

文章编号: 1007- 2985(2002) 04- 0085- 02

醚链桥接缩氨脒类化合物的合成

张来新

(宝鸡文理学院化学化工系, 陕西 宝鸡 721007)

摘要: 链状冠醚二芳醛在酸性条件下与氨基脒反应, 合成了链状冠醚二芳醛缩氨脒类化合物. 经由 IR, MS 和元素分析对合成的新产物的结构进行了鉴定.

关键词: 冠醚; 合成; 氨基脒

中图分类号: O623. 42⁺ 3

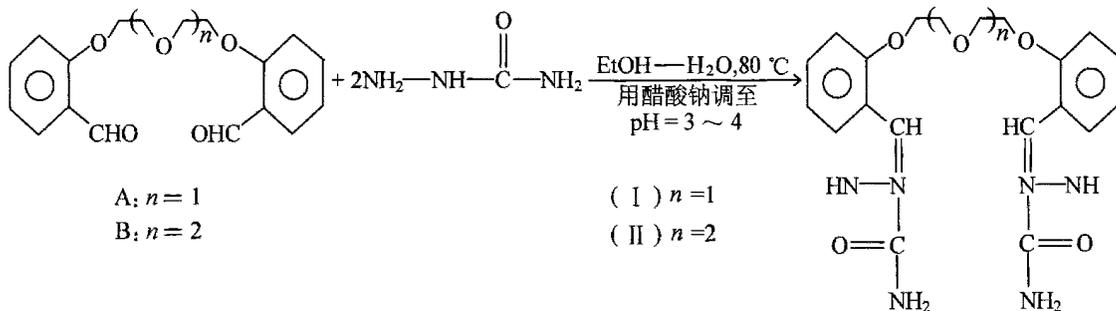
文献标识码: A

冠醚化合物具有能选择性地络合金属离子和识别小分子的特性, 因而在性能上与天然离子载体有惊人的相似性.^[1] 它使无机盐溶于有机溶剂, 并有类似酶功能的特性, 故引起多学科科学家浓厚的研究兴趣. 他们不仅对这类化合物的合成、应用及特性进行了广泛深入的研究, 而且对它在有机合成、高分子合成、金属离子的捕集和分离, 以及对光学异构体的拆分、酶模拟和生物化学、生物物理、理论物理化学、环境科学、光化学、分析化学、无机化学、农业化学、医药及国防科技等方面的应用进行了深入细致的研究,^[2] 并在同位素分离和酶模拟等方面已取得可喜的研究成果^[3]. 目前, 已形成一门植根深远的新兴边缘学科——冠醚化学.

缩氨脒和缩氨硫脒对于结核、麻风、风湿、疟疾、病毒、天花和某些肿瘤有一定的药理活性.^[4] 缩氨硫脒和缩氨脒的真菌活性是由于它的配位原子 N, S 能在生物新陈代谢中和真菌所需的金属离子螯合.^[5] 而小分子冠醚大多具有一定毒性, 且难以从反应体系中分离回收, 因而使其广泛应用受到限制.^[6] 冠醚的大分子化是克服这些缺点的重要途径. 考虑到聚乙二醇开链冠醚也具有较高的配位能力, 因而笔者用醚链把水杨醛和缩氨脒桥接起来, 合成了 1, 7- 双(2- 甲醛缩氨脒基) 苯基- 1, 4, 7- 三氧庚烷() 和 1, 10- 双- (2- 甲醛缩氨脒基) 苯基- 1, 4, 7, 10- 四氧癸烷(), 期望它们能在药理效能上发挥效应.

1 合成原理

合成原理由以下反应式表示:



2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 醚链水杨醛(由西北大学提供)、盐酸氨基脒、苯、甲醇、醋酸钠、乙醇(95%), 均为分析纯.

收稿日期: 2002- 05- 04

基金项目: 陕西省教育厅自然科学基金资助课题(91K053)

作者简介: 张来新(1955-), 男, 陕西省周至县人, 宝鸡文理学院化学化工系副教授, 主要从事冠醚化学研究.

主要仪器: 240 型元素分析仪, 日本岛津 IR-450 型红外光谱仪, 日本岛津 GCMS-QP1000 型气质联用仪, 显微熔点测定仪。

2.2 缩氨基化合物 的 合成

将 2 mmol 醚链型二芳醛 A 或 B 溶于 95% 的乙醇溶液中, 加入 4 mmol 氨基脒, 再加入约 5 mL 水使脒完全溶解, 加热至 80 °C 回流 1~2 h 后, 蒸出部分乙醇, 将反应液转移到小烧杯中, 冷却, 抽滤得淡黄色固体。产物经水充分洗涤, 再用热苯洗涤, 经甲醇重结晶, 最后得纯品。化合物 的熔点为 209~210 °C, 产率为 94%; 化合物 的熔点为 179~180 °C, 产率为 75%。

3 结果与讨论

(1) 通过 IR, MS 和元素分析确证了化合物 的结构, 其结构测定数据如表 1 所示。

表 1 化合物 的结构测定数据

化合物	元素分析 %			IR(KBr 压片) ν cm^{-1}	MS
	C	H	N		
	56.12 (56.07)	5.59 (5.61)	19.60 (19.62)	3 450~3 300(NH ₂) 1 600(C≡N) 1 245(Ar—O—C) 1 120(C—O—C) 1 660(C=O)	427M ⁺ - 1
	55.88 (55.93)	5.93 (5.94)	17.81 (17.79)	3 450~3 300(NH ₂) 1 600(C≡N) 1 245(Ar—O—C) 1 120(C—O—C) 1 660(C=O)	471M ⁺ - 1

注 元素分析一项中括号里的值为计算值

(2) 整个合成过程中 pH 值应控制在 3~4 之内, 否则会降低产率。

(3) 加热回流反应时, 温度不宜过高。若加热温度过高或加热急骤, 反应物或产物就会被炭化, 从而降低产率或得不到产品。

(4) 产物用甲醇重结晶比用苯、石油醚、氯仿、环己烷等效果好, 其优点是结晶速度快、产品收率高、晶型好。

(5) 由于最终产物为含氮化合物, 故在 MS 分析中有较强的 M⁺ - 1 峰^[7]。

参考文献:

- [1] 张来新, 杨琼. 3-苯基茚满酮-[1]-缩氨基硫脒-5,6-苯并-15-冠-5 的合成[J]. 化学试剂, 1998, 20(4): 236-237.
- [2] 张来新, 杨琼, 杨旭朝, 等. 4-苯甲酰缩氨基硫脒苯并-15-冠-5 的合成[J]. 化学世界, 1995, 36(6): 305-237.
- [3] 吕余刚, 潘瑞琪, 段振英, 等. 4-酰基缩氨基硫脒苯并-15-冠-5 和它们的稀土配合物[J]. 西北大学学报(自然科学版), 1990, 20(增刊): 111-115.
- [4] 张来新. 双氯乙酰基二苯并-18-冠-6 的合成[J]. 山西师范大学学报(自然科学版), 2001, 15(2): 50-53.
- [5] 张来新, 杨琼. 新取代冠醚化合物的合成[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2001, 18(1): 69-71.
- [6] 张来新, 杨琼. 新型取代缩氨基硫脒冠醚的合成[A]. 全国第 10 届大环化学学术讨论会组委会. 全国第 10 届大环化学学术讨论会论文集[C]. 成都: 四川大学出版社, 2000. 165-166.
- [7] 陈耀祖. 有机分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1981.

The Compound s Synthesis of Open Chaining Crown Ether and Semicarbazide

ZHANG Lai-xin

(Dept. Chem. and Chem. Eng., Baoji Coll. Arts and Sci., Baoji 721007, Shanxi China)

Abstract: Under acid condition open chaiming crown ether diaromatic aldehyde reacts with semicarbazide, and the reaction will produce a compound of chaining crown ether diaromatic aldehyde semicarbazone kind. The two products are characterized by IR, MS and elements analysis.

Key words: crown ether; synthesis; semicarbazide