

文章编号: 0529-6579 (1999) 02-0124-03

一类新型含氮冠醚的合成^{*}

鲁统部¹, 彭新煜¹, 李晓燕², 计亮年¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275; 2. 中山大学测试中心)

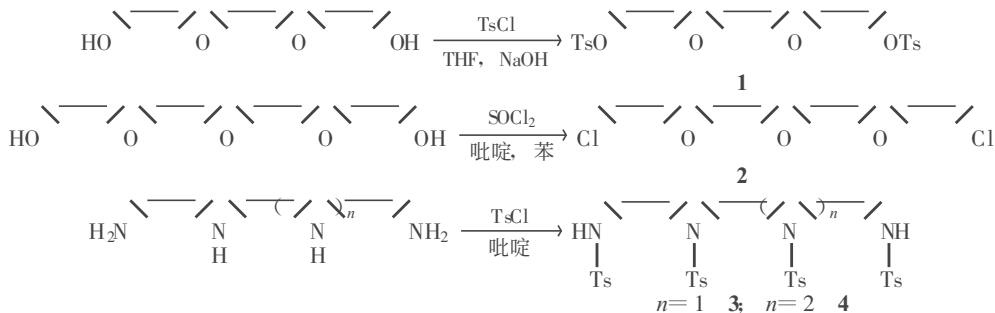
摘 要: 采用二缩三乙二醇二对甲苯磺酰基及三缩四乙二醇二氯醚与 N-对甲苯磺酰基取代的多乙撑多胺 (三乙撑四胺和四乙撑五胺) 二钠盐在无水二甲基甲酰胺中回流反应 4~5 h, 得到 4 个新的含氮冠醚化合物: N₄O₂-18-冠-6, N₄O₃-21-冠-7, N₅O₂-21-冠-7 和 N₅O₃-24-冠-8. 收率 57%~83%.

关键词: N₄O₂-18-冠-6, N₄O₃-21-冠-7, N₅O₂-21-冠-7, N₅O₃-24-冠-8; 合成
中图分类号: O 621.3 **文献标识码:** A

在生物体内起催化作用的金属酶中, 其活性中心有许多是由双核金属组成, 如牛超氧化物歧化酶 (SOD) 的活性中心由铜锌组成, 甲烷单加氧酶 (MMO) 和紫色酸性磷酸脂酶 (PAP) 的活性中心由双核铁组成等^[1,2]. 通过人工合成一些小分子双核金属模型化合物对其活性中心的结构和功能进行生物模拟对于金属酶活性中心的结构和催化功能的认识将具有重要的理论意义和应用前景^[2~4]. 本文合成了一类新型的含氮冠醚, 其结构特点是冠醚具有一定的柔性, 且氧原子与氮原子的分布形成二个“区域”, 因此通过氧原子和氮原子配位能力的差别, 可以形成异核金属或同核金属但价态不同的双核金属配合物用于金属酶活性中心的模拟. 具有上述结构特点的含氮冠醚的合成到目前为止文献中报道的还较少.

1 结果与讨论

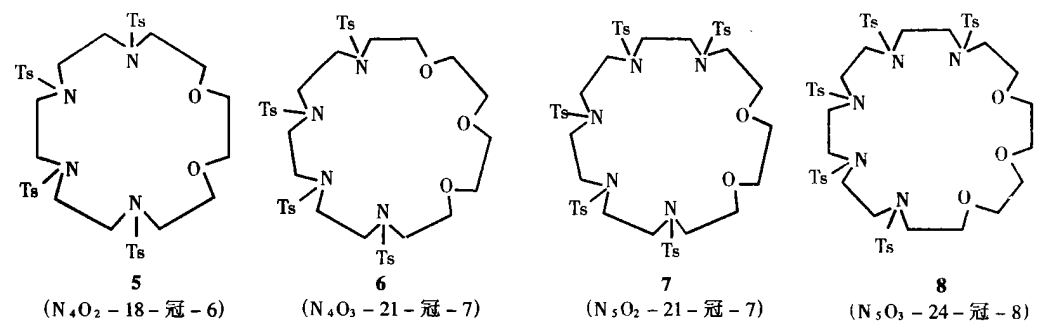
含氮冠醚的合成路线如下:



利用 1 和 2 与 N-对甲苯磺酰基取代的多乙撑多胺二钠盐在 DMF 中缩合, 制得一类新型氮杂冠醚 5~8:

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (970167)

收稿日期: 1998-04-24 作者简介: 鲁统部, 男, 1965 年生, 副教授 通讯联系人: 计亮年.



含氮冠醚 **5~8** 经元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱和质谱测试, 其结果与预期的化合物结构相符, 分析结果见表 1. **5~8** 的合成关键是在缩合过程中保持溶剂的干燥. 由于多乙撑多胺二钠盐的碱性较强, 溶剂中痕量的水分会使其重新质子化, 从而使反应产率降低. 从表 1 中可以看出, N₄O₂-18-冠-6 和 N₅O₃-24-8 的合成产率高于 N₄O₃-21-冠-7 和 N₅O₂-21-冠-7, 这可能是由于在前者中, 2 个合成原料中的碳原子个数相同, 对称性较好,

表 1 1~8 的元素分析、¹H NMR、IR 和 MS 数据

Tah 1 The elemental analysis ¹H NMR, IR and MS data for 1~8

化合物	$\frac{Y}{\%}$	元素分析 ¹⁾ , w/%			¹ H NMR, δ CDCl ₃	IR (KBr), ν /cm ⁻¹	MSFB, m/e
		C	H	N			
1	81	52.38 (52.17)	5.67 (5.72)		2.44(6H, s, -CH ₃), 3.52~3.70(8H, m, -OCH ₂), 4.04~4.19(4H, m, -CH ₂ OTs), 7.29~7.83(8H, dd, Ar-H)		
2	90	41.56 (41.37)	6.93 (7.01)		3.67(s)		
3	72	53.54 (53.47)	5.51 (5.69)	7.35 (7.42)	2.41(12H, s, -CH ₃), 3.11~3.33(12H, m, -NCH ₂), 7.42~7.72(16H, dd, Ar-H)		
4	65	53.81 (53.84)	5.53 (5.70)	7.30 (7.43)	2.41(15H, s, -CH ₃), 3.11~3.33(16H, m, -NCH ₂), 7.42~7.72(20H, dd, Ar-H)		
5	83	54.56 (54.80)	6.09 (5.94)	6.37 (6.39)	2.44(s, 12H, -CH ₃), 2.88~2.95(m, 16H, -NCH ₂), 3.34~3.45(m, 8H, -OCH ₂), 7.34~7.77(m, 16H, Ar-H)	3 036(w), 2 924(m), 1 595(s), 1 454(s), 1 342(s), 1 159(vs)	878 (M+1)
6	57	53.96 (54.25)	6.02 (6.14)	5.94 (6.02)	2.41(s, 12H, -CH ₃), 2.82~2.95(m, 16H, -NCH ₂), 3.32~3.52(m, 12H, -OCH ₂), 7.35~7.74(m, 16H, Ar-H)	3 451(m), 2 924(m), 1 595(m), 1 454(s), 1 342(s), 1 159(vs)	922 (M+1)
7	55	54.64 (54.80)	6.26 (5.87)	7.01 (6.52)	2.41(s, 15H, -CH ₃), 2.87~2.95(m, 20H, -NCH ₂), 3.17~3.52(m, 8H, -OCH ₂), 7.25~7.65(m, 20H, Ar-H)	2 924(m), 1 596(m), 1 454(m), 1 342(s), 1 159(vs)	1 075 (M+1)
8	63	54.49 (54.79)	6.06 (6.00)	6.65 (6.27)	2.39(s, 15H, -CH ₃), 2.84~2.91(m, 20H, -NCH ₂), 3.32~3.51(m, 12H, -OCH ₂), 7.25~7.77(m, 20H, Ar-H)	2 924(m), 1 596(m), 1 454(m), 1 342(s), 1 159(vs)	1 120 (M+1)

从而有利于缩合反应的进行.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 PE240 C 元素分析仪; Nicolet 5DX 红外光谱仪; JEOL FX90Q 核磁共振仪, TMS 为内标; VG ZAB-HS 质谱仪. 所有试剂均为 CP 和 AR 级, 其中亚硫酰氯、苯、吡啶、无水乙醇和 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 在使用前按常规方法进行提纯和除水.

2.2 实验 1 的合成见文献[5]. 2 的合成见文献[6]. 3 和 4 的合成见文献[7]. 1~4 的产率、元素分析、 ^1H NMR 等分析见表 1.

5~8 的合成. 在 80 mL 无水乙醇中加入 0.02 mol (0.46 g) 金属钠, 待钠反应完全后, 加入 0.01 mol (7.6 g) 3, 并加热回流 2 h. 蒸去乙醇, 用水泵减压抽 30 min 后改用油泵于 110 $^{\circ}\text{C}$ 抽 2 h. 加入 90 mL 无水 DMF 溶解, 于 1 h 内滴加含有 0.01 mol (4.6 g) 1 的无水 DMF 溶液 70 mL, 加完后继续于 110 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 4 h. 减压浓缩至约 15 mL, 冷却后滴加 100 mL 水, 搅拌下过夜, 得浅黄色固体. 分别以水和无水乙醇洗涤 3 次后于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥, 得化合物 5. 6~8 合成方法与 5 相同. 其分析结果见表 1.

参考文献:

- [1] VINCENT J B, OLIVIER-LILLEY G L, AVERILL B A Proteins containing oxo-bridged dinuclear iron centers: a bioinorganic perspective[J]. Chem Rev, 1990, 90: 1447.
- [2] HOLM R H, KENNEPOHL P, SOLOMON E I Structural and functional aspects of metal sites in biology[J]. Chem Rev, 1996, 96: 2239.
- [3] FEIG A L, LIPPARD S J Reactions of non-heme iron(II) centers with dioxygen in biology and chemistry[J]. Chem Rev, 1994, 94: 759.
- [4] KARLIN K D. Metalloenzymes, structural motifs, and inorganic models[J]. Science, 1993, 261: 701.
- [5] OUCHI M, INOUE Y, LIU Y et al. Convenient and efficient tosylation of oligoethylene glycols and the related alcohols in tetrahydrofuran-water in the presence of sodium hydroxide[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1990, 63: 1260.
- [6] PEDERSON C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. J Am Chem Soc, 1967, 89: 7017.
- [7] KOYAMA H, YOSHINO T. Syntheses of some medium sized cyclic triamines and their cobalt(II) complexes[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1972, 45: 481.

Synthesis of Four New Binucleating Polyoxa-Polyaza Macrocyclic Compounds

LU Tong-bu^{*}, PENG Xin-yu, LI Xiao-yan, JI Liang-nian

Abstract: Four new binucleating polyoxa-polyaza macrocyclic compounds, 1, 4, 7, 10-tetratosyl-1, 4, 7, 10-tetraaza-13, 16-dioxacyclooctadecane; 1, 4, 7, 10-tetratosyl-1, 4, 7, 10-tetraaza-13, 16, 19-trioxacycloheneicosane; 1, 4, 7, 10, 13-pentatosyl-1, 4, 7, 10, 13-pentaaza-16, 19-dioxacycloheneicosane; 1, 4, 7, 10, 13-pentatosyl-1, 4, 7, 10, 13-pentaaza-16, 19, 22-trioxacyclotetracosane were synthesized and characterized by elemental analyses, ^1H NMR, MS and IR spectra.

Keywords: binucleating polyoxa-polyaza macrocyclic compounds; synthesis

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China