



N_4 -calix[6]arene 及其铜锌配合物的合成与电喷雾质谱表征

艾婷婷 李奇崎 梁 涛 屠春来 舒谋海*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

关键词: 分子识别; 杯[6]芳烃; 配合物; 电喷雾质谱

中图分类号: O614.121; O614.24*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1159-05

Syntheses and Electrospray Mass Spectroscopy of Functionalized N_4 -calix[6]arene and Complexes with Copper(I , II) and Zinc(II) Salts

AI Ting-Ting LI Qi-Qi LIANG Tao TU Chun-Lai SHU Mou-Hai*

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract: A functionalized N_4 -calix[6]arene with C_{3v} -symmetry was synthesized from trimethylated calix[6]arene and tris(6-tosylmethyl-2-pyridylmethyl)amine, and characterized by ESI-MS, ^1H , and ^{13}C NMR spectra. The complexes of N_4 -calix[6]arene with Cu(I), Cu(II), and Zn(II) salts were prepared and characterized by electrospray ionization mass spectroscopy.

Key words: molecular recognition; calix[6]arene; complexes; electrospray ionization mass spectrum

酶的高选择性和高效催化作用使生命体能在温和条件下进行化学反应。研究发现^[1]酶的活性部位具有特定的结构,可以通过体积识别、氢键、配位键等非共价相互作用对底物进行选择性的识别。人们试图通过人工合成分子来模拟酶的结构,重现生物酶的功能,因而合成新的功能化的分子主体是一项重要的研究任务。杯芳烃是一种常见的主体分子,被广泛应用于分子识别及模拟金属酶的结构,然而杯芳烃的构象翻转使其应用受到一定的限制,因此控制杯芳烃的构象翻转非常重要。对杯[6]芳烃,目前有两种方法控制其构象的翻转,其一是在杯[6]芳烃的下缘引入吡啶基、咪唑基等含 N 的配位单元,再通过与金属离子^[2]的配位作用将其固定为锥式构象;其二,是将 tren^[3]、TAC^[4]、PN₃^[5]等“三角架”型结构以共价键与杯[6]芳烃连接,得到杯状结构。功能化

的杯[6]芳烃衍生物与 Zn(II)^[6]、Cu(II)^[7]等金属离子结合,位于杯[6]芳烃空腔中的金属离子的剩余配位点可以与水、胺、醇、腈等客体分子结合,籍此实现对客体分子的识别。我们曾将三(吡啶基甲基)胺(TPA)引入杯[6]芳烃的下缘,得到了一种杯[6]芳烃的衍生物,并且实现了对直链状有机胺的可控可逆识别^[8]。本文将该衍生物的上缘开口端的叔丁基选择性脱去,得到了一种新的 C_{3v} 对称的杯[6]芳烃衍生物 **L**,合成了 **L** 与 Cu(I)、Cu(II)及 Zn(II)形成的配合物,并用电喷雾质谱进行了表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

起始原料均为分析纯试剂,除特别说明外,未作进一步提纯。化合物 11,23,35-三叔丁基-

收稿日期:2008-01-14。收修改稿日期:2008-03-27。

教育部留学回国人员科研启动基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mhshu@sjtu.edu.cn; Tel: 021-54747241

第一作者:艾婷婷,女,24岁,硕士生;研究方向:超分子化学。

37,39,41-三甲氧基-杯[6]芳烃-38,40,42-三酚(**1**)^[9,10]、三[6-(对甲苯磺酰酯-甲基)-2-吡啶基甲基]胺(**2**)^[8]的合成参照文献方法制备。Varian Mercuryplus-400 核磁共振仪;AWATAR 360-FT 红外光谱仪;Perkin-Elmer 元素分析仪;4000QTRAP 型电喷雾质谱仪。

1.2 11,23,35-三叔丁基-37,39,41-三甲氧基杯[6]芳烃-38,40,42-三(6-亚甲氧基-2-吡啶基甲基)胺(**L**)的合成

合成路线如图 1 所示。取 0.847 g (1.00 mmol) 化合物 **1** 及 5.50 g (40.0 mmol) 研细的 K_2CO_3 , 在氮气保护下混合于 70 mL 无水乙腈中, 将 0.843 g 化合物 **2** (1.00 mmol) 溶解于 40 mL 无水乙腈, 并缓慢滴加到上述混合物中, 室温下搅拌 1 h 后再加热回流 18 h, 减压除去 CH_3CN , 加入 30 mL 水, 用二氯甲烷 (30 mL $\times$ 2) 萃取, 有机相用水和饱和食盐水 (20 mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥, 旋蒸后得到的粗产物, 用

CH_2Cl_2 重结晶 2 次, 得到的白色粉末 0.962 g, 产率 82%。熔点, 273~275 $^{\circ}C$, IR(cm^{-1}): 3 428(s), 3 406(s), 3 064(m), 2 951(vs), 2 909(s), 1 686(vs), 1 594(m), 1 451(vs), 1 430(s), 1 327(m), 1 293(s), 1 250(s), 1 204(m), 1 174(m), 998(m), 707(vs), 671(m), 543(m)。 1H NMR (in $CDCl_3$, 298 K): δ =7.63(t, J =7.04 Hz, 3H, PyH), 7.62(d, J =7.04 Hz, PyH), 7.22(s, 6H, *t*-Bu-ArH), 7.11(d, J =7.04 Hz, 3H, PyH), 6.87(d, J =7.04 Hz, 6H, ArH), 6.79(t, J =7.04 Hz, 3H, ArH), 5.73(s, 6H, PyCH₂O), 4.50(d, J =15.650 Hz, ArCH₂Ar), 3.68(s, 6H, PyCH₂N), 3.44(d, J =15.65 Hz, ArCH₂Ar), 2.59(s, 9H, OCH₃), 1.36(s, 27H, C(CH₃)₃)。 ^{13}C NMR (in $CDCl_3$, 298 K): 158.9, 158.4, 156.0, 154.1, 145.9, 136.6, 135.2, 133.4, 128.4, 127.8, 123.9, 121.8, 118.2, 75.0, 62.0, 59.5, 34.4, 31.9, 30.9。元素分析结果 [实验值 ($C_{78}H_{84}N_4O_6$ 计算值), %]: C 79.76(79.83), H 7.26(7.21), N 4.75(4.77)。ESI-MS (m/z): 1 174.52 [$C_{78}H_{84}N_4O_6-H^+$], 1 196.51 [$C_{78}H_{84}N_4O_6-Na^+$]。

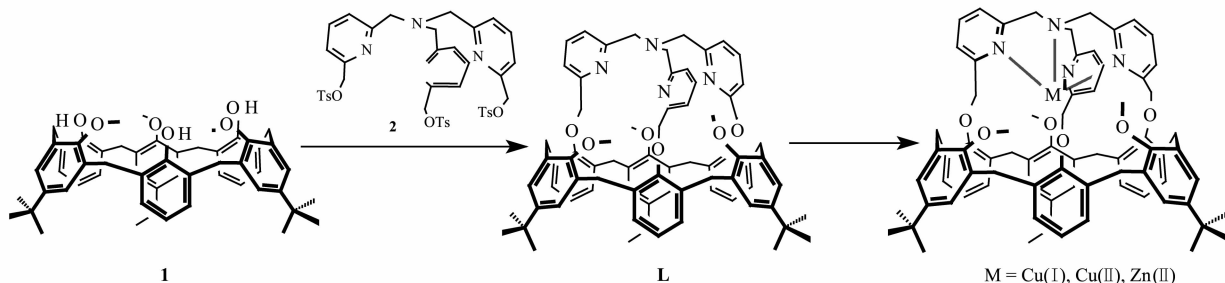


图 1 配体 **L** 以及金属配合物的合成

Fig.1 Synthesis of the complexes of the calix[6](TPA)cryptand with ions

1.3 配合物的合成

1.3.1 $[Cu^I L](ClO_4)$ 的合成

将 **L** (23.4 mg, 0.020 mmol) 与等量 $[Cu(CH_3CN)_4](ClO_4)$ (6.6 mg, 0.020 mmol) 混合于 5 mL 乙腈中, 加热得到黄色澄清溶液, 过滤后置于小试管中, 数天后得到少量黄色结晶。元素分析结果 [实验值 ($C_{78}H_{84}N_4O_{10}CuCl$ 计算值), %]: C 70.04(70.09), H 6.36(6.34), N 4.17(4.19)。IR(cm^{-1}): 3 451(s), 3 061(m), 2 957(vs), 2 900(s), 2 860(s), 1 601(s), 1 580(m), 1 485(vs), 1 461(vs), 1 433(s), 1 370(m), 1 247(s), 1 208(s), 1 113(vs), 1 086(vs), 1 000(m), 787(s), 753(m), 622(m)。

1.3.2 $[Cu^{II} L(CH_3CN)](ClO_4)_2$ 的合成

以 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (7.4 mg, 0.020 mmol) 代替上述反应中的 $[Cu(CH_3CN)_4](ClO_4)$, 加热得到绿色澄清溶液, 过滤后置于小试管中, 数天后得到绿色结晶。元素分析结果 [实验值 ($C_{78}H_{84}N_4O_{14}CuCl_2$ 计算值), %]: C 65.16(65.24), H 5.94(5.90), N 3.85(3.90)。IR (cm^{-1}):

3 433(s), 3 067(m), 2 958(vs), 2 902(s), 2 863(s), 1 610(s), 1 580(m), 1 472(vs), 1 458(vs), 1 360(m), 1 244(m), 1 199(s), 1 110(vs), 1 089(vs), 1 001(m), 790(s), 753(m), 623(m)。

1.3.3 $[Zn^{II} L(CH_3CN)](ClO_4)_2$ 的合成

以 $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (7.4 mg, 0.020 mmol) 代替 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 按上述方法制备, 得到无色澄清溶液, 过滤后放置于小试管中, 数天后得到无色结晶。元素分析结果 [实验值 ($C_{78}H_{84}N_4O_{14}ZnCl_2$ 计算值), %]: C 65.08(65.16), H 5.95(5.89), N 3.95(3.90)。IR(cm^{-1}): 3 459(s), 3 065(m), 2 953(vs), 2 902(s), 2 863(s), 1 650(s), 1 610(vs), 1 580(m), 1 472(vs), 1 460(vs), 1 433(s), 1 363(s), 1 244(s), 1 199(s), 1 114(vs), 1 090(vs), 1 001(m), 784(s), 754(m), 623(m)。

1.4 电喷雾质谱试样的制备及测试

将少量上述配合物结晶分别溶解于乙腈, 得到澄清透明溶液, 以 0.5 $\mu L \cdot min^{-1}$ 流速导入

4000QTRAP 型电喷雾质谱仪, 采用电喷雾离子源, 正离子方式检测, 喷雾电压+5.5 kV, 以氮气为载气, 测定并记录数据。

表 1 配合物的电喷雾质谱中各峰的归属
Table 1 Assignments of the peaks in ESI-MS of the complexes

m/z	Species
1 236.2	LCu^+
638.9	$LCu^{2+} + CH_3CN$
1 337.7	$LCu^{II}(ClO_4)^+$
1 377.7	$LCu^{II}(ClO_4)^+ + CH_3CN$
619.1	LZn^{2+}
640.5	$LZn^{2+} + CH_3CN$
1 174.7	LH^+
1 337.0	$LZn^{II}(ClO_4)^+$
1 382.1	$LZn^{II}(ClO_4)^+ + CH_3CN$

2 结果与讨论

将等量的 **L** 与 $[Cu(CH_3CN)_4](ClO_4)_2$ 在乙腈中混合并加热, 即可得到黄色溶液, 该配合物在空气中较好的稳定性, 缓慢蒸发部分溶剂后, 可得到黄色结晶, Cu(I)配合物的电喷雾质谱如图 2 所示。在

(m/z) 1 236.2 处观察到 1 个主峰, 归属为 LCu^+ , 同位素分布模拟值与实测值吻合, 也证明指认合理, 这一结果表明, 在溶液中配合物主要以 LCu^+ 形式存在, Cu(I)离子为四配位, **L** 中的 4 个氮原子与之配位后即达到配位饱和, 因此 ClO_4^- 、乙腈分子均不能结合在 Cu(I)离子上。

配体与 $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 反应, 可分离得到绿色的配合物, 在电喷雾质谱图中 (图 3), 3 个峰分别位于 (m/z) 638.9, 1 337.7 及 1 377.7, 它们分别归属为 $[LCu^{II}(CH_3CN)]^{2+}$, $[LCu^{II}(ClO_4)]^+$ 和 $[LCu^{II}(CH_3CN)](ClO_4)^+$, 说明在溶液中 Cu(II)离子和 **L** 结合后, 进一步与 CH_3CN 和 ClO_4^- 结合得到 $[LCu^{II}(CH_3CN)]^{2+}$, $[LCu^{II}(ClO_4)]^+$, $[LCu^{II}(CH_3CN)](ClO_4)^+$, 其中 $[LCu^{II}(CH_3CN)]^{2+}$ 和 $[LCu^{II}(CH_3CN)](ClO_4)^+$ 2 种组分丰度较高, 组分 $[LCu^{II}(ClO_4)]^+$ 的丰度较低, 说明 Cu(II)离子的第五配位主要是乙腈分子, 这也和 ClO_4^- 配位能力较弱相符合, 通过配位作用, 客体分子乙腈可能进入杯芳烃分子内部。插图为 $[LCu^{II}(ClO_4)]^+$ 组分的同位素分布模拟图和实测图, 可以看到两者也吻合得很好。

Zn(II)配合物的电喷雾质谱如图 4 所示, 谱图中质荷比为 619.1, 640.5, 1 174.7, 1 337.0 和 1 382.1 的峰, 分别归属为 LZn^{2+} , $[LZn(CH_3CN)]^{2+}$, LH^+ , $[LZn^{II}(ClO_4)]^+$ 和 $[LZn^{II}(ClO_4)(CH_3CN)]^+$ 。与 Cu(II)离子配合物

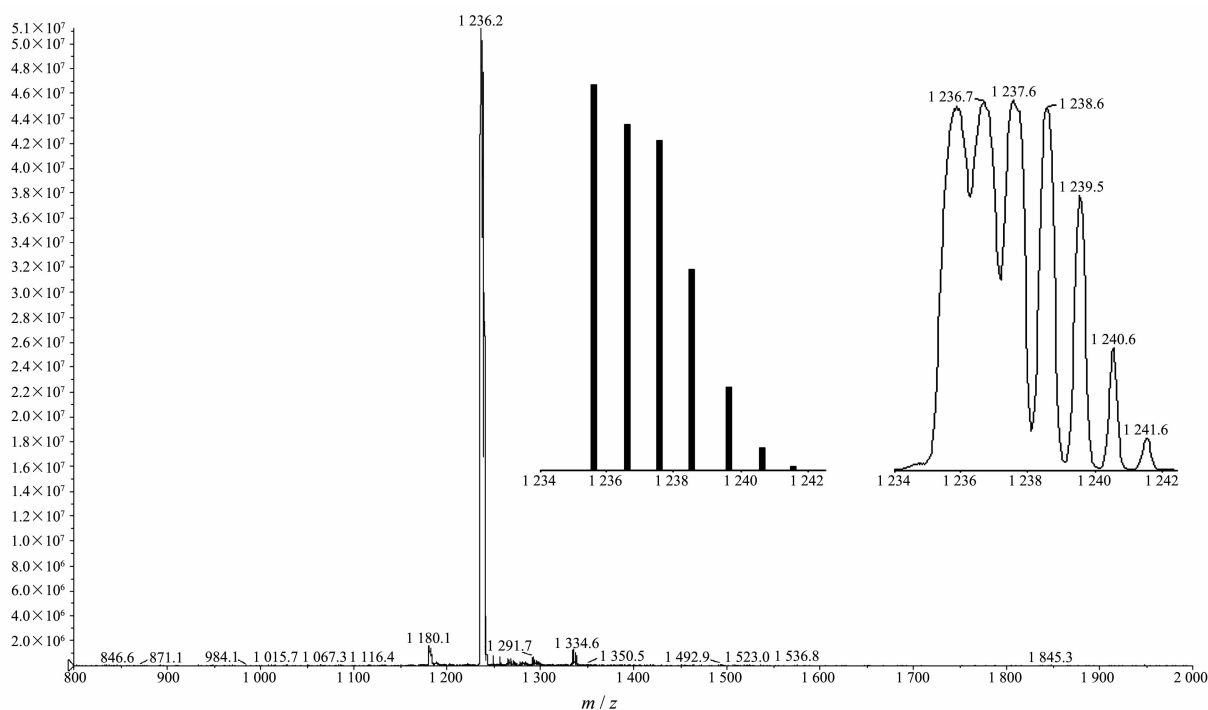


图 2 配合物 Cu(I)**L** 的电喷雾质谱, 插图为主峰的同位素分布模拟(左)和实验值(右)

Fig.2 ESI-MS of Cu(I) complex, the inset is the isotopic distribution the main peak, calculated (left) and observed (right)

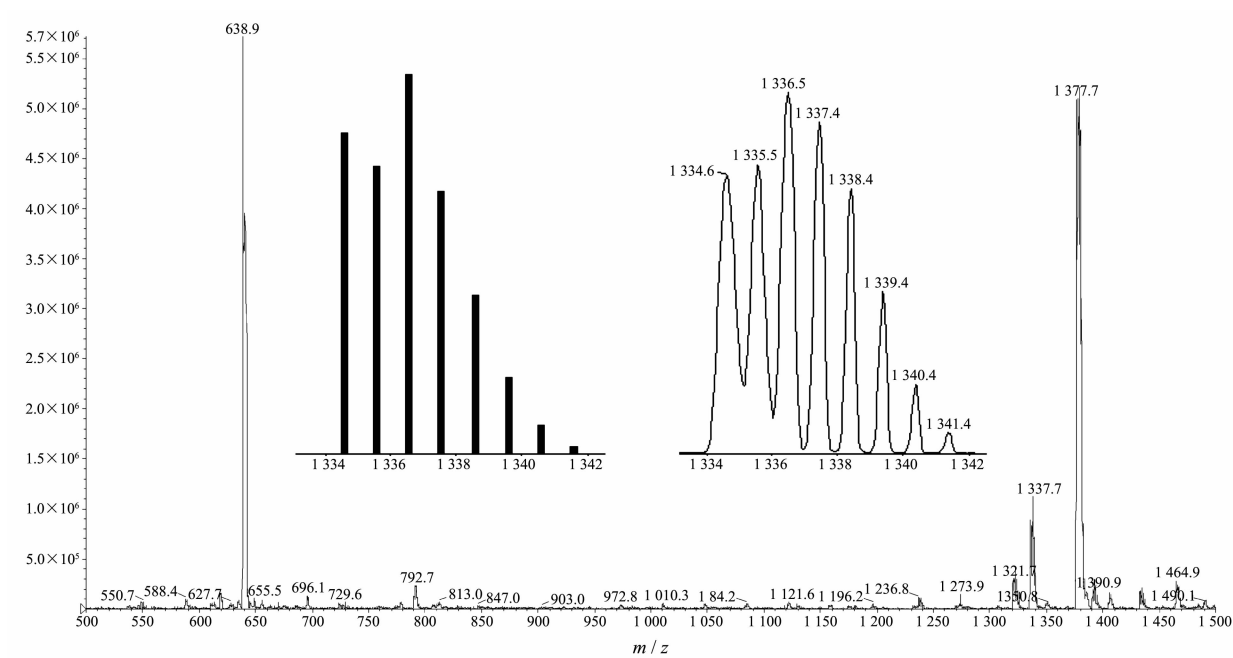


图 3 配合物 Cu(II)L 的电喷雾质谱, 插图为 1337.7 的峰的同位素分布模拟值(左)和实验值(右)

Fig.3 ESI-MS spectrum of Cu(II)L, the inset is the isotopic distribution of one main peak at 1337.7, simulation (left) and experimental (right)

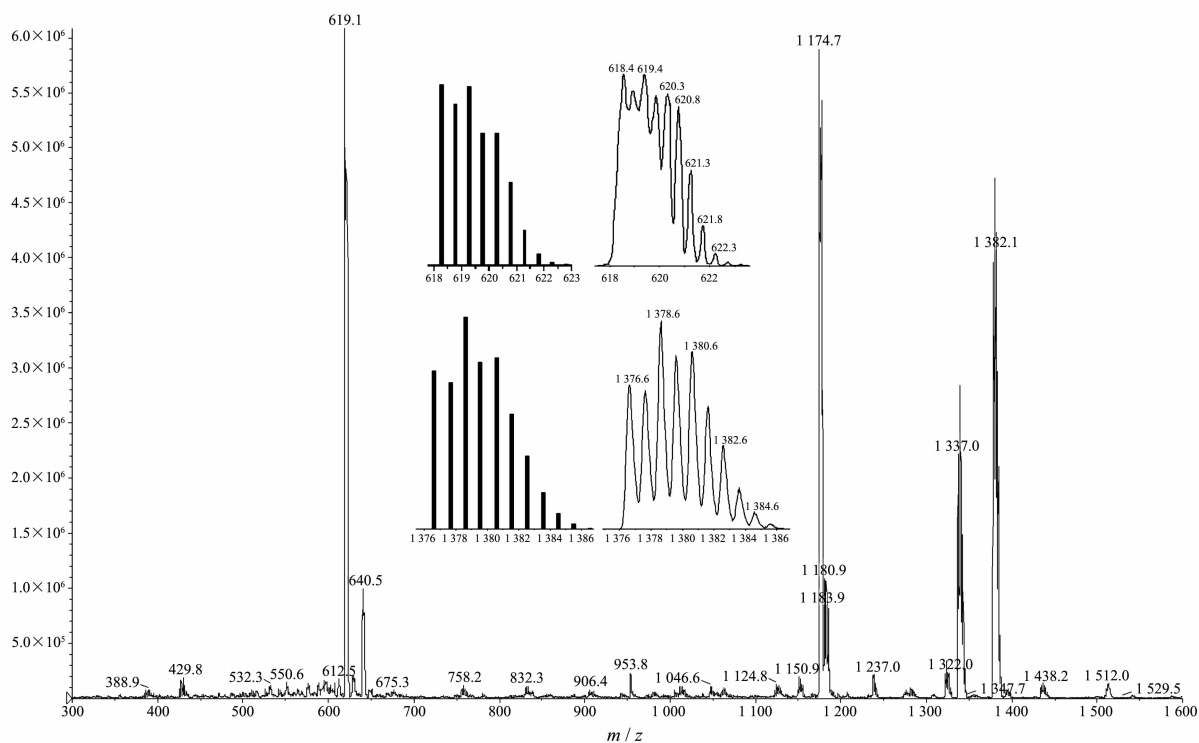


图 4 配合物 Zn(II)L 的电喷雾质谱. 插图为 m/z 619.1 的峰(上)和 m/z 1382.1 的峰(下)同位素分布模拟值(左)和实验值(右)

Fig.4 ESI-MS spectrum of Zn(II)L, the insets are the isotopic distributions of the peaks at $m/z=619.1$ (top) and $m/z=1382.1$ (bottom), simulation (left) and experimental (right)

有所不同,在溶液中观察到 LZn^{2+} 组分,而且丰度很高,说明 Zn(II)离子在与 L 结合后,进一步与其他分子结合的倾向不如 Cu(II)离子,同时溶液中还有未

配位的配体存在。

可见 Cu(I)存在下,主体分子 $\text{N}_4\text{-calix[6]arene}$ 未能识别客体分子,而在 Cu(II)和 Zn(II)离子存在下,则

能够识别客体分子,表明其分子识别行为与引进的金属离子有关,也可以说金属离子的配位作用参与了识别过程。

参考文献:

- [1] Holm R H, Kennepohl P, Solomon E I. *Chem. Rev.*, **1996**, **96**:2239~2314
- [2] Poul N L, Campion M, Izzet G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:5280~5281
- [3] Jabin I, Reinaud O. *J. Org. Chem.*, **2003**, **68**:3416~3419
- [4] Darbost U, Giorgi M, Reinaud O, et al. *J. Org. Chem.*, **2004**, **69**:4879~4884
- [5] Zeng X S, Hucher N, Reinaud O, et al. *J. Org. Chem.*, **2004**, **69**:6886~6889
- [6] Darbost U, Zeng X S, Rager M N, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**:4371~4374
- [7] Izzet G, Douziech B, Prangé T, et al. *Pro. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **2005**, **102**:6831~6836
- [8] TU Chun-Lai(屠春来), ZHENG Chao(郑超), CHEN Yan(陈燕), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**, **28**:1917~1919
- [9] Janssen R G, Vervoom W, Reinhoudt D N, et al. *Synthesis*, **1993**, **4**:380~385
- [10] Duynhoven van J P M, Janssen R G, Verboom W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**:5814~5822