

王冠化合物学术讨论会

论文集

I

80.10

兰州

目 录

- | | | |
|----|--|----------------|
| 1 | 王冠化合物的周围 | 兰化物所 |
| 2 | 几种新王冠化合物的合成 | 兰化物所 |
| 3 | 王冠化合物的设计与合成方法 | 兰化物所 |
| 4 | 环糊精包络性能的研究 | 兰化物所 |
| 5 | 八甲基四氧杂萜烯的水合反应 | 兰化物所 |
| 6 | 冠醚的毒理与药理学研究进展 | 上海医药工业
研究院 |
| 7 | 冠状化合物对金属离子的络合分离
研究进展 | 中山大学 |
| 8 | 稀土冠醚类络合物的研究Ⅲ硝酸铀
与邻苯二酮—1 7—冠醚—5及
邻苯二酮—1 4冠醚—4 固态络合
物的合成和性质 | 兰大化学系
化 工 部 |
| 9 | 王冠化合物合成化学 | 云南大学化学系 |
| 10 | 王冠化合物的离子选择性电极 | 云南大学 |
| 11 | 关于Wolff—Kishner反应的一
些研究 | 中山大学化学系 |
| 12 | 色层法观察冠醚类化合物对稀
土元素的络合作用 | 中山大学 |
| 13 | 冠醚萃取铀钍及其他元素的研究 | 原子能研究所 |
| 14 | 冠醚萃取铜系元素的化学(Ⅰ)摘要 | 原子能所 |
| 15 | 冠醚萃取铜系元素的化学(Ⅱ) | 原子能所 |

- | | | |
|-----|-----------------------------|-----------|
| 16. | 用大环多醚萃取分离钙中微量钡 (摘要) | 原子能所 |
| 17. | 高速液相色谱法研究冠醚分离碱金属 | 原子能所 |
| 18. | 冠醚萃取铜系元素的化学 (Ⅲ) | 原子能所 |
| 19. | 几种冠醚聚合物的合成及其络合性能之比较 | 兰化物所 |
| 20. | 非环状聚醚——聚乙二醇及其衍生物作为相转移催化剂之研究 | 兰化物所 |
| 21. | 高分子冠醚的合成与应用 | 科技大学 |
| 22. | 冠醚化合物的合成 | 上海化学试剂研究所 |
| 23. | 饱和的八甲基四氧 Quaterene | 兰化物所 |
| 24. | 二环己基—18—王冠—6的合成及异构体的分离 | 兰化物所 |
| 25. | 含冠醚环氧涂层树脂对碱金属离络合能力的研究 (摘要) | 长春应用化学所 |
| 26. | 三甘酸合成方法的改进 | 兰化物所 |
| 27. | 有色冠醚的合成 | 南京大学 |
| 28. | 过渡元素 (钒、锰) 络合的研究 | 南京大学 |
| 29. | 冠醚对小麦根系吸收与运转 | 南京大学 |
| 30. | 冠醚对液膜离子迁移的影响 | 南京大学 |
| 31. | 冠醚对植物根系运转无机离子的作用 | 南京大学 |
| 32. | 冠醚对植物气孔开关度的影响 | 南京大学 |

*
* 王冠化合物的周围 *
*

金 道 森

中国科学院兰州化学物理研究所

一九八〇年九月

17

十多年来王冠和类似化合物的研究有了很快的发展，这一趋势至今还在继续。且不说原始文献，综述就异常地多，几年之间出版了专书和期刊专辑将近十种⁽¹⁻⁶⁾。但是国内外对这类研究的意义和前景存在不同的看法，对于所包括的范围，所属学科，以至分类、命名等等也有各不相同的提法。对于迅速发展着的新领域，这大概是正常现象，有些问题要通过讨论、争议或实践来求同存异，例如术语和命名，一经流行开来就不易改变，事先慎重一些为好。本文想要从与相邻领域的关系来考察一下在化学学科中王冠类化合物所处的位置以及发展的背景，希望从圈子外边如实地看问题，因而写了如上的标题，相当于“门外谈”。

说到学科划分，现在由于迅速、广泛、深入的发展，学科间互相渗透和边缘学科的涌现，已经使传统的分科有动荡、分化、改组之势。有人说：“几十年前物理和化学的界限是清楚的，如果分子不改变化学组成，就是说价键的秩序保持不变，问题就要移交到物理领域，可是物理学者不接受这份‘礼物’，于是出现了物理化学，开始处理象吸附、催化、化学反应初始阶段等现象。自然科学的传统分科已成为无可救药地过时了，我们还保留着这些，除了简单的人类的保守性之外没有旁的屁因。”⁽⁷⁾一位写《无机络合物》⁽⁸⁾的作者说：“有机和无机化学的分界线不象过去那么清晰了，我们在此经常把有机分子看作配位体”。又如一位《生物无机化学导论》⁽⁹⁾的作者写道：“把

自然界截然划分为化学·生物·医学等领域是不恰当的，正如把化学按照“生命力”的观点划分为有机和无机一样。还有人写了题为“化学不过是不发达的物理吗？”的文章⁽¹⁰⁾。其中提到有人说俏皮话，化学是对物理学者太复杂的一个物理学分支。化学有与物理类似之处，也有与生物类似之处，但更有着重点和风格的差异。一般认为，化学处理比原子“复杂”或比原子较不“基本”的对象，另一方面是比生物学的基因、有机体、细胞、种和属较为不“复杂”，因而较为“基本”的对象。

王冠化学或大环化学却正是在有机·无机·生物这些传统的化学主要分支的边缘或交会点成长起来的新学科，很难确定究竟应当属于已经确立的学科或是也正在成长的新学科中的那一个。如：有机、无机、仿生、络合（配位）、包涵（结）、主-客体、超分子、弱作用力化学……等等。划分学科关系到一些学术交流的具体问题，目前文章发表的园地比较分散，时常在无机化学刊物上，有的在名为《饱和杂环化学》的刊物上。专门的学术会议在美国有大环化合物学术讨论会（Symposium on macrocyclic compounds），第三次会议 1979 年 8 月 6—8 日在 Brigham Young 大学召开。1979 年在夏威夷召开的 ACS / CJS 联合年会上大环化合物和仿生化学都有分组报告。

一、非化学计量化合物

近代化学起源于十八世纪后期，一般认为以下列事件为标志：

1774年普利斯特莱发现氧、1758年罗蒙洛索夫和1781年拉瓦锡阐明燃烧现象。拉瓦锡常被认为是近代化学之父，恩格斯否定这一说法，在《自然辩证法》中写道：“化学中的新时代是从原子论开始的（所以近代化学的始祖不是拉瓦锡，而是道尔顿。）”十八世纪中叶定组成定律已被很多人不成文地接受，而到十九世纪初（1800—1808）成了一个论争课题，蒲鲁斯特（J. L. Proust）主张定组成是不可变的规律，而柏托莱特（C. L. Berthollet）坚持定组成是例外，可变的组成是规律。1803年道尔顿发现倍比定律，建立了以定组成定律、倍比定律和当量定律为实验基础的原子论。道尔顿学说对化学思想有很深的传统影响，相当长时间中定组成被看作化合物的必要条件。1914年库尔纳科（N. S. Kurnakow）首先把组成在一定范围内可变的某种合金称为柏陀立物（berthollide），以区别于组成一定的道尔顿型化合物（daltonide）。第二次世界大战以后，由于固态化学的兴起，柏陀立物受到很大注意，许多类型的非化学计量化合物的研究有了发展。1964年出版了L. Mandelcorn 编的专著⁽¹⁾，其中包括无机固体柏立陀物，过渡金属包藏（occlude）某些气体的晶间化合物（interstitial compound），分子被包容在分立的腔穴、隧道或隧道网络中，和在

层间或平行鏈之间的无机包函络合物(或称包络物, inclusion complex),直鏈淀粉和环糊精的包函化合物,脲和硫脲的有机加合物(educts),结晶籠形化合物(cathrate)等等。对于籠络物和包络物已应用了主客体的概念,由于成书时间稍早,沒有提到王冠,当然,冠络物一般是定组成的。

二 包函化合物和籠形化合物

1954年F. Cramer发表了第一本关于包函化合物(Einschluss Verbindungen, inclusion compounds)的书⁽¹²⁾,这一名称是1949年W. Schlenk 对于他和F. Bengen在1940年发现的 加合物提出的。书中对包函化合物提出了如下分类:(1)晶格包函化合物,按腔穴的形状再分为孔穴形、隧道形、层形);(2)分子包函化合物,单个低分子具有能包容客体的腔穴,包络物能够在溶液中存在,发现冠醚以前属于这一类的只有环糊精;(3)高分子包函化合物,如沸石、蒙脱土、石墨、纤维素、鏈淀粉、蛋白质等的包络物。

M. M. Hagan 的《籠形包函化合物(cathrate inclusion compounds)》一书⁽¹³⁾1962年出版,对于分子化合物、络合化合物、包函化合物、籠形化合物等的名称和分类都有所讨论。1969年竹本喜一著《包接化合物化学》,分类系统大致与上两书相同。隧道形的包络^物研究得最多的是脲和硫脲的加合物,也已经得到实际应用。(分子化合物是本身饱和,能独立存在的不同分子按化学计量相结合

所成的化合物，例如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ，其实这也是络合物。）

在 Hagan 的书之后，1978 年有 D. D. MacNicol 等的综述《籠形化合物和分子包圍现象》⁽¹⁴⁾，主要考察有机分子构成主体晶格，其中有适当大小的空间，能容纳或扣合客体的包圍化合物，特别是真正籠形的 (clathrate on cage type)。早在 1849 年阜姿就得到了氢醌同 H_2S 的加合物，后来的研究者发现一系列挥发性分子与氢醌的分子化合物，例如 1859 年 Clemm 试验用 SO_2 还原苯醌时得到了 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_2$ 的晶体。本世纪四十年代中期 H. M. Powell 与同工作者对这类加和物进行深入的 X-射线结构研究，首先引入了籠形化合物这个概念。

氢醌一般结晶是熔点 172.3°C 的 α -氢醌，升华得到 γ -氢醌，在甲醇中复结晶得到 β -氢醌，有籠形结构，能包络 SO_2 ，甲醇、乙醛、甲酸、 CO_2 ， O_2 ， HCl ， HBr ， H_2S ，乙炔， Ar ， Kr ， Xe ， CH_4 ， CH_3Cl ， C_3H_8 ， N_2O ， N_2O_5 等。 β -氢醌的籠形结构很有趣，六个氢醌分子的 OH 基通过氢键连成六边形，氢醌分子的 $\text{O}-\text{O}$ 轴线相间地三个向上，三个向下，并向外张开，形成图 1 中表示的结构，四层六边形构成籠。两个这样的籠在垂直方向顶和底两个六边形的中间错开，互相套插 (interpenetrate)，形成球形或长椭球形的腔穴，能籠络较小的客体。从两个立方形籠套插的示意图 2 可以领会。

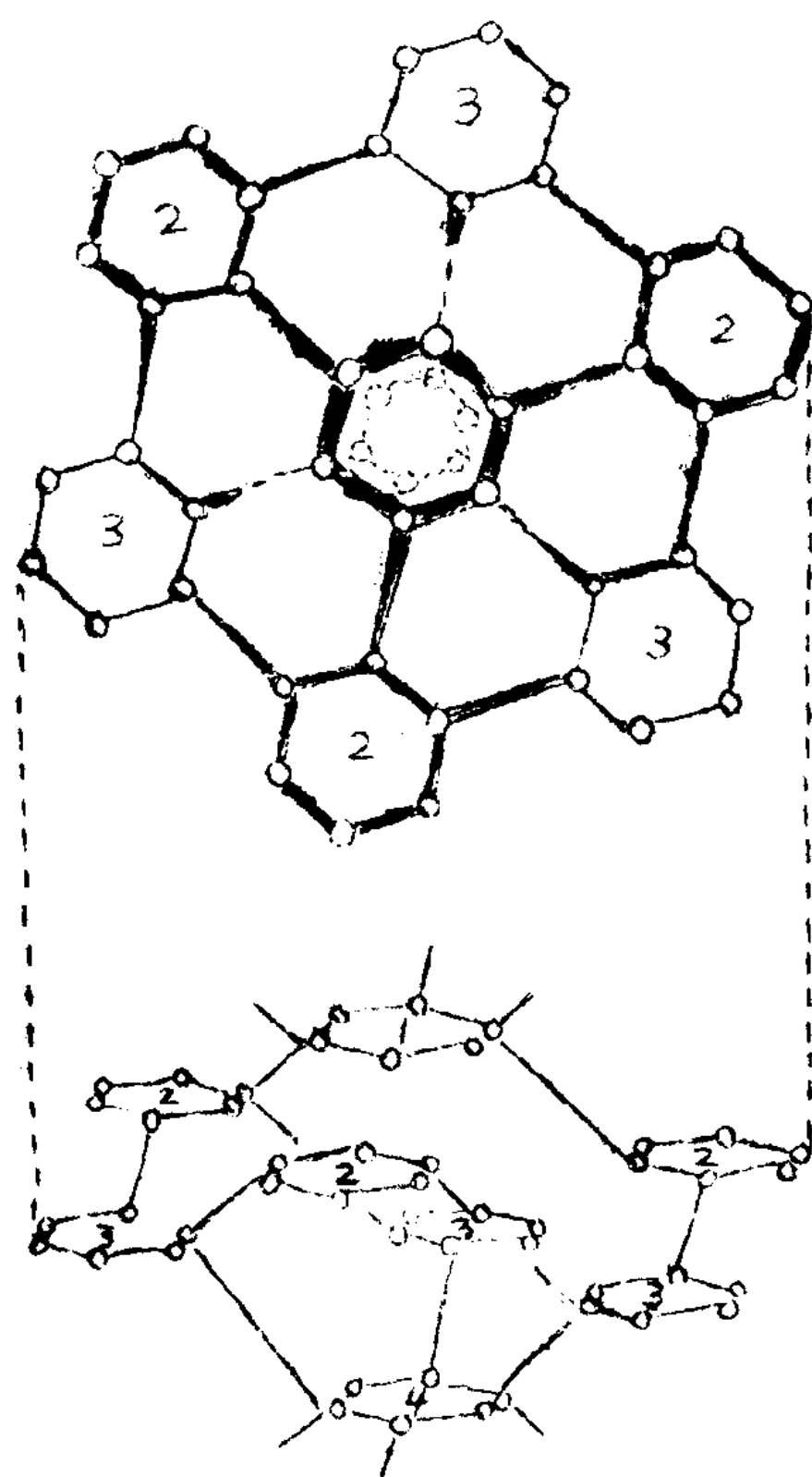


图 1

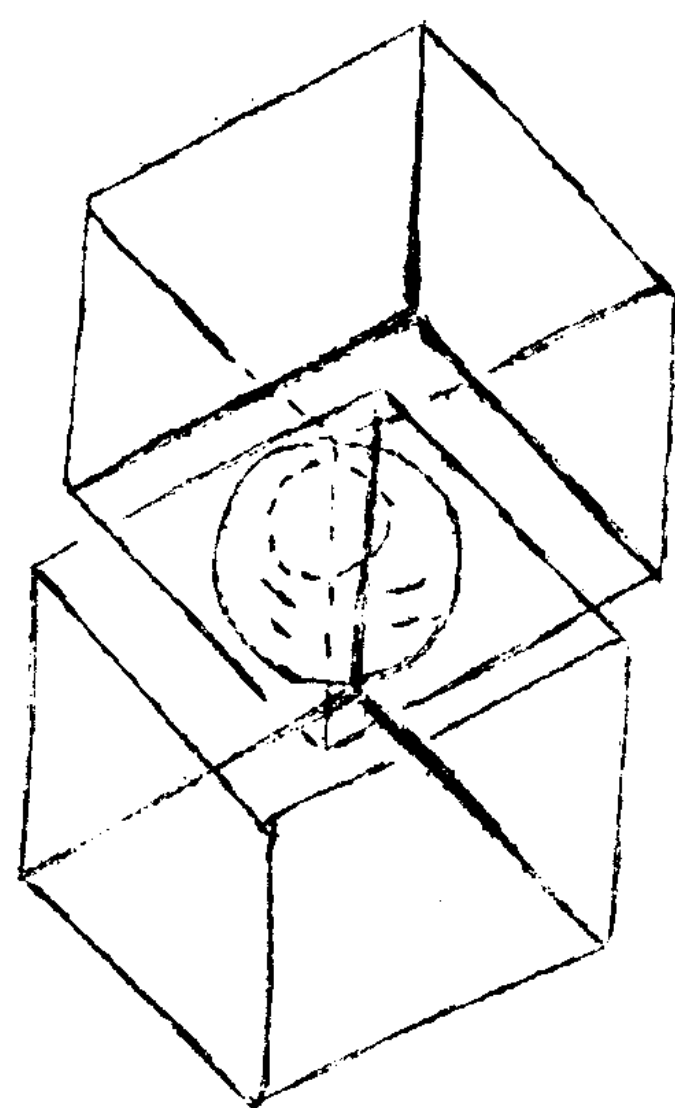
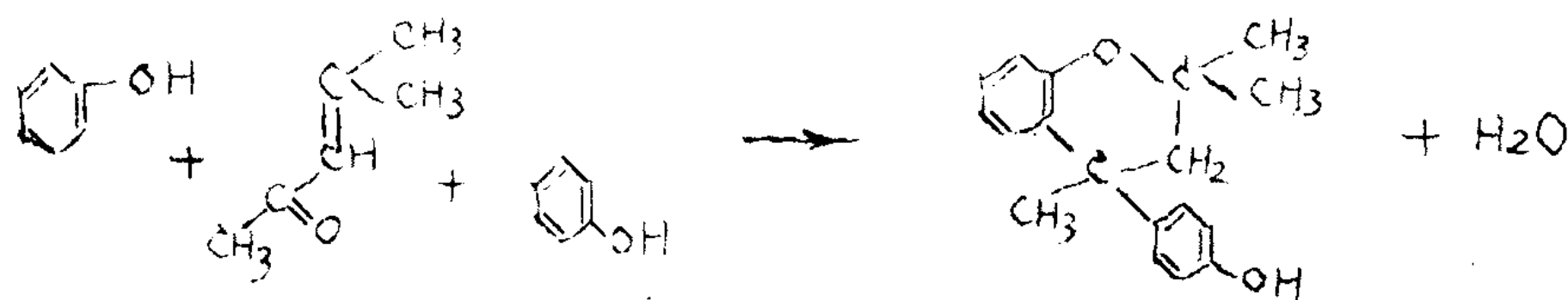


图 2

另一个研究的比较多的是戴宁化合物，1914年戴宁(A. P. Dianin)首先由苯酚与异丙叉丙酮缩合制得4-一对-羟基苯基-2,2,4-三甲基色满，通常称为戴宁化合物。发现它具有令人惊奇的保



留多种多样客体分子的能力，例如某些有机溶剂、氫、 SO_2 、 NH_3 、乙醇、乙醚、酯酸、氯仿等等。其后 W. Baker 等确定了这个化合物的结构并且制得了五十多种加合物。Powell 阐明了加合物和没有客体时尿来化合物的籠形结构。

六个分子的羟基通过氢键连接成六边形，在这平面的两侧相间地各竖立着三个分子，由于 O—C 键的角度，上下三个分子都向外倾斜，形成以六边形为收细的腰下，上下张开一些的盆形。图 3 中小圆圈表示氧原子，三角形表示 OH 基以外分子的其余下分。两个或更多这样

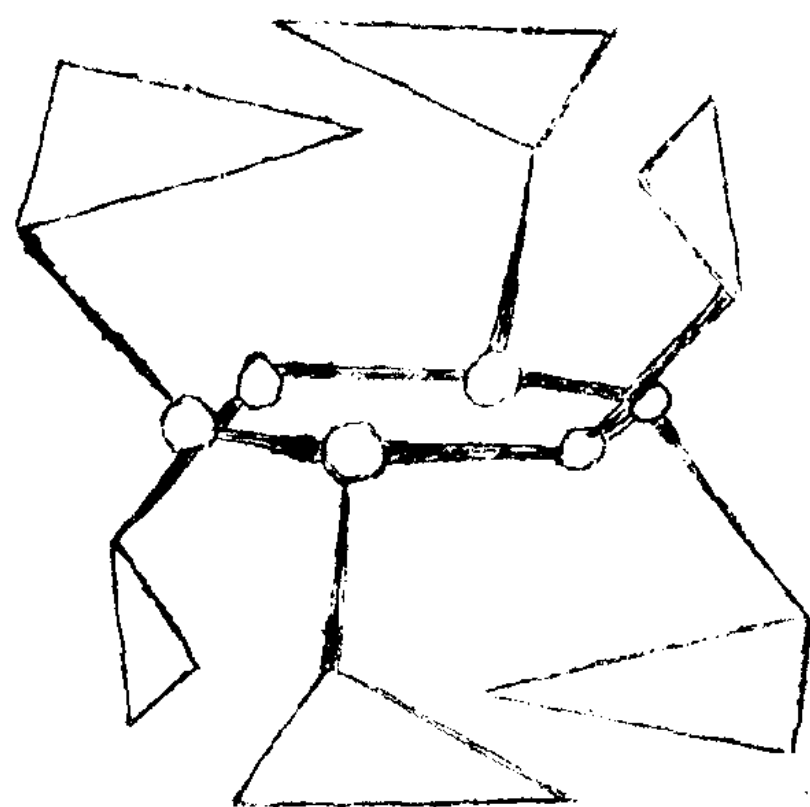


图 3

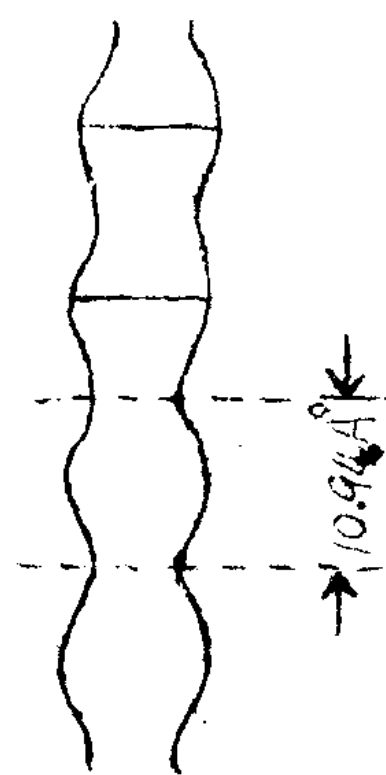


图 4

的单元沿 C 轴对扣起来，使分子在膨大的下分互相交错，形成如图 4 的空间，每节的高度为 $10.94 \text{ \AA}$ 。

除氢醌和许多修改结构的戴宁化合物以外，还有很多别的化合物能够形籠络物，例如：

苯 酚

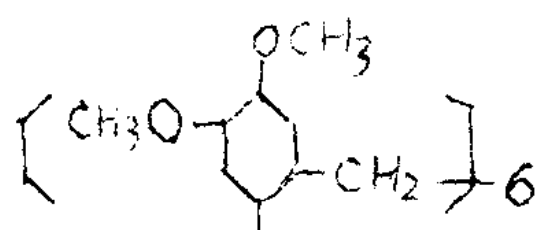
羟基黄烷

三—邻—百里酸环内酯

四—水杨酸环内酯

去氧胆酸

环藜芦义。



气体水化物(如 $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0°C 下, 26 大气压, -29°C 下 1 大气压)

六取代苯类 C_6Y_6 , $\text{Y} = -\text{SPh}, -\text{CH}_2\text{OPh}, -\text{CH}_2\text{SPh}, -\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{Ph}$ 等等。

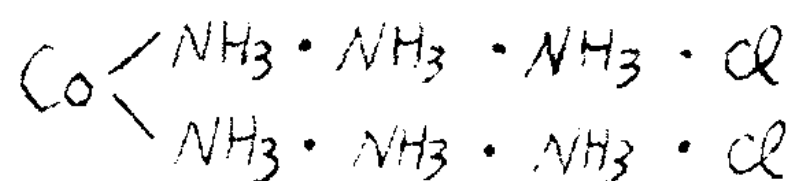
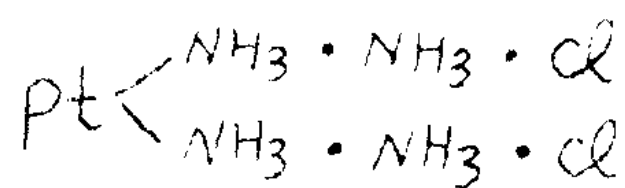
三、络合物、配位化合物⁽¹⁵⁾

对络合物或络合化合物很难下定义, 这名称既决定于化学, 也决定于历史和传统, 不同时代不同的人有不同理解, 甚至说甲烷也可看作络合物。在化学发展的早期, 它们看来似乎反常, 不符合^常通的化合价, 因此被称为“复杂的”(“complex”)。由于后来发现很多络合分子含有配位键, 现在无机化学中常称之为配位化合物, 配位基团称为配位体或配体(ligand)。但是按照简单的模型, 过渡金属络合物并不包含电子的授受, 只是看作中心金属离子与周围阴离子或带偶极的配位体由静电引力维系在一起。甲基同金属或类金属的化合物

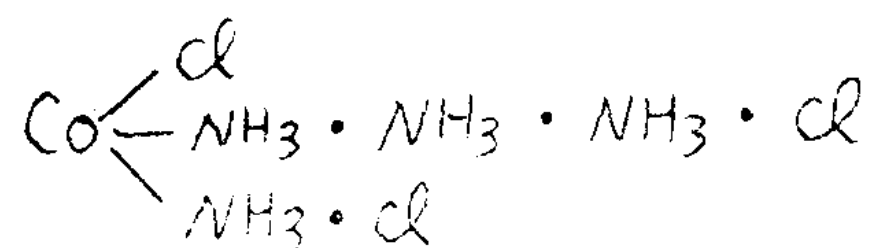
通常不看成是 $\bar{\text{C}}\text{H}_3^\ominus$ 阴离子为配位体的络合物，尽管 $\bar{\text{C}}\text{H}_3^\ominus$ 同 NH_3 是等电子的， NH_3 时常被看作配位体。锰酸根离子 MnO_4^{2-} 可以看作 Mn^{+6} 和 O^{2-} 的络离子，而 SO_4^{2-} 却不这么看。

络合物中的成键范围很宽，从笼络物中那样简单的陷阱 (trapping)、离子-偶极、离子-诱导偶极间的静电引力到正常共价键或配位键都有。过渡元素比主族元素表现更多样的化学^键类型。

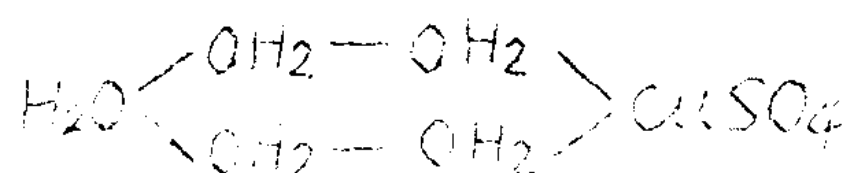
简单回顾一下络合化学发展的历史是很有趣的。甚至在发现氧之前已经得到黄血盐 (1753, macquer)、氯铂酸钾 (1760, Lewis)，但通常把六氨络钴 (III) 盐的发现 (1798, Tassaert) 作为络合化学的开始。此后这类“复杂”化合物的数目不断增加，也提出了一些学说来解释它们的本性。据说有机化学的发展，特别是凯库莱的成就 (1858) 阻碍无机化学的发展将近半个世纪。主要表现之一就在络合化学方面。受到流行思潮的影响，Bloomstrand 提出了氨络合物的链式结构



Jorgensen 假定在 $(\text{NH}_3)_n$ 链端的氯是活泼的，直接连接在 Co (III) 上的氯不活泼来解释实验结果。



1979年阜葵提出了水合硫酸铜的环式结构



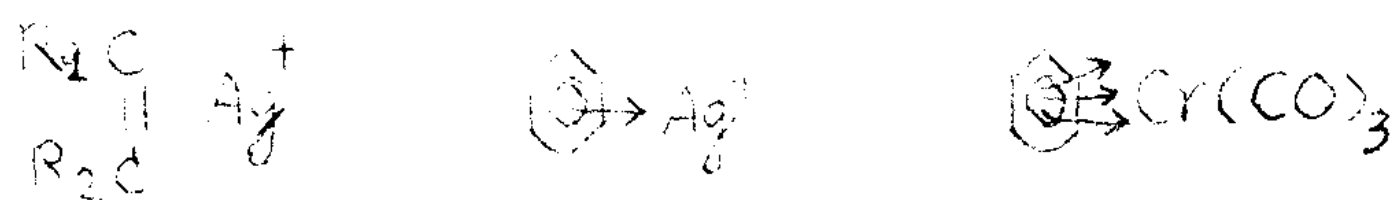
直到1887年阿伦留斯建立电离学说，1891年韦尔纳提出络合物主付价的学说，才使无机化学又走上正确的发展轨道。韦尔纳 (Alfred Wern) 1866年出生于法国，大部分时间生活在瑞士，25岁时就提出他的主付价学说，完成大量实验，奠定经典络合化学的基础，1913年成为无机化学家获得诺贝尔奖金的第一人，可惜1916年就去世了。韦尔纳同焦根森是理论和实验上都很出色的化学家，他们的论争激起双方做更多实验支持各自的观点。虽然这次论争以焦根森的失利告终，但作为第一流的实验家，他的贡献还是不容忽视的。如果不是受到当时流行的化合价理论的影响而形成成见，他很可能得出与韦尔纳相同的结论。三十年代L. Pauling把中心原子的空轨道看作杂化原子轨道，建立了配位化合物的价键理论，占统治地位约二十年，五十年代以来，晶体场和配位场等经验理论，特别用于是在过渡金属络合物取得很大成就。随着计算化学的进展，从头计算的分子轨道论将会更多的应用。

四 加成化合物

从有机化学的角度⁽¹⁶⁾，以下加成化合物的分类比较清楚地表明王冠类化合物的位置。本身饱和，能独立存在的不同分子按化学计量相结合，得到的产物称为分子化合物，例如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ，其实也叫络合物。两个化合物起反应，生成含有它们全下质量的一个产物时，这个产物又被称为加成化合物。有只含共价键或配位键的加成化合物：(1)正规共价键的化合物，如乙烯与溴加成得到 1, 2-二溴乙烷；(2)配价键化合物，一个含有未共享电子对的轨道同另一个空轨道重叠形成化合物，例如 $\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}} - \overset{\ominus}{\text{BF}}_3$ 。此外有一些加成化合物，其中起始物质或多或少保持原状，由比共价键弱的化学作用力维系在一起。它们可以说是层出不穷的，已知的例如以下一些：

(1) 电子给体—受体 (E D A) 络合物。电子给体有的是把它的未共享电子对给与接受体，称为 n-给体，有的是把双键或芳香体系 π 轨道中的一对电子给与接受体，称为 π -给体。按接受体的性质不同，可再分为以下几种：

(1) 受体是金属离子，给体是烯类或芳环，例如



在左边的加合物中，烯烃的 π 电子与银离子空的 5 s 轨道重叠，形成一个 σ 键，同时银离子 4 d 轨道中的电子又与烯烃的空反键 π^*

轨道重叠，形成 π 键。在右边的三羰基苯铬中，三个芳环成键轨道都对金属贡献一些电子密度，所以用三个箭头表示。二茂钨可看成这一类。

(11) 受体是有机分子，这类受体中最重要的有苦味酸，1, 3, 5-三硝基苯、2, 4, 7-三硝基酚和类似的多硝基化合物。苦味酸能与许多芳烃、芳胺、脂胺、烯烃及其它一些化合物形成加成化合物。带吸电子取代基的烯烃，例如四氰基乙烯也能作为受体分子。

(111) 受体是 I_2 ， Br_2 以至 Cl_2 ，能同胺、芳烃、酮等形成加成化合物。受体分子可能是通过扩大外层，容纳10个电子来接受电子。

(2) 冠醚类化合物形成的络合物

Lüttringhaus和Ziegler首先制得过环状多醚。但直到1967年Charles J. Pederson合成许多这类化合物并且认识到它们络合多种阳离子的能力，才诞生了王冠化学。最初的对象是大环多醚（或冠醚），随后又在环中引进其它杂原子，如S，N，P等，有人说是一连串 $-Y-CH_2CH_2-$ 基团组成的环状化合物，有人说包含有规则地配置的一些杂原子的环状化合物。以后又增加了更复杂的配位体，特别是J. M. Lehn等首先研究，名为高穴体的多穴多醚大多环（poly aza-polyoxa macropolycycles）。在环内的杂原子或腔穴内的结合中心之外，还可以在配位体的其它下位连接结合中心，因此结构的可能变化非常多，几乎层出不穷，在于化

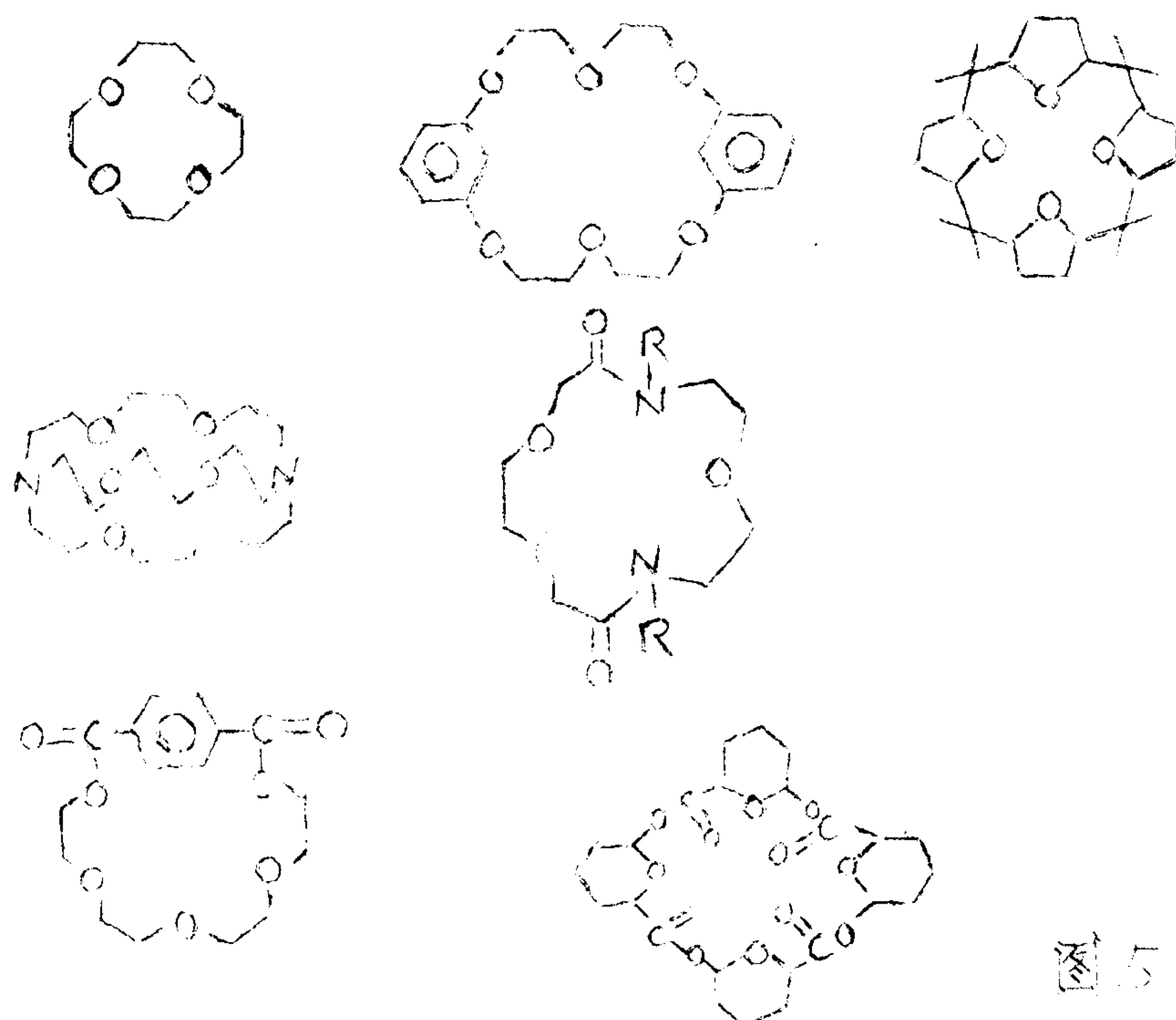


图 5

学驰骋创造力。不仅是环状醚、胺、硫醚，还可以引入内酯、内酰胺、磷酸酯、硅酸酯等结构（图 5）

1979年 Cram 等报告⁽¹⁷⁾一种新型的，由六个对甲酚连接而成的环状宿主，他们称之为 *spherand*（球宾），这种宿主能有力地络合 Li^+ 和 Na^+ 。王冠、高冠宏和天然离子递体在未络合时结合中心只有一定程度的配置，潜在的孔穴被向内重叠的主体下分所填充，到络合时才被客体置换，变为向外。所以客体被络合时有使主体