基中的 1 个氢应是通过氢键与 2 个酚氧原子共享, 因此没有导致叔丁基和亚甲基的质子信号进一步分裂。同时也说明该化合物采取杯式构象, 这一点应归因于铜离子与胺基配位后相当于在杯[4]芳烃的上沿形成了 1 个桥联链, 从而可以很好地固定杯[4]芳烃的构象。配合物的 NMR 谱图和配体相比变化不大, 而且谱峰宽化也不明显, 这与 EPR 谱图中铜没有单电子的分析是一致的。羟胺中羟基和氨基质子信号由低场移向高场, 这是氮和氧原子与铜配位后, 不能再与氢形成氢键, 促使其信号朝高场移动。

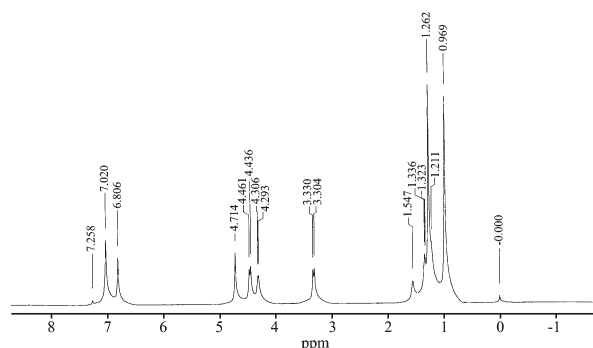


图 2 化合物 **3** 的 ^1H NMR 谱图

Fig.2 ^1H NMR spectrum of compound **3**

配合物 **3** 的 ^1H - ^1H COSY 谱图如图 3 所示。存在两组耦合峰: NH (4.30 ppm)- OH (1.33 ppm) 和 ArCH_2Ar (3.32 ppm 和 4.45 ppm)。 NH - OH 的耦合不仅证实 ^1H NMR 谱中质子信号高场移动的判断, 也证实是酚羟基而不是胺酸中的羟基失去质子与铜配位。另一方面, ArCH_2Ar 的分裂耦合再一次证实配合物 **3** 采取的是杯式构象。

综上所述, 配合物 **3** 的结构为 Scheme 1 所示的证据主要体现在: (1) EPR 谱和 ^1H NMR 谱图表明配合物中存在的是 Cu(I) ; (2) 薄层色谱显示配合物

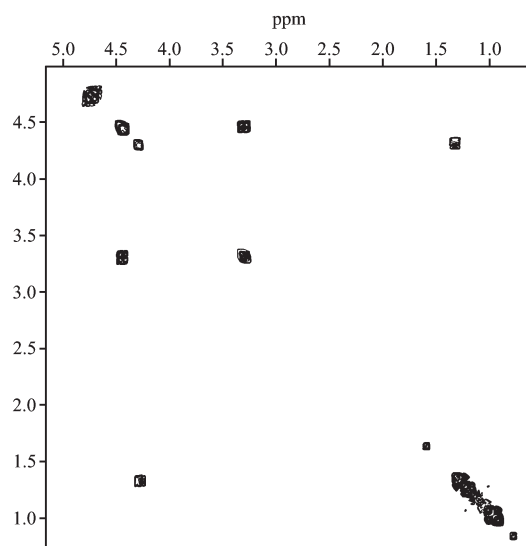


图 3 化合物 **3** 的 ^1H - ^1H COSY 谱图

Fig.3 ^1H - ^1H COSY spectrum of compound **3**

为极性较小的共价化合物, 可知配合物中酚羟基或胺酸中的羟基脱去 1 个质子与 Cu(I) 配位, 形成电中性的共价配合物; (3) ^1H NMR 谱图和 ^1H - ^1H COSY 谱图证实是酚羟基而不是胺酸中的羟基脱去 1 个质子与 Cu(I) 配位; (4) 质谱证实配合物的结构和稳定性; (5) 红外光谱证实氧原子与氮原子参与配位; (6) ^1H NMR 谱图和 ^1H - ^1H COSY 谱图的分裂与耦合方式证实配合物的构象。文献中虽有 Cu(I) 与杯[4]芳烃衍生物形成稳定配合物的报道^[1], 但有趣的是, 本文中用 Cu(II) 参与反应, 得到的却是 Cu(I) 的配合物, 进一步研究该反应中 Cu(II) 变成 Cu(I) 的氧化还原机理是正在进行的工作。

致谢: 衷心感谢美国北亚历桑那大学化学系 civiltello 博士在 ^1H - ^1H COSY 表征方面提供的大力帮助。

参考文献:

- [1] Holm R H, Kennepohl P, Solomon E I. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*:2239~2247
- [2] Yamada S. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190*:537~555
- [3] Brooker S, Sunatsuki Y, Motoda Y, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *226*:199~209
- [4] Kraft B J, Epply H J, Huffman J C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*(2):270~280
- [5] Petrella A J, Raston C L. *J. Organometallic Chem.*, **2004**, *689*:4125~4136
- [6] Ali A S, Flora J S, Saxena G, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2006**,

- 100**:206~213
- [7] Dürr S, Bechlars B, Radius U. *Inorganica Chimica Acta*, **2006**,**359**:4215~4226
- [8] Ali A, Gawali S S, Rao C P, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**,**7**:1298~1301
- [9] Dey M, Rao C P, Guionneau P. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, **8**:998~1001
- [10] Arena G, Contino A, Longo E, et al. *Tetrahedron Letters*, **2003**,**44**(29):5415~5418.
- [11] Cao Y D, Zheng Q Y, Chen C F, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **2004**,**357**:316~320.
- [12] XIAO Zi-Jing(肖子敬), LIU Shi-Xiong(刘世雄), LIN Chi-Chang(林墀昌). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(5):513~518
- [13] JIAN Fang-Fang(建方方), SUN Ping-Ping(孙萍萍), XIAO Hai-Lian(肖海连). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(7):757~760
- [14] YANG Fa-fu(杨发福), CAI Xiu-Qin(蔡秀琴), GUO Hong-Yu(郭红玉), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2005**,**25**(5):545~548