

1,4,7-三(脞甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷的合成

徐 涵

(黄山学院 化学系,安徽 黄山245041)

摘 要:以N,N',N''-三甲苯磺酰胺二乙烯基三胺和4'4-(乙烷-1,2-二氧)二苯磺酸为起始原料,合成1,4,7-三(脞甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷的反应。具备条件温和、选择性好、产率高等优点,并通过¹H-NMR确定其结构。

关键词:合成;N,N',N''-三甲苯磺酰胺二乙烯基三胺;1,4,7-三(4-甲基苯磺酸)-1,4,7-三氮杂环壬烷
中图分类号:O621.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-447X(2009)05-0035-03

冠醚是美国杜邦公司在1967年最早合成的一类环聚乙二醇中性有机化合物,分子结构中含有O-CH₂CH₂-重复单元的大环多醚。冠醚分子结构的特点是冠环中间有一空穴,分子结构不同,空穴的大小也不同。由于这类物质具有选择性的配合金属离子、中心分子以及其它阳离子,使无机盐等溶于有机溶剂并有类似酶功能的特点,并在生物体系的模拟以及医药卫生等领域具有良好的应用,因而受到了化学工作者的密切关注。^[1-3]其中饱和大环多胺(饱和全氮杂冠醚)与生物体内的卟啉、生物多胺等活性物质具有相似的功能。与普通的单齿或多齿配体相比,含有多个给体N原子的饱和大环多胺与过渡金属离子形成的配合物具有更高的热力学稳定性和动力学惰性,这为它们在金属蛋白和金属酶的功能模拟以及配位催化上的应用奠定了基础。因此研究人员对大环多胺配体及其配合物的合成与性质研究给予了特别的重视,使其成为过去20年间大环化学研究的热点领域。^[4-6]本文以4'4-(乙烷-1,2-二氧)二苯磺酸和N,N',N''-三甲苯磺酰胺二乙烯基三胺钠盐为起始原料,经关环、消去、酸化、取代反应合成了1,4,7-三(脞甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷,其

结构经¹H-NMR和IR表征。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

核磁共振谱由Bruker AM-500NMR核磁共振仪测定,25℃,TMS内标。电喷雾质谱ES-MS由Finingan LCQ质谱仪测量,样品浓度1μg/mL,流动相为1:1(V:V)的甲醇-水溶液,样品用正离子模型处理。红外光谱在VECTOR 22(BRUKER)红外光谱仪上测定(固体KBr/样品压片)。

1,2-乙二酰氯、对甲苯磺酰基氯化物、N,N',N''-三甲苯磺酰胺二乙烯基三胺、浓硫酸、浓盐酸、DMF、无水硫酸钠、无水乙醇、无水乙醚、氯乙脞、等均分析纯。

1.2 合成

1.2.1 4'4-(乙烷-1,2-二氧)二苯磺酸的合成^[7]

将1,2-乙二酰氯(6g,0.1mol)溶入有500ml干燥的CH₂Cl₂的三颈瓶中,溶液冷却到0℃,并在N₂保护下加入50ml三乙胺。溶液温度保持在0℃,溶有对甲苯磺酰基氯化物(38g,0.2mol)的250ml无水CH₂Cl₂慢慢

收稿日期:2008-07-21

基金项目:黄山学院科研基金资助(No.2007xkjq013)

作者简介:徐 涵(1980-),山东潍坊人,黄山学院化学系教师,硕士,研究方向为配位聚合物的合成。

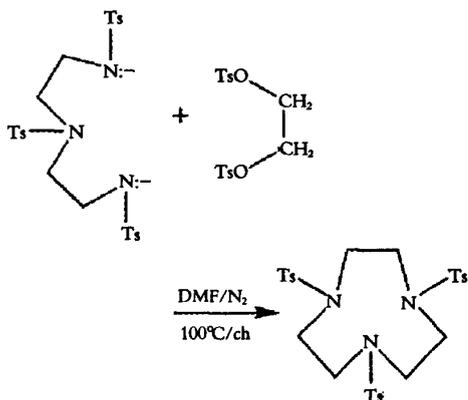
滴加到上述溶液中, 搅拌12h, 过滤沉淀, 除去Et₃NHCl。将有机层用无水硫酸钠干燥, 用CH₂CH₂OH/H₂O(1:1)重结晶, 产生32g白色晶体, 得原料4'-4-(乙烷-1,2-二氧)二苯磺酸。

1.2.2 N,N',N''-三甲苯磺酰胺二乙烯基三胺钠盐的合成

N,N',N''-三甲苯磺酰胺二乙烯基三胺根据文献合成。^[8]在N₂保护下, 将5.0g金属钠放入200ml无水乙醇中生成乙醇钠。乙醇钠溶液迅速倒入溶有57gN,N',N''-三甲苯磺酰胺二乙烯基三胺的250ml无水乙醇悬浮液中。将混合后的浑浊溶液加热到沸腾, 大部分固体溶解, 将未溶物倒出。剩余溶液冷却至0℃, 并保持此温度静置过夜, 白色固体析出, 在N₂保护下过滤, 用无水乙醇和二乙基醚充分洗涤, 真空干燥, 得53g钠盐。

1.2.3 1,4,7-三(4-甲基苯磺酸)-1,4,7-三氮杂环壬烷的合成^[9]

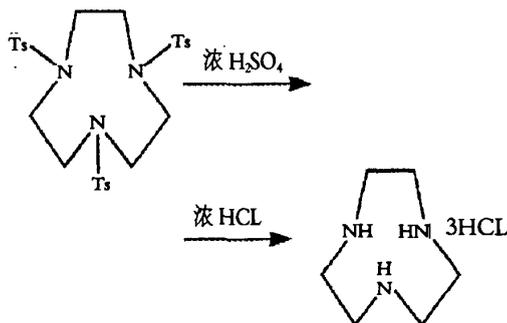
在N₂保护下将N,N',N''-三甲苯磺酰胺二乙烯基三胺钠盐(53g, 0.08mol)溶解于350ml干燥的DMF中, 倒入到500ml的三颈瓶中, 搅拌, 并将溶液加热到90℃。32g4'-4-(乙烷-1,2-二氧)二苯磺酸溶入到180mlDMF中, 混合并搅拌。溶液出现浑浊。加热溶液至100℃并保持3h, 溶液变为金黄色, 冷却至室温得到黄色沉淀。用500ml水充分洗涤, 真空干燥, 得产物25g; mp220-223℃。¹HNMR:aromatics(12H), δ7.50; CH₂(12H), δ3.40; CH₃, δ3.4。



1.2.4 1,4,7-三氮杂环壬烷的盐酸盐的合成

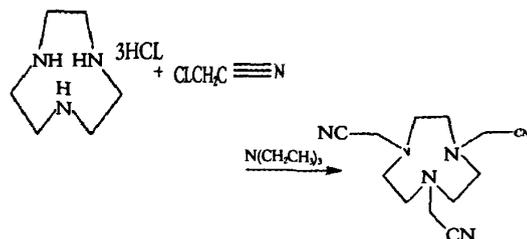
将未经处理的25g1,4,7-三(4-甲基苯磺酸)-1,4,7-三氮杂环壬烷溶入120ml浓硫酸, 并搅拌加热至沸腾(130℃)并保持48h。冷却至室温, 溶液中慢慢

滴加600ml浓度为12.5mol/L的NaOH溶液中中和。溶液冷却到0℃静置过夜并加入无水硫酸钠结晶。把溶液上面的漂浮物倒入连续萃取仪, 用400mlCHCl₃萃取3天。沃特曼相分离滤纸除去多余的无机固体。收集氯仿有机相, 旋转蒸发仪干燥。再加入10ml浓HCl酸化, 静置过夜, 得到白色沉淀, 过滤, 无水乙醇和二乙基醚充分洗涤, 空气中干燥, 得9g1,4,7-三氮杂环壬烷的盐酸盐。



1.2.5 1,4,7-三(腈甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷的合成

在150ml乙醇中依次加入1,4,7-三氮杂环壬烷的盐酸盐(2.4g, 0.01mol)、氯乙腈(2.4g, 0.03mol)以及三乙胺(12.5g, 0.13mol), 混合物在氮气保护下回流18小时。反应结束, 冷却至室温, 减压蒸除溶剂, 得到红棕色的油状物以及大量固体沉淀。用氯仿(150ml)溶解残余物, 3×100ml蒸馏水洗涤至有机相呈浅黄色。收集有机相, 用无水硫酸钠干燥过夜。过滤, 减压除去溶剂得到红色固体, 真空干燥后进行柱层析纯化(固定相: 硅胶, 淋洗剂: 乙酸乙酯), 得浅黄色固体(1.02g, 产率41%)。¹H-NMR(500MHz, CD₃Cl): δ2.86(12H, s, NCH₂CH₂N), 3.61(6H, s, NCH₂CN)。ESI-MS:m/z247.2[HL₁]⁺, 269.2[NaL₁]⁺, 294.2[KL₁]⁺。IR(KBr压片): ν2939m, 2839m, 2228w, 1135m, 1100m, 885m, 849wcm⁻¹。



2 结果与讨论

本文通过以N,N',N''-三甲苯磺酰胺二乙烯基

三胺和4,4'-(乙烷-1,2-二氧)二苯磺酸为起始原料,通过关环、消去、酸化、取代反应合成了目标化合物1,4,7-三(腈甲基)-1,4,7-三氮杂环壬烷。本法反应条件温和,选择性好,总收率在45%以上,目标化合物可以作为配体与过渡金属离子配位,研究金属蛋白和金属酶的功能模拟以及在配位催化上应用。

参考文献:

- [1] Bushnell G W, Fortier D G, McAuley. Synthesis of hexamine ligand 1,4,7-tris-(3-aminopropyl)-1,4,7-triazacyclononane: reactivity and x-ray crystal structures of the nickel (II) and cobalt (III) complexes [J]. *Inorg chem*, 1988, 27:2626-2634.
- [2] Brodovitch J C, McAuley A, Oswald K. Reactivity of haloruthenocene(IV)[J]. *Can. J. Chem*, 1982, 22:3442-3447.
- [3] 周丽丽,李华平,王辉,等.以黄酮冠醚金属配合物为基体的阴离子化学敏感器 [J]. *高等学校化学学报*, 2004 (8):1525-1528.
- [4] Lindoy L F. The chemistry of macrocyclic ligand complexes[M]. Cambridge University Press, 1989.
- [5] Mitewa M, Bontchev P R. A host is generally defined as a large molecular or aggregate possessing a sizable central hole or cavity for the reception of guest, which can be monatomic cation, a simple inorganic anion or more complicated molecule[J]. *Chem. Rev*, 1994, 129:135-136.
- [6] Schröder M, Lippolis V. Macrocyclic chemistry—current trends and future perspective[M]. Springer press, 2005.
- [7] MacAuley A, Norman P R, Olubuyide. Preparation, characterization, and outer-sphere electron-transfer reaction of nickel complexes of 1,4,7-triazacyclononane[J]. *Inorg. Chem*, 1984, 23: 1938-1943.
- [8] Hay R W, Norman P R. synthesis of 4,4'-(ethane-1,2-diybis (oxy))dibzenesulfonic acid [J]. *Chem.Soc Dalton Trans*, 1979, 1441-1449.
- [9] Bushnell G W, Fortier D G, McAuley A. Synthesis of the hexamine ligand 1,4,7-tris (3-aminopropyl)-1,4,7-triazacyclononane[J]. *Inorg Chem*, 1988, 27: 2626-2634.

责任编辑:胡德明

Synthesis of 1,4,7-tris(cyanomethyl)-1,4,7-triazacyclononane

Xu Han

(Chemistry Department, Huangshan University, Huangshan245041, China)

Abstract: 1,4,7-tris(cyanomethyl)-1,4,7-triazacyclononane is synthesized from N, N', N''-tritosyldiethylenetriamine and 4,4'-(ethane-1,2-diybis (oxy))dibzenesulfonic acid in this paper. The reaction has moderate condition, excellent selectivity and high productivity. And its chemical structure is confirmed by ¹H-NMR.

Key words: synthesis; 1,4,7-tris(cyanomethyl)-1,4,7-triazacyclononane; N, N', N''-tritosyldiethylenetriamine

1, 4, 7-三(腈甲基)-1, 4, 7-三氮杂环壬烷的合成

作者: [徐涵](#)
作者单位: [黄山学院化学系, 安徽黄山, 245041](#)
刊名: [黄山学院学报](#)
英文刊名: [JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY](#)
年, 卷(期): 2009, 11(5)
引用次数: 0次

参考文献(9条)

1. [Bushnell G W, Fortier D G, McAuley. Synthesis of hexamine ligand 1, 4, 7-tris-\(3-aminopmpyl\)-1, 4, 7-triazacyclononane: reactivity and x-ray crystal structures of the nickel \(II\) and cobalt\(III\) complexes\[J\]. Inorg chem, 1988, 27:2626-2634.](#)
2. [Brodovitch J C, McAuley A, Oswald K. Reactivity of halomthenocenc\(IV\) \[J\]. Can. J. Chem, 1982, 22:3442-3447.](#)
3. [周丽丽, 李华平, 王辉, 等. 以黄酮冠醚金属配合物为基体的阴离子化学敏感器\[J\]. 高等学校化学学报, 2004 f8\):1525-1528.](#)
4. [Lindoy L F. The chemistry of macrocyclic hgand complexes\[M\]. Cambridge University Press, 1989.](#)
5. [Mitewa M, Bontchev P R. A host is generally defined asa large molecular or aggrega possessing a sizable central hole or cavity for the reception of guest, which call be monatomic carlon, a simple inorganic anion or more complicated molecule\[J\]. Chem. Rev, 1994, 129:135-136.](#)
6. [Schrifder M, Lippolis V. Macrocycch chemistry-current trends and future perspective\[M\]. springer press, 2005.](#)
7. [MacAuley A, Norman P R, Olubuyide. Preparfion, characterization, and outer-sphere electron-transfer reaction of nickel complexes of 1, 4, 7-triazxcyclononane\[J\]. Inorg. Chen, 1984. 23:1938-1943.](#)
8. [Hay R W, Norman P R. synthesis of 4, 4' -\(ethane-1, 2-diylbis\(oxy\)\)dibenzenesulfonic acid\[J\]. Chem. Soc DaltonTrans, 1979, 1441-1449.](#)
9. [Bushnell G W, Fortier D G, McAuley A. Synthesis of the hexamine lisand 1, 4, 7-tris\(3-aminopmpyl\)-1, 4, 7-triazacyclononane\[J\]. Inorg Chem, 1988, 27:2626-2634.](#)

相似文献(0条)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxxyb200905010.aspx

下载时间: 2010年3月22日