

# 第三次全国王冠化合物学术

## 论文集

(一)

江苏 太仓

一九八四、十

# 目 录

- A 1 双苯并冠醚的研究: 吴养洁、安浩云 郑大化学系
- A 2 有机硅冠醚化合物的合成及性能: 黄黎明、金道森、陈璐珠  
兰州化物所
- A 3 席夫碱型及仲胺型双冠醚的合成及性能研究王德勤、孙小强、  
胡宏纹(南大化学系)
- A 4 1, 1, 1-三(1-(2'-氧杂-4'-氧杂-5'-甲基)  
十二烷基)丙烷  
高选择比例离子选择电极活性物质的合成 谭干祖、徐浚哲  
焦天权(兰州化物所)
- A 5 联吡啶冠醚的合成及其络合性能 夏远枚(兰州化物所)
- A 6 非环偶氮酚型冠醚的合成与络合性能 鲁华纲、罗雷、黄祖  
(川大化学系)
- A 8 EDTA冠醚衍生物H, 含有芳基的H, H-二苯甲基大环  
醚及内酯和双内酰胺的合成 秦圣英、川大化学系
- A 9 液晶冠醚的合成 谢明贵、黄祖 川大化学系  
王良御 清华大学
- A 13 2, 3-二苯并-10-氧杂-1, 4, 7, 13, -四氧  
杂-环十五-2-烯合成方法的改进 ~~王天翔、夏成泰~~ 武  
汉大学化学系)
- A 14 合中心功能基冠醚化合物的合成研究 ~~王天翔、夏成泰~~  
张友顺、牛长荣 (武大化学系)

A 15 N-取代氮杂二苯并18冠-6的合成研究 (摘要)

宋建高、吴成泰 (武大化学系)

A 16 双冠醚化合物的合成研究, 双冠醚双脂化合物的合成

牛长荣、石正经、翁伟 (武大化学系)

A 18 GABYIEL法合成缩甘醇二胺的研究 黄载福、史赛琳、周

晓海、雷志涛 (武大化学系)

A 20 冠醚速灭菊酯

-2-氧基-3,4-开-(15-冠-5)苄基-2-

(4-氯苄基)-异戊酸酯的合成 徐汉生、余天祥、程浩

(武汉大学化学系)

A 21 冠醚衍生物染料初探(摘要) -3-羧甲基-5-(2-

(5-乙基1,2-苯并-5-冠-5-亚噻唑基)亚乙基)

罗丹宁的合成 余天祥、徐汉生、齐华(武大化学系)

A 22 不饱和冠醚——双二苯乙烯18冠-6的合成

王静秋、付丽娟 (武大化学系)

A 23 4-取代苯并-15-冠-5的研究

吴养洁、安浩云、赵旺 (郑州大学化学系)

A 24 4'-取代酰基苯并-15-冠-5的合成

吴养洁、李爱国 (郑州大学化学系)

A 25 含硝基的双冠醚的合成 黄嘉祿、陆国元、胡宏纹(南京大学化学系)

A 26 用杂环桥联的双冠醚的合成

朱志生、王德松、胡宏纹 (南京大学化学系) ~2~

- A 27  $\text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 中性载体的合成  
张作、胡崇斌 (南京大学化学系)
- A 31 一类新型聚合物——两亲冠醚化合物的合成和应用(摘要)  
束章有、李彤 (武汉化工学院)
- A 32 两种新的八齿型冠醚的合成 符李秋、罗世琛、袁德锐、  
曹建华 (中国科学院成都有机化学研究所)
- A 32 一种新型双冠醚的合成 张恩琇、刘艳、董淑艳、苏凤蕊、  
姜延林 (北京原子能研究所)
- A 33 内醚的合成及其改进 励跃、郑济源、马文谔、马光葵  
(上海化学试剂研究所)
- A 34 关于提高环己基系列冠醚得率的研究 郑济源、励跃、  
马文谔、马光葵 (上海化学试剂研究所)
- A 35 西佛酸型双冠醚的合成及其络合物性能研究 王义康、  
金道森、姚钟麟 (中国科学院兰州化学物理研究所)
- A 36 环内有配基的向家二亚基冠亚胺的合成 王义康、金道森、  
姚钟麟 (中国科学院兰州化学物理研究所)
- A 38 含丙撑冠醚的合成及性能的研究 王义康、金道森、  
姚钟麟 (中国科学院兰州化学物理研究所)
- A 39 氟标记冠醚的合成及其质谱中的重排反应  
黄载福、陈继俊 (武汉大学化学系)  
汪晓慧、曹升星 (北京燕京科学技术服务公司)

**A 40 双冠醚化合物的合成研究**

**II 双酰胺型双冠醚化合物的合成**

牛长荣、孙洁、何永炳 (武汉大学化学系)

**A 41 茜素冠醚的合成(摘要)**

齐如韶、索奎铃、温健群 (山西大学化学系)

**A 42 1, 1, 1-三(1'-(2'-氧杂-5'-甲基)+二烷基)**

丙-同选择比铜离子选择电极活性物质的合成中

谭干祖、徐凌哲、焦天权 (中国科学院兰州化物所)

**B 1 冠醚化合物污染皮肤后的吸收及其使用卫生研究**

周爱堂、欧惠春、付庭治 南大生物系

黄良保、张进其 南大化学系

**B 2 (12-冠-4) 合铜离子的电子结构**

王国雄、朱龙根、曾成 南大配位组

**B 3 若干金属离子与 2, 3-苯并-11-甲基-18-冠-6**

配位反应的量热滴定研究 沈孟长、王志林、陆国元、

胡宏纹 南大化学系

**B 4 若干金属离子与 2, 3-苯并-6, 11, 15-三甲基-18-冠-6**

配位反应的量热滴定研究 罗勤慧、沈孟长、

王志林、陆国元、胡宏纹 南大化学系

**B 4 偶联剂和相联剂与 B-环糊精包结物** 章道通、黄国芳、

~ 4 ~

卜海山、杜美芳、沈孝民、伍国贤 复旦化学系

- B 6 环糊精分子胶囊在药学中的应用, 硫辛酸类药物环糊精包埋  
复合物研究 初淑、王友超 北京军事医学科学院放射  
医学研究所 童松苍、金铜芳 兰州化物所

- B 7 一些四齿型冠醚及其配合物的红外光谱研究 刘惠德、  
吴邦桂、赵文彦、杨季秋 成都有机化学所

- B 9 18-冠-6 钾与硫酸铀酰配合物的晶体和分子结构

樊悦朋 山东大学化学系

中科院成都分院测试中心 周忠远

王希敏、张静智、韩金峰 山东大学化学系

- B 10 苯并-15-冠-5 及二苯并-18-冠-6 的一些络合物  
合成及组成测定 樊悦朋、张文兴、王秀文、李中、李耀新、  
山东大学化学系

- B 11 稀土冠醚配合物的 XPS 研究 I

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_5$  和  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_5$  的 XPS

光电光谱半峰 金林生、刘贵、任丽萍、陈伯涛、王殿  
北师大化学系

- B 13 硝酸铀酰与 4, 4'-二乙氧基-二苯并-18-冠-6 的固  
态络合物的合成及其性质 秦龙川

谭民裕、程应高、唐宁 兰州大学化学系

- B 14 稀土冠醚类络合物的研究 (IX)



二氯化铈与二环己基-1,3-冠-6的络合物合成和性质

谭民裕 兰州大学 邹今平 兰州医学院

B 15 稀土硝酸盐冠醚络合物 (Ⅱ)

$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}-18\text{-C}-6-\text{CH}_3\text{COCH}_3$  三元体系, 在

18°C时溶解度的研究 蒋海盈、何明安、李成林、任德厚、

任波、万有甲 (西北大学)

B 16 苯并-1,5-冠-5的络合性能研究

金样林、唐有祺 北大化学系

吴养洁、安洁云、胡宏纹 郑州大学化学系

B 19 用 EHM 方法研究王冠醚的络合作用

邹国生、田安民、劳开生 四川大学化学系

B 20 带有双官能团的硫醚及其 (I, II) 络合物的合成

高志昌 兰州化物所

B 22 水合氢离子-二氯苦味酸根-1,3-冠-6配合物

$\text{L}(\text{H}_3\text{O}^+ \text{PicL}_4^-)_2$  的研究

王文恭 复旦大学原子核科学系

B 24 苯(II)冠醚络合物的高效液相色谱行为研究

殷伯泽、刘英、马凤 西北大学化学系

党清湖 陕西省化学所

B 25 4-取代苯并-1,5-冠-5-苦味酸分子络合物的核磁共振

研究 安洁云、吴养洁 郑州大学化学系

沈联芳、袁汉珍、姜卿 中科院武汉物理所

B 26 王冠化合物萃取分离稀有元素的研究 (一)

苯并-15-冠-5萃取分离铍

周雅仙、杨俊英 郑州大学化学系

B 27 碱金属阳离子对冠醚萃取  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  的影响

金延周、潘桂芳、陈明生、许盛昌 四川大学原子核所

B 28 溶剂和冠醚结构对铈和铈冠醚配合物氧化还原电子转移性质的影响

朱天培、于凤兰 中科院长春应化所

B 29 冠醚亚甲酮与  $\text{Na}^+$  络合物反应的热力学数据测定

陈镇东、陈文侃、石英 郑州大学

B 30 酚醛型冠醚聚合物对  $\text{Eu}(\text{I})$  和  $\text{Eu}(\text{II})$

配合物性能的比较 杨燕生 朱家芹 中山大学

张锦源 华南师范大学

B 31 18-冠-6的一些固体络合物的合成

黄悦朋、王秀文、张又兴、李中、李永清 山东大学化学系

B 32 环状糊精的生产

江苏省食品发酵研究所 陈玉铭

B 33 双核铜(II)环糊精络合物的 EPR 考察 冯良茂、童林蓉、

江汉卿 中科院兰州化物所

B 34 环糊精与 2-硫辛酸包络物及其结构分析

童林蓉、金芳 中科院兰州化物所

杨依 北京军事医学院放射医学研究所



B 39 用傅里叶红外光谱法研究含氮冠醚在溶液中的络合作用

冯子刚、林金华、曾繁清、牛菲 武大测试中心

吴成泰、宋建高 武大化学系

B 40 Co(II), Ni(II) 四氧化二环配合物的研究

Co(II) 离子同 1, 7, 10, 16-四氧 4, 13-二氮杂环十八烷。固体配合物的合成和性质

王 霖、阎世平、廖代正、尹雷玲

B 41 4, 7-二叔甲基-4, 7-二氮-1, 10, 13, 16, 19-五氧环二十一烷-2, 9-二酮和 1, 4-二叔甲基 1, 4, 7, 11-四氧环十五烷-6, 12-二酮的溶解常数测定及其与碱土金属络合物稳定常数测定

冯易君、张大元、秦圣英、丁世家、胡培 四川大学化学系

B 42 电位法研究冠醚配体对稀土离子的配合作用

萧文锦、李振平、秦于斌 武大化学系

B 43 4- 冠苯并-15-冠-5 稀土硝酸盐的配合物的合成及性质研究

姜润如、任一、俞少君、倪筱玲、萧锦文

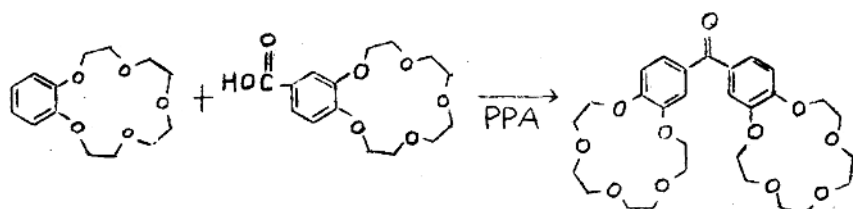
# 双苯并冠醚的研究

吴养洁 安浩云

(郑州大学化学系)

有关双苯并冠醚的合成与应用已有很多报道<sup>[1-5]</sup>。一般认为桥链的柔韧性是提高双冠醚钾电极性能的重要因素,且桥链长者性能较好,但K. W. Fung<sup>[6]</sup>等研究一系列直链醚型桥联双冠醚表明,桥链短者钾电极性能较优。为了探讨桥链长短及柔韧性对双冠醚钾电极性能的影响,作者合成了五种不同桥链的双冠醚。

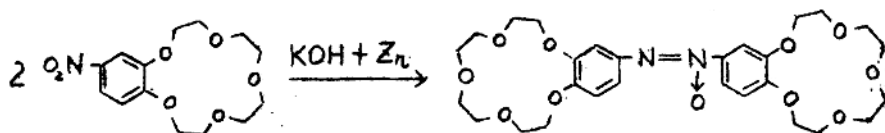
## 1. 双-(4'-苯并-15-冠-5)甲酮(I):



白色晶体,  $m.p. 143.5-144.5^{\circ}\text{C}$

这是一种具有刚性结构的双冠醚,有可能络合直径较大的金属离子,形成分子内夹心络合物。

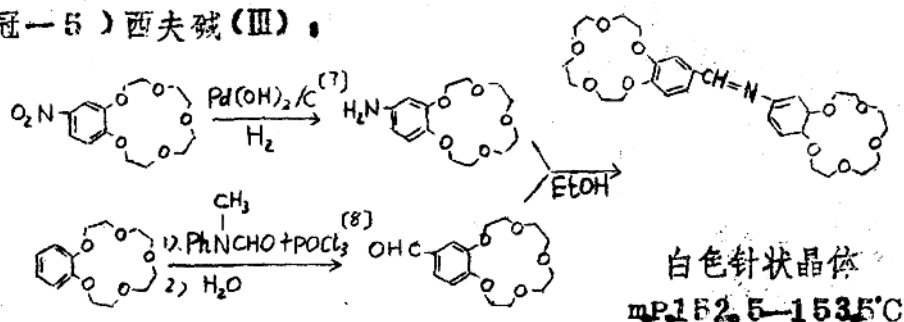
2. 氧化偶氮-双-4'-(苯并-15-冠-5) (II): 以4'-硝基苯并-15-冠-5为原料,在一定反应条件下合成了偶氮双冠醚的中间产物氧化偶氮-双-4'-(苯并-15-冠-5)。



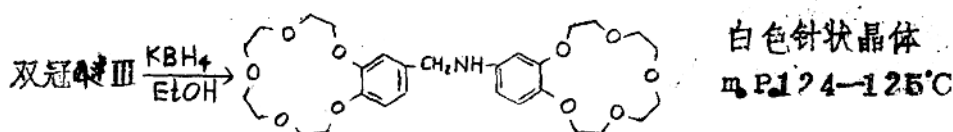
亮黄色针状晶体,  $m.p. 171.5-172.5^{\circ}\text{C}$

## 3. 4'-甲酰基(苯并-15-冠-5)-4'-氨基(苯并-15

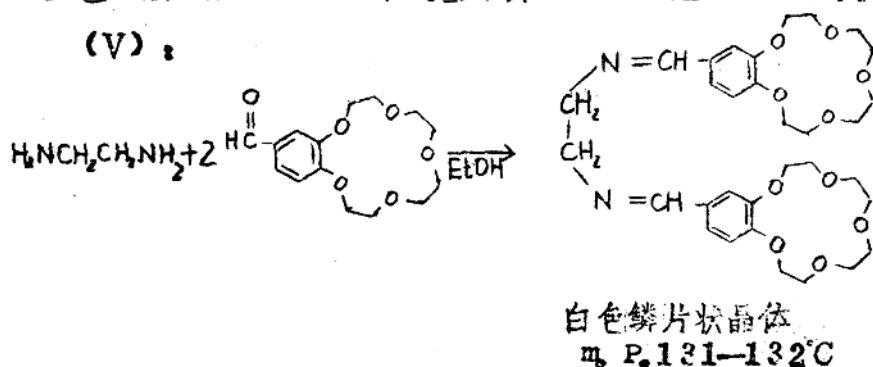
一冠一五)西夫碱(III) :



4. N, O-双-4'-(苯并-15-冠-5)甲胺(IV) :

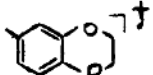
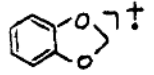


5. 乙二胺-双-(4'-甲酰基苯并-15-冠-5)西夫碱(V) :



以上双冠醚均经元素分析与质谱鉴定, 分析结果见表1。较详细地研究了此类化合物的质谱开裂规律, 可归纳如下几点:

- (1) 芳香族冠醚均具有  $m/e [m - n \times 44 (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})]^+$  离子峰;
- (2) 具有特征的  $m/e [n \times 44 + 1]^+$  碎片离子峰, 45、89、133、 $m/e 45$  离子峰均较强, I、II、III 的  $m/e 45$  均为基峰;
- (3) 有一般醚键开裂的  $m/e 31, 59, 73$  碎片离子峰;
- (4) 有一些带双电荷的碎片离子峰;

(5)具有以下结构的碎片离子峰均较强: ①  , 如 I 的  $m/e$  298 (32%),  $m/e$  163 (90%); ②  , 如 V 的  $m/e$  324 (100%)。

予期以上双冠醚对金属离子有较好的选择络合性能。可用作钾离子选择性电极的活性载体。

表1. 双冠醚 I—V 的元素分析数据

| 双冠醚 | 分子式                   | 计算值 (%) |      |      | 实验值 (%) |      |      |
|-----|-----------------------|---------|------|------|---------|------|------|
|     |                       | C       | H    | N    | C       | H    | N    |
| I   | $C_{29}H_{38}O_{11}$  | 61.91   | 6.81 |      | 61.75   | 6.79 |      |
| II  | $C_{28}H_{38}O_{11}$  | 58.13   | 6.62 | 4.84 | 58.21   | 6.61 | 5.28 |
| III | $C_{29}H_{39}O_{10}N$ | 62.02   | 7.00 | 2.49 | 61.54   | 6.85 | 2.16 |
| IV  | $C_{29}H_{41}O_{10}N$ | 61.80   | 7.33 | 2.49 | 61.80   | 7.36 | 2.31 |
| V   | $C_{32}H_{44}O_{10}N$ | 62.32   | 7.19 | 4.54 | 62.30   | 7.24 | 4.40 |

### 参 考 文 献

- [1] Bourgoign M et al, J. Am. Chem. Soc., 97, 3462 (1975).
- [2] Krimura, K. et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 98, 5198 (1976).
- [3] Krimura, K. et al., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 95, 91 (1979).
- [4] 黄枢等, 全国第二次王冠化合物学术讨论会论文集 II, 43 (1982)
- [5] 曾立, 硕士学位论文, (1983).
- [6] Fung, K. W., Wang, K. H., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 111, 359 (1980).

[7] 陶京朝, 硕士学位论文 (1981).

[8] Fraser, I. E. ; Jones, J. E., *Org. Synth.*, Coll. Vol. 3, 590 (1955).

# 有机硅冠醚化合物的合成及性能

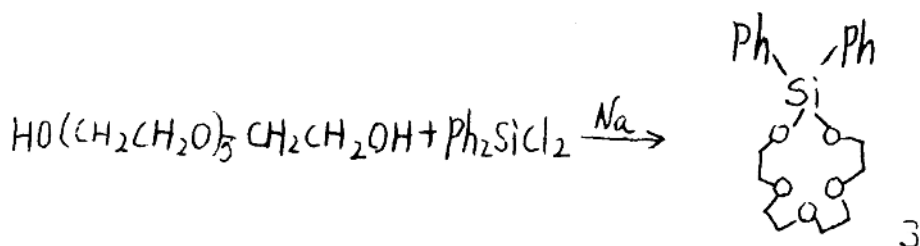
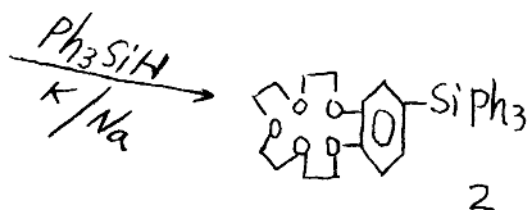
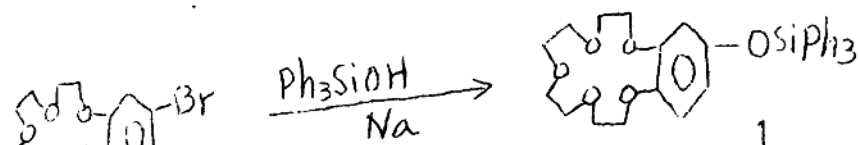
黄黎明 金道森 陈珊珊

(中国科学院兰州化学物理研究所)

本文分别提出了含冠醚结构单元的有机硅化合物和将硅原子引入环中的硅杂冠醚化合物的合成方法,考察了它们络合金属离子的能力和相转移催化活性。

## 前言

随着冠醚化学研究的发展,不仅已经合成了许多含氧、氮、硫等杂原子的冠醚化合物,以及以冠醚为功能基的各种有机化合物,同时有机硅冠醚化合物的研究工作也逐渐有了一些报导。本文从溴代苯并-15-冠-5出发,通过与三苯基硅醇或三苯基硅钾反应,合成了冠醚取代的有机硅化合物1和2;用四甘醇直接与二苯基二氯硅烷反应得到了环中带硅原子的有机硅冠醚化合物3。反应式如下:



据推测,冠醚对金属离子的络合能力及其相转移催化活性的大小除了与取代基有关之外,或许环中不同的杂原子也是主要的影响因素之一。在我们合成的上述两类有机硅冠醚化合物中,1和2带有含硅的取代基;而3的冠醚环用  $\text{Ph}_2\text{Si}$  取代了一般冠醚中的  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,且  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$  中的氧是硅酸酯型氧。如众所知,硅和碳具有不同的电负性和原子半径,并且硅原子的  $3d$  轨道能与氧原子形成  $(\text{P} \rightarrow d)$   $\pi$  键。这些将会引起它们与一般冠醚之间在某些性能上的差别。

### 结 果 与 讨 论

实验所得三种有机硅冠醚1—3的元素分析及光谱数据见表1。利用光密度法测定它们的络合容量,结果见表2。

1—3化合物对溴代正辛烷与碘化钠反应的催化活性见表3。

从表2和表3可见,催化活性和络合能力均以1为好,而以硅杂冠醚3为最差。这可能是由于后者中氧原子同硅原子间  $(\text{P} \rightarrow d)$   $\pi$  键减弱了氧原子作为电子对给体的能力,因而其对阳离子的络合能力就比较差。不仅如此,还可能存在体积效应,硅原子的进入破坏了冠醚环中氧原子排布的对称性,故其整个分子对阳离子的络合能力和相转移催化能力也都有所降低。



代琥珀酰亚胺反应而制得〔6〕。其余药品均为化学纯。红外光谱用 Perkin-Elmer 325 型红外光谱仪测定。质谱用 MAT 44S 型质谱仪测定。核磁共振用 FT-80A 型核磁共振仪测定，TMS 为内标， $\text{CDCl}_3$  为溶剂。

### 1. 4'-(三苯基)-硅氧基苯并-15-冠-5 的合成

往 500 ml 三口瓶中加入 5 g (0.018 mol)  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ 、0.5 g (0.08 mol) 金属钠和 150 ml 无水苯。于室温下搅拌 4 小时后再加入 5 g (0.014 mol) 4'-溴代苯并-15-冠-5，继续搅拌 2 小时。减压蒸除溶剂，剩余物用 50 ml 氯仿溶解，然后用水洗涤。重新减压蒸除溶剂，剩余物用正庚烷重结晶得白色固体 5.7 g，收率 74%，熔点 77~79℃。

### 2. 4'-(三苯基)-硅烷基苯并-15-冠-5 的合成

将 5 g (0.014 mol) 溴代苯并-15-冠-5 溶于 30 ml 无水乙醚中，用滴液漏斗将所得溶液滴加到含有 5 g (0.017 mol)  $\text{Ph}_3\text{SiR}$  的苯溶液中 ( $\text{Ph}_3\text{SiR}$  按文献〔7, 8〕自制)。室温下搅拌半小时后，溶液的颜色由黑色变为灰色，继续搅拌 4 小时。待反应完全后，过滤除去不溶固体。然后蒸除溶剂，剩余物用正庚烷重结晶得白色固体 3.8 g，收率 52%。熔点 177~179℃。

### 3. 二苯基硅杂-14-冠-5 的合成

将 97 g (0.5 mol) 四甘醇、23 g (1 mol) 金属钠及 1500 ml 二甲苯加入反应瓶中，在回流温度下反应 4 小时再加入

122g (0.5mol)  $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ , 迴流16小时·减压蒸除溶剂,  
剩余物通过柱层析分离得淡棕色粘稠物 127g, 收率68%.

致 谢

本文中核磁谱由扬徽蔓、杜六军、扬天香和孙喜田同志测定,  
红外由于翠琴同志测定, 质谱由西北涂料所测定, 元素分析由周绍  
晃、曹淑琴和王敏同志测定, 谨此表示感谢。