

BODIE E. DOUGLAS 主编

无机合成

第十八卷

科学出版社

无机合成

第十八卷

〔美〕BODIE E. DOUGLAS 主编

郑飞勇 尚久方 译
赵世雄 杨淑兰

申泮文 校订

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书是按照美国化学会组织下的“无机合成”编辑委员会编辑的《无机合成》第十八卷译出的。本书主要是提供每项合成方法的要点,使具有一般经验的化学工作者参考本书进行实验就可以取得效果。全书共分八章,介绍了36项合成实验方法。在每项合成方法之前对合成物作了概括介绍,最后又叙述了合成物的性质和保存方法等。在正文之前,刊载了美国职业安全与保健署1976年公布的无机实验室常见的易挥发有毒物质的最高接触限量表。

本书适于化学、化工工作者参考,也可以作为大学化学系、化工系无机化学专业师生的参考书。

Editor-in-Chief Bodie E. Douglas
INORGANIC SYNTHESSES Vol. XVIII
John Wiley & Sons
New York 1978

无 机 合 成

第 十 八 卷

[美] Bodie E. Douglas 主编

郑飞勇 尚久方 译
赵世雄 杨淑兰
申泮文 校
责任编辑 操时杰

科学出版社出版
北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年7月第一版	开本: 850×1168 1/32
1983年7月第一次印刷	印张: 8 插页: 1
印数: 0001—5,350	字数: 207,000

统一书号: 13031·2310

本社书号: 3163·13—4

定 价: 1.55 元

译 者 的 话

无机合成是一个广阔的基础理论工作领域，同时它又在科学技术领域内起着重要的作用。翻译《无机合成》这部丛书的目的，是希望能够对该方面的研究工作起到一定的参考作用。本书包括113个化合物的合成和一些金属络合物的拆分。由于有机配位体对金属络合物的制备非常有用，所以本书也包括了几个有机配位体。此外也包括一种含磷内鎗和它的一些金属络合物。

本书由郑飞勇(合成1—9)、尚久方(合成10—16)、赵世雄(合成17—26)和杨淑兰同志(合成27—36)合译，申泮文教授负责全书的校订。由于我们的水平有限，译文中可能存在缺点和错误，恳请读者批评和指正。

目 录

有毒物质.....	1
第一章 大环配位体及其金属络合物.....	5
1. 5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,11-二烯 (5,7,7,12,14,14-Me ₆ [14]-4,11-二烯-1,4,8,11-N ₄)的络合物...	5
A. 双(三氟甲烷磺酸) 5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环 十四-4,11-二烯.....	7
B. 二高氯酸盐 5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4, 11-二烯	8
C. 高氯酸-[内消旋和外消旋-(5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11- 四氮杂环十四-4,11-二烯)]合镍 (II).....	9
D. 三氟甲烷磺酸-双(乙腈)(5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四 氮杂环十四-4,11-二烯)合铁 (II)	11
2. 5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷 (5,5,7, 12,12,14-Me ₆ [14]烷-1,4,8,11-N ₄)的络合物.....	15
A. 内消旋和外消旋-(5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环 十四烷)的水合物	16
B. 高氯酸-[内消旋-(5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环 十四烷)]合镍 (II).....	18
C. 高氯酸-二溴-[内消旋-(5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮 杂环十四烷)]合钴 (III).....	19
D. 三氟甲烷磺酸-双(乙腈)[内消旋-(5,5,7,12,12,14-六甲基-1,4, 8,11-四氮杂环十四烷)]合铁 (II)	21
3. 2,12-二甲基-3,7,11,17-四氮杂双环[11,3,1]十七-1(17),2, 11,13,15-五烯的络合物.....	23
A. 高氯酸-(2,12-二甲基-3,7,11,17-四氮杂双环[11,3,1]十七- 1(17),2,11,13,15-五烯)合镍 (II).....	24
B. 一水合溴化一溴(2,12-二甲基-3,7,11,17-四氮杂双环[11,3,1] 十七-1(17),2,11,13,15-五烯)合钴 (II)	26
C. 一水合溴化二溴[2,12-二甲基-3,7,11,17-四氮杂双环[11,3,1] 十七-1(17),2,11,13,15-五烯]合钴 (III).....	28

4. 2,3,9,10-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-1,3,8,10 四烯的络合物	29
A. 高氯酸-(2,3,9,10-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-1,3,8,10-四烯)合镍 (II)	30
B. 双(异硫氰酸根)(2,3,9,10-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-1,3,8,10-四烯)合镍 (II)	31
C. 溴化-二溴 (2,3,9,10-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-1,3,8,10-四烯)合钴 (III)	33
5. 2,3-二甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-1,3-二烯的络合物	35
A. 四氯锌酸(2-)-(2,3-二甲基-1,4,8,11-四氮杂环[14]-1,3-二烯)合镍 (II)	35
B. 高氯酸-二溴(2,3-二甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-1,3-二烯)合钴 (III)	37
6. 四苯并[b, f, i, n][1,5,9,13]四氮杂环十六烯的络合物	38
A. 高氯酸-(四苯并[b, f, i, n][1,5,9,13]四氮杂环十六烯)合镍 (II)	39
B. 双(异硫氰酸根)(四苯并[b, f, i, n][1,5,9,13]四氮杂环十六烯)合镍 (II)	40
C. 硝酸-(四苯并[b, f, i, n][1,5,9,13]四氮杂环十六烯)合铜 (II)	41
D. 四氯锌酸(2-)-(四苯并[b, f, i, n][1,5,9,13]四氮杂环十六烯)合锌 (II)	42
E. 溴化-二溴(四苯并[b, f, i, n][1,5,9,13]四氮杂环十六烯)合钴 (III)	43
7. 大环四氮杂四烯基配位体和它们的金属络合物	46
A. 3-(乙氧基甲撑)-2,4-戊二酮	46
B. 3,3'-[乙撑双(亚胺基甲川)]二-2,4-戊二酮	47
C. {[3,3'-[乙撑双(亚氨基甲川)]二-2,4-戊二酮基}(2-)}合镍 (II)	48
D. [6,13-二乙酰基-5,14-二甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,6,11,13-四烯基(2-)]合镍 (II)	49
E. 双(六氟磷酸)-5,14-二甲基-1,4,8,11-四氮杂环[14]-4,6,11,13-四烯	51
F. [5,14-二甲基-1,4,8,11-四氮杂环[14]-4,6,11,13-四烯基(2-)]合镍 (II) [Ni (Me ₂ [14]-4,6,11,13-四烯基(2-)-N ₄)]	53
8. 共轭大环配位体络合物的非模板合成	55

A. 5,14-二氢二苯并 [<i>b, i</i>] [1,4,8,11]四氮杂环十四烯	56
E. [5,14-二氢二苯并 [<i>b, i</i>] [1,4,8,11]四氮杂环十四烯(2-)基]合 钴(II)	57
C. 5,26:13,18-二亚胺基-7,11:20,24-二氮川二苯并 [<i>c, n</i>] [1,6, 12,17]-四氮杂环二十二烯	58
D. [5,26:13,18-二亚胺基-7,11:20,24-二氮川二苯并 [<i>c, n</i>] [1,6, 12,17]-四氮杂环二十二烯基(2-)]合锰(II)	59
E. [5,26:13,18-二亚胺基-7,11:20,24-二氮川二苯并 [<i>c, n</i>] [1,6, 12,17]-四氮杂环二十二烯(2-)]合氧钒(IV)	60
9. 部分不饱和大环配位体的络合物的模板合成	61
A. 溴代丙二醛	61
B. [3,10-二溴-1,6,7,12-四氢-1,5,8,12-苯并四氮杂环十四烯 (2-)]合铜(II)	62

第二章 金属羰基络合物

10. 带有含硫配位体和乙炔的钼(II)羰基络合物	65
A. 二羰基双(二异丙基膦基二硫基)合钼(II)	65
B. (乙炔)羰基双(二异丙基膦基二硫基)合钼(II)	67
11. 三[顺式-(二乙酰四羰基锰)]合铝	68
A. 乙酰基五羰基锰	69
B. 三[顺式-(二乙酰基四羰基锰)]合铝	71
12. 十二羰基四- μ -氢基合四铈(四面体)	73
13. 羰基三甲基膦合铈(I)络合物	75
A. 氯化羰基四(三甲基膦)合铈(I)	76
B. 羰基氯双(三甲基膦)合铈(I)	77

第三章 其他配位化合物

14. 含有氨或乙二胺的钴络合物六氨合钴(III)盐	79
A. 乙酸六氨合钴(III)	79
B. 氯化六氨合钴(III)	80
C. 硝酸顺式-[四氨二硝基合钴(III)]	82
D. 硝酸反式-[四氨二硝基合钴(III)]	83
E. 硝酸反式-[二氯双(乙二胺)合钴(III)]	85
15. 铬(III)和钴(III)的四氨络合物和双(乙二胺)络合物	87
A. 硫酸顺式-[四氨一水一氯合铬(III)]	91
B. 连二硫酸顺式-[四氨一水一羟基合铬(III)]	92

C. 连二硫酸顺式-[四氨一水一羟基合钴(III)]	94
D. 高氯酸顺式-[四氨二水合钴(III)]	95
E. 高氯酸顺式-[四氨二水合钴(III)]	96
F. 连二硫酸顺式-[一水双(乙二胺)-羟基合钴(III)]	97
G. 溴化顺式-[二水双(乙二胺)合钴(III)]	99
H. 二- μ -羟基-双[四氨合钴(III)]的溴化物和高氯酸盐	100
I. 二- μ -羟基-双[四氨合钴(III)]的溴化物和高氯酸盐	101
J. 二- μ -羟基-双[双(乙二胺)合钴(III)]的连二硫酸盐、溴化物、氯化物和高氯酸盐	103
K. 二- μ -羟基-双[双(乙二胺)合钴(III)]的连二硫酸盐、溴化物、氯化物和高氯酸盐	106
16. 双(乙二胺)草酸根合钴(III)离子的拆分并将它用作阳离子拆分试剂	112
A. 氯化双(乙二胺)-草酸根合钴(III)-水合物	113
B. 双(乙二胺)-草酸根合钴(III)离子的拆分	114
C. (乙二胺四乙酸根)合钴(III)酸钾二水合物 $K[Co(edta)] \cdot 2H_2O$ 的拆分	116
D. 对称-顺式-(乙二胺-N, N'-二乙酸根)二硝基合钴(III)酸钾盐, K -对称-顺式-[$Co(edda)(NO_2)_2$]	117
E. 对称-顺式-(乙二胺-N, N'-二乙酸根)二硝基合钴(III)酸钾 K -对称-顺式-[$Co(edda)(NO_2)_2$]的拆分	118
17. 钴(III)的乙二胺-N, N'-二乙酸络合物	119
A. [碳酸根(乙二胺-N, N'-二乙酸根(2-))合钴(III)]酸钠	121
B. 不对称-顺式-[(乙二胺)(乙二胺-N, N'-二乙酸根(2-))合钴(III)]的氯化物	122
C. 氯化不对称-顺式-[(乙二胺)[乙二胺-N, N'-二乙酸根合(2-)]钴(III)]的拆分	124
D. 对称-顺式-[(乙二胺)[乙二胺-N, N'-二乙酸根(2-)]合钴(III)]硝酸盐	126
E. 对称-顺式-[(乙二胺)[乙二胺-N, N'-二乙酸根(2-)]合钴(III)]硝酸盐的拆分	127
18. 双(三甲硅基)胺(1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷)的过渡金属络合物	130
A. 三[双(三甲硅基)胺基]合钪(III)	133
B. 三[双(三甲硅基)胺基]合钛(III)	135

C. 三[双(三甲硅基)胺基]合钒(III).....	136
D. 三[双(三甲硅基)胺基]合铬(III).....	137
E. 三[双(三甲硅基)胺基]合铁(III).....	138
19. 双(三苯基膦)合铂络合物.....	140
A. 一碳酸根双(三苯基膦)合铂(II).....	140
B. (乙烯)双(三苯基膦)合铂(0).....	141
C. (二苯基乙炔)双(三苯基膦)合铂(0).....	142
20. 镍的氮化硫络合物.....	145
21. 铬、钼、钨的(η^5 -环戊二烯基)亚硝酰基络合物.....	148
A. 铬、钼、钨的二羰基(η^5 -环戊二烯基)亚硝酰基络合物.....	148
B. 铬、钼、钨的氯(η^5 -环戊二烯基)二亚硝酰基络合物.....	150
22. 从实验室残渣中回收铍.....	153
第四章 一种含磷内長(ylide)和它的一些金属络合物.....	157
23. 甲基化三甲基磷.....	158
A. 从(三甲硅基)甲基化三甲基硅磷制备.....	159
B. 从溴化四甲基磷制备.....	160
24. 一些 IB 族和 IIB 族金属的内長络合物.....	163
A. 二氯化双[三甲基(亚甲基)磷烷]合汞.....	163
B. 甲基[三甲基(亚甲基)磷烷]合金.....	164
C. 双- μ -[[二甲基(亚甲基)磷烷基]甲基]合二银.....	165
第五章 硼和铝化合物.....	168
25. 卤代乙硼烷(6)和卤代乙硼烷(6)- d_3	168
A. 溴代乙硼烷(6)和溴代乙硼烷(6)- d_3	169
B. 碘代乙硼烷(6)和碘代乙硼烷(6)- d_3	171
26. 二氢双(2-甲氧基乙氧基)合铝酸(1-)-钠.....	172
第六章 氢化锆衍生物.....	177
27. 三甲基溴化锆.....	177
28. 二甲基锆烷和二甲基一卤代锆烷.....	178
A. 二甲基锆烷.....	180
B. 二甲基氯代锆烷.....	181
C. 二甲基溴代锆烷.....	182
D. 二甲基碘代锆烷.....	183
E. 二甲基氟代锆烷.....	184
29. 碘代锆烷、二甲锆烷基二亚胺基碳、二甲锆烷基硫醚和硫代锆	

烷	187
A. 碘代锆烷	188
B. 二甲锆烷基二亚胺基碳	189
C. 二甲锆烷基硫醚(二甲锆烷基硫)	190
D. 甲硫基锆烷	191
E. 苯硫基锆烷	192
第七章 磷化合物	195
30. 三取代膦	195
A. 二乙苯基膦	196
B. 二丁苯基膦	197
C. 二环己苯基膦	197
D. 二苄苯基膦	198
31. 叔丁基氟代膦和它们的过渡金属络合物	199
A. 叔丁基二氟代膦	200
B. 顺式-[双(叔丁基二氟代膦)四羰基合铂(0)]	202
C. 二叔丁基氟代膦	203
D. 反式-[二溴双(二叔丁基氟代膦)合镍(II)]	204
32. 二烷氨基氟代磷烷	206
A. (二甲氨基)三甲基甲硅烷(五甲基甲硅胺)	208
B. 二甲氨基四氟代磷烷	209
C. 二乙氨基四氟代磷烷	213
D. 双(二甲氨基)三氟代磷烷	214
E. 双(二乙氨基)三氟代磷烷	216
33. 4-(乙基苯基膦基)-丁醇-1和高氯酸1-乙基-1-苯基环戊膦	218
A. 4-(乙基苯基膦基)-丁醇-1	219
B. 高氯酸 1-乙基-1-苯基环戊膦	221
34. 溴氟代环三磷氮化合物	224
A. 2,4,6-三氯-2,4,6-三(二甲氨基)-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环和 2,2,4,6-四氯-4,6-双(二甲氨基)-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环	225
B. 2,4,6-三(二甲氨基)-2,4,6-三氟代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环和 2,2-二氯-4,6-双(二甲氨基)-4,6-二氟代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环	226
C. 2,4-双(二甲氨基)-2,4,6,6-四氟代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环	227

D. 2,4,6-三溴-2,4,6-三氟代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三 氮三磷环和 2,4-二溴-2,4,6,6-四氟代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3, 5,2,4,6-三氮三磷环	228
第八章 硫化合物	232
35. 氨基磺酸银(I)	232
36. 七硫一氮环(亚胺化七硫)和四硫硝酸四丁基铵	234
A. 七硫一氮环(亚胺化七硫)	235
B. 四硫硝酸四丁基铵	236
物名索引	239
化学式索引	241

有毒物质

近年来发现许多实验室化学药品有很微妙的生理作用，这在过去是没有怀疑过的。除了以前已经认识到的对某些敏感的个人所产生的慢性中毒和急性中毒以外，这些作用还包括有多年诱发期的潜伏致癌作用和对胎儿的畸变作用。

由于对这些危害的新认识，美国职业安全与保健署 (OSHA) 正在制订许多化学药品的使用规则。在下表中介绍了这些受控制化学药品的一些实例。简单考查一下这个清单就可以看出，许多广为使用的化学药品例如苯和四氯化碳，对它们进行操作时都应十分小心。

由于我们对化学药品生理作用的知识还处于蒙昧状态，为了慎重起见，在进行本卷和其它诸卷《无机合成》中的所有合成时都应严格小心，避免同所有的反应物、溶剂和产物相接触。在这些制备中有明显危险的地方，都已在每个实验操作手续中予以指出，但在目前我们还不可能预见所有危险性的可能根源。

George W. Parshall

有毒物质

(美国职业安全与保健署 1976 年对无机实验室常见的易挥发物质的限量)

化 合 物 ^{a)}	最高接触限 量 (ppm)
Acetone 丙酮	1000
Acetonitrile 乙腈	40
Allyl chloride 烯丙基氯	1
Ammonia 氨	50
Arsine 砷	0.05
Benzene 苯 ^{b)}	10
C Boron trifluoride C 三氟化硼	1

续 表

化 合 物 ^{a)}	最高接触限 量 (ppm)
Bromine 溴	0.1
n-Butyl alcohol 正丁醇	100
Carbon disulfide 二硫化碳	20
Carbon monoxide 一氧化碳	50
Carbon tetrachloride 四氯化碳	10
Chlorine 氯	1
Chlorine dioxide 二氧化氯	0.1
Chlorobenzene (monochlorobenzene) 氯苯(一氯苯)	75
C Chloroform (trichloromethane) C 氯仿 ^{b)} (三氯甲烷)	50
Cresol 甲酚	5
Cyclohexane 环己烷	300
Cyclopentadiene 环戊二烯	75
Decaborane-skin 癸硼烷(与皮肤接触)	0.05
Diborane 乙硼烷	0.1
1,1-Dichloroethane 1,1-二氯乙烷	100
1,2-Dichloroethylene 1,2-二氯乙烯	200
Diethylamine 二乙胺	25
N,N-Dimethylacetamide-skin N,N-二甲基乙酰胺与皮肤接触	10
Dimethylamine 二甲胺	10
Dimethylformamide-skin 二甲基甲酰胺(与皮肤接触)	10
Dimethyl sulfate-skin 硫酸二甲酯(与皮肤接触) ^{b)}	1
Dioxane (diethylene dioxide)-skin 二噁烷(二乙烯化二氧)(与皮肤接触)	100
Ethyl acetate 乙酸乙酯	400
Ethyl alcohol (ethanol) 乙醇	1000
Ethyl amine 乙胺	10
Ethyl bromide 溴乙烷	200
Ethyl ether 乙醚	400
Ethyl silicate 硅酸乙酯	100
Ethylenediamine 乙二胺	10
Ethylene dibromide (1,2-dibromoethane) 二溴乙烷 ^{b)} (1,2-二溴乙烷)	20
Ethylene dichloride (1,2-dichloroethane) 二氯乙烷(1,2-二氯乙烷)	5
Ethylene imine-skin 次乙基亚胺(与皮肤接触) ^{b)}	0.5
Ethylene oxide 环氧乙烷	50
Fluorine 氟	0.1

续 表

化 合 物 ^{a)}	最高接触限 量 (ppm)
Fluorotrichloromethane (freon 11) 氟三氯甲烷(氟利昂-11)	1000
Formaldehyde 甲醛	3
Formic acid 甲酸	5
Heptane (<i>n</i> -heptane) 己烷(正己烷)	500
Hexane (<i>n</i> -hexane) 庚烷(正庚烷)	500
Hydrazine-skin 肼(与皮肤接触) ^{b)}	1
Hydrogen bromide 溴化氢	3
C Hydrogen chloride C 氯化氢	5
Hydrogen cyanide 氰化氢	10
Hydrogen fluoride 氟化氢	3
Hydrogen peroxide (90%) 过氧化氢(90%)	1
Hydrogen selenide 硒化氢	0.05
C Hydrogen sulfide C 硫化氢	20
C Iodine C 碘	0.1
Methyl Alcohol (Methanol) 甲醇	200
Methylamine 甲胺	10
C Methyl bromide-skin C 溴代甲烷(与皮肤接触)	20
Methyl chloride 氯代甲烷	100
Methylene chloride 二氯甲烷	75
Methyl iodide-skin 碘代甲烷(与皮肤接触) ^{b)}	5
C Methyl mercaptan C 甲硫醇	10
C Monomethyl hydrazine-skin C 甲基肼(与皮肤接触)	0.2
Naphthalene 萘	10
Nickel carbonyl 羰基镍 ^{b)}	0.001
Nitric acid 硝酸	2
Nitric oxide (NO) 一氧化氮	25
Nitrobenzene-skin 硝基苯(与皮肤接触)	1
Nitrogen dioxide (NO ₂) 二氧化氮	1
Nitrogen trifluoride 三氟化氮	10
Nitromethane 硝基甲烷	100
Organo (alkyl) mercury 有机(烷基)汞	
Oxalic acid 草酸	
Oxygen difluoride 二氟化氧	0.05
Ozone 臭氧	0.1
Pentaborane 戊硼烷	0.005
Pentane 戊烷	1000

续 表

化 合 物 ^{a)}	最高接触限 量 (ppm)
Perchloroethylene 全氯乙烯(四氯乙烯)	100
Perchloryl fluoride 氟化高氯酰	3
Phenol-skin 苯酚(与皮肤接触)	5
Phenylhydrazine-skin 苯肼(与皮肤接触)	5
Phosgene (Carbonyl chloride) 光气(碳酰氯)	0.1
Phosphine 磷化氢	0.3
Phosphoric acid 磷酸	
Phosphorus pentachloride 五氯化磷	
Phosphorus pentasulfide 五硫化二磷	
Phosphorus trichloride 三氯化磷	0.5
Pyridine 吡啶	5
Selenium compounds (as Se) 硒化合物(计作硒)	
Selenium hexafluoride 六氟化硒	0.05
Stibine 锑化氢	0.1
Sulfur dioxide 二氧化硫	5
Sulfur hexafluoride 六氟化硫	1000
Sulfuric acid 硫酸	
Sulfur monochloride 一氯化硫	1
Sulfur pentafluoride 五氟化硫	0.025
Sulfuryl fluoride 硫酰氟	5
Tellurium hexafluoride 六氟化碲	0.02
Tetraethyl lead (as Pb) 四乙基铅(计作铅)	
Tetrahydrofuran 四氢呋喃	200
Tetramethyl lead (as Pb)-skin 四甲基铅(计作铅)(与皮肤接触)	
Toluene 甲苯	200
Trichloroethylene 三氯乙烯	100
Triethylamine 三乙胺	25
Vinyl chloride 氯乙烯 ^{b)}	1
Xylene (xylol) 二甲苯(混合二甲苯)	100

a) 在化合物名称前列有C字的是最高限量,任何时候都不得超过这个限量。

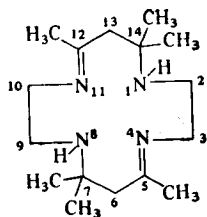
b) 已知或怀疑是一种致癌物质。

第一章 大环配位体及其金属络合物

在过去十年间已制备和表征了许多已知的合成大环配位体。它们之中最常见的是含氮给予体原子的四齿体,不过也知道有含氧的硫给予体原子的化合物。在大环络合物中只有少数金属离子(大多数是第一列的过渡金属离子)的络合物曾被详细研究过,而且最大的注意力是集中在环大小为 13 员和 16 员的环上面。已经发表了许多篇^[1-10]关于大环配位体金属络合物配位化学各方面问题的评述文章,这些文章反映出目前对这些化合物,特别是那些较复杂的和在生物学上重要的大环体系模型化合物,正受到日益增长的注意。许多合成大环的主要制备方法是在有金属离子的存在下直接生成金属络合物(模板合成¹⁾);对某些大环配位体来说,这种就地²⁾合成法保持为它们的唯一的制备方法。另一种办法是,先把自由的有机大环配位体分离出来,然后用于制备有机大环的金属衍生物,在许多情况中这种做法已经取得了成果。

1. 5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,11-二烯(5,7,7,12,14,14-Me₆[14]-4,11-二烯-1,4,8,11-N₄)的络合物³⁾

- 1) 模板反应 (template reaction) 是指简单配位体围绕着金属离子,通过配位而结合成大环。金属离子在这里起着引导的作用,比喻为模板,所以这种反应叫做模板反应。单独提到模板时,就是指的相应的金属离子。——译者注
- 2) 就地合成 (Synthesis in situ) 是指在合成了一个中间体之后,并不把中间体分离出来,而紧接着对中间反应混合物进行下一步反应,直接得到合成产物。——译者注
- 3) 在 *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3397 (1972) 和 *Inorg. Chem.*, **11**, 1979 (1972) 中讨论了大环配位体的命名法和表示配位体缩写式的依据。大环配位体的缩写



撰稿人: A. MARTIN TAIT¹⁾ 和 DARYLE H. BUSCH¹⁾

复核人: N. F. CURTIS²⁾

这个配位体属于一类由 Curtis^[11] 发现的并被广泛研究的合成大环。最初发表的操作手续[即高氯酸三(乙二胺)合镍(II)同丙酮的反应]是比较费劲的,因为:(1) 缩合反应要在好几天内缓慢地进行,(2) 反应的主要产物^[12-14]是化学上十分稳定的位置异构体 5,7,7,12,14,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,11-二烯 (Me₆[14]-4,11-二烯 N₄) 和 5,7,7,12,12,14-六甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,14-二烯 (Me₆[14]-4,14-二烯 N₄)。这些异构体在外貌上和物理性质上都相似,它们必须在溶剂(丙酮、乙醇、水、或它们的混合物)中进行分步结晶才能将它们分离开^[12]。

Curtis 曾在一篇综述中^[15]讨论了制备这种一般类别络合物的方法。将数种镍和铜的二胺络合物同一系列脂肪醛和酮一起缩合

式是国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 无机化学命名委员会和有机化学命名委员会的一个联合工作组现时研究的主题。本文提供了较完全的缩写式,并给出了全部的位置编号。在方程式和教科书中当已理解了含义的时候可以用简化了的缩写式,并略去位置编号。按照有机环系统命名法则的规定,在所有大环配位体的名称中不带括弧的数字(代表取代基、不饱和度和杂原子)是属于整个系统的。单环配位体的缩写式是从环系统命名法直接推导出来的。因而位置编号与名称中的编号相同。不过多环配位体的缩写式是在一个单环配位体的基础上形成的,在多环缩写式中保留了该大单环配位体的编号,用以代表单环的不饱和度、杂原子和取代基(包括连结的环)。在有需要时,用带撇的编号来代表单环的环组分。在对名称和缩写式使用了不同的编号时,两种数码都应该标出来。

- 1) Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, OH 43210.
- 2) Chemistry Department, Victoria University of Wellington, Wellington, New Zealand.