学校代号 10524 学 号 21011004

分 类 号 密 级



硕士学位论文

**二水杨酰基己二酰肼衍Th物铁金属**

**冠醚的合成、表征及Th物活性的研究**

学位申请人姓名 王 龙 培 养 单 位 化学与材料科学学院 导师姓名及职称 金 龙 飞 教 授 学 科 专 业 有 机 化 学 研 究 方 向 药 物 化 学 论文提交日期 2013.5.18

学校代号：10524

学 号：21011004

密 级：

**中南民族大学硕士学位论文**

**二水杨酰基己二酰肼衍Th物铁金属冠醚的合 成、表征及Th物活性的研究**

学位申请人姓名： 王 龙

导师姓名及职称： 金 龙 飞 教 授

培 养 单 位： 化学与材料科学学院

专 业 名 称： 有 机 化 学

论文提交日期 ： 2013. 5 .18

论文答辩日期 ： 2013. 5. 26

答辩委员会主席： 李中华 教 授

Synthesis 、 Characterization and Biological Activity of

Bissalicyloyl-hexanedioic Dihydrazide derivatives and their Ferrum Metallacrowns

by Wang long

A thesis submitted in partial satisfaction of the Requirements for the degree of

Master of Science in

Organic Chemistry in the

Graduate School of

South-Central University for Nationalities

Supervisor Professor Jin Longfei

May, 2013

**中南民族大学**

**学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任 何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡 献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：日期：年 月 日

**学位论文版权使用授权书**

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文 被查阅和借阅。本人授权中南民族大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1、保密□，在 年解密后适用本授权书。

2、不保密□。

（请在以上相应方框内打“√”）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 作者签名： | 日期： | 年 | 月 | 日 |
| 导师签名： | 日期： | 年 | 月 | 日 |

目 录

[摘 要](#_Toc686606519) 5

[Abstract](#_Toc686606520) 5

[第一章 文献综述](#_Toc686606521) 6

[1.1 引言](#_Toc686606522) 6

[1.2 金属冠醚的发展](#_Toc686606523) 6

[1.3 金属冠醚的命名](#_Toc686606524) 7

[1.4 金属冠醚的分类](#_Toc686606525) 7

[1.4.1 簇类金属冠醚](#_Toc686606526) 7

[2.4.2 双膦配体金属冠醚](#_Toc686606527) 16

[2.4.3 双吡唑配体金属冠醚](#_Toc686606528) 16

[2.4.4 含有N-杂环卡宾金属冠醚](#_Toc686606529) 16

[2.5 金属冠醚的性质与应用](#_Toc686606530) 16

[2.5.1 金属冠醚具有催化作用](#_Toc686606531) 17

[2.5.2 金属冠醚具有抗菌活性](#_Toc686606532) 17

[2.5.3 金属冠醚具有磁学性质](#_Toc686606533) 17

[2.5.4 金属冠醚具有分子识别功能](#_Toc686606534) 17

[2.5.5 金属冠醚用于液晶材料](#_Toc686606535) 17

[2.6 课题设计及意义](#_Toc686606536) 17

[第2章 N, N-二水杨酰基己二酰肼及其铁(III)金属冠醚的合成、表征和晶体结构](#_Toc686606537) 17

[2.1 合成路线](#_Toc686606538) 17

[2.1.1 N, N’-二水杨酰基己二酰肼的合成路线图](#_Toc686606539) 17

[2.2 实验部分](#_Toc686606540) 19

[2.2.1 实验药品和实验仪器](#_Toc686606541) 19

[2.2.2 表征方法及仪器](#_Toc686606542) 19

[2.2.3 N, N’-二水杨酰基己二酰肼的合成](#_Toc686606543) 19

[2.2.4 用配体合成铁金属冠醚](#_Toc686606544) 19

[2.2.5 金属冠醚在甲醇中的稳定性](#_Toc686606545) 19

[2.2.6 X-Ray晶体结构测定](#_Toc686606546) 19

[2.3 结果与讨论](#_Toc686606547) 21

[2.3.1 红外光谱](#_Toc686606548) 21

[2.3.2 核磁共振谱](#_Toc686606549) 21

[2.3.3 铁(III)金属冠醚的晶体结构分析](#_Toc686606550) 21

[2.3.4 金属冠醚在甲醇中的稳定性](#_Toc686606551) 62

[2.3.5 铁(III)金属冠醚的热重分析](#_Toc686606552) 63

[2.4 本章小结](#_Toc686606553) 64

[1.5 64。配体通过与Fe(Ⅲ)配位，形成6核18元环体系。](#_Toc686606554) 64

[第3章 N, N’-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼及其铁(III)](#_Toc686606555) 64

[3.1 合成路线](#_Toc686606556) 64

[3.1.1 N, N’-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼合成路线图](#_Toc686606557) 64

[3.2 实验部分](#_Toc686606558) 66

[3.2.1 实验药品和实验仪器](#_Toc686606559) 66

[3.2.2 表征方法及仪器](#_Toc686606560) 66

[3.2.3 N, N’-二(4-甲基水杨酰基)己二酰肼的合成](#_Toc686606561) 66

[3.2.4 用配体合成铁金属冠醚](#_Toc686606562) 67

[3.2.5 金属冠醚在甲醇中的稳定性](#_Toc686606563) 67

[3.2.6 X-Ray晶体结构测定](#_Toc686606564) 67

[3.3 结果与讨论](#_Toc686606565) 69

[3.3.1 红外光谱](#_Toc686606566) 69

[3.3.2 核磁共振谱](#_Toc686606567) 69

[3.3.3 铁(III)金属冠醚的晶体结构分析](#_Toc686606568) 69

[3.3.4 金属冠醚在甲醇中的稳定性](#_Toc686606569) 113

[3.3.5 铁(III)金属冠醚的热重分析](#_Toc686606570) 115

[3.4 本章小结](#_Toc686606571) 116

[第四章 ：二水杨酰肼己二酰肼衍Th物铁金属冠醚的Th物活性的研究](#_Toc686606572) 116

[4.1 Th物活性测试的方法](#_Toc686606573) 116

[4.1.1 抗炎活性的测试](#_Toc686606574) 116

[4.2 实验药品和实验仪器](#_Toc686606575) 116

[4.2.1 实验药品与试剂](#_Toc686606576) 116

[4.2.2 实验仪器与设备](#_Toc686606577) 116

[4.3 实验前的准备工作](#_Toc686606578) 116

[4.3.1 小白鼠的预处理](#_Toc686606579) 116

[4.3.2 灌胃混合物的配制](#_Toc686606580) 116

[4.3.3 Th理盐水和卡拉胶盐水溶液的配制](#_Toc686606581) 116

[4.4 抗炎活性测试](#_Toc686606582) 116

[4.4.1 小白鼠的标记](#_Toc686606583) 116

[4.4.2 灌胃](#_Toc686606584) 116

[4.4.3 注射](#_Toc686606585) 116

[4.4.4 爪掌厚度测量](#_Toc686606586) 117

[4.5 实验测试数据记录及处理](#_Toc686606587) 117

[4.5.1 小白鼠爪掌厚度测量纪录](#_Toc686606588) 117

[4.5.2 百分比抑制效应](#_Toc686606589) 125

[4.5 结果与讨论](#_Toc686606590) 125

[4.6 本章小结](#_Toc686606591) 126

[全文总结](#_Toc686606592) 126

[参考文献](#_Toc686606593) 127

[附 录 攻读学位期间发表的论文](#_Toc686606594) 131

摘 要

双酰肼类化合物具有很强的配位能力，在与金属离子配位后，往往表现出优于配体的活性。因此，双酰肼类金属冠醚在分析、催化、光学、磁学材料特别是生物化学领域具有实际应用前景，并成为化学家们研究的热点课题之一。本论文以金属冠醚为研究对象，合成了一系列双酰肼类配体，其与Fe3+在混合溶液中通过自组装合成了2种新型的金属冠醚，并对其单晶结构进行了讨论和研究，最后对这些化合物进行抗炎活性测试。本论文的主要研究内容如下：

合成了2个新的双酰肼类配体N，N'-二（水杨酰基）己二酰肼，N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼并通过1H NMR、13C NMR、IR等方法对它们的结构进行了表征。

分别以合成出2个双酰肼类化合物为配体，与FeCl3·6H 2O反应制备相应的金属冠醚，得到2个黑色晶体，通过熔点、IR、UV-Vis、热重分析等进行表征，并经过X-Ray晶体解析，确定了它们的分子结构分别为：

金属冠醚(a): [Fe12(C20H18N4O6) 8(C2H5OH) 12(DMF) 6]∙(CH3OH) 2∙2H2O

金属冠醚(b): [Fe6(C14H15N2O5) 2(C22H20N4O6) 2(H2O) 2(DMF) 4]∙(H2O) 16(CH3OH) 4

金属冠醚(a)的晶体属三斜晶系，空间群*P*-1. 晶胞参数*a*() =13.814(7), *b*() =17.027(11), *c* () =28.689(15), α（°）*=*84.523(14), β（°）=76.116(8), γ（°）*=*66.108(7), *V* (Å3) =5990(6), *Z=*1*, D*calc(g/cm3) =1.397, μ(mm-1) =0.792*, R1*=0.0808, *wR2* =0.1781, GOF＝

1.564.

金属冠醚(b)的晶体属三斜晶系，空间群*P*-1. 晶胞参数*a*()＝16.413(3)，*b*()＝16.869(4)，*c*()＝17.038(4)，α（°）＝119.395(4)，β（°）＝109.22(4)，γ（°）＝98.253(4)，*V*(Å3)＝

3604.0(13), *Z*＝1，*D*calc＝1.168 g/cm-3, μ(mm-1) =0.664, *R1*＝0.0561，*wR2*＝0.1656，GOF

＝1.295.。

这2个金属冠醚化合物都是由Fe3+和配体通过自组装形成6核18元环体系。通过

Kasahara等提出的小鼠爪掌肿胀法对所合成的2种化合物及配合物进行了抗炎活性研究，结果发现它们均具有一定的抗炎活性，有些抗炎作用比参照品二氟尼柳强。合成的2种新型的双酰肼类配体，并在常温的条件下合成了其Fe（Ⅲ）金属冠醚。这对水杨酰肼类化合物及其金属冠醚的合成提供了新的方法，也为金属冠醚的结构和性质的研究提供了参考。

**关键词：**双酰肼；水杨酰肼；金属冠醚；合成；表征；抗炎活性

Abstract

Bihydrazidate and its ramification are strong chelating ligands, which can form complexes withmany metals. What't more, complexes of bihydrazidate often exhibit better functions than ligands. These complexes have prodigious application values, such as magnetism and optical material, molecule recognize reagent, catalyse reagent, especially in biological activity aspect. Therefore, study of metallacrows of bihydrazidate and its analogues is receiving greatly attention.

In this thesis, metallacrowns are chosen as the object of investigation, we synthesized a series of bihydrazidate ligands, four new metallacrowns by self-assembly synthesis and Fe3+ in the mixed solution. And its crystal structure are discussed and research. Finally, we have assayed antibacterial bioactivity of the all compounds. The mainly workly are as following:

Two new bihydrazidate compounds have been synthesized. They are N, N'-bissalicyloyl- hexanedioic dihydrazide (H6bshdhz)、N-N-bis(4-methylsalicyloyl) -hexanedioic dihydrazide

(H6bmshdhz). Their structures were characterized by Melting point, IR, 1H NMR and 13C NMR.

The two compounds were used to prepare metallacrowns with FeCl3·6H 2O and obtained two black crystals. Their structures were characterized by Melting point, IR, UV-Vis and TG analysis. Their molecular structure were as following:

(A) [Fe12(C20H18N4O6) 8(C2H5OH) 12(DMF) 6]∙(CH3OH) 2∙2H2O

(B) [Fe6(C14H15N2O5) 2(C22H20N4O6) 2(H2O) 2(DMF) 4]∙(H2O) 16(CH3OH) 4

The complex (a) crystallizes in triclinic system and space group P-1 with a () =13.814(7), b() =17.027(11), c() =28.689(15), α（°）=84.523(14), β（°）=76.116(8), γ（°）=66.108(7), V (Å3) =5990(6), Z=1, Dcalc(g/cm3) =1.397, μ(mm-1) =0.792, R1=0.0808, wR2 =0.1781, GOF＝

1.564.

The complex (b) crystallizes in triclinic system and space group P-1 with a() ＝

16.413(3)，b()＝16.869(4)，c()＝17.038(4)，α（°）＝119.395(4)°，β（°）＝109.22(4)°，γ（°）

＝98.253(4)，V(Å3)＝3604.0(13)，Z＝1，Dcalc＝1.168 g/cm-3, μ(mm-1) =0.664, R1＝0.0561

，wR2＝0.1656，GOF＝1.295.

All of the two metallacrowns are 18-metallacrown-6 core ring system in which the ligands are coordinate to the anion of Fe(III). And using the mouse palmar paw swelling method proposed by Kasahara, we have studied anti-inflammatory activity of two compounds of ligands

II

And complexes. We found that they all have anti-inflammatory activity, and some complexes of anti-inflammatory effects than diflunisal. Synthesis of four new bihydrazidate compounds ligands, and corresponding metallacrows complexes also have been prepared in the room temperature conditions. It not only provide new method for the further synthesis of metallacrowns, but also provide reference for metallacrown's structure and properties study.

**Keywords:** bihydrazidate;; Salicylhydrazide;; Metallacrown;; Synthesis;; Characterization; Anti-inflammatory activity

# 第一章 文献综述

## 1.1 引言

金属冠醚是一类新型结构含有多核金属的冠醚化合物，它与有机冠醚在功能和结构方面具有很高的相似度，是具有独特结构的一类金属大环分子化合物，可以简单的认为用金属原子和氮原子取代有机冠醚环上的碳原子。金属冠醚属于冠醚的衍生物。冠醚是一类大环多醚的化合物，一般含有重复单元(C-C-X) n，其中X一般为O、N、S等杂原子。早在20世纪初期Lüttringhaus和Ziegler就通过Willianmson反应合成出了环氧聚醚[1]。随后Adams[2]和Ackman[3]等人也合成出氧大杂环化合物。但在这些文献中未成报道氧大杂环化合物与其它的金属物质相互作用。直到Pedersen[4,5]合成出了一系列冠醚化合物，并意外地发现它们能与碱金属、碱土金属离子及个别非金属离子形成稳定的、能溶解于有机溶剂的络合物。此后，许多研究人对冠醚化合物及其衍生物产生了极大的兴趣如

Lehn[6]、Philp和Stoddart[7]等。特别是在二十世纪八十年代，由于Charles Pederson[8]、Jean-Marie Lehn[9]和Donald Cram[10]在冠醚化学方面的卓越成就，荣获了1987年的诺贝尔化学奖后，冠醚化学更是进入一个全新的时代。

近年来研究者不断的合成出含金属离子的超分子化合物[11]，有的研究者利用冠醚及其配金属阳离子作为桥联基团合成了层状、链状、网状等各种各样结构类型的含金属离子的冠醚衍生物[12-20]。自从Pederson教授在1987年首次提出了在结构上和有机冠醚类似的金属冠醚[21, 22]后，金属冠醚这个概念就引起了化学界的轰动。随后越来越多的研究者开始对金属冠醚进行研究与探索。特别是对金属冠醚的结构和功能性进行研究，如磁性材料、对阴阳离子、有机小分子识别、相转移催化、抗炎抗菌、活化小分子、分子自组装等方面进行探索和研究。

## 1.2 金属冠醚的发展

1988 年，Lehn 在荣获诺贝尔化学奖后，其在演讲过程中提出了“超分子化学”

（supermolecularchemistry）的概念，并系统地阐述了超分子化学的理论体系[23]超分子化学因为其独特的性质在化学学术界引起了许多学者的注意。超分子化学是研究通过非共价键之间的作用键合起来有规律且具有特定功能的分子集合体，相对于传统的化学来讲，超

分子化学识在传统化学基础上的一次升华和质的飞跃。其将在材料科学、信息科学、生命科学中具有重要的理论意义和广阔的应用前景。在1992年，国际性学术期刊——超分子化学的创刊，足以显示了超分子化学在化学中的地位，而金属冠醚已成为超分子化学研究的热点之一。

最早由Pederson教授提出的金属冠醚的结构是以水杨羟肟酸为原配体和金属离子配位形成的以[M-N-O] n(M，为金属离子)为重复单元的环状结构配合物[22]。这些金属冠醚主要是通过四齿羟肟酸类阴离子配体与金属离子（如Mn2+、Fe3+、Cu2+、Zn2+、Ni2+等）反应得到，类型包括9-MC-3(MC, 金属冠醚)、12-MC-4、15-MC-5等[24,25,26]。随着世界各地的化学学者对金属冠醚不断的深入研究，金属冠醚的结构类型逐渐增加。Gibney等人在

1997年报道了金属冠醚与阴阳离子的作用[27]，他们得到的锰的[12-MC-4]型金属冠醚，此

金属冠醚的重复单元为-M-N-N-，然后他们将金属冠醚与金属离子锂、钠分别以1: 1和2:1

配比在溶液中培养，分别得到了金属冠醚1和金属冠醚2（图1-1）。

1 2



图1-1 金属冠醚1、2的X射线单晶衍射图

1998年，Kwak B等[28]以N-甲酰基水杨酰肼( H3fshz)为配体与锰离子在甲醇和溶液中培养出了18-MC-6金属冠醚[Mn( fshz)( MeOH)]6，如图1-2。该金属冠醚的重复单元也是

-M-N-N-. Gibney和Kwak B等人得到的金属冠醚结构都是通过-N-N-桥把金属离子连接起来的，为此研究人将这类金属冠醚又叫做氮杂金属冠醚(azametallacrown, azaMC)。



图1-2 金属冠醚[Mn( fshz)( MeOH)]6的空间结构图

2003年Varshney等[29]合成了一类非对称得金属冠醚3和4（图1-3）。



3 (R=Ph)

4 (R=C12H8O2)

图1-3 非对称性的金属冠醚3和 4

2005年，青岛科技大学的硕士生白正帅[30]在其研究生阶段分别用铁、钴、镍离子与

其合成出的含硫配体作用合成出Fe[(μ2-SEt) 2] 6 (5)、Co[(μ2-SEt) 2] 6 (6)、Ni[(μ2-SEt) 2] 6（7）三种金属冠醚，如图1.4。这类金属冠醚-S -S-桥连接金属起来的，又叫硫杂金属冠醚。



5 6

7



图1-4 金属冠醚5、6、7的空间结构图

从简单的冠醚到发现金属冠醚，可以说到目前为止，人们对金属冠醚研究已经达到一定的深度。而且人们对金属冠醚的功能性研究已经发展到材料、生物、催化等反面的研究。

## 1.3 金属冠醚的命名

前面已经提到金属冠醚结构和有机冠醚结构类似，因此金属冠醚命名和有机冠醚的命名类似。我们把用金属原子和氮原子来取代有机冠醚中的亚甲基，并以-[M-N-O] n-为重复单元成的环状金属化合物叫做金属冠醚。它的命名是由环的大小和氧原子个数决定，如：24-MC-8, MC代表金属冠醚，在该金属冠醚中环上一共有24个原子，由8个重复的

-[M-N-O] -组成。其它的金属冠醚的命名规则与它们类似，即环的原子总数写在MC之前，杂原子个数代表重复单元写在MC之后。

最先报道的金属冠醚是以-[M-N-O] n-为重复单元的9-MC-3，12-MC-4, 12-MC-6。金属冠醚和有机冠醚有些相似的特点，它也能进行结构修饰，形成氮杂金属冠醚、硫杂金属冠醚[31]等。经过修饰后的金属冠醚，其重复单元变得多样性。氮杂金属冠醚的结构中

的重复单元为-[M-N-N] n-，硫杂金属冠醚的结构中的重复单元为-[M-S-S] n-。这些金属冠醚的命名方法也是按照前面提到的方法。

## 1.4 金属冠醚的分类

目前研究者所发现的金属冠醚种类按结构分类可以分为以下主要四类：（1）含有O、

N、S等有机小分子与金属离子配位而形成的簇类金属冠醚化合物；（2）双膦配体金属冠醚；（3）双吡唑配体金属冠醚；（4）含有N-杂环卡宾金属冠醚。常用于合成金属冠醚的金属离子一般为过渡金属元素的离子如Mn3+、Fe3+ 、Cu2+、Ni2+、Zn2+、Co2+、Ag+、

Pd2+、Ga3+、Ru2+、Rh3+、Ir3+、La3+、Nd3+、Eu3+、Sm3+、Gd3+、Ho3+、Er3+、Dy3+、Yb3+、

Co2+等。

### 1.4.1 簇类金属冠醚

簇类金属冠醚是指含有N、O、S等有机小分子与金属离子配为而形成的金属冠醚。这类金属冠醚是研究者在研究金属冠醚中，最为常见的一类金属冠醚。这类金属冠醚有的是用-N-O-桥把金属冠醚连接起来的，其重复单元为-[M-N-O] n-。有的是用-N-N-桥把金属离子连接起来的，这类金属冠醚的重复单元为-[M-N-N] n-。还有的是以-[M-N-C-O] n-为重复单元的金属冠醚，而另外有一些簇类金属冠醚的重复单元是-[M-N-C-N] n-

#### 1.4.1.1 重复单元为-[M-N-O] n-的簇类金属冠醚

对于这类金属冠醚，常见的主要配体羟肟酸(RC(O) NHOH)类配体。由于羟肟含有拥有供电子对的氧、氮原子，这使其成为了有重要的鳌合剂。羟肟酸主要配位方式是采用的桥接的方式，通过这种方式其能和金属离子形成重复单元，进而形成重复单元为

-[M-N-O] n-的簇类金属冠醚。而在形成金属冠醚的羟肟酸中，水杨羟肟酸类是最常见的。如2－羟基苯基羟肟酸(Salicylhydroxamic acid)（图1-6），其可以形成负三价的去质子过渡态能和高价态的金属离子形成稳定的结构。它的酚羟基和羰基上的氧原子及羟肟氧根上的氮原子能参与配位。形成含两个金属离子的金属杂环。这两个金属杂环中其中一个环是五元环，另一个金属杂环是六元环。这样的重复结构可以构建成具有-[M-N-O] n-结构单元的环金属网状链接即形成较金属冠醚。

H N

OH

O

M

N

O

OH O

O M

图1-6 配体水杨羟肟酸及其与金属成环方式

除了水杨羟肟酸配体，还有氨基酸羟肟酸类配体也常作为合成这类金属冠醚的配体，而α-氨基羟肟酸和β-氨基羟肟酸是氨基酸羟肟酸类中常用于合成金属冠醚的配体。目前已用于合成金属冠醚的几种羟肟酸类配体：

OH

NH2 NH

O

OH

NH

NH2

O

β-alanine hydroxamic acid

OH

NH

OH

O

Glycine hydroxamic acid

HO OH

NH

OH

O

Salicylhydroxamic acid 2,4-dihydroxybenzohydroxamic acid

OH

OH

OH NH

D

O

OH NH

O

D

(3, 5-dideuteriosalicyl) -hydroxamic acid

D

(5-deuteriosalicyl) -hydroxamic acid

OH

OH NH

OH

OH NH

O O

Cl

(5-chlorosalicyl) -hydroxamic acid

Br

(5-bromosalicyl) -hydroxamic acid

OH

OH

OH NH

D

O

OH NH

O

D

(3, 5-dideuteriosalicyl) -hydroxamic acid

(1) 9-MC-3型金属冠醚

D

(5-deuteriosalicyl) -hydroxamic acid

1987年Pecoraro[21]等人，用水杨羟肟酸作为配体和偏钒酸铵在乙醇中培养出氧钒的金属冠醚，此金属冠醚的结构类型属于9-MC-3型（图1-7）。



**9-MCVvN(shi) -3.3CH3OH**

图1-7 [VO(salicylhydroximate)(CH3OH)]3的结构图

2008年亚里士多德大学的Tereza Afratl[32]等人合成出两种铜的9-MC-3型金属冠醚，其中金属冠醚的结构式分别为[Cu3(PhPyCNO) 3(*μ*3-OH)(2,4,5-T) 2] ( 2,4,5-T: 2,4,5-trichlorophenoxyacetate)(8)，[Cu3(PhPyCNO) 3(*μ*3-OH)(H2O)(ClO4) 2]（9），结构图分别为图1-8.

8 9





图1-8 金属冠醚(8)、(9)的结构空间图

2010年刘光祥[33]等人用2-吡啶基苯基酮肟(PhPyCNOH)与Cu(NO3) 2·3H2O在甲醇溶液中培养出金属冠醚[Cu3(OH)(PhPyCNO) 3(NO3) (CH3OH)]·(NO3)(10)，X射线单晶衍射图见图1-9。而且金属冠醚具有手性特征，对其磁性的研究为以后设计合成功能组合提供新的思路。



（2）12-MC-4型金属冠醚

图1-9 金属冠醚(10)的空间结构图

这类金属冠醚自从Lah[22]等人经过长时间的研究于1989年合成出含锰金属元素的金属冠醚后，12-MC-4型金属冠醚得到了许多学者的研究[34-40]。2003年，Maria Alexiou[41]等学者合成出具有抗菌效果的金属冠醚[Ni3(shi) 3(Hpko) 2(py) 2](shi= Salicylhydroxamic acid，

Hpko= di-2-pyridyl-ketonoxime)，见图1-10，其中只有杂原子被标注。



图1-10 金属冠醚[Ni3(shi) 3(Hpko) 2(py) 2]的空间结构图

2010年Xiao-Juan Zhao[42]等人用水杨基羟肟酸和5-氯水杨基羟肟酸与有机锡盐，在甲醇和吡啶的混合溶液中合成得到5种含锡元素的12-MC-4型金属冠醚：[12-MCRSn(IV) N(shi) -4] （R

= Et (11), Bu(12), Ph (13); H3Shi = salicylhydroxamic acid)和[12-MCRSn(IV) N(Clshi) -4] (R = Et (14), Bu (15), H3Clshi= 5-chlorosalicylhydroxamic acid). 它们X-射线单晶衍射图见图1-11，为了更好的看清楚金属冠醚空间结构图氢原子已省略。



11 12 13



14 15

图1-11 金属冠醚(11)、(12)、(13)、(14)、(15)的空间结构图

##### （3）15-MC-5型金属冠醚

最近几十年间许多研究者报道了15-MC-5型金属冠醚[43-51]。1994年，由Kessissoglou[43]等人将salicylic hydroxamic acid与Mn(CH3COO) 3·2H 2O、Mn(CH3COO) 2·2H 2O溶解在甲醇、DMF、吡啶的混合溶液中，溶液颜色为黑色。溶液慢慢在空气中蒸发12小时后得到黑色的晶体。经过X 射线单晶衍射，测出该晶体就是15-MC-5 型金属冠醚

MnⅡ(O2CCH3) 2[15-MC Ⅲ -5](shi=salicylic hydroxamic acid)，见图1-12. 为了更清楚地

Mn N(shi)

看清金属冠醚的结构，已把吡啶环去除。



图 1-12 金属冠醚MnⅡ(O CCH) [15-MC Ⅲ-5]的立体空间结构图

2 3 2 Mn N(shi)

2008年，Govor[44]等人用pyrazinohydroxamic acid(H2pyzha)，与金属盐Cu(oAc) 2、

Ln(NO3) 3[Ln=Gd(III)、La(III)]在DMF、甲醇溶液中反应得到一系列15-MC-5的金属冠醚，如 [Gd(NO3) 2 {Cu(pyzha)}5(DMF) 4(NO3)]·0.5C6H6·H2O, [La(NO3) 2 {Cu(pyzha)}5(DMF) 5]

（NO3）]·1.5DMF·2C6H6，其X-射线单晶衍射图见图1-13.



图1-13 金属冠醚[Gd(NO3) 2 {Cu(pyzha)}5(DMF) 4(NO3)]·0.5C6H6·H2O(左边)和

[La(NO3) 2 {Cu(pyzha)}5(DMF) 5] (NO3)]·1.5DMF·2C6H6（右边）的空间结构图

#### 2.4.1.1 重复单元为-[M-N-N] n-的簇类金属冠醚

合成以单元为-[M-N-N] n-重复单元的簇类金属冠醚，此类金属冠醚又叫做氮杂金属冠醚(azametallacrown, azaMC)。这类金属冠醚与有机冠醚及前面提到的以-[M-N-O] n-为重复单元的金属冠醚的区别可以用结构图表示，见图1-14。氮杂金属冠醚中，一般是金属离子通过电子的传递而产生的相互作用力，然后这种作用力与N-N桥基、配体的末端原子相互作用、相互协调而呈现了独特的物理性能和生活活性。而且氮杂金属冠醚内部的离子、原子、分子相互作用使得其作为“第二构筑单元(SBUs)”构筑一系列一维、二维和三维金属冠醚配位聚合物。

合成这类金属冠醚一般需要原配体含有氧、氮原子，因为氧、氮原子含有未配对的电子。它易与金属离子配位形成比较稳定的螯合环。N-取代酰肼类化合物一般作为合成这类金属冠醚的配体。如配体N-甲酰基水杨酰肼，其五齿的N-酰基酰肼阴离子与三价的锰、铁、钴离子通过自组装形式形成氮金属冠醚。N-甲酰基水杨酰肼的羰基基团以烯醇化脱氢方式参与反应，所以以带负电荷、五齿配体形式与金属离子配位。N-甲酰基水杨酰肼中烯醇式酰基氧原子、羟基上的氧原子、酰肼基上的氮原子与金属离子配位形成了相邻的5元和6元螯合环（见图1-15）。相同的道理相邻的N-甲酰基水杨酰肼和同一个金属离子以同样的方式结合后就形成了个螯合环。

O N M O N M M N

N

O

O

M

N

N

N

O O N

M N M M

N

O O N

O O M

M N

N N N

M N

M

N

15-crown-5

15-MC-5

aza18-MC-6

图1-14 氮金属冠醚与有机冠醚的差别

O M

OH

O

O

H

N N

N H

N

H

O O M

图1-15 配体N-甲酰基水杨酰肼及其与金属成环方式

目前用于合成氮杂金属冠醚的N-取代酰肼类化合物的结构及名称如下：

**O** O **O**

**NH**

**OH** **HN**

**NH**

**OH** **HN**

**NH**

**OH** **HN**

**O** **O** **O**

***N*-formylsalicylhydrazide (H3fshz)**

***N*-acetylsalicylhydrazide (H3ashz)**

***N*-propionylsalicylhydrazide (H3pshz)**

**O** O **O**

**NH**

**OH HN**

**NH**

**OH HN**

**NH**

**OH HN**

**O** O **O**

***N*-hexanoylsalicylhydrazide (H3hshz)**

***N*-lauroylsalicylhydrazide (H3lshz)**

***N*-isobutyrylsalicylhydrazide (H3ibushz)**

**O** **O** **O**

**NH**

**OH** **HN**

**NH**

**OH HN**

**NH**

**OH HN**

**O** **O** **O**

***N*-(2,2-dimethylpropanoyl)salicyl- hydrazide (H32-dmpshz)**

***N*-(3,3-dimethylbutanoyl)salicyl- hydrazide (H33-dmbshz)**

***N*-trans-2-pentenoylsalicyl- hydrazide (H33-tpeshz)**

**O** **O** **O**

**NH**

**OH** **HN**

**NH**

**OH** **HN**

**NH**

**OH** **HN**

**O** **O** **O**

***N*-((S)-2-methylbutanoyl)salicyl- hydrazide (H3S-2-mbshz)**

***N*-(3-methylbutanoyl)salicyl- hydrazide (H33-mbshz)**

***N*-cyclohexanoylsalicyl- hydrazide (H3chxshz)**

**O**

**NH**

**OH** **HN**

**O**

**NH**

**OH HN**

**O**

**NH**

**OH HN**

**O** **O** **O**

***N*-3-phenyl-trans-2-propanoyl salicylhydrazide (H33-bpshz)**

##### （1) 18-MC-6型的氮杂金属冠醚

***N*-(phenylacetyl)salicyl- hydrazide (H33-pashz)**

***N*-phenylsalicylhydrazide (H33-pshz)**

韩国汉阳大学 Kwak B[28]等人，用 N-formylsalicylhydrazidate (H3fshz)首次合成出18-MC-6 型的氮杂金属冠醚后，18-MC-6 型的氮杂金属冠醚[52-58]相继被报道出来。2005 年 Zhen-Ping Ji[59] 等 研 究 人 员 报 道 过 将 合 成 出 来 的 配 体N-acetyl-(4-hydroxysalicylhydrazide(H34-ohashz,见图 1-16)溶解在甲醇溶液中，然后将两倍量的含有结晶水的醋酸锰溶解上述溶液中，不断地搅拌，静置在空气中，让溶液慢慢蒸发得到矩形的晶体配合物[Mn6(4-ohashz)6(CH3OH)6] ·12CH3OH]，其 X-射线单晶衍射图见

图1-17。在此氮杂金属冠醚中每个MnⅢ都在一个相似的扭曲八面体环境中，在金属冠醚环上交替出现Λ/Δ立体结构的螺旋桨式构型。

H O

OH

HO N

N H

O

O

Mn

O N N

Mn

O

HO

图1-16 H34-ohashz的结构图及其与金属锰离子成环方式



图1-17 金属冠醚[Mn6(4-ohashz) 6(CH3OH) 6]·12CH3OH]的空间结构图

2009年Tian-Pin Shu[60]用N-乙酰基4-甲级水杨酰肼与锰离子在甲醇和DMF的混合溶液中合成出氮杂金属冠醚[Mn6[(amshz) 6(DMF) 5(H2O)]·3DMF·H2O(见图1-18)，其中配体为amshz=N-acetyl-4-methyl-salicylhydrazide，金属锰离子时通过-N-N-桥基连接而成的。而这种独特的结构排布及氮氮单键的灵活性不仅形成了金属冠醚，而其使金属冠醚上的金属离子呈现…ΔΛΔΛ…的手性构型。



图1-18 金属冠醚[Mn6[(amshz) 6(DMF) 5(H2O)]·3DMF·H2O的空间结构图

2010年Yuting Chen[61]等人合成了18环氮杂金属冠醚[Fe(MMSHZ)(DMF)]6 (见图1-19左图) [MMSHZ = N-(methyl-maleamic ester) acylsalicylhydrazine]，该金属冠醚表现出一定的结构特点，由于N末端基团特有几何结构，是中心离子具有特有的手性特征。而且由分子之间的作用力而自组装而成的金属冠醚，使邻近的分子配体与三价铁离子形成了垂直结构（见图1-19右图）。



图1-19 金属冠醚[Fe(MMSHZ)(DMF)]6的空间结构图及邻近配体与Fe3+组合图

##### （2) 24-MC-8型的氮杂金属冠醚

2004年刘世雄[62]等人用合成出的具有较大空间位阻的配体N-异丁酰水杨酰肼(N-isobutyrylsalicylhydrazidate, H3ibushz)，与乙酸铁通过分子自组装的形式得到了24-MC-8型的氮杂金属冠醚[Fe8(C11H11N2O3) 8(CH3OH) 8](见图1-20)。从结构上看，与N-丙酰取代基相比，N-异丁酰取代基中与Cα相连的两个甲基相互作用降低了Cα-Cβ之间单键的旋转性。这样增加了端基配体的空间位阻，导致了氮杂金属冠醚环从aza18-MC-6扩大到了aza24-MC-8。从氮杂金属冠醚[Fe8(C11H11N2O3) 8(CH3OH) 8]的几何立体图形上分析

出金属冠醚环上的FeIII离子也是交替出现Λ/Δ立体结构的螺旋桨式构型。

β

OH

O

α

H N

N H

O

H3ibushz [Fe8(C11H11N2O3) 8(CH3OH) 8]

图1-20 配体H3ibushz与金属冠醚[Fe8(C11H11N2O3) 8(CH3OH) 8]的结构图

Lah[63]等人，则在刘世雄等人所研究的配体上把N-异丁酰取代基换成N-环戊烷酰基取代后，然后与金属离子镓离子通过分子自组装的形式同样得到了镓的24-MC-8型的氮杂金属冠醚[Ga8(cpshz) 8(H2O) 2(MeOH) 6]（见图1-21）。该金属冠醚的中心离子镓离子呈规则八面体配位构型，由于端基较大的N-环戊烷酰基具有较大的空间阻力作用，所以形成了24-MC-8型的氮杂金属冠醚。



图1-21 金属冠醚[Ga8(cpshz) 8(H2O) 2(MeOH) 6]的空间结构图

2009年Zhujun Chen[64] 通过分子自组装形式合成出金属冠 醚

[Mn8(ibumshz) 6(DMF) 7·(H2O)·3DMF·4.5H2O(ibumshz=N-isobutyryl-5-methylsalicylhydrazid

e），作者不仅测出金属冠醚的空间结构还对其做了磁性的研究，该金属冠醚的空间图如图1-21所示。



图1-21 金属冠醚[Mn8(ibumshz) 6(DMF) 7·(H2O)·3DMF·4.5H2O的空间结构图

##### （3) 30-MC-10型的氮金属冠醚

从24-MC-8型的氮杂金属冠醚到30-MC-10型的氮金属冠醚，金属冠醚的环数从24冠扩大到30冠。刘世雄[65]等人利用水杨酰肼的衍生物N-phenylsalicylhydrazidate(H3bzshz)作为配体，在甲醇和二氯甲烷的混合溶液中合成出了金属冠醚[Mn(bzshz)(MeOH)]10·5CH2·Cl2·H 2O·16MeOH。金属冠醚环上的三价锰离子呈现Λ/Δ立体结构的螺旋桨式构型。此金属冠醚的空间结构图如图1-22所示。随后2006年窦建民等[66]利用N-苯甲酰基及N-( 1-萘酰基) -3-羟基-2-萘甲酰肼阴离子配体与锰盐反应在加有甲醇、DMF、吡啶的混合溶液得到十核的新型氮杂金属冠醚[Mn10(L) 10) (C5H5N) 10]·2H 2O[L=N-(1-萘酰基) -3-羟基-2-萘甲酰肼]。通过X射线单晶衍射表征，得到其空间结构图如图1-23所示。

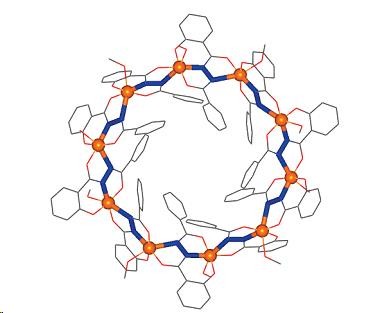
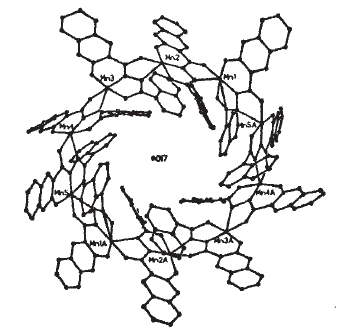


图1-22 金属冠醚[Mn(bzshz)(MeOH)]10的空间结构图

图1-23 金属冠醚[Mn10(L) 10) (C5H5N) 10]·2H 2O

的空间结构图

##### （4) 36-MC-12型的氮杂金属冠醚

2003年由Puerta D. T和Cohen S. M[67].利用配体5-methyl-3-phenylpyrazole与锌盐反应合成出36-MC-12型的氮杂金属冠醚，金属冠醚的结构中含有重复单元[ZnII-N-N] 12，每一个锌离子呈交替的四面体几何结构排列，如图1-24所示。



图1-24 金属冠醚[36-MCZnII -12]的空间结构图

随后John[68]等人合成配体N-trans-2-pentenoylsalicylhydrazide(H3tpeshz)，这种配体属于水杨酰肼类，但是与传统的酰肼不一样。它的末端基团是碳碳双键，碳碳双键与羰基共轭形成了整体的共轭体系，更易结构金属离子。H3tpeshz 与三价锰离子作用得到了以

-MnⅢ-N-N-为重复单元的金属冠醚[Mn(tpeshz)(DMF)]12。金属冠醚环上的锰离子呈现[ΛΛΔΔ] 3立体结构的螺旋桨式构型排列。跟以往所合成的平面的6核、8核、10核的氮杂金属冠醚有所不同，这是一个新型的36-MC-12氮杂金属冠醚且它的结构呈独特的弯曲形状。环上的溶剂分子有两种形态，一半的溶剂分子指向环里而另一半的溶剂分子则指向环外。这与其它氮杂金属冠醚中的溶剂分子所形成的状态不一样。更是令人感兴趣的是N-端基取代也呈现出不同的配位构型，其中6个体积较大的N-(Z) -2-戊烯端基配体指向金属环的里面，导致了金属环体扩张。该金属冠醚结构如图1-25所示。柏等[69]在2005年合成了一种NiⅡ的36-MC-12金属冠醚，它的配体是salicylaldehyde-2-pyridinecarboxyl hydrazone(H2L)。其中镍离子在金属冠醚中的几何结构排列也是呈现[ΛΛΔΔ] 3立体结构的螺旋桨式构型排列。





图1-25 金属冠醚[Mn(tpeshz)(DMF)]12的空间结构图

##### （5) 45-MC-15型的氮杂金属冠醚

2007年，Lah[70]等人在其2004年所发现的36-MC-12型的氮杂金属冠醚[Mn(tpeshz)(DMF)]12 的基础上用N-苯丙炔取代水杨酰肼配体与三价锰离子作用发现了一个含15个金属离子的氮杂金属冠醚（如图1-26）。配体N-苯丙炔取代水杨酰肼就是把末端基团N-(Z) -2-戊烯换成N-苯丙炔。N-(Z) -2-戊烯基团和N-苯丙炔基团相比，后者具有更大的共轭体系，从而使金属冠醚环从6核扩张到15核，且使45-MC-15金属冠醚呈现出独特的手性构型。该金属冠醚中的非对称单元中的五个金属离子呈现…ΔΔΔΛ…手性顺序。四个连续Δ手性构型的锰离子呈现360度旋转，呈Λ手性构型的锰离子位置出现较大的扭转，3次类似扭转导致形成C3对称的45元环形结构。

[68]



图1-26 45-MC-15的空间结构

##### （6）48-MC-16型金属冠醚

2008年，Lee[71]等人利用配体N2-trans-cinnamoyl-2-hydroxy-3-naphthoyl- hydrazide合成了一个新型的金属冠醚：48-MCMn(III) -16型氮金属冠醚，将末端的基团换成了空间位阻很大的萘环使冠醚环扩大到48冠；在同年，该课题组又用配体*N*-4-phenylbenzoylsalicylhydrazide(H3pbshz)，该配体有很强的共轭体系，用它与锰盐在

DMF、乙醇、的混合溶液中合成了一种新的48-MCMn(III) -16金属冠醚[72]，16个-Mn-N-N-重复单元呈现出…ΛΛΔΔΛΛΔΔ…手性顺序，其配体及金属冠醚晶体结构如图1-27。



**O**

**NH**

**OH HN**

**O**

**N-4-phenylbenzoylsalcyl- hydrazide(H3pbshz)**

**48-MCMnⅢ-16的结构图**

图1-27 配体H3pbshz与金属冠醚的结构图

##### （7）60-MC-20型的氮杂金属冠醚

一个新异的60冠20核的氮杂金属冠醚在2006年被Dohyun Moon[73]等人合成。Dohyun Moon用配体N-3-phenyltrans-2-propenoylsalicylhydrazide (H3L)与醋酸锰在乙醇、二甲基亚砜

（DMSO）的混合溶液中合成得到深棕色的针状金属配合物[Mn20L20(DMSO) 18(H2O) 2]，其结构式如图1-28所示。该金属冠醚的结构为S4-对称型，配体通过与锰离子通过自组装的形式构成。而且MnⅢ离子均呈现扭曲的八面体几何构型，其排列顺序为…（ΛΛΔΛΛ）（ΔΔΛΔΔ）…。



O

NH

OH HN

O

**H3L** **60-MCMnⅢ-20的结构图**

图1-28 配体H3L与金属冠醚[Mn20L20(DMSO) 18(H2O) 2]的结构图

Lee等人在2008年合成出新配体N-3,3-diphenylpropionylsalcylhydrazide (H3dppshz),然后用其作为原配体与醋酸锰在DMF、乙醇的混合溶液中合成出一个新的60-MC-20的金属冠醚[Mn20(dppshz) 20(EtOH) 19(DMF)] [72]，金属冠醚的结构图图如1-29所示。其中十个配体的端基基团直接指向金属冠醚环内的，而剩下的端基基团则指向环外。所合成出的60冠20核的氮杂金属冠醚结构是S10的对称型且环上的锰离子呈现…（ΛΛΔΔ）（ΛΛΔΔ）…的手性排列。



图1-29 金属冠醚[Mn20(dppshz) 20(EtOH) 19(DMF)]的空间结构图

#### 2.4.1.2 以-[M-N-C-O] n-为重复单元的簇类金属冠醚

对于以-[M-N-C-O] n-为重复单元的簇类金属冠醚，近几十年内被许多研究者报道[74-79]，如Severin, Kay[74]所合成的金属冠醚12-MCRuII-3 (图1-30)，金属冠醚中含有3 个

-[RuII-N-C-O] -重复单元。有些16冠4核的金属冠醚[80-82]也是以-[M-N-C-O] n-为重复单元。



图1-30 金属冠醚12-MCRuII-3的结构图

#### 2.4.1.3 以-[M-N-C-N] n-为重复单元的簇类金属冠醚

许多研究者在对16-MC-4型[83-85]的金属冠醚的结构进行研究时，发现其中一些金属冠醚环中含有重复单元-[M-N-C-N] n-，这与上面1.4.1.1、1.4.1.2、1.4.1.3所提到的金属冠醚环中的重复单元有所不同。如[Yamanari K[](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Yamanari%20K%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12470080)84]在1993年合成的金属冠醚[16-MCRuII-4]，如图1-31

所示，其结构中含有4个[Ru-N-C-N]的重复单元。



图1-31 金属冠醚[16-MCRuII-4]得结构图

### 2.4.2 双膦配体金属冠醚

由于超分子化学的蓬勃发展，越来越多的学者对金属冠醚配合物引起了广泛的兴趣，而双膦配体金属冠醚[86-95]作为金属冠醚的一部分，它有自己特有的结构。如Gary小组[86-92]合成了一系列的α，ω-双膦聚醚配体，α，ω-双亚膦多聚醚配体及双膦冠醚配体与过渡金属Pt(II)、Pd(II)、Mo(II)、Ru(III)、Hg(II)螯合成金属冠醚。1992年Varshney等[93]用多聚醚双膦配体和氯化钯在高稀释条件下合成了两个单核的Pt(II)的金属冠醚16、17（如图1-32）。



16 17

图1-32 金属冠醚16、17的结构图

### 2.4.3 双吡唑配体金属冠醚

目前，人们对双吡唑配体金属冠醚研究较少，可能原因是其很难形成金属冠醚环，单然对于此类金属冠醚化合物还需要进行深入研究后才能对其性能进行了解。在2003年Grosshans[96]用吡唑替代了二苯基膦并合成出了单核银冠醚18 和双核的银冠醚19。

Grosshans通过核磁共振和X衍射表征了它们的结构，如图1-33所示。

O

O

O



N O N

N N N

Ag N

Ag N Ag



N O N N N

N

O

O

O O

18 19

图1-33 单核银冠醚18和双核的银冠醚19的结构图

### 2.4.4 含有N-杂环卡宾金属冠醚

自从1991年游离的N-杂环卡宾化合物（20）被Arduego[96]等人分离出来之后，含N-杂环卡宾的金属冠醚研究成为金属有机化学的研究热点之一[97-100]。2005年Zhang[98]等人利用N-杂环卡宾与金属化合物反应合成出金属冠醚化合物21、22。这些N-杂环卡宾金属冠醚在空气中能稳定存在，并且表现出很好的热稳定性。而合成N-杂环卡宾金属冠醚的方法的方法不同。合成双膦配体金属冠醚是需要高稀释合成技术，而它们的合成则可以在浓度较高条件下合成相应的银卡宾金属冠醚，然后利用银卡宾的金属交换法可以很好地转化为相应的其它金属冠醚。



20



21 22

图1-34 化合物20、21、22的结构图

## 2.5 金属冠醚的性质与应用

由于金属冠醚具有独特的结构特征及其特有的组合方式，使得金属冠醚具有一些独特的功能性质并且具有广阔的应用前景。比如磁性性质、抗菌活性、分子识别、液晶材料、分子稳定剂以及催化剂等。

### 2.5.1 金属冠醚具有催化作用

前面提到的Arduego等[96]首次分离得到游离的N-杂环卡宾后，Zhang[98]等通过N-杂环卡宾合成了一系列新型金属冠醚化合物。它们可以通过在高浓度条件下合成银卡宾金属冠醚。由于N-杂环卡宾是具有低反馈性的给电子配体，所以N-杂环卡宾可以和合成的金属冠醚取代有机膦配体络合物从而起到催化作用。可以广泛的应用于有机金属化学和均相催化反应。

1997年由Komiya[101]等人合成出铜的冠醚配合物18-MC-6。他们在研究此金属冠醚的性质时发现，将金属冠醚与乙醛共同作用，在室温下能高效催化分子氧，氧化烷烃。2003年由Maspero等[102]人用3, 5-dicarbo-sec-butoxypyrazole（Hpz）作为配体与铜离子作用合成12-MC-4型的铜的金属冠醚。并且发现此金属冠醚具有催化活性，能催化苯胺成为偶氮苯，催化三苯基膦为O=PPh3，催化烯烃为环丙烷衍生物等。随后Casarin M、Ardizzoia G A等人合成出金属冠醚9-MCCuII-3[103]、24-MCCuII-8[104]他们发现所合成的金属冠醚同样具有催化作用。

2006年武汉大学研究人员张舟等[105]合成出金属冠醚锰18-MC-6，随后他们对合成出的金属冠醚在对金电极进行化学修饰时，发现金属冠醚在碱性环境中的氧有明显的催化还原作用。这一发现对以后研究氢氧燃料电池电催化氧化还原催化剂方面起到重要意义与作用并且具有潜在的应用前景。

### 2.5.2 金属冠醚具有抗菌活性

2003年由Alexiou[106]合成出金属冠醚[12-MCNiII-4](X) 2，（X-=SCN-, NNN-, OCN-）和NiⅡ(O2CCH3) 2[12-MC NiII-4]，然后对其进行抗菌活性实验时发现它们对革兰氏阳性蜡状芽孢杆菌和金黄色葡萄糖球菌具有较强的抗菌性。金龙飞课题组对锰的金属冠醚有很深的研究[107-111]他们对合成出的金属冠醚18-MC MnIII-6进行抗菌活性实验时发现了所合成的金属冠醚对杆状菌和葡萄球菌有良好的抗菌性。

### 2.5.3 金属冠醚具有磁学性质

金属冠醚的磁学性质和桥联阴离子和配位金属离子的类型有非常大的关系。金属冠醚的中心金属离子与金属冠醚环上的金属离子可以同核，也可以异核。而作为磁性单元的金属冠醚，它的连接方式会随配体中给予原子的数目和性质的改变而变化。由文献[112]所研究的成果可以得知，金属冠醚的金属的配位环境、分子内桥联对金属冠醚的磁学性质也有一定的影响。

2000年Mandal[113]等人合成的铜的9-MC-3型金属冠醚中Cu（Ⅱ）的磁矩均反常的低，温度升高时，也变化不大。2006年Majumder[114]等人合成出锰的18-MC-6型金属冠醚，其变温磁化率测定结果发现该冠醚呈现反磁铁性。

### 2.5.4 金属冠醚具有分子识别功能

根据文献[115]可以把分子识别定义为主体分子对客体分子的选择性结合过程。金属冠醚不仅可以能够通过空腔中心的供电子原子和桥联配体识别阳离子，而且还可以通过环上的金属离子和被捕获的阳离子来识别阴离子。因为金属冠醚具有这种功能所以它可用来选择性地传输、回收有用的阴离子或者去除各种没有作用的阴离子。

Chen[116,117]等人合成金属冠醚12-MCRhⅢ-3，在对金属冠醚的性质进行研究时发现金属冠醚只键合芳香性的氨基酸例如S-phenylalanine和S-tryptophan在中心空腔内，而不键合非芳香性的氨基酸例如S-histidine、S-alanine和S-proline；并且，只部分键合疏水的的酸，例如S-isoleucine和S-leucine。

### 2.5.5 金属冠醚用于液晶材料

很早就有研究人员发现金属冠醚具有光学性质而且可以被用作液晶材料。液晶冠醚(LCCE)是一类将冠醚环插入或连接在具有液晶态的分子结构中并保持液晶性质的化合物。1998年Barbera[118,119]等人用取代基吡啶合成出液晶冠醚9-MCAu-3,在室温下能形成六边形的液晶。研究人员发现配体取代基吡啶本身不具有液晶性，但是它与过渡金属离子Au+配位后形成的金属冠醚具有液晶性。Shon Shih Jeng[120]1992年就报道一些液晶冠醚对K+、Na+、Mg2+等具有良好的液膜传输能力；液晶冠醚也为色谱分离提供了一类崭新的选择性固定液。所以说液晶冠醚它不仅具有选择性配合各种金属离子和中性分子等冠醚特性，也具有液晶的各种性质，这些特性使得液晶冠醚具有广阔的应用前景。

## 2.6 课题设计及意义

由于金属冠醚具有特殊的结构特征而且种类繁多，所以世界各地学者对金属冠醚进行了根深的研究。目前不仅发现金属冠醚具有生物活性、磁学性质、分子识别功能而且还发现其能用于液晶材料、一维、二维和三维空间固体材料等方面的。因此合成新的金属冠醚对这一领域具有重要的意义。目前被用于研究的氮杂金属冠醚的配体绝大多数是酰肼类配体和过渡金属合成的，因为酰肼类化合物内部存在酮式和烯醇式的相互转化使其具有很强的配位能力。因为酰肼类基团本身可单齿、双齿或多齿配位，还有双取代基的配位，因而酰肼类化合物可以表现出多样形式的配位。

正是因为水杨酰肼类化合物特殊的结构和较强的配位能力，所以作者通过对水杨酰肼化合物进行结构修饰，增加碳碳链长度，然后再引入一个水杨酰肼基团。从而形成了双酰肼类化合物。双酰肼类配体含有多个配位的原子，具有多齿配位和桥联作用，尤其是芳香类对称双酰肼，具有较大的共轭体系，更容易与金属离子形成结构独特，具有一定性质的金属冠醚。本文通过增加双酰肼之间的碳碳链长度，然后用合成出的双酰肼配体与金属铁离子作用希望可以获得结构较复杂，具有一定生物活性的金属冠醚。

本文拟开展的工作有：

##### （1) 通过合成新的双水杨酰肼化合物，并以1H-NMR、13C-NMR、IR和元素分析等方法进行表征。

##### （2) 用合成出的双酰肼衍生物与金属铁离子作用培养金属冠醚的单晶，并采用X-Ray

单晶衍射对晶体进行结构表征，并对其测试结果进行分析，得到其分子空间结构图。

##### （3) 研究金属冠醚在甲醇中的稳定性、热稳定性及生物活性。

# 第2章 N, N-二水杨酰基己二酰肼及其铁(III)金属冠醚的合成、表征和晶体结构

本章用水杨酸甲酯为起始反应原料，其先与水合肼反应合成水杨酰肼。在以己二酸和二氯亚砜为原料合成己二酰氯，最后用水杨酰肼和己二酰氯反应合成N，N-二水杨酰基己二酰肼，然后与FeCl3·6H 2O反应，培养晶体。对合成的化合物分别采用红外、核磁共振谱、元素分析进行表征，对培养出的晶体采用X-单晶衍射，从键长、键角等方面分析金属冠醚的配位情况。

## 2.1 合成路线

### 2.1.1 N, N’-二水杨酰基己二酰肼的合成路线图

（1）水杨酰肼的合成

OH

O

O

CH3

+

N H H O

OH O

NH2

N

2 4 2 H

（2）己二酰氯的合成

HO

O

O SO2Cl2 O

Cl

OH Cl

DMF

O

（3）N，N'-二水杨酰基己二酰肼的合成

OH O

2

NH2 Cl

H +

N

O

O

Triethylamine

Cl

O O O

OH

N NH NH NH

H

O

HO

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 实验药品和实验仪器

水杨酸甲酯，水合肼80%，二氯亚砜(SOCl2)，无水甲醇，95%乙醇，氯仿，三乙胺，吡啶(Py)，N，N-二甲基甲酰胺(DMF)，六水氯化铁。以上试剂均为分析纯。

### 2.2.2 表征方法及仪器

(1)熔点，使用X-4数字显示显微熔点测定仪（北京泰克仪器有限公司）测定。温度未经校正。

(2) C、H、N元素，采用Vario EL III elemental instrument 测定。

(3)金属元素，采用Perkin Elmer 1100B spectrophotometer 测定。

(4) 1H-NMR、13C-NMR，采用AvanceⅢ400 MHz spectrometer测定。溶剂DMSO-d6，内标TMS。

(5)红外光谱，采用Thermo Nicolet Corporation NEXUS 470 FT-IR spectrometer 测定。

KBr压片法，扫描范围4000-400cm-1.

(6)热重分析，采用Perkin Elmer Diamond DSC TG-DTA 6300 thermal analyzer测定。升温速率为10℃/min, 升温范围为：室温～800 ℃

### 2.2.3 N, N’-二水杨酰基己二酰肼的合成

#### 2.2.3.1 水杨酰肼的合成

取水杨酸甲酯(15.22g, 0.1mol)于250mL圆底烧瓶中，加入水合肼(80%,10.0g, 0.2mol)，加入无水乙醇10mL，先在40℃加热30min, 然后慢慢升温至回流7h。将反应结束后的溶液倒入250ml的烧杯中静止3h，溶液中析出水杨酰肼固体。对已经冷却的溶液进行抽滤的到水杨酰肼的粗品，用水清洗两次，在用50%的乙醇溶液清洗两次的到纯度较高的水杨酰肼。水杨酰肼为白色晶状固体，产量为13.07g. Yield: 86%. m. p. 152～152.2℃。

#### 2.2.3.2 己二酰氯的合成

取4.0g的己二酸于100ml的烧瓶中，并向其中加入氯仿20ml和SOCl2 20ml，然后加入1滴DMF作催化剂。现在40℃下搅拌30min，然后升温至回流反应7h（注意：此反应在无水的情况下反应）。最终得到红棕色的液态的产物。对产物进行减压蒸馏除去未反应完的二氯亚砜。此反应的产率是96%。

#### 2.2.3.3 N, N’-二水杨酰基己二酰肼的合成

水杨酰肼与己二酰氯反应比例为2.5: 1，取上述己二酰氯0.02mol(3.66g)溶于20ml氯仿中，记此溶液为溶液a。然后取0.05mol(7.6g)水杨酰肼于500ml的烧瓶中，向其中加入

150ml的氯仿作溶剂。在低温（T＜10℃）下搅拌并且慢慢将a溶液滴加入烧瓶中，在滴加的过程中溶液慢慢的变得粘稠溶液颜色变得淡黄。加完己二酰氯溶液后再向其中慢慢加入10ml三乙胺溶液作为催化剂。低温下反应1h后，慢慢升温至40℃反应3h，然后升温至70℃下反应3h。抽滤溶液得到白色的固体物质。将白色个固体物质放入50℃热水中清洗，清洗的过程中产生大量的气泡和有刺激性气味的气体，如此清洗2次。在用冷的蒸馏水清洗2次，最后用50%的乙醇清洗2次得到很纯的白色的固体的产品6.80g. Yield: 82%. m. p. 250.6～251.0℃。配体易溶于DMF，吡啶，不溶于水，难溶于甲醇，微溶于氯仿。Cal. for C20H22N4O6: C 57.92, H 5.31, N 15.44. Found: C 57.81, H 5.27, N 15.42. 1HNMR(DMSO-d6), δppm: 11.94(s, 2H; -Ph-OH), 10.56(s, 2H; -PhCO-NH-), 10.17(s, 2H;

-NH-COCH2-), 7.87-7.89(d, 2H; o-PhCH), 7.44-7.46(m, 2H; p-PhCH), 6.91-7.26 (m, 4H;

m-PhCH), 2.25(s, 4H; -CO-CH2-CH2-), 1.62(s, 4H; -COCH2-CH2-); 13CNMR(DMSO-d6),

δppm:171.32(-NH-CO-CH2-), 167.25(-Ph-CO-NH-), 159.35(-PhC-OH), 134.48(p-PhC),

128.82(o-PhC), 119.49(m-PhC), 117.77(PhC-CO-), 114.93(m-PhC), 33.45( -CO-CH2-CH2-),

25.22(-COCH2-CH2-); IR(KBr pellet, cm-1): υN-H, 3215s, broad;υO-H, 3380s, broad;υC=O, 1632s;υC=N, 1594s;υC-H, 2949s, 2869s;υC-N, 1368s;ν(=C-C=C-) phenolic, 1493vs;δΝ-H,

1412s;δAr-H,754s.

### 2.2.4 用配体合成铁金属冠醚

取N, N'-二水杨酰基己二酰肼0.06mmol(0.0249g)于50ml的烧杯中，用5mL的DMF

溶解，然后加入10mL的甲醇，,10mL的乙醇再在烧杯中滴加2mL的用甲醇配制好的

0.1mmol/mmL的吡啶甲醇溶液。最后加入0.12mmol的用甲醇配好的0.1mmol/mmL的三氯化铁-甲醇溶液。溶液颜色为深黑色，在常温下静置半个月左右得到黑色的长方体晶体。Yield: 52 %. m. p.＞280℃。

### 2.2.5 金属冠醚在甲醇中的稳定性

取上述2.2.4中所合成黒色长方体固体2.0 mg于50 mL容量瓶中，用甲醇定容。分别取1 mL、1.5 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL溶液到10 mL容量瓶中，用甲醇定容，依次编为1, 2，3，4, 5。用紫外－可见分光光度计进行吸光度的测定。在200～800 nm进行全波段扫描，找出其中吸光度最强的吸收波数。测量时发现其在209nm处有最强吸收，所以依次在波长209nm处测定5个样品溶液的吸光度。

### 2.2.6 X-Ray晶体结构测定

按照2.24的合成方法得到金属冠醚。选取大小为0.24×0. 12×0. 10mm的晶体，进行X-ray晶体结构的测定。X-ray晶体结构的测定，采用Bruker Smart APEX diffractometer仪器，衍射强度数据在123(2) K（氮气保护下）收集，X-射线为graphite monochromatic MoKa radiation (λ=0.71073Å). 共收集32933衍射点，衍射范围1.31≤θ≤22.65。数据校正方法为SADABS. 最后得到独立衍射点15681，其Rint = 0.1741.

晶体结构的解析，采用直接法。根据分析所合成得到N，N'-二水杨酰基己二酰肼的铁化学式为[Fe12(C20H18N4O6) 8(C2H5OH) 12(DMF) 6]∙(CH3OH) 2∙2H2O，属六核三斜晶体。所有

的非氢原子采用各向异性热参数精修。所有的氢原子被固定在计算位置，或者直接从差示Fourier图（difference Fourier map）找出。所有非氢原子的位置和各向异性热参数用基于F2的full-matrix least-squares techniques精修，采用的程序包为SHELXTL[121,122]. 最后精修因子为R1=0.0808, wR2=0.1781。晶体结构学数据见表2.1。

表2.1 晶体结构学数据

| Empirical formula | C204 H266 Fe12 N38 O70 |
| --- | --- |
| Formula weight | 5040.75 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | P-1 |
| A (Å ) | 13.814(7) |
| B (Å) | 17.027(11) |
| C (Å) | 28.689(15) |
| α(°) | 84.523(14) |
| β (°) | 76.116(8) |
| γ (°) | 66.108(7) |
| V (Å3) | 5990(6) |
| Z | 1 |
| Dcalc (g/cm3) | 1.397 |
| μ (mm-1) | 0.792 |
| F(000) | 2628 |
| Crystal size (mm) | 0.24x0.12x0.10 |
| θ range (°) | 1.31~22.65 |
| Index ranges | -14≤h≤14 |
|  | -18≤k≤18 |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | -26≤*l*≤30 |
| Observed reflections | 32933 |
| Independent reflections | 15681 [R(int) = 0.1741] |
| *R1* | 0.0808 |
| *wR2* | 0.1781 |
| Goodness-of-fit | 1.564 |

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 红外光谱

N，N'-二水杨酰基己二酰肼的红外光谱图中在3380 cm-1处的吸收峰为苯环上的O-H的伸缩振动吸收峰。3215 cm-1处的谱峰归属于N-H的伸缩振动峰，其弯曲振动峰在1412 cm-1处。1632 cm-1的谱峰是C=O的伸缩振动峰，而羰基与亚胺形成的C=N吸收峰在1594 cm-1处。2949、2869 cm-1处的吸收峰是烷烃链的C-H的伸缩振动峰，C-N的吸收峰则在1368 cm-1处。苯环的骨架上碳碳双键的吸收峰处于1493 cm-1处，754 cm-1处的吸收峰属于苯环上的C-H伸缩振动峰。

金属冠醚的红外光谱中，在3380 cm-1和3215 cm-1处的吸收峰消失。这与配体的红外光谱作对比可以推测出苯环羟基和酰胺上的氧、氮原子与金属配位。

### 2.3.2 核磁共振谱

配体N，N'-二水杨酰基己二酰肼的1H-NMR信号归属：在11.94 ppm处的单峰是配体两个苯环上羟基集团上的质子，10.56 ppm处的单峰是与苯环相连的酰胺上的质子，10.17 ppm处的单峰为与烷烃链相连的酰胺上的质子，7.87-789 ppm处的双峰是苯环上邻为的质子，7.44-7.46 ppm处的多峰为苯环上对位质子，6.91-7.26 ppm处为苯环键位上的质子，

2.25 ppm和1.62 ppm处的吸收峰为烷烃链上的八个质子。

N，N'-二水杨酰基己二酰肼的13C-NMR信号归属：171.32 ppm为与烷烃链相连的羰基上的碳原子，167.25 ppm为与苯环相连的羰基上的碳原子，159.35 ppm为苯环上于羟基相连的碳原子，134.48 ppm为苯环对位处的碳原子，128.82 ppm为苯环的邻位处的碳原子，119.49、114.93 ppm为苯环间位处的碳原子，117.77 ppm处为苯环上与羰基相连的碳原子，33.45 ppm处为烷烃链上与羰基相连的碳原子，25.22 ppm为烷烃链上的碳原子。

### 2.3.3 铁(III)金属冠醚的晶体结构分析

由原配体H6bshdhz与金属铁离子形成的金属冠醚（a）晶体是六核十八元铁（Ⅲ）配合

物，分子式为：[Fe12(C20H18N4O6) 8(C2H5OH) 12(DMF) 6]∙(CH3OH) 2∙2H2O，属三斜晶系，空

间群为P-1。其分子结构如图2.1，（图中均省略了氢原子和溶剂分子），键长见表2.2，键角见表2.3，二面角见表2.4。

金属冠醚（a）是由6个铁离子、8个去质子化配体H6bshdhz6+、2个水分子、12个乙醇和6个DMF分子组成。在结构中，存在一个6个铁核的18元环。金属冠醚环通过8个双酰肼N-N基团和6个金属铁结合。其中，去质子化的配体是以一个五齿的3价阴离子配体进行配位的。在3价阴离子配体中，一个酚氧、一个酰氧和一个酰肼氮与一个Fe3+离子配位，而另外的一个酰氧和另一个酰肼氮则与其相邻的另外一个Fe3+结合。金属铁离子通过-N-N-桥形成了以-Fe-N-N-Fe-N-N-为重复结构的六核十八元环的金属冠醚（a）。



图2.1 金属冠醚(a)的分子结构图

表2.2 金属冠醚(a)的主要键长

| 键长 |  | 键长 | |
| --- | --- | --- | --- |
| Fe(1)-O(6) | 1.900(16) | Fe(4)-O(26) | 1.958(15) |
| Fe(1)-O(2) | 2.005(15) | Fe(4)-N(11) | 2.066(19) |
| Fe(1)-O(4) | 2.012(16) | Fe(4)-N(17) | 2.119(16) |
| Fe(1)-O(13) | 2.02(2) | Fe(4)-O(28) | 2.138(16) |
| Fe(1)-N(4) | 2.046(18) | Fe(5)-O(22) | 1.888(16) |
| Fe(1)-N(2) | 2.139(19) | Fe(5)-O(24) | 2.001(16) |
| Fe(2)-O(1) | 1.907(15) | Fe(5)-O(17) | 2.006(18) |
| Fe(2)-O(8) | 1.978(17) | Fe(5)-N(15) | 2.01(2) |
| Fe(2)-O(3) | 2.027(14) | Fe(5)-O(29) | 2.038(14) |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | Fe(2)-N(1) | 2.051(18) | Fe(5)-N(12) | 2.141(16) |  |
|  | Fe(2)-O(14) | 2.058(13) | Fe(6)-O(27) | 1.818(17) |  |
|  | Fe(2)-N(6) | 2.138(15) | Fe(6)-O(23) | 2.005(15) |  |
|  | Fe(3)-O(7) | 1.931(16) | Fe(6)-O(30) | 2.02(2) |  |
|  | Fe(3)-O(9) | 1.979(15) | Fe(6)-N(18) | 2.043(19) |  |
|  | Fe(3)-O(5) | 2.006(13) | Fe(6)-O(25) | 2.05(2) |  |
|  | Fe(3)-N(5) | 2.098(16) | Fe(6)-N(16) | 2.09(2) |  |
|  | Fe(3)-N(3) | 2.111(19) | N(1)-N(2) | 1.32(2) |  |
|  | Fe(3)-O(15) | 2.154(15) | N(3)-C(13)#1 | 1.32(3) |  |
|  | Fe(4)-O(16) | 1.911(19) | N(3)-N(4)#1 | 1.39(2) |  |
|  | Fe(4)-O(18) | 1.937(16) | N(4)-C(14)#1 | 1.36(3) |  |
|  | Fe(1)-O(6) | 1.900(16) | N(4)-N(3)#1 | 1.39(2) |  |
|  | Fe(1)-O(2) | 2.005(15) | N(5)-N(6) | 1.38(2) |  |
|  | Fe(1)-O(4) | 2.012(16) | N(7)-N(8) | 1.42(3) |  |
|  | Fe(1)-O(13) | 2.02(2) | N(11)-N(12) | 1.43(2) |  |
|  | Fe(1)-N(4) | 2.046(18) | N(13)-N(14) | 1.48(3) |  |
|  | Fe(1)-N(2) | 2.139(19) | N(13)-H(13A) | 0.9 |  |
|  | Fe(2)-O(1) | 1.907(15) | N(13)-H(13B) | 0.9 |  |
|  | Fe(2)-O(8) | 1.978(17) | N(14)-H(14A) | 0.9 |  |
|  | Fe(2)-O(3) | 2.027(14) | N(14)-H(14B) | 0.9 |  |
|  | Fe(2)-N(1) | 2.051(18) | N(15)-N(16) | 1.37(2) |  |
|  | Fe(2)-O(14) | 2.058(13) | N(17)-C(81)#2 | 1.32(3) |  |
|  | Fe(2)-N(6) | 2.138(15) | N(17)-N(18)#2 | 1.41(3) |  |
|  | Fe(3)-O(7) | 1.931(16) | N(18)-C(82)#2 | 1.35(3) |  |
|  | Fe(3)-O(9) | 1.979(15) | N(18)-N(17)#2 | 1.41(3) |  |
|  | Fe(3)-O(5) | 2.006(13) | O(6)-C(16)#1 | 1.29(3) |  |

表2.3 金属冠醚(a)的主要键角

| 键角 |  | 键角 |  |
| --- | --- | --- | --- |
| O(6)-Fe(1)-O(2) | 101.3(7) | O(25)-Fe(6)-N(16) | 88.5(7) |
| O(6)-Fe(1)-O(4) | 160.6(7) | N(2)-N(1)-C(7) | 112.0(18) |
| O(2)-Fe(1)-O(4) | 97.9(6) | N(2)-N(1)-Fe(2) | 117.7(13) |
| O(6)-Fe(1)-O(13) | 94.5(9) | C(7)-N(1)-Fe(2) | 130.0(16) |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | O(2)-Fe(1)-O(13) | 82.7(7) | C(8)-N(2)-N(1) | 111.9(19) |  |
|  | O(4)-Fe(1)-O(13) | 90.4(9) | C(8)-N(2)-Fe(1) | 133.4(16) |  |
|  | O(6)-Fe(1)-N(4) | 87.9(7) | N(1)-N(2)-Fe(1) | 114.6(14) |  |
|  | O(2)-Fe(1)-N(4) | 168.9(6) | C(13)#1-N(3)-N(4)#1 | 106.9(18) |  |
|  | O(4)-Fe(1)-N(4) | 73.2(6) | C(13)#1-N(3)-Fe(3) | 138.9(15) |  |
|  | O(13)-Fe(1)-N(4) | 90.5(7) | N(4)#1-N(3)-Fe(3) | 114.1(13) |  |
|  | O(6)-Fe(1)-N(2) | 93.8(7) | C(14)#1-N(4)-N(3)#1 | 110.3(17) |  |
|  | O(2)-Fe(1)-N(2) | 75.2(7) | C(14)#1-N(4)-Fe(1) | 130.5(14) |  |
|  | O(4)-Fe(1)-N(2) | 88.7(7) | N(3)#1-N(4)-Fe(1) | 118.0(12) |  |
|  | O(13)-Fe(1)-N(2) | 157.5(7) | C(27)-N(5)-N(6) | 116.5(17) |  |
|  | N(4)-Fe(1)-N(2) | 110.7(7) | C(27)-N(5)-Fe(3) | 127.1(15) |  |
|  | O(1)-Fe(2)-O(8) | 108.3(7) | N(6)-N(5)-Fe(3) | 113.8(10) |  |
|  | O(1)-Fe(2)-O(3) | 160.8(7) | C(28)-N(6)-N(5) | 112.8(16) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-O(3) | 90.2(7) | C(28)-N(6)-Fe(2) | 137.4(14) |  |
|  | O(1)-Fe(2)-N(1) | 87.6(7) | N(5)-N(6)-Fe(2) | 109.4(10) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-N(1) | 163.5(7) | C(33)-N(7)-N(8) | 122(3) |  |
|  | O(3)-Fe(2)-N(1) | 74.6(7) | C(34)-N(8)-N(7) | 118(3) |  |
|  | O(1)-Fe(2)-O(14) | 91.7(6) | C(41)-N(9)-C(42) | 121(2) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-O(14) | 85.1(6) | C(41)-N(9)-C(43) | 113(2) |  |
|  | O(3)-Fe(2)-O(14) | 84.7(6) | C(42)-N(9)-C(43) | 127(2) |  |
|  | N(1)-Fe(2)-O(14) | 99.5(6) | C(46)-N(10)-C(47) | 108(8) |  |
|  | O(1)-Fe(2)-N(6) | 98.3(6) | C(46)-N(10)-C(48) | 123(9) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-N(6) | 76.1(6) | C(47)-N(10)-C(48) | 124(7) |  |
|  | O(3)-Fe(2)-N(6) | 90.9(6) | C(55)-N(11)-N(12) | 110.1(17) |  |
|  | N(1)-Fe(2)-N(6) | 97.4(6) | C(55)-N(11)-Fe(4) | 131.4(15) |  |
|  | O(14)-Fe(2)-N(6) | 160.7(7) | N(12)-N(11)-Fe(4) | 113.9(11) |  |
|  | O(7)-Fe(3)-O(9) | 162.5(6) | C(56)-N(12)-N(11) | 112.2(18) |  |
|  | O(7)-Fe(3)-O(5) | 98.7(6) | C(56)-N(12)-Fe(5) | 137.6(17) |  |
|  | O(9)-Fe(3)-O(5) | 98.1(6) | N(11)-N(12)-Fe(5) | 109.6(11) |  |
|  | O(7)-Fe(3)-N(5) | 86.4(6) | C(61)-N(13)-N(14) | 118(3) |  |
|  | O(9)-Fe(3)-N(5) | 76.5(6) | C(61)-N(13)-H(13A) | 107.9 |  |
|  | O(5)-Fe(3)-N(5) | 173.4(7) | N(14)-N(13)-H(13A) | 107.9 |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | O(7)-Fe(3)-N(3) | 97.5(7) | C(61)-N(13)-H(13B) | 107.9 |  |
|  | O(9)-Fe(3)-N(3) | 91.3(6) | N(14)-N(13)-H(13B) | 107.9 |  |
|  | O(5)-Fe(3)-N(3) | 75.2(6) | H(13A)-N(13)-H(13B) | 107.2 |  |
|  | N(5)-Fe(3)-N(3) | 108.5(7) | C(62)-N(14)-N(13) | 116(3) |  |
|  | O(7)-Fe(3)-O(15) | 89.3(7) | C(62)-N(14)-H(14A) | 108.2 |  |
|  | O(9)-Fe(3)-O(15) | 87.7(6) | N(13)-N(14)-H(14A) | 108.2 |  |
|  | O(5)-Fe(3)-O(15) | 84.3(6) | C(62)-N(14)-H(14B) | 108.2 |  |
|  | N(5)-Fe(3)-O(15) | 91.6(6) | N(13)-N(14)-H(14B) | 108.2 |  |
|  | N(3)-Fe(3)-O(15) | 159.2(6) | H(14A)-N(14)-H(14B) | 107.4 |  |
|  | O(16)-Fe(4)-O(18) | 160.3(7) | C(75)-N(15)-N(16) | 106.3(19) |  |
|  | O(16)-Fe(4)-O(26) | 100.0(8) | C(75)-N(15)-Fe(5) | 133.2(15) |  |
|  | O(18)-Fe(4)-O(26) | 98.8(6) | N(16)-N(15)-Fe(5) | 119.9(16) |  |
|  | O(16)-Fe(4)-N(11) | 84.5(8) | C(76)-N(16)-N(15) | 106.5(19) |  |
|  | O(18)-Fe(4)-N(11) | 76.3(6) | C(76)-N(16)-Fe(6) | 135.6(15) |  |
|  | O(26)-Fe(4)-N(11) | 173.8(7) | N(15)-N(16)-Fe(6) | 118.0(15) |  |
|  | O(16)-Fe(4)-N(17) | 96.5(9) | C(81)#2-N(17)-Fe(4) | 137.2(16) |  |
|  | O(18)-Fe(4)-N(17) | 93.5(6) | N(18)#2-N(17)-Fe(4) | 112.4(12) |  |
|  | O(26)-Fe(4)-N(17) | 76.4(6) | C(82)#2-N(18)-N(17)#2 | 113(2) |  |
|  | N(11)-Fe(4)-N(17) | 107.5(7) | C(82)#2-N(18)-Fe(6) | 130(2) |  |
|  | O(16)-Fe(4)-O(28) | 89.4(8) | N(17)#2-N(18)-Fe(6) | 116.2(13) |  |
|  | O(18)-Fe(4)-O(28) | 86.7(6) | C(93)-N(19)-C(91) | 121(2) |  |
|  | O(26)-Fe(4)-O(28) | 84.1(6) | C(93)-N(19)-C(92) | 125(3) |  |
|  | N(11)-Fe(4)-O(28) | 91.8(6) | C(91)-N(19)-C(92) | 114(3) |  |
|  | N(17)-Fe(4)-O(28) | 160.3(6) | C(2)-O(1)-Fe(2) | 134.9(14) |  |
|  | O(22)-Fe(5)-O(24) | 160.5(7) | C(7)-O(2)-Fe(1) | 115.5(16) |  |
|  | O(22)-Fe(5)-O(17) | 105.9(8) | C(8)-O(3)-Fe(2) | 113.7(15) |  |
|  | O(24)-Fe(5)-O(17) | 92.8(7) | C(13)-O(4)-Fe(1) | 117.3(14) |  |
|  | O(22)-Fe(5)-N(15) | 87.4(8) | C(14)-O(5)-Fe(3) | 118.1(13) |  |
|  | O(24)-Fe(5)-N(15) | 74.7(7) | C(16)#1-O(6)-Fe(1) | 134.1(16) |  |
|  | O(17)-Fe(5)-N(15) | 165.7(7) | C(22)-O(7)-Fe(3) | 132.3(15) |  |
|  | O(22)-Fe(5)-O(29) | 90.5(7) | C(27)-O(8)-Fe(2) | 118.2(13) |  |
|  | O(24)-Fe(5)-O(29) | 84.9(6) | C(28)-O(9)-Fe(3) | 115.7(12) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | O(17)-Fe(5)-O(29) | 86.4(7) | C(36)-O(12)-H(12A) | 109.5 |  |
|  | N(15)-Fe(5)-O(29) | 99.0(7) | C(46)-O(13)-Fe(1) | 122(3) |  |
|  | O(22)-Fe(5)-N(12) | 98.9(7) | C(41)-O(14)-Fe(2) | 132.9(14) |  |
|  | O(24)-Fe(5)-N(12) | 91.0(6) | C(44)-O(15)-Fe(3) | 119.0(17) |  |
|  | O(17)-Fe(5)-N(12) | 76.1(7) | C(50)-O(16)-Fe(4) | 134(2) |  |
|  | N(15)-Fe(5)-N(12) | 97.0(7) | C(55)-O(17)-Fe(5) | 117.1(16) |  |
|  | O(29)-Fe(5)-N(12) | 161.8(8) | C(56)-O(18)-Fe(4) | 118.5(14) |  |
|  | O(27)-Fe(6)-O(23) | 100.2(8) | C(62)-O(20)-H(20A) | 109.5 |  |
|  | O(27)-Fe(6)-O(30) | 94.8(9) | C(64)-O(21)-H(21) | 109.5 |  |
|  | O(23)-Fe(6)-O(30) | 82.1(7) | C(70)-O(22)-Fe(5) | 133.8(15) |  |
|  | O(27)-Fe(6)-N(18) | 87.8(8) | C(75)-O(23)-Fe(6) | 115.1(17) |  |
|  | O(23)-Fe(6)-N(18) | 168.5(8) | C(76)-O(24)-Fe(5) | 115.2(15) |  |
|  | O(30)-Fe(6)-N(18) | 89.1(8) | C(81)-O(25)-Fe(6) | 117.6(16) |  |
|  | O(27)-Fe(6)-O(25) | 161.6(7) | C(82)-O(26)-Fe(4) | 119.8(15) |  |
|  | O(23)-Fe(6)-O(25) | 98.2(7) | C(84)-O(27)-Fe(6) | 134.5(16) |  |
|  | O(30)-Fe(6)-O(25) | 88.8(9) | C(89)-O(28)-Fe(4) | 119.7(14) |  |
|  | N(18)-Fe(6)-O(25) | 74.2(7) | C(91)-O(29)-Fe(5) | 131.3(17) |  |

表2.4 金属冠醚(a)的主要二面角

| 二面角 |  | 二面角 |  |
| --- | --- | --- | --- |
| O(2)-C(7)-N(1)-Fe(2) | -170.6(14) | O(23)-Fe(6)-N(18)-N(17)#2 | -45(5) |
| C(1)-C(7)-N(1)-Fe(2) | 6(3) | O(30)-Fe(6)-N(18)-N(17)#2 | -84.8(16) |
| O(1)-Fe(2)-N(1)-N(2) | -179.5(14) | O(25)-Fe(6)-N(18)-N(17)#2 | 4.2(14) |
| O(8)-Fe(2)-N(1)-N(2) | -16(3) | N(16)-Fe(6)-N(18)-N(17)#2 | 85.7(16) |
| O(3)-Fe(2)-N(1)-N(2) | 7.4(13) | O(29)-C(91)-N(19)-C(93) | -6(4) |
| O(14)-Fe(2)-N(1)-N(2) | 89.2(14) | O(29)-C(91)-N(19)-C(92) | 178(3) |
| N(6)-Fe(2)-N(1)-N(2) | -81.5(14) | C(1)-C(2)-O(1)-Fe(2) | -1(3) |
| O(1)-Fe(2)-N(1)-C(7) | -6.9(16) | C(3)-C(2)-O(1)-Fe(2) | 176.6(13) |
| O(8)-Fe(2)-N(1)-C(7) | 157(2) | O(8)-Fe(2)-O(1)-C(2) | -170.4(15) |
| O(3)-Fe(2)-N(1)-C(7) | -179.9(17) | O(3)-Fe(2)-O(1)-C(2) | 26(3) |
| O(14)-Fe(2)-N(1)-C(7) | -98.2(17) | N(1)-Fe(2)-O(1)-C(2) | 4.8(16) |
| N(6)-Fe(2)-N(1)-C(7) | 91.2(16) | O(14)-Fe(2)-O(1)-C(2) | 104.2(16) |
| O(3)-C(8)-N(2)-N(1) | 4(3) | N(6)-Fe(2)-O(1)-C(2) | -92.4(16) |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(9)-C(8)-N(2)-N(1) | -177.8(18) | N(1)-C(7)-O(2)-Fe(1) | 2(2) |  |
|  | O(3)-C(8)-N(2)-Fe(1) | -171.8(14) | C(1)-C(7)-O(2)-Fe(1) | -173.9(13) |  |
|  | C(9)-C(8)-N(2)-Fe(1) | 7(3) | O(6)-Fe(1)-O(2)-C(7) | -95.1(15) |  |
|  | C(7)-N(1)-N(2)-C(8) | 177.7(16) | O(4)-Fe(1)-O(2)-C(7) | 82.4(15) |  |
|  | Fe(2)-N(1)-N(2)-C(8) | -8(2) | O(13)-Fe(1)-O(2)-C(7) | 171.8(16) |  |
|  | C(7)-N(1)-N(2)-Fe(1) | -5.7(19) | N(4)-Fe(1)-O(2)-C(7) | 119(3) |  |
|  | Fe(2)-N(1)-N(2)-Fe(1) | 168.2(7) | N(2)-Fe(1)-O(2)-C(7) | -4.1(14) |  |
|  | O(6)-Fe(1)-N(2)-C(8) | -78.2(19) | N(2)-C(8)-O(3)-Fe(2) | 2(2) |  |
|  | O(2)-Fe(1)-N(2)-C(8) | -179(2) | C(9)-C(8)-O(3)-Fe(2) | -176.1(15) |  |
|  | O(4)-Fe(1)-N(2)-C(8) | 82.5(19) | O(1)-Fe(2)-O(3)-C(8) | -27(3) |  |
|  | O(13)-Fe(1)-N(2)-C(8) | 170(2) | O(8)-Fe(2)-O(3)-C(8) | 168.6(13) |  |
|  | N(4)-Fe(1)-N(2)-C(8) | 11(2) | N(1)-Fe(2)-O(3)-C(8) | -5.0(13) |  |
|  | O(6)-Fe(1)-N(2)-N(1) | 106.2(14) | O(14)-Fe(2)-O(3)-C(8) | -106.3(14) |  |
|  | O(2)-Fe(1)-N(2)-N(1) | 5.4(13) | N(6)-Fe(2)-O(3)-C(8) | 92.5(13) |  |
|  | O(4)-Fe(1)-N(2)-N(1) | -93.1(14) | N(3)#1-C(13)-O(4)-Fe(1) | 5(4) |  |
|  | O(13)-Fe(1)-N(2)-N(1) | -5(3) | C(12)#1-C(13)-O(4)-Fe(1) | -170(2) |  |
|  | N(4)-Fe(1)-N(2)-N(1) | -164.6(12) | O(6)-Fe(1)-O(4)-C(13) | -21(3) |  |
|  | O(7)-Fe(3)-N(3)-C(13)#1 | -78(3) | O(2)-Fe(1)-O(4)-C(13) | 166.6(19) |  |
|  | O(9)-Fe(3)-N(3)-C(13)#1 | 87(3) | O(13)-Fe(1)-O(4)-C(13) | 84(2) |  |
|  | O(5)-Fe(3)-N(3)-C(13)#1 | -175(3) | N(4)-Fe(1)-O(4)-C(13) | -6.5(19) |  |
|  | N(5)-Fe(3)-N(3)-C(13)#1 | 10(3) | N(2)-Fe(1)-O(4)-C(13) | -119(2) |  |
|  | O(15)-Fe(3)-N(3)-C(13)#1 | 174(2) | N(4)#1-C(14)-O(5)-Fe(3) | 0(3) |  |
|  | O(7)-Fe(3)-N(3)-N(4)#1 | 97.8(13) | C(15)-C(14)-O(5)-Fe(3) | 177.1(14) |  |
|  | O(9)-Fe(3)-N(3)-N(4)#1 | -97.3(13) | O(7)-Fe(3)-O(5)-C(14) | -95.8(16) |  |
|  | O(5)-Fe(3)-N(3)-N(4)#1 | 0.6(13) | O(9)-Fe(3)-O(5)-C(14) | 88.9(16) |  |
|  | N(5)-Fe(3)-N(3)-N(4)#1 | -173.6(13) | N(5)-Fe(3)-O(5)-C(14) | 124(5) |  |
|  | O(15)-Fe(3)-N(3)-N(4)#1 | -10(3) | N(3)-Fe(3)-O(5)-C(14) | -0.3(15) |  |
|  | O(6)-Fe(1)-N(4)-C(14)#1 | -10.6(19) | O(15)-Fe(3)-O(5)-C(14) | 175.8(16) |  |
|  | O(2)-Fe(1)-N(4)-C(14)#1 | 136(3) | O(2)-Fe(1)-O(6)-C(16)#1 | -165(2) |  |
|  | O(4)-Fe(1)-N(4)-C(14)#1 | 174(2) | O(4)-Fe(1)-O(6)-C(16)#1 | 23(4) |  |
|  | O(13)-Fe(1)-N(4)-C(14)#1 | 83.8(19) | O(13)-Fe(1)-O(6)-C(16)#1 | -82(2) |  |
|  | N(2)-Fe(1)-N(4)-C(14)#1 | -103.9(18) | N(4)-Fe(1)-O(6)-C(16)#1 | 9(2) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | O(6)-Fe(1)-N(4)-N(3)#1 | -177.1(14) | N(2)-Fe(1)-O(6)-C(16)#1 | 119(2) |  |
|  | O(2)-Fe(1)-N(4)-N(3)#1 | -31(4) | C(23)-C(22)-O(7)-Fe(3) | 170.0(18) |  |
|  | O(4)-Fe(1)-N(4)-N(3)#1 | 7.6(13) | C(21)-C(22)-O(7)-Fe(3) | -15(4) |  |
|  | O(13)-Fe(1)-N(4)-N(3)#1 | -82.7(15) | O(9)-Fe(3)-O(7)-C(22) | 5(4) |  |
|  | N(2)-Fe(1)-N(4)-N(3)#1 | 89.6(14) | O(5)-Fe(3)-O(7)-C(22) | -159.3(19) |  |
|  | O(8)-C(27)-N(5)-N(6) | -12(3) | N(5)-Fe(3)-O(7)-C(22) | 16(2) |  |
|  | C(21)-C(27)-N(5)-N(6) | 175(2) | N(3)-Fe(3)-O(7)-C(22) | 125(2) |  |
|  | O(8)-C(27)-N(5)-Fe(3) | -172.8(15) | O(15)-Fe(3)-O(7)-C(22) | -75(2) |  |
|  | C(21)-C(27)-N(5)-Fe(3) | 15(4) | N(5)-C(27)-O(8)-Fe(2) | -5(3) |  |
|  | O(7)-Fe(3)-N(5)-C(27) | -16(2) | C(21)-C(27)-O(8)-Fe(2) | 167.6(18) |  |
|  | O(9)-Fe(3)-N(5)-C(27) | 160(2) | O(1)-Fe(2)-O(8)-C(27) | 107.3(17) |  |
|  | O(5)-Fe(3)-N(5)-C(27) | 125(5) | O(3)-Fe(2)-O(8)-C(27) | -77.9(18) |  |
|  | N(3)-Fe(3)-N(5)-C(27) | -113(2) | N(1)-Fe(2)-O(8)-C(27) | -56(3) |  |
|  | O(15)-Fe(3)-N(5)-C(27) | 73(2) | O(14)-Fe(2)-O(8)-C(27) | -162.6(18) |  |
|  | O(7)-Fe(3)-N(5)-N(6) | -177.1(13) | N(6)-Fe(2)-O(8)-C(27) | 13.0(17) |  |
|  | O(9)-Fe(3)-N(5)-N(6) | -0.7(11) | N(6)-C(28)-O(9)-Fe(3) | -4(2) |  |
|  | O(5)-Fe(3)-N(5)-N(6) | -36(6) | C(29)-C(28)-O(9)-Fe(3) | 177.4(13) |  |
|  | N(3)-Fe(3)-N(5)-N(6) | 86.2(13) | O(7)-Fe(3)-O(9)-C(28) | 14(3) |  |
|  | O(15)-Fe(3)-N(5)-N(6) | -87.9(12) | O(5)-Fe(3)-O(9)-C(28) | 178.3(12) |  |
|  | O(9)-C(28)-N(6)-N(5) | 3(2) | N(5)-Fe(3)-O(9)-C(28) | 2.2(12) |  |
|  | C(29)-C(28)-N(6)-N(5) | -178.1(16) | N(3)-Fe(3)-O(9)-C(28) | -106.4(12) |  |
|  | O(9)-C(28)-N(6)-Fe(2) | 174.8(12) | O(15)-Fe(3)-O(9)-C(28) | 94.4(12) |  |
|  | C(29)-C(28)-N(6)-Fe(2) | -6(3) | N(10)-C(46)-O(13)-Fe(1) | -168(10) |  |
|  | C(27)-N(5)-N(6)-C(28) | -164.1(19) | O(6)-Fe(1)-O(13)-C(46) | -157(8) |  |
|  | Fe(3)-N(5)-N(6)-C(28) | -1.0(19) | O(2)-Fe(1)-O(13)-C(46) | -57(8) |  |
|  | C(27)-N(5)-N(6)-Fe(2) | 22(2) | O(4)-Fe(1)-O(13)-C(46) | 41(8) |  |
|  | Fe(3)-N(5)-N(6)-Fe(2) | -175.0(7) | N(4)-Fe(1)-O(13)-C(46) | 115(8) |  |
|  | O(1)-Fe(2)-N(6)-C(28) | 63(2) | N(2)-Fe(1)-O(13)-C(46) | -46(9) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-N(6)-C(28) | 170(2) | N(9)-C(41)-O(14)-Fe(2) | -173.9(19) |  |
|  | O(3)-Fe(2)-N(6)-C(28) | -99.9(19) | O(1)-Fe(2)-O(14)-C(41) | 29(2) |  |
|  | N(1)-Fe(2)-N(6)-C(28) | -25(2) | O(8)-Fe(2)-O(14)-C(41) | -80(2) |  |
|  | O(14)-Fe(2)-N(6)-C(28) | -176.2(17) | O(3)-Fe(2)-O(14)-C(41) | -170(2) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | O(1)-Fe(2)-N(6)-N(5) | -124.9(12) | N(1)-Fe(2)-O(14)-C(41) | 116(2) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-N(6)-N(5) | -18.0(11) | N(6)-Fe(2)-O(14)-C(41) | -93(3) |  |
|  | O(3)-Fe(2)-N(6)-N(5) | 72.0(12) | C(45)-C(44)-O(15)-Fe(3) | -163.7(18) |  |
|  | N(1)-Fe(2)-N(6)-N(5) | 146.5(12) | O(7)-Fe(3)-O(15)-C(44) | -133(2) |  |
|  | O(14)-Fe(2)-N(6)-N(5) | -4(2) | O(9)-Fe(3)-O(15)-C(44) | 65(2) |  |
|  | O(10)-C(33)-N(7)-N(8) | 4(4) | O(5)-Fe(3)-O(15)-C(44) | -34(2) |  |
|  | C(32)-C(33)-N(7)-N(8) | 178(2) | N(5)-Fe(3)-O(15)-C(44) | 141(2) |  |
|  | O(11)-C(34)-N(8)-N(7) | -1(4) | N(3)-Fe(3)-O(15)-C(44) | -23(3) |  |
|  | C(35)-C(34)-N(8)-N(7) | 177(2) | C(49)-C(50)-O(16)-Fe(4) | -13(4) |  |
|  | C(33)-N(7)-N(8)-C(34) | 169(3) | C(51)-C(50)-O(16)-Fe(4) | 165(2) |  |
|  | O(14)-C(41)-N(9)-C(42) | 171(2) | O(18)-Fe(4)-O(16)-C(50) | 4(4) |  |
|  | O(14)-C(41)-N(9)-C(43) | -10(4) | O(26)-Fe(4)-O(16)-C(50) | -158(2) |  |
|  | O(13)-C(46)-N(10)-C(47) | -48(19) | N(11)-Fe(4)-O(16)-C(50) | 17(2) |  |
|  | O(13)-C(46)-N(10)-C(48) | 155(12) | N(17)-Fe(4)-O(16)-C(50) | 124(2) |  |
|  | O(17)-C(55)-N(11)-N(12) | -15(3) | O(28)-Fe(4)-O(16)-C(50) | -75(2) |  |
|  | C(49)-C(55)-N(11)-N(12) | 177.8(18) | N(11)-C(55)-O(17)-Fe(5) | -4(3) |  |
|  | O(17)-C(55)-N(11)-Fe(4) | -169.5(16) | C(49)-C(55)-O(17)-Fe(5) | 162.3(18) |  |
|  | C(49)-C(55)-N(11)-Fe(4) | 24(3) | O(22)-Fe(5)-O(17)-C(55) | 109.6(17) |  |
|  | O(16)-Fe(4)-N(11)-C(55) | -23(2) | O(24)-Fe(5)-O(17)-C(55) | -76.2(17) |  |
|  | O(18)-Fe(4)-N(11)-C(55) | 152(2) | N(15)-Fe(5)-O(17)-C(55) | -48(4) |  |
|  | O(26)-Fe(4)-N(11)-C(55) | 113(6) | O(29)-Fe(5)-O(17)-C(55) | -160.9(17) |  |
|  | N(17)-Fe(4)-N(11)-C(55) | -118(2) | N(12)-Fe(5)-O(17)-C(55) | 14.1(16) |  |
|  | O(28)-Fe(4)-N(11)-C(55) | 66(2) | N(12)-C(56)-O(18)-Fe(4) | -9(2) |  |
|  | O(16)-Fe(4)-N(11)-N(12) | -176.6(13) | C(57)-C(56)-O(18)-Fe(4) | 178.0(15) |  |
|  | O(18)-Fe(4)-N(11)-N(12) | -1.1(11) | O(16)-Fe(4)-O(18)-C(56) | 18(3) |  |
|  | O(26)-Fe(4)-N(11)-N(12) | -40(7) | O(26)-Fe(4)-O(18)-C(56) | -178.9(14) |  |
|  | N(17)-Fe(4)-N(11)-N(12) | 88.4(13) | N(11)-Fe(4)-O(18)-C(56) | 5.0(14) |  |
|  | O(28)-Fe(4)-N(11)-N(12) | -87.3(12) | N(17)-Fe(4)-O(18)-C(56) | -102.1(14) |  |
|  | O(18)-C(56)-N(12)-N(11) | 7(3) | O(28)-Fe(4)-O(18)-C(56) | 97.6(14) |  |
|  | C(57)-C(56)-N(12)-N(11) | -179.4(17) | C(69)-C(70)-O(22)-Fe(5) | -10(3) |  |
|  | O(18)-C(56)-N(12)-Fe(5) | 177.5(12) | C(71)-C(70)-O(22)-Fe(5) | 175.6(15) |  |
|  | C(57)-C(56)-N(12)-Fe(5) | -9(3) | O(24)-Fe(5)-O(22)-C(70) | 33(3) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(55)-N(11)-N(12)-C(56) | -161.9(18) | O(17)-Fe(5)-O(22)-C(70) | -164.6(19) |  |
|  | Fe(4)-N(11)-N(12)-C(56) | -3.0(19) | N(15)-Fe(5)-O(22)-C(70) | 10(2) |  |
|  | C(55)-N(11)-N(12)-Fe(5) | 25.0(18) | O(29)-Fe(5)-O(22)-C(70) | 109(2) |  |
|  | Fe(4)-N(11)-N(12)-Fe(5) | -176.0(7) | N(12)-Fe(5)-O(22)-C(70) | -87(2) |  |
|  | O(22)-Fe(5)-N(12)-C(56) | 64(2) | N(15)-C(75)-O(23)-Fe(6) | 1(3) |  |
|  | O(24)-Fe(5)-N(12)-C(56) | -99(2) | C(69)-C(75)-O(23)-Fe(6) | -172.1(14) |  |
|  | O(17)-Fe(5)-N(12)-C(56) | 169(2) | O(27)-Fe(6)-O(23)-C(75) | -94.9(17) |  |
|  | N(15)-Fe(5)-N(12)-C(56) | -24(2) | O(30)-Fe(6)-O(23)-C(75) | 171.6(18) |  |
|  | O(29)-Fe(5)-N(12)-C(56) | -175(2) | N(18)-Fe(6)-O(23)-C(75) | 131(4) |  |
|  | O(22)-Fe(5)-N(12)-N(11) | -125.3(12) | O(25)-Fe(6)-O(23)-C(75) | 83.9(17) |  |
|  | O(24)-Fe(5)-N(12)-N(11) | 71.6(11) | N(16)-Fe(6)-O(23)-C(75) | -2.3(16) |  |
|  | O(17)-Fe(5)-N(12)-N(11) | -21.0(11) | N(16)-C(76)-O(24)-Fe(5) | 3(3) |  |
|  | N(15)-Fe(5)-N(12)-N(11) | 146.3(11) | C(77)-C(76)-O(24)-Fe(5) | -176.5(15) |  |
|  | O(29)-Fe(5)-N(12)-N(11) | -5(3) | O(22)-Fe(5)-O(24)-C(76) | -31(3) |  |
|  | O(19)-C(61)-N(13)-N(14) | 5(4) | O(17)-Fe(5)-O(24)-C(76) | 166.0(14) |  |
|  | C(60)-C(61)-N(13)-N(14) | 176(2) | N(15)-Fe(5)-O(24)-C(76) | -7.1(14) |  |
|  | O(20)-C(62)-N(14)-N(13) | -6(4) | O(29)-Fe(5)-O(24)-C(76) | -107.9(15) |  |
|  | C(63)-C(62)-N(14)-N(13) | 177(2) | N(12)-Fe(5)-O(24)-C(76) | 89.9(14) |  |
|  | C(61)-N(13)-N(14)-C(62) | 167(3) | N(17)#2-C(81)-O(25)-Fe(6) | 7(3) |  |
|  | O(23)-C(75)-N(15)-N(16) | 2(3) | C(80)-C(81)-O(25)-Fe(6) | -174(3) |  |
|  | C(69)-C(75)-N(15)-N(16) | 174.8(17) | O(27)-Fe(6)-O(25)-C(81) | -18(4) |  |
|  | O(23)-C(75)-N(15)-Fe(5) | -169.7(17) | O(23)-Fe(6)-O(25)-C(81) | 165.3(19) |  |
|  | C(69)-C(75)-N(15)-Fe(5) | 4(3) | O(30)-Fe(6)-O(25)-C(81) | 84(2) |  |
|  | O(22)-Fe(5)-N(15)-C(75) | -7.0(19) | N(18)-Fe(6)-O(25)-C(81) | -5.9(19) |  |
|  | O(24)-Fe(5)-N(15)-C(75) | -179(2) | N(16)-Fe(6)-O(25)-C(81) | -120(2) |  |
|  | O(17)-Fe(5)-N(15)-C(75) | 152(3) | N(18)#2-C(82)-O(26)-Fe(4) | 0(3) |  |
|  | O(29)-Fe(5)-N(15)-C(75) | -97.1(19) | C(83)#2-C(82)-O(26)-Fe(4) | -179.2(17) |  |
|  | N(12)-Fe(5)-N(15)-C(75) | 91.7(19) | O(16)-Fe(4)-O(26)-C(82) | -94.2(17) |  |
|  | O(22)-Fe(5)-N(15)-N(16) | -177.2(16) | O(18)-Fe(4)-O(26)-C(82) | 91.7(16) |  |
|  | O(24)-Fe(5)-N(15)-N(16) | 10.5(14) | N(11)-Fe(4)-O(26)-C(82) | 130(6) |  |
|  | O(17)-Fe(5)-N(15)-N(16) | -19(4) | N(17)-Fe(4)-O(26)-C(82) | 0.1(16) |  |
|  | O(29)-Fe(5)-N(15)-N(16) | 92.6(15) | O(28)-Fe(4)-O(26)-C(82) | 177.4(17) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | N(12)-Fe(5)-N(15)-N(16) | -78.6(15) | C(85)-C(84)-O(27)-Fe(6) | 174.6(18) |  |
|  | O(24)-C(76)-N(16)-N(15) | 5(3) | C(83)-C(84)-O(27)-Fe(6) | -6(4) |  |
|  | C(77)-C(76)-N(16)-N(15) | -175.2(19) | O(23)-Fe(6)-O(27)-C(84) | -166(2) |  |
|  | O(24)-C(76)-N(16)-Fe(6) | -175.8(16) | O(30)-Fe(6)-O(27)-C(84) | -84(2) |  |
|  | C(77)-C(76)-N(16)-Fe(6) | 4(3) | N(18)-Fe(6)-O(27)-C(84) | 5(2) |  |
|  | C(75)-N(15)-N(16)-C(76) | 176.1(17) | O(25)-Fe(6)-O(27)-C(84) | 17(4) |  |
|  | Fe(5)-N(15)-N(16)-C(76) | -11(2) | N(16)-Fe(6)-O(27)-C(84) | 118(2) |  |
|  | C(75)-N(15)-N(16)-Fe(6) | -3(2) | C(90)-C(89)-O(28)-Fe(4) | -165.5(16) |  |
|  | Fe(5)-N(15)-N(16)-Fe(6) | 169.1(8) | O(16)-Fe(4)-O(28)-C(89) | -129.9(19) |  |
|  | O(27)-Fe(6)-N(16)-C(76) | -77(2) | O(18)-Fe(4)-O(28)-C(89) | 69.5(18) |  |
|  | O(23)-Fe(6)-N(16)-C(76) | -176(2) | O(26)-Fe(4)-O(28)-C(89) | -29.8(19) |  |
|  | O(30)-Fe(6)-N(16)-C(76) | 169(2) | N(11)-Fe(4)-O(28)-C(89) | 145.7(19) |  |
|  | N(18)-Fe(6)-N(16)-C(76) | 13(2) | N(17)-Fe(4)-O(28)-C(89) | -22(3) |  |
|  | O(25)-Fe(6)-N(16)-C(76) | 85(2) | N(19)-C(91)-O(29)-Fe(5) | -177.1(17) |  |
|  | O(27)-Fe(6)-N(16)-N(15) | 102.5(15) | O(22)-Fe(5)-O(29)-C(91) | 29(2) |  |
|  | O(23)-Fe(6)-N(16)-N(15) | 3.3(14) | O(24)-Fe(5)-O(29)-C(91) | -170(2) |  |
|  | O(30)-Fe(6)-N(16)-N(15) | -12(3) | O(17)-Fe(5)-O(29)-C(91) | -76(2) |  |
|  | N(18)-Fe(6)-N(16)-N(15) | -167.7(14) | N(15)-Fe(5)-O(29)-C(91) | 117(2) |  |
|  | O(25)-Fe(6)-N(16)-N(15) | -95.6(15) | N(12)-Fe(5)-O(29)-C(91) | -92(3) |  |
|  | O(16)-Fe(4)-N(17)-C(81)#2 | -76(3) | C(95)-C(94)-O(30)-Fe(6) | 170(3) |  |
|  | O(18)-Fe(4)-N(17)-C(81)#2 | 87(3) | O(27)-Fe(6)-O(30)-C(94) | -170(4) |  |
|  | O(26)-Fe(4)-N(17)-C(81)#2 | -175(3) | O(23)-Fe(6)-O(30)-C(94) | -70(4) |  |
|  | N(11)-Fe(4)-N(17)-C(81)#2 | 10(3) | N(18)-Fe(6)-O(30)-C(94) | 103(4) |  |
|  | O(28)-Fe(4)-N(17)-C(81)#2 | 177(2) | O(25)-Fe(6)-O(30)-C(94) | 28(4) |  |
|  | O(16)-Fe(4)-N(17)-N(18)#2 | 98.2(15) | N(16)-Fe(6)-O(30)-C(94) | -55(5) |  |

### 2.3.4 金属冠醚在甲醇中的稳定性

金属冠醚（a）在209 nm波长处测得的5个样品溶液的吸光度分别为0.2202、0.3313、

0.4321、0.5731、0.6802。浓度和吸光度值见表2.5，绘制浓度-吸光度曲线，如图2.2。

表2.5 浓度和吸光度值

| 编号 | C, mol/L\*10-6 | A209nm |
| --- | --- | --- |
| 1 | 0.7935 | 0.2202 |
| 2 | 1.190 | 0.3313 |
| 3 | 1.587 | 0.4321 |
| 4 | 1.981 | 0.5731 |
| 5 | 2.380 | 0.6802 |

0.7

0.6

0.5

0.4

A209 nm

0.3

0.2

0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4 2.6

C, mol/L\*10-6

图2.2 金属冠醚(a)在209nm处测得的吸光度与浓度关系曲线

由图2.2可以看出金属冠醚(a)在甲醇中的吸光度在0.7935×10-6～2.380×10 -6 mol/L 的

范围内随着浓度的增加而线性增加，并且溶液在放置3天后，吸光度没有明显的变化。这一结果说明在这一浓度范围内，金属冠醚环在甲醇中的稳定性较好。

### 2.3.5 铁(III)金属冠醚的热重分析

为了收集金属冠醚（b）热解特性的参数，对所获得的金属冠醚（b）进行热重分析实验。热重分析实验中热解失重率(TG)曲线反映的是金属冠醚（b）的重量损失与温度变化的关系；失重速率(DTG)曲线反映的是质量变化速率；DSC曲线反映的是试样和参比物之间的温度差随温度变化的关系。

金属冠醚（a）的热重分析图如图2.3所示，从图2.3可以看出在金属冠醚（a）的热分解曲线上主要有两个吸热峰：293℃，435℃。从图中可以看出100℃左右金属冠醚（a）就开始有失重现象，至155℃左右，金属冠醚（a）失重1.97%(理论失重值1.98%)，是金属冠醚中

的结晶水和甲醇分子的丢失。从155℃至358℃金属冠醚失重45.09%，这一阶段的可能是失去了乙醇和DMF分子及3个双酰肼配体基团（理论失重值为46.01%）。从358℃至532℃金属冠醚（a）失重40.41%，这可能是剩余的5个双酰肼配体基团被分解，与理论失重值40.61%基本相符，剩余产物可能是铁，理论值为13.33%，实验测试的残留质量为

11.08%，比理论值略低，两者基本相符由此可知金属冠醚（a）的热稳定性很好。

TG /% 100

流量/(ml/min) DTG /(%/min)



**质量变化 : -4 5 .9 0 %**

[1]

**质量变化 : - 1 .9 7 %**

**质量变化 : - 4 0 .4 1 %**

[[11]]

**残留质量 : 1 1 .0 8 % (7 9 7 .9 ℃ )**

5

250

80 0

200

60 -5

150

40 -10 100

20 -15 50

0

100 200 300 400 500 600 700

温度/℃

0

-20

图2.3 金属冠醚(a)的热重分析图

## 2.4 本章小结

本章利用了水杨酸甲酯经过系列反应最终得到了双酰肼配体：N，N'-二水杨酰基己二酰肼，并通过熔点、红外光谱、1H NMR、13C NMR对该配体进行了表征；该配体在甲醇、

DMF和吡啶的混合溶液中通过自组装的形式与Fe（Ⅲ）配位，制备了金属冠醚化合物[Fe12(C20H18N4O6) 8(C2H5OH) 12(DMF) 6]∙(CH3OH) 2∙2H2O (金属冠醚（a）），并通过熔点、红外

光谱、紫外光谱和热重对其加以表征。对得到的黑色晶体，通过X-Ray对其晶体结构进行了测定和解析，确定了其晶体构型。

金属冠醚(a)的晶体属三斜晶系，空间群P-1. 晶胞参数a() =13.814(7), b() =17.027(11), c () =28.689(15), α（°）=84.523(14), β（°）=76.116(8), γ（°）=66.108(7), V (Å3) =5990(6), Z=1, Dcalc(g/cm3) =1.397, μ(mm-1) =0.792, R1=0.0808, wR2 =0.1781, GOF＝

## 1.5 64。配体通过与Fe(Ⅲ)配位，形成6核18元环体系。

# 第3章 N, N’-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼及其铁(III)

金属冠醚的合成、表征和晶体结构

本章以4-甲基水杨酸作为原料经过多步合成反应最终合成配体N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼，然后将其与FeCl3·6H 2O反应，合成含铁(III)金属冠醚。同时对这些化合物分别采用红外、核磁共振谱、元素分析进行表征。同时测定所得的金属冠醚在甲醇中的稳定性。

## 3.1 合成路线

### 3.1.1 N, N’-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼合成路线图

##### （1）4-甲基水杨酸甲酯的合成

OH

O

OH

H2SO4 O

C OH + CH3OH

回流

C O CH3

H3C H3C

##### （2）4-甲基水杨酰肼的合成

OH O

O

CH3

+N2H4 H2O

OH O

N NH2 H

H3C H3C

##### （3）己二酰氯的合成

O

HO OH

SO2Cl2

O

Cl Cl

O DMF O

##### （4）N, N’-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼

H3C

OH O

NH2 + Cl

2

N H

O

O

O

Triethylamine

Cl

O O

N NH NH NH

OH

H

O

H3C

HO CH3

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验药品和实验仪器

4-甲基水杨酸，水合肼80%，二氯亚砜(SOCl2)，无水甲醇，95%乙醇，氯仿，三乙胺，吡啶(Py)，N，N-二甲基甲酰胺(DMF)，六水氯化铁。以上试剂都为分析纯。

### 3.2.2 表征方法及仪器

(1)熔点，使用X－4数字显示显微熔点测定仪（北京泰克仪器有限公司）测定。温度未经校正。

(2) C、H、N元素，采用Vario ELⅢelemental instrument 测定。

(3)金属元素，采用Perkin Elmer 1100B spectrophotometer 测定。

(4)红外光谱，采用Thermo Nicolet Corporation NEXUS 470 FT-IR spectrometer 测定。

KBr压片法，扫描范围4000-400cm-1.

(5) 1H-NMR、13C-NMR，采用AvanceⅢ400 MHz spectrometer测定。溶剂DMSO-d6，内标TMS。

(6)热重分析，采用Perkin Elmer Diamond DSC TG-DTA 6300 thermal analyzer测定。升温速率为10℃/min, 升温范围为：室温～800 ℃

### 3.2.3 N, N’-二(4-甲基水杨酰基)己二酰肼的合成

#### 3.2.3.1 4-甲基水杨酸甲酯的合成

取4-甲基水杨酸0.3mol(45.6g)于500mL的烧瓶中，加入130mL的甲醇溶液，10mL的苯及10mL的浓硫酸，其中浓硫酸要在不断地搅拌下加入。现在常温下搅拌半个小时，然后升温至回流，反应6h。待反应液冷却至常温后加入碳酸氢钠粉末除去浓硫酸然后抽滤得到白色的固体。依次用蒸馏水、50%的甲醇清洗3次得到很纯的产品44.3g. Yield: 89%. m. p. 41.0-41.5℃。

#### 3.2.3.2 4-甲基水杨酰肼的合成

取4-甲基水杨酸甲酯0.1mol(16.6g), 0.2mol的水合肼(10g)于250mL的烧瓶中，加入

60mL的甲醇。先在常温下反应30min，然后升温到75℃反应7h。将反应液静置12h。溶液中有白色的固体物质出现，加入100mL的蒸馏水后搅拌5min抽滤得到大量的白色固体产品。依次用蒸馏水、50%的甲醇清洗2次，然后用60%的乙醇重结晶得到纯度很高的产品13.6g. Yield: 82%. m. p.168.0-168.7℃。

#### 3.2.3.3 己二酰氯的合成

制备方法同第二章中2.2.3.2己二酰氯的合成一样。

#### 3.2.3.4 N, N’-二(4-甲基水杨酰基)己二酰肼的合成

4-甲基水杨酰肼与己二酰氯的反应比例按2.5: 1反应。取0.05mol 4-甲基水杨酰肼(8.3g)于500mL的烧瓶中用150mL的氯仿溶解。然后向其中慢慢滴加己二酰氯(0.02mol,3.66g)，滴加过程在T<10℃，搅拌的环境下进行。最后加入10mL的三乙胺溶液作为催化剂。先在低温下反应1h，然后升温到25℃反应1h在升温至40℃下反应3h最后升温至60℃反应3h。反应完成后溶液呈粘稠状颜色为淡黄色，静置2h，待溶液冷却至常温后抽滤得到白色的固体物质。将白色个固体物质放入50℃热水中清洗，清洗的过程中产生大量的气泡和有刺激性气味的气体，如此清洗2次。在用冷的蒸馏水清洗2次，最后用50%的乙醇

清洗 2 次得到很纯的白色的固体的产品 6.36g. Yield: 72%. m. p. 255.6～256.0℃。Cal. for C22H26N4O6: C 59.71, H 5.89, N 12.66%. Found: C 59.72, H 5.88, N 12.67%. 1H-NMR(DMSO-d6), δppm: 11.96(s, 2H; -Ph-OH), 10.48(s, 2H; -PhCO-NH-), 10.09(s, 2H;

-NH-COCH2-), 7.77-7.79(d, 2H; o-PhCH), 6.74-6.78(d, 4H; m-PhCH), 2.29(s, 6H; Ar-CH3),

2.24(S, 4H; -CO-CH2-CH2-), 1.60(s, 4H; -COCH2-CH2-); 13C-NMR(DMSO-d6),

δppm:171.32(-NH-CO-CH2-), 167.60(-Ph-CO-NH-), 159.83(-PhC-OH), 145.10(p-PhC-CH3),

128.50(O-PhC), 120.49(m-PhC), 117.94(PhC-CO-), 112.11(m-PhC), 39.37( -CO-CH2-CH2-),

25.13(-COCH2-CH2-); 21.57(-Ar-CH3); IR(KBr pellet, cm-1): υN-H, 3223s, broad;υO-H, 3294s,

broad;υC=O, 1638s;υC=N, 1590s;ν(=C-C=C-) phenolic,1506vs;υC-H, 2950s, 2869s;υC-N, 1354s. δΝ-H, 1416s;δAr-H,769s

### 3.2.4 用配体合成铁金属冠醚

取N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼0.06mmol(0.0265g)于50ml的烧杯中，用5mL的DMF溶解，然后加入10mL的甲醇，再在烧杯中滴加2mL的用甲醇配制好的0.1mmol/mmL的吡啶甲醇溶液。最后加入0.12mmol的用甲醇配好的0.1mmol/mmL的三氯化铁-甲醇溶液。溶液颜色为深黑色，在常温下静置半个月左右得到黑色的长方体晶体。Yield: 47.7 %. m. p.＞280℃。

### 3.2.5 金属冠醚在甲醇中的稳定性

取上述3.2.4中所合成黒色长方体固体2.0 mg于50 mL容量瓶中，用甲醇定容。分别取1 mL、1.5 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL溶液到10 mL容量瓶中，用甲醇定容，依次编为1, 2，3，4, 5。用紫外－可见分光光度计进行吸光度的测定。在200～800 nm进行全波段扫描，找出其中吸光度最强的吸收波数。测量时发现其在213nm处有最强吸收，所以依次在波长213 nm处测定5个样品溶液的吸光度。

### 3.2.6 X-Ray晶体结构测定

按照2.24的合成方法得到金属冠醚(b). 选取大小为0.20×0. 12×0. 10mm的晶体，进行X-ray晶体结构的测定。X-ray晶体结构的测定，采用Bruker Smart APEX diffractometer仪器，衍射强度数据在123(2) K（氮气保护下）收集，X-射线为graphite monochromatic Mo*Ka* radiation (*λ*=0.71073). 共收集12790衍射点，衍射范围1.40≤θ≤22.98。数据校正方法为SADABS. 最后得到独立衍射点9571，其*R*int = 0.0802.

晶体结构的解析，采用直接法。根据分析所合成得到N，N'-二水杨酰基己二酰肼的铁配合物晶体化学式为[Fe6(C14H15N2O5) 2(C22H20N4O6) 2(H2O) 2(DMF) 4]∙(H2O) 16(CH3OH) 4，其

中C14H15N2O5为单酰肼L3-。属六核单斜晶体。所有的非氢原子采用各向异性热参数精修。所有的氢原子被固定在计算位置，或者直接从差示Fourier 图（difference Fourier map）找出。所有非氢原子的位置和各向异性热参数用基于*F2*的full-matrix least-squares techniques 精修，采用的程序包为SHELXTL[121,122]. 最后精修因子为*R1*=0.0561，

*wR2*=0.1656。晶体结构学数据见表3.1。

表3.1 晶体结构学数据

| Empirical formula | C88 H150 Fe6 N16 O48 |
| --- | --- |
| Formula weight | 2535.34 |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | P-1 |
| A (Å ) | 16.413(3) |
| B (Å) | 16.869(4) |
| C (Å) | 17.038(4) |
| α(°) | 119.395(4) |
| β (°) | 109.223(4) |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *γ* (°) | 98.253(4) |
| *V* (Å3) | 3604.0(13) |
| *Z* | 1 |
| *D*calc (g/cm3) | 1.168 |
| *μ* (mm-1) | 0.664 |
| *F*(000) | 1330 |
| Crystal size (mm) | 0.20x0.12x0.10 |
| *θ* range (°) | 1.40~22.98 |
| Index ranges | -17≤*h*≤17 |
|  | -18≤*k*≤18 |
|  | -15≤*l*≤18 |
| Observed reflections | 12790 |
| Independent reflections | 9571 [R(int) = 0.0802] |
| *R1* | 0.0561 |
| *wR2* | 0.1656 |
| Goodness-of-fit | 1.295 |

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 红外光谱

N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼的红外光谱图中在3394 cm-1处的吸收峰为苯环上的O-H的伸缩振动吸收峰。3223 cm-1处的谱峰归属于N-H的伸缩振动峰，其弯曲振动峰在1416 cm-1处。1638 cm-1的谱峰是C=O的伸缩振动峰，而羰基与亚胺形成的C=N吸收峰在1590 cm-1处。2950、2869 cm-1处的吸收峰是烷烃链的C-H的伸缩振动峰，C-N的吸收峰则在1416 cm-1处。苯环的骨架上碳碳双键的吸收峰为1590 cm-1处，而769 cm-1处的吸收峰属于苯环上的C-H伸缩振动峰。

金属冠醚的红外光谱中，在3394 cm-1和3223 cm-1处的吸收峰消失。这与配体的红外光谱作对比可以推测出苯环羟基和酰胺上的氧、氮原子与金属配位。

### 3.3.2 核磁共振谱

配体N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼的1H-NMR信号归属：在11.96 ppm处的单峰是配体两个苯环上羟基集团上的质子，10.48 ppm处的单峰是与苯环相连的酰胺上的质子，10.09 ppm处的单峰为与烷烃链相连的酰胺上的质子，7.77-7.79 ppm处的双峰是苯环上邻为的质子，6.74-6.78 ppm处的双峰为苯环上对位质子，2.25 ppm和1.62 ppm处的吸收峰为烷烃链上的八个质子。

N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼的13C-NMR信号归属：171.32 ppm为与烷烃链相连的羰基上的碳原子，167.60 ppm为与苯环相连的羰基上的碳原子，159.83 ppm为苯环上于羟基相连的碳原子，145.10 ppm为苯环对位处的碳原子，128.50 ppm为苯环的邻位处的碳原子，120.49、112.11 ppm为苯环间位处的碳原子，117.94 ppm处为苯环上与羰基相连的碳原子，39.37 ppm处为烷烃链上与羰基相连的碳原子，25.13 ppm为烷烃链上的碳原子。

### 3.3.3 铁(III)金属冠醚的晶体结构分析

由原配体H6bmshdhz与金属铁离子形成的金属冠醚（b）晶体是六核十八元铁（Ⅲ）配合物，分子式为：[Fe6(C14H15N2O5) 2(C22H20N4O6) 2(H2O) 2(DMF) 4]∙(H2O) 16(CH3OH) 4，属三

斜晶系，空间群为P-1。其分子结构如图3.1，（图中均省略了氢原子和溶剂分子），键长见表3.2，键角见表3.3，二面角见表3.4。

金属冠醚（b）是由6个铁离子、2个去质子化配体bmshdhz6-及两个去质子的单酰肼配体、18个水分子、4个甲醇和4个DMF分子组成。在结构中，存在一个6个铁核的18元环。金属冠醚环通过2个双酰肼N-N基团和两个去质子的单酰肼N-N基团和6个金属铁结合。其中，去质子化的配体bmshdhz6-是以一个6价阴离子配体进行配位的，而去质子化的单酰肼L3-是以3价阴离子。在6价阴离子配体bmshdhz6-和3价单酰肼L3-阴离子中，一个酚氧、一个酰氧和一个酰肼氮与一个Fe3+离子配位，而另外的一个酰氧和另一个酰肼氮则与其相邻的另外一个Fe3+结合，单酰肼和双酰肼配体在连接过程中呈交替连接状态。这样铁离子通过-N-N-桥连接形成了以-Fe-N-N-Fe-N-N-为重复单元的一种独特的

-Fe1-N1-N2-Fe2-N3-N4-Fe3-N5-N6-Fe1A-N1A-N2A-Fe2A-N3A-N4A-Fe3A-N5A-N6A环。



图3.1 金属冠醚(b)的分子结构图

表3.2 金属冠醚(b)的主要键长

| 键长 |  | 键 | 长 |
| --- | --- | --- | --- |
| C(1)-C(6) | 1.39(2) | C(19)-H(19) | 0.93 |
| C(1)-C(2) | 1.44(2) | C(20)-H(20) | 0.93 |
| C(1)-C(8) | 1.46(2) | C(21)-H(21A) | 0.96 |
| C(2)-O(1) | 1.325(19) | C(21)-H(21B) | 0.96 |
| C(2)-C(3) | 1.39(2) | C(21)-H(21C) | 0.96 |
| C(3)-C(4) | 1.31(2) | C(22)-O(7) | 1.23(2) |
| C(3)-H(3) | 0.93 | C(22)-N(3) | 1.52(3) |
| C(4)-C(5) | 1.42(2) | C(23)-N(4) | 1.29(2) |
| C(4)-C(7) | 1.67(3) | C(23)-O(8) | 1.35(2) |
| C(5)-C(6) | 1.45(2) | C(23)-C(24)#1 | 1.43(2) |
| C(5)-H(5) | 0.93 | C(24)-C(23)#1 | 1.43(2) |
| C(6)-H(6) | 0.93 | C(24)-C(25) | 1.53(2) |
| C(7)-H(7A) | 0.96 | C(24)-H(24A) | 0.97 |
| C(7)-H(7B) | 0.96 | C(24)-H(24B) | 0.97 |
| C(7)-H(7C) | 0.96 | C(25)-C(26) | 1.55(2) |
| C(8)-N(1) | 1.257(18) | C(25)-H(25A) | 0.97 |
| C(8)-O(2) | 1.293(14) | C(25)-H(25B) | 0.97 |
| C(9)-N(2) | 1.224(19) | C(26)-C(27) | 1.55(2) |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(9)-O(3) | 1.263(16) | C(26)-H(26A) | 0.97 |  |
|  | C(9)-C(10) | 1.57(3) | C(26)-H(26B) | 0.97 |  |
|  | C(10)-C(11) | 1.509(18) | C(27)-C(28) | 1.531(19) |  |
|  | C(10)-H(10A) | 0.97 | C(27)-H(27A) | 0.97 |  |
|  | C(10)-H(10B) | 0.97 | C(27)-H(27B) | 0.97 |  |
|  | C(11)-C(12) | 1.505(18) | C(28)-O(9) | 1.287(19) |  |
|  | C(11)-H(11A) | 0.97 | C(28)-N(6) | 1.31(2) |  |
|  | C(11)-H(11B) | 0.97 | C(29)-N(5)#1 | 1.276(19) |  |
|  | C(12)-C(13) | 1.51(2) | C(29)-O(10) | 1.299(17) |  |
|  | C(12)-H(12A) | 0.97 | C(29)-C(30) | 1.515(17) |  |
|  | C(12)-H(12B) | 0.97 | C(30)-C(35) | 1.39(2) |  |
|  | C(13)-C(14) | 1.50(2) | C(30)-C(31)#1 | 1.44(2) |  |
|  | C(13)-H(13A) | 0.97 | C(31)-O(11) | 1.34(2) |  |
|  | C(13)-H(13B) | 0.97 | C(31)-C(32)#1 | 1.40(2) |  |
|  | C(14)-O(4) | 1.23(2) | C(31)-C(30)#1 | 1.44(2) |  |
|  | C(14)-O(5) | 1.394(19) | C(32)-C(33) | 1.25(3) |  |
|  | C(15)-C(20) | 1.33(2) | C(32)-C(31)#1 | 1.40(2) |  |
|  | C(15)-C(22) | 1.39(2) | C(32)-H(32) | 0.93 |  |
|  | C(15)-C(16) | 1.51(2) | C(33)-C(34) | 1.50(3) |  |
|  | C(16)-C(17) | 1.32(2) | C(33)-C(36) | 1.63(2) |  |
|  | C(16)-O(6) | 1.34(2) | C(34)-C(35) | 1.40(2) |  |
|  | C(17)-C(18) | 1.28(3) | C(34)-H(34) | 0.93 |  |
|  | C(17)-H(17) | 0.93 | C(35)-H(35) | 0.93 |  |
|  | C(18)-C(21) | 1.50(3) | C(36)-H(36A) | 0.96 |  |
|  | C(18)-C(19) | 1.51(3) | C(36)-H(36B) | 0.96 |  |
|  | C(19)-C(20) | 1.32(3) | C(36)-H(36C) | 0.96 |  |
|  | C(37)-O(12) | 1.166(15) | C(44)-H(44C) | 0.9806 |  |
|  | C(37)-N(7) | 1.294(17) | Fe(1)-O(1) | 1.920(13) |  |
|  | C(37)-H(37) | 0.93 | Fe(1)-O(3) | 2.012(12) |  |
|  | C(38)-N(7) | 1.438(18) | Fe(1)-O(10) | 2.016(9) |  |
|  | C(38)-H(38A) | 1.0084 | Fe(1)-O(12) | 2.044(12) |  |
|  | C(38)-H(38B) | 1.0073 | Fe(1)-N(1) | 2.067(11) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(38)-H(38C) | 1.008 | Fe(1)-N(6)#1 | 2.103(15) |  |
|  | C(39)-N(7) | 1.456(19) | Fe(2)-O(6) | 1.918(14) |  |
|  | C(39)-H(39A) | 1.1141 | Fe(2)-N(3) | 1.975(14) |  |
|  | C(39)-H(39B) | 1.1085 | Fe(2)-O(8) | 1.986(13) |  |
|  | C(39)-H(39C) | 1.1143 | Fe(2)-O(2) | 1.991(10) |  |
|  | C(40)-O(13) | 1.119(19) | Fe(2)-O(13) | 2.078(11) |  |
|  | C(40)-N(8) | 1.273(19) | Fe(2)-N(2) | 2.140(11) |  |
|  | C(40)-H(40) | 0.93 | Fe(3)-O(11) | 1.897(10) |  |
|  | C(41)-N(8) | 1.53(2) | Fe(3)-O(7) | 1.998(12) |  |
|  | C(41)-H(41A) | 0.96 | Fe(3)-N(5) | 2.030(14) |  |
|  | C(41)-H(41B) | 0.96 | Fe(3)-O(14) | 2.031(13) |  |
|  | C(41)-H(41C) | 0.96 | Fe(3)-O(9) | 2.032(9) |  |
|  | C(42)-N(8) | 1.44(2) | Fe(3)-N(4) | 2.129(14) |  |
|  | C(42)-H(42A) | 0.96 | N(1)-N(2) | 1.606(19) |  |
|  | C(42)-H(42B) | 0.96 | N(3)-N(4) | 1.444(18) |  |
|  | C(42)-H(42C) | 0.96 | N(5)-C(29)#1 | 1.276(19) |  |
|  | C(43)-O(15) | 1.76(4) | N(5)-N(6) | 1.466(14) |  |
|  | C(43)-H(43A) | 0.9608 | N(6)-Fe(1)#1 | 2.103(15) |  |
|  | C(43)-H(43B) | 0.9608 | O(5)-H(5A) | 0.8236 |  |
|  | C(43)-H(43C) | 0.9608 | O(14)-H(14A) | 0.82 |  |
|  | C(44)-O(16) | 1.38(6) | O(15)-H(15) | 0.82 |  |
|  | C(44)-H(44A) | 0.9798 | C(44)-H(44B) | 0.9801 |  |

表3.3 金属冠醚(b)主要键角

| 键角 |  | 键角 |  |
| --- | --- | --- | --- |
| C(6)-C(1)-C(2) | 118.7(16) | C(30)-C(35)-C(34) | 122.3(16) |
| C(6)-C(1)-C(8) | 116.3(13) | C(30)-C(35)-H(35) | 118.8 |
| C(2)-C(1)-C(8) | 125.0(15) | C(34)-C(35)-H(35) | 118.8 |
| O(1)-C(2)-C(3) | 121.6(14) | C(33)-C(36)-H(36A) | 109.4 |
| O(1)-C(2)-C(1) | 121.7(15) | C(33)-C(36)-H(36B) | 109.5 |
| C(3)-C(2)-C(1) | 116.4(15) | H(36A)-C(36)-H(36B) | 109.5 |
| C(4)-C(3)-C(2) | 125.6(16) | C(33)-C(36)-H(36C) | 109.5 |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(4)-C(3)-H(3) | 117.2 | H(36A)-C(36)-H(36C) | 109.5 |  |
|  | C(2)-C(3)-H(3) | 117.2 | H(36B)-C(36)-H(36C) | 109.5 |  |
|  | C(3)-C(4)-C(5) | 120.7(18) | O(12)-C(37)-N(7) | 153(2) |  |
|  | C(3)-C(4)-C(7) | 126.5(17) | O(12)-C(37)-H(37) | 103.5 |  |
|  | C(5)-C(4)-C(7) | 111.7(15) | N(7)-C(37)-H(37) | 103.5 |  |
|  | C(4)-C(5)-C(6) | 115.7(17) | N(7)-C(38)-H(38A) | 114.7 |  |
|  | C(4)-C(5)-H(5) | 122.2 | N(7)-C(38)-H(38B) | 114.4 |  |
|  | C(6)-C(5)-H(5) | 122.2 | H(38A)-C(38)-H(38B) | 104 |  |
|  | C(1)-C(6)-C(5) | 122.2(15) | N(7)-C(38)-H(38C) | 114.5 |  |
|  | C(1)-C(6)-H(6) | 118.9 | H(38A)-C(38)-H(38C) | 103.9 |  |
|  | C(5)-C(6)-H(6) | 118.9 | H(38B)-C(38)-H(38C) | 104 |  |
|  | C(4)-C(7)-H(7A) | 109.5 | N(7)-C(39)-H(39A) | 125.7 |  |
|  | C(4)-C(7)-H(7B) | 109.4 | N(7)-C(39)-H(39B) | 125 |  |
|  | H(7A)-C(7)-H(7B) | 109.5 | H(39A)-C(39)-H(39B) | 90.1 |  |
|  | C(4)-C(7)-H(7C) | 109.5 | N(7)-C(39)-H(39C) | 125.6 |  |
|  | H(7A)-C(7)-H(7C) | 109.5 | H(39A)-C(39)-H(39C) | 89.6 |  |
|  | H(7B)-C(7)-H(7C) | 109.5 | H(39B)-C(39)-H(39C) | 89.6 |  |
|  | N(1)-C(8)-O(2) | 124.0(15) | O(13)-C(40)-N(8) | 132.0(17) |  |
|  | N(1)-C(8)-C(1) | 116.0(12) | O(13)-C(40)-H(40) | 114 |  |
|  | O(2)-C(8)-C(1) | 120.0(13) | N(8)-C(40)-H(40) | 114 |  |
|  | N(2)-C(9)-O(3) | 127.7(17) | N(8)-C(41)-H(41A) | 109.5 |  |
|  | N(2)-C(9)-C(10) | 115.9(15) | N(8)-C(41)-H(41B) | 109.5 |  |
|  | O(3)-C(9)-C(10) | 115.7(15) | H(41A)-C(41)-H(41B) | 109.5 |  |
|  | C(11)-C(10)-C(9) | 121.7(17) | N(8)-C(41)-H(41C) | 109.5 |  |
|  | C(11)-C(10)-H(10A) | 106.9 | H(41A)-C(41)-H(41C) | 109.5 |  |
|  | C(9)-C(10)-H(10A) | 106.9 | H(41B)-C(41)-H(41C) | 109.5 |  |
|  | C(11)-C(10)-H(10B) | 106.9 | N(8)-C(42)-H(42A) | 109.4 |  |
|  | C(9)-C(10)-H(10B) | 106.9 | N(8)-C(42)-H(42B) | 109.5 |  |
|  | H(10A)-C(10)-H(10B) | 106.7 | H(42A)-C(42)-H(42B) | 109.5 |  |
|  | C(12)-C(11)-C(10) | 100(2) | N(8)-C(42)-H(42C) | 109.5 |  |
|  | C(12)-C(11)-H(11A) | 111.8 | H(42A)-C(42)-H(42C) | 109.5 |  |
|  | C(10)-C(11)-H(11A) | 111.8 | H(42B)-C(42)-H(42C) | 109.5 |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(12)-C(11)-H(11B) | 111.8 | O(15)-C(43)-H(43A) | 109.5 |  |
|  | C(10)-C(11)-H(11B) | 111.8 | O(15)-C(43)-H(43B) | 109.6 |  |
|  | H(11A)-C(11)-H(11B) | 109.5 | H(43A)-C(43)-H(43B) | 109.4 |  |
|  | C(11)-C(12)-C(13) | 105(3) | O(15)-C(43)-H(43C) | 109.5 |  |
|  | C(11)-C(12)-H(12A) | 110.7 | H(43A)-C(43)-H(43C) | 109.4 |  |
|  | C(13)-C(12)-H(12A) | 110.7 | H(43B)-C(43)-H(43C) | 109.4 |  |
|  | C(11)-C(12)-H(12B) | 110.8 | O(16)-C(44)-H(44A) | 111.3 |  |
|  | C(13)-C(12)-H(12B) | 110.7 | O(16)-C(44)-H(44B) | 111.8 |  |
|  | H(12A)-C(12)-H(12B) | 108.8 | H(44A)-C(44)-H(44B) | 107.2 |  |
|  | C(14)-C(13)-C(12) | 133(5) | O(16)-C(44)-H(44C) | 112 |  |
|  | C(14)-C(13)-H(13A) | 104.1 | H(44A)-C(44)-H(44C) | 107.1 |  |
|  | C(12)-C(13)-H(13A) | 104 | H(44B)-C(44)-H(44C) | 107.2 |  |
|  | C(14)-C(13)-H(13B) | 104.1 | O(1)-Fe(1)-O(3) | 160.2(4) |  |
|  | C(12)-C(13)-H(13B) | 104 | O(1)-Fe(1)-O(10) | 105.1(4) |  |
|  | H(13A)-C(13)-H(13B) | 105.5 | O(3)-Fe(1)-O(10) | 94.1(4) |  |
|  | O(4)-C(14)-O(5) | 91(4) | O(1)-Fe(1)-O(12) | 92.9(6) |  |
|  | O(4)-C(14)-C(13) | 132(6) | O(3)-Fe(1)-O(12) | 94.3(6) |  |
|  | O(5)-C(14)-C(13) | 97(4) | O(10)-Fe(1)-O(12) | 81.0(4) |  |
|  | C(20)-C(15)-C(22) | 118.4(17) | O(1)-Fe(1)-N(1) | 83.1(5) |  |
|  | C(20)-C(15)-C(16) | 115.7(18) | O(3)-Fe(1)-N(1) | 78.6(5) |  |
|  | C(22)-C(15)-C(16) | 125.7(18) | O(10)-Fe(1)-N(1) | 168.2(5) |  |
|  | C(17)-C(16)-O(6) | 119.6(17) | O(12)-Fe(1)-N(1) | 90.2(4) |  |
|  | C(17)-C(16)-C(15) | 117.2(18) | O(1)-Fe(1)-N(6)#1 | 88.5(6) |  |
|  | O(6)-C(16)-C(15) | 122.8(17) | O(3)-Fe(1)-N(6)#1 | 92.0(5) |  |
|  | C(18)-C(17)-C(16) | 126(2) | O(10)-Fe(1)-N(6)#1 | 76.3(5) |  |
|  | C(18)-C(17)-H(17) | 116.8 | O(12)-Fe(1)-N(6)#1 | 156.8(4) |  |
|  | C(16)-C(17)-H(17) | 116.8 | N(1)-Fe(1)-N(6)#1 | 112.9(5) |  |
|  | C(17)-C(18)-C(21) | 130(2) | O(6)-Fe(2)-N(3) | 88.2(6) |  |
|  | C(17)-C(18)-C(19) | 118(2) | O(6)-Fe(2)-O(8) | 164.3(5) |  |
|  | C(21)-C(18)-C(19) | 112(3) | N(3)-Fe(2)-O(8) | 76.3(6) |  |
|  | C(20)-C(19)-C(18) | 116(2) | O(6)-Fe(2)-O(2) | 107.7(5) |  |
|  | C(20)-C(19)-H(19) | 122.2 | N(3)-Fe(2)-O(2) | 163.6(6) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(18)-C(19)-H(19) | 122.2 | O(8)-Fe(2)-O(2) | 87.9(5) |  |
|  | C(19)-C(20)-C(15) | 127.1(18) | O(6)-Fe(2)-O(13) | 90.0(5) |  |
|  | C(19)-C(20)-H(20) | 116.4 | N(3)-Fe(2)-O(13) | 100.0(5) |  |
|  | C(15)-C(20)-H(20) | 116.4 | O(8)-Fe(2)-O(13) | 90.0(5) |  |
|  | C(18)-C(21)-H(21A) | 109.4 | O(2)-Fe(2)-O(13) | 83.9(5) |  |
|  | C(18)-C(21)-H(21B) | 109.5 | O(6)-Fe(2)-N(2) | 94.5(5) |  |
|  | H(21A)-C(21)-H(21B) | 109.5 | N(3)-Fe(2)-N(2) | 96.2(5) |  |
|  | C(18)-C(21)-H(21C) | 109.5 | O(8)-Fe(2)-N(2) | 90.0(5) |  |
|  | H(21A)-C(21)-H(21C) | 109.5 | O(2)-Fe(2)-N(2) | 79.3(5) |  |
|  | H(21B)-C(21)-H(21C) | 109.5 | O(13)-Fe(2)-N(2) | 163.2(6) |  |
|  | O(7)-C(22)-C(15) | 125(2) | O(11)-Fe(3)-O(7) | 103.8(5) |  |
|  | O(7)-C(22)-N(3) | 118.9(17) | O(11)-Fe(3)-N(5) | 85.6(5) |  |
|  | C(15)-C(22)-N(3) | 115.7(18) | O(7)-Fe(3)-N(5) | 169.1(5) |  |
|  | N(4)-C(23)-O(8) | 119.5(19) | O(11)-Fe(3)-O(14) | 91.8(5) |  |
|  | N(4)-C(23)-C(24)#1 | 119.6(19) | O(7)-Fe(3)-O(14) | 84.5(5) |  |
|  | O(8)-C(23)-C(24)#1 | 120.9(17) | N(5)-Fe(3)-O(14) | 89.7(6) |  |
|  | C(23)#1-C(24)-C(25) | 113.5(13) | O(11)-Fe(3)-O(9) | 161.9(5) |  |
|  | C(23)#1-C(24)-H(24A) | 108.9 | O(7)-Fe(3)-O(9) | 94.3(4) |  |
|  | C(25)-C(24)-H(24A) | 108.9 | N(5)-Fe(3)-O(9) | 76.5(5) |  |
|  | C(23)#1-C(24)-H(24B) | 108.9 | O(14)-Fe(3)-O(9) | 91.1(5) |  |
|  | C(25)-C(24)-H(24B) | 108.9 | O(11)-Fe(3)-N(4) | 94.0(5) |  |
|  | H(24A)-C(24)-H(24B) | 107.7 | O(7)-Fe(3)-N(4) | 78.8(5) |  |
|  | C(24)-C(25)-C(26) | 110.6(16) | N(5)-Fe(3)-N(4) | 106.4(6) |  |
|  | C(24)-C(25)-H(25A) | 109.6 | O(14)-Fe(3)-N(4) | 163.2(6) |  |
|  | C(26)-C(25)-H(25A) | 109.5 | O(9)-Fe(3)-N(4) | 88.2(4) |  |
|  | C(24)-C(25)-H(25B) | 109.5 | C(8)-N(1)-N(2) | 112.8(11) |  |
|  | C(26)-C(25)-H(25B) | 109.5 | C(8)-N(1)-Fe(1) | 134.5(11) |  |
|  | H(25A)-C(25)-H(25B) | 108.1 | N(2)-N(1)-Fe(1) | 108.8(8) |  |
|  | C(25)-C(26)-C(27) | 108.3(16) | C(9)-N(2)-N(1) | 109.4(12) |  |
|  | C(25)-C(26)-H(26A) | 110 | C(9)-N(2)-Fe(2) | 146.7(13) |  |
|  | C(27)-C(26)-H(26A) | 110 | N(1)-N(2)-Fe(2) | 103.8(8) |  |
|  | C(25)-C(26)-H(26B) | 110 | N(4)-N(3)-C(22) | 109.7(13) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(27)-C(26)-H(26B) | 110.1 | N(4)-N(3)-Fe(2) | 117.2(11) |  |
|  | H(26A)-C(26)-H(26B) | 108.4 | C(22)-N(3)-Fe(2) | 133.0(12) |  |
|  | C(28)-C(27)-C(26) | 110.2(14) | C(23)-N(4)-N(3) | 109.6(15) |  |
|  | C(28)-C(27)-H(27A) | 109.6 | C(23)-N(4)-Fe(3) | 138.2(14) |  |
|  | C(26)-C(27)-H(27A) | 109.6 | N(3)-N(4)-Fe(3) | 112.2(11) |  |
|  | C(28)-C(27)-H(27B) | 109.6 | C(29)#1-N(5)-N(6) | 107.1(12) |  |
|  | C(26)-C(27)-H(27B) | 109.6 | C(29)#1-N(5)-Fe(3) | 134.8(9) |  |
|  | H(27A)-C(27)-H(27B) | 108.1 | N(6)-N(5)-Fe(3) | 114.7(10) |  |
|  | O(9)-C(28)-N(6) | 122.2(13) | C(28)-N(6)-N(5) | 110.1(13) |  |
|  | O(9)-C(28)-C(27) | 116.3(14) | C(28)-N(6)-Fe(1)#1 | 135.7(10) |  |
|  | N(6)-C(28)-C(27) | 121.4(15) | N(5)-N(6)-Fe(1)#1 | 114.1(11) |  |
|  | N(5)#1-C(29)-O(10) | 128.3(12) | C(37)-N(7)-C(38) | 109(3) |  |
|  | N(5)#1-C(29)-C(30) | 117.7(13) | C(37)-N(7)-C(39) | 97(2) |  |
|  | O(10)-C(29)-C(30) | 113.9(14) | C(38)-N(7)-C(39) | 151(3) |  |
|  | C(35)-C(30)-C(31)#1 | 118.2(12) | C(40)-N(8)-C(42) | 118.4(18) |  |
|  | C(35)-C(30)-C(29) | 118.4(14) | C(40)-N(8)-C(41) | 124.7(14) |  |
|  | C(31)#1-C(30)-C(29) | 122.1(15) | C(42)-N(8)-C(41) | 115.9(13) |  |
|  | O(11)-C(31)-C(32)#1 | 116.9(14) | C(2)-O(1)-Fe(1) | 130.1(11) |  |
|  | O(11)-C(31)-C(30)#1 | 123.3(12) | C(8)-O(2)-Fe(2) | 115.7(9) |  |
|  | C(32)#1-C(31)-C(30)#1 | 119.4(18) | C(9)-O(3)-Fe(1) | 115.4(11) |  |
|  | C(33)-C(32)-C(31)#1 | 118.7(18) | C(14)-O(5)-H(5A) | 110.1 |  |
|  | C(33)-C(32)-H(32) | 120.6 | C(16)-O(6)-Fe(2) | 133.3(12) |  |
|  | C(31)#1-C(32)-H(32) | 120.6 | C(22)-O(7)-Fe(3) | 119.2(13) |  |
|  | C(32)-C(33)-C(34) | 127.0(16) | C(23)-O(8)-Fe(2) | 115.5(12) |  |
|  | C(32)-C(33)-C(36) | 123.1(18) | C(28)-O(9)-Fe(3) | 115.4(9) |  |
|  | C(34)-C(33)-C(36) | 108(2) | C(29)-O(10)-Fe(1) | 113.5(9) |  |
|  | C(35)-C(34)-C(33) | 112.0(18) | C(31)-O(11)-Fe(3) | 133.1(9) |  |
|  | C(35)-C(34)-H(34) | 124 | C(37)-O(12)-Fe(1) | 137.9(12) |  |
|  | C(33)-C(34)-H(34) | 124 | C(40)-O(13)-Fe(2) | 137.8(12) |  |

表3.4 金属冠醚(b)的主要二面角

| 二面角 |  | 二面角 |  |
| --- | --- | --- | --- |
| C(6)-C(1)-C(2)-O(1) | 179.8(17) | O(7)-Fe(3)-N(4)-C(23) | -171.0(15) |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(8)-C(1)-C(2)-O(1) | 3(3) | N(5)-Fe(3)-N(4)-C(23) | 18.8(16) |  |
|  | C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | -6(3) | O(14)-Fe(3)-N(4)-C(23) | -177.7(15) |  |
|  | C(8)-C(1)-C(2)-C(3) | 176.7(17) | O(9)-Fe(3)-N(4)-C(23) | 94.3(15) |  |
|  | O(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -176.0(19) | O(11)-Fe(3)-N(4)-N(3) | 110.4(8) |  |
|  | C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 10(3) | O(7)-Fe(3)-N(4)-N(3) | 7.1(7) |  |
|  | C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -10(3) | N(5)-Fe(3)-N(4)-N(3) | -163.1(7) |  |
|  | C(2)-C(3)-C(4)-C(7) | -177.0(18) | O(14)-Fe(3)-N(4)-N(3) | 0.3(19) |  |
|  | C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | 6(3) | O(9)-Fe(3)-N(4)-N(3) | -87.7(8) |  |
|  | C(7)-C(4)-C(5)-C(6) | 174.7(16) | O(11)-Fe(3)-N(5)-C(29)#1 | -19.7(18) |  |
|  | C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | 3(3) | O(7)-Fe(3)-N(5)-C(29)#1 | 130(2) |  |
|  | C(8)-C(1)-C(6)-C(5) | -179.3(17) | O(14)-Fe(3)-N(5)-C(29)#1 | 72.1(18) |  |
|  | C(4)-C(5)-C(6)-C(1) | -3(3) | O(9)-Fe(3)-N(5)-C(29)#1 | 163.4(19) |  |
|  | C(6)-C(1)-C(8)-N(1) | -177.0(16) | N(4)-Fe(3)-N(5)-C(29)#1 | -112.6(17) |  |
|  | C(2)-C(1)-C(8)-N(1) | 0(3) | O(11)-Fe(3)-N(5)-N(6) | -175.6(11) |  |
|  | C(6)-C(1)-C(8)-O(2) | 6(2) | O(7)-Fe(3)-N(5)-N(6) | -26(3) |  |
|  | C(2)-C(1)-C(8)-O(2) | -177.2(16) | O(14)-Fe(3)-N(5)-N(6) | -83.8(11) |  |
|  | N(2)-C(9)-C(10)-C(11) | -132(2) | O(9)-Fe(3)-N(5)-N(6) | 7.4(10) |  |
|  | O(3)-C(9)-C(10)-C(11) | 39(3) | N(4)-Fe(3)-N(5)-N(6) | 91.5(11) |  |
|  | C(9)-C(10)-C(11)-C(12) | 63(2) | O(9)-C(28)-N(6)-N(5) | -3(2) |  |
|  | C(10)-C(11)-C(12)-C(13) | 161(3) | C(27)-C(28)-N(6)-N(5) | 179.7(14) |  |
|  | C(11)-C(12)-C(13)-C(14) | 150(5) | O(9)-C(28)-N(6)-Fe(1)#1 | -178.2(12) |  |
|  | C(12)-C(13)-C(14)-O(4) | -29(8) | C(27)-C(28)-N(6)-Fe(1)#1 | 5(3) |  |
|  | C(12)-C(13)-C(14)-O(5) | 69(7) | C(29)#1-N(5)-N(6)-C(28) | -167.2(15) |  |
|  | C(20)-C(15)-C(16)-C(17) | 1(2) | Fe(3)-N(5)-N(6)-C(28) | -4.9(17) |  |
|  | C(22)-C(15)-C(16)-C(17) | -172.8(16) | C(29)#1-N(5)-N(6)-Fe(1)#1 | 8.8(17) |  |
|  | C(20)-C(15)-C(16)-O(6) | -172.0(14) | Fe(3)-N(5)-N(6)-Fe(1)#1 | 171.2(7) |  |
|  | C(22)-C(15)-C(16)-O(6) | 14(2) | O(12)-C(37)-N(7)-C(38) | -78(7) |  |
|  | O(6)-C(16)-C(17)-C(18) | 170.8(18) | O(12)-C(37)-N(7)-C(39) | 115(7) |  |
|  | C(15)-C(16)-C(17)-C(18) | -3(3) | O(13)-C(40)-N(8)-C(42) | 11(3) |  |
|  | C(16)-C(17)-C(18)-C(21) | -178.7(19) | O(13)-C(40)-N(8)-C(41) | 179(2) |  |
|  | C(16)-C(17)-C(18)-C(19) | 2(3) | C(3)-C(2)-O(1)-Fe(1) | 159.3(13) |  |
|  | C(17)-C(18)-C(19)-C(20) | 0(3) | C(1)-C(2)-O(1)-Fe(1) | -27(3) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | C(21)-C(18)-C(19)-C(20) | -179.6(17) | O(3)-Fe(1)-O(1)-C(2) | 54(2) |  |
|  | C(18)-C(19)-C(20)-C(15) | -1(3) | O(10)-Fe(1)-O(1)-C(2) | -139.2(14) |  |
|  | C(22)-C(15)-C(20)-C(19) | 174.9(16) | O(12)-Fe(1)-O(1)-C(2) | -57.7(14) |  |
|  | C(16)-C(15)-C(20)-C(19) | 0(2) | N(1)-Fe(1)-O(1)-C(2) | 32.2(14) |  |
|  | C(20)-C(15)-C(22)-O(7) | -4(2) | N(6)#1-Fe(1)-O(1)-C(2) | 145.4(14) |  |
|  | C(16)-C(15)-C(22)-O(7) | 170.4(14) | N(1)-C(8)-O(2)-Fe(2) | -10(2) |  |
|  | C(20)-C(15)-C(22)-N(3) | 173.6(13) | C(1)-C(8)-O(2)-Fe(2) | 167.5(12) |  |
|  | C(16)-C(15)-C(22)-N(3) | -13(2) | O(6)-Fe(2)-O(2)-C(8) | 107.6(13) |  |
|  | C(23)#1-C(24)-C(25)-C(26) | -67.5(19) | N(3)-Fe(2)-O(2)-C(8) | -59(2) |  |
|  | C(24)-C(25)-C(26)-C(27) | 158.3(14) | O(8)-Fe(2)-O(2)-C(8) | -74.2(13) |  |
|  | C(25)-C(26)-C(27)-C(28) | 169.0(14) | O(13)-Fe(2)-O(2)-C(8) | -164.3(13) |  |
|  | C(26)-C(27)-C(28)-O(9) | -83.7(19) | N(2)-Fe(2)-O(2)-C(8) | 16.3(12) |  |
|  | C(26)-C(27)-C(28)-N(6) | 93.4(19) | N(2)-C(9)-O(3)-Fe(1) | -2(3) |  |
|  | N(5)#1-C(29)-C(30)-C(35) | 176.2(18) | C(10)-C(9)-O(3)-Fe(1) | -172.0(12) |  |
|  | O(10)-C(29)-C(30)-C(35) | -7(2) | O(1)-Fe(1)-O(3)-C(9) | -21(2) |  |
|  | N(5)#1-C(29)-C(30)-C(31)#1 | 10(3) | O(10)-Fe(1)-O(3)-C(9) | 171.2(12) |  |
|  | O(10)-C(29)-C(30)-C(31)#1 | -173.3(18) | O(12)-Fe(1)-O(3)-C(9) | 89.9(12) |  |
|  | C(31)#1-C(32)-C(33)-C(34) | 12(5) | N(1)-Fe(1)-O(3)-C(9) | 0.6(12) |  |
|  | C(31)#1-C(32)-C(33)-C(36) | 176(2) | N(6)#1-Fe(1)-O(3)-C(9) | -112.4(12) |  |
|  | C(32)-C(33)-C(34)-C(35) | -10(4) | C(17)-C(16)-O(6)-Fe(2) | -177.8(11) |  |
|  | C(36)-C(33)-C(34)-C(35) | -176(2) | C(15)-C(16)-O(6)-Fe(2) | -5(2) |  |
|  | C(31)#1-C(30)-C(35)-C(34) | -13(3) | N(3)-Fe(2)-O(6)-C(16) | -2.3(13) |  |
|  | C(29)-C(30)-C(35)-C(34) | 180(2) | O(8)-Fe(2)-O(6)-C(16) | 8(3) |  |
|  | C(33)-C(34)-C(35)-C(30) | 10(3) | O(2)-Fe(2)-O(6)-C(16) | -178.7(12) |  |
|  | O(2)-C(8)-N(1)-N(2) | -7(2) | O(13)-Fe(2)-O(6)-C(16) | 97.7(13) |  |
|  | C(1)-C(8)-N(1)-N(2) | 175.3(13) | N(2)-Fe(2)-O(6)-C(16) | -98.5(13) |  |
|  | O(2)-C(8)-N(1)-Fe(1) | -162.0(12) | C(15)-C(22)-O(7)-Fe(3) | -171.2(11) |  |
|  | C(1)-C(8)-N(1)-Fe(1) | 21(3) | N(3)-C(22)-O(7)-Fe(3) | 11.8(17) |  |
|  | O(1)-Fe(1)-N(1)-C(8) | -31.3(18) | O(11)-Fe(3)-O(7)-C(22) | -102.0(12) |  |
|  | O(3)-Fe(1)-N(1)-C(8) | 156.0(19) | N(5)-Fe(3)-O(7)-C(22) | 109(3) |  |
|  | O(10)-Fe(1)-N(1)-C(8) | 103(3) | O(14)-Fe(3)-O(7)-C(22) | 167.5(12) |  |
|  | O(12)-Fe(1)-N(1)-C(8) | 61.6(19) | O(9)-Fe(3)-O(7)-C(22) | 76.7(12) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | N(6)#1-Fe(1)-N(1)-C(8) | -116.7(18) | N(4)-Fe(3)-O(7)-C(22) | -10.6(11) |  |
|  | O(1)-Fe(1)-N(1)-N(2) | 173.4(9) | N(4)-C(23)-O(8)-Fe(2) | 11.0(17) |  |
|  | O(3)-Fe(1)-N(1)-N(2) | 0.7(8) | C(24)#1-C(23)-O(8)-Fe(2) | -166.4(11) |  |
|  | O(10)-Fe(1)-N(1)-N(2) | -52(3) | O(6)-Fe(2)-O(8)-C(23) | -23(2) |  |
|  | O(12)-Fe(1)-N(1)-N(2) | -93.7(9) | N(3)-Fe(2)-O(8)-C(23) | -12.0(9) |  |
|  | N(6)#1-Fe(1)-N(1)-N(2) | 87.9(10) | O(2)-Fe(2)-O(8)-C(23) | 163.7(9) |  |
|  | O(3)-C(9)-N(2)-N(1) | 3(3) | O(13)-Fe(2)-O(8)-C(23) | -112.4(10) |  |
|  | C(10)-C(9)-N(2)-N(1) | 172.5(14) | N(2)-Fe(2)-O(8)-C(23) | 84.4(10) |  |
|  | O(3)-C(9)-N(2)-Fe(2) | -179.7(14) | N(6)-C(28)-O(9)-Fe(3) | 10(2) |  |
|  | C(10)-C(9)-N(2)-Fe(2) | -10(3) | C(27)-C(28)-O(9)-Fe(3) | -172.9(11) |  |
|  | C(8)-N(1)-N(2)-C(9) | -163.0(16) | O(11)-Fe(3)-O(9)-C(28) | -19(2) |  |
|  | Fe(1)-N(1)-N(2)-C(9) | -1.8(16) | O(7)-Fe(3)-O(9)-C(28) | 164.7(12) |  |
|  | C(8)-N(1)-N(2)-Fe(2) | 18.4(15) | N(5)-Fe(3)-O(9)-C(28) | -9.2(12) |  |
|  | Fe(1)-N(1)-N(2)-Fe(2) | 179.5(5) | O(14)-Fe(3)-O(9)-C(28) | 80.2(12) |  |
|  | O(6)-Fe(2)-N(2)-C(9) | 58(3) | N(4)-Fe(3)-O(9)-C(28) | -116.6(12) |  |
|  | N(3)-Fe(2)-N(2)-C(9) | -31(3) | N(5)#1-C(29)-O(10)-Fe(1) | -1(2) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-N(2)-C(9) | -107(2) | C(30)-C(29)-O(10)-Fe(1) | -177.5(11) |  |
|  | O(2)-Fe(2)-N(2)-C(9) | 165(3) | O(1)-Fe(1)-O(10)-C(29) | -88.1(11) |  |
|  | O(13)-Fe(2)-N(2)-C(9) | 163(2) | O(3)-Fe(1)-O(10)-C(29) | 87.5(11) |  |
|  | O(6)-Fe(2)-N(2)-N(1) | -124.3(9) | O(12)-Fe(1)-O(10)-C(29) | -178.7(12) |  |
|  | N(3)-Fe(2)-N(2)-N(1) | 147.0(9) | N(1)-Fe(1)-O(10)-C(29) | 139(2) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-N(2)-N(1) | 70.7(9) | N(6)#1-Fe(1)-O(10)-C(29) | -3.5(11) |  |
|  | O(2)-Fe(2)-N(2)-N(1) | -17.1(8) | C(32)#1-C(31)-O(11)-Fe(3) | 173.5(17) |  |
|  | O(13)-Fe(2)-N(2)-N(1) | -19(2) | C(30)#1-C(31)-O(11)-Fe(3) | -14(4) |  |
|  | O(7)-C(22)-N(3)-N(4) | -4.8(17) | O(7)-Fe(3)-O(11)-C(31) | -158.8(19) |  |
|  | C(15)-C(22)-N(3)-N(4) | 177.9(11) | N(5)-Fe(3)-O(11)-C(31) | 16(2) |  |
|  | O(7)-C(22)-N(3)-Fe(2) | -179.2(9) | O(14)-Fe(3)-O(11)-C(31) | -74(2) |  |
|  | C(15)-C(22)-N(3)-Fe(2) | 3.5(19) | O(9)-Fe(3)-O(11)-C(31) | 25(3) |  |
|  | O(6)-Fe(2)-N(3)-N(4) | -171.1(8) | N(4)-Fe(3)-O(11)-C(31) | 122(2) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-N(3)-N(4) | 11.8(8) | N(7)-C(37)-O(12)-Fe(1) | 154(5) |  |
|  | O(2)-Fe(2)-N(3)-N(4) | -4(2) | O(1)-Fe(1)-O(12)-C(37) | -98(3) |  |
|  | O(13)-Fe(2)-N(3)-N(4) | 99.3(8) | O(3)-Fe(1)-O(12)-C(37) | 100(3) |  |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
|  | N(2)-Fe(2)-N(3)-N(4) | -76.7(9) | O(10)-Fe(1)-O(12)-C(37) | 7(3) |  |
|  | O(6)-Fe(2)-N(3)-C(22) | 3.0(12) | N(1)-Fe(1)-O(12)-C(37) | 179(3) |  |
|  | O(8)-Fe(2)-N(3)-C(22) | -174.1(12) | N(6)#1-Fe(1)-O(12)-C(37) | -5(4) |  |
|  | O(2)-Fe(2)-N(3)-C(22) | 170.5(13) | N(8)-C(40)-O(13)-Fe(2) | 163.6(14) |  |
|  | O(13)-Fe(2)-N(3)-C(22) | -86.6(12) | O(6)-Fe(2)-O(13)-C(40) | 120.6(19) |  |
|  | N(2)-Fe(2)-N(3)-C(22) | 97.4(12) | N(3)-Fe(2)-O(13)-C(40) | -151.2(19) |  |
|  | O(8)-C(23)-N(4)-N(3) | -1.0(18) | O(8)-Fe(2)-O(13)-C(40) | -75.1(19) |  |
|  | C(24)#1-C(23)-N(4)-N(3) | 176.4(12) | O(2)-Fe(2)-O(13)-C(40) | 12.8(19) |  |
|  | O(8)-C(23)-N(4)-Fe(3) | 177.1(9) | N(2)-Fe(2)-O(13)-C(40) | 15(3) |  |

### 3.3.4 金属冠醚在甲醇中的稳定性

金属冠醚（b）在213 nm波长处测得的5个样品溶液的吸光度分别为0.5011、0.5392、

0.5791、0.6174、0.6546。浓度和吸光度值见表3.5，绘制浓度-吸光度曲线，如图3.2。

表3.5 浓度和吸光度值

| 编号 | C, mol/L\*10-6 | A213nm |
| --- | --- | --- |
| 1 | 1.578 | 0.5011 |
| 2 | 2.367 | 0.5392 |
| 3 | 3.157 | 0.5791 |
| 4 | 3.942 | 0.6174 |
| 5 | 4.728 | 0.6546 |

0.66

0.64

0.62

0.60

0.58

A213 nm

0.56

0.54

0.52

0.50

0.48

1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0

C, mol/L\*10-6

图3.2 金属冠醚(b)在213.5nm处测得的吸光度与浓度关系曲线

由图3.2可以看出金属冠醚（b）在甲醇中的吸光度在1.578×10 -6～4.728×10 -6 mol/L的范

围内随着浓度的增加而线性增加，并且溶液在放置3天后，吸光度没有明显的变化。这一结果说明在这一浓度范围内，金属冠醚环在甲醇中的稳定性较好。

### 3.3.5 铁(III)金属冠醚的热重分析

为了收集金属冠醚（b）热解特性的参数，对所获得的金属冠醚（b）进行热重分析实验。热重分析实验中热解失重率(TG)曲线反映的是金属冠醚（b）的重量损失与温度变化的关系；失重速率(DTG)曲线反映的是质量变化速率；DSC曲线反映的是试样和参比物之间的温度差随温度变化的关系。

金属冠醚（b）的热重分析图如图3.3所示，从图3.3分析可以得知金属冠醚（b）的热分析曲线上主要有两个吸热峰：313℃，622℃和一个放热峰：719℃。从室温至156℃金属冠醚（b）几乎没什么变化，说明金属冠醚已完全干燥。分解第一阶段：从156℃至413℃金属冠醚（b）失重30.92%，这阶段可能使参与配位的小分子水、甲醇、DMF被分解与理论值

29.36%基本相符。第二阶段：从413℃至679℃，金属冠醚（b）失重20.37%，这阶段可能是参与配位的单酰肼基团L3-被分解，略低于理论值23.35%。第三阶段：从679℃至797.9℃金属冠醚（b）失重-4.08%，可能是铁在氧气不充足的情况下发生了氧化反应与理论增重值

3.79%相差不大，剩余物质可能是氧化亚铁和2个双酰肼配体理论值为52.22%略大于实际值为51.46%。据上分析可知金属冠醚（b）的热稳定性较好。

TG /% 100

流量/(ml/min) DTG /(%/min)



质量变化: -30.92 %

[1]

质量变化: 4.08 %

[1]

质量变化: -20.35 %

残留质量: 51.46 % (797.9 ℃ )

[1]

5

250

80 0

200

60 -5

150

40 -10 100

20 -15 50

0

100 200 300 400 500 600 700

温度/℃

0

-20

图3.3 金属冠醚(b)的热重分析图

## 3.4 本章小结

本章是以4-甲基水杨酸作为原料经过系列反应，最终得到了双酰肼配体：N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼，并通过熔点、红外光谱、1H NMR、13C NMR表征手段，对该配体进行了表征；然后将得到的配体在甲醇、DMF和吡啶的混合溶液中通过自组装的形式与Fe(III)配位，制备了金属冠醚化合物[Fe6(C14H15N2O5) 2(C22H20N4O6) 2(H2O) 2(DMF) 4] ∙

（H2O）16(CH3OH) 4 (金属冠醚（b）），并通过熔点、红外光谱、紫外光谱和热重对其加以表征。对得到的黑色晶体，通过X-Ray对其晶体结构进行了测定和解析，确定了其晶体构型。

金属冠醚2的晶体为三斜晶系，空间群P-1. 晶胞参数a ＝16.413(3)Å，b＝16.869(4)Å，c＝17.038(4) Å，α＝119.395(4)°，β＝109.22(4)°，γ＝98.253(4)°，V＝3604.0(13)Å3，

Z＝1，Dcalc＝1.168 g/cm-3，R1＝0.0561，wR2＝0.1656，GOF＝1.295。双酰肼配体以 6

价阴离子及单酰肼配体3价阴离子形式的与Fe(III)配位，形成6核18元环体系。

# 第四章 ：二水杨酰肼己二酰肼衍Th物铁金属冠醚的Th物活性的研究

据相关文献报道有些双酰肼类衍生物具有一定的生物活性。于是，本课题组想通过合成双酰肼类化合物及其金属冠醚，并对其进行相关的生物活性测试，筛选出有抗炎活性的化合物。这样的试探性的工作有助于对以后寻找具有良好生物活性和重要应用价值的新型，高效，低毒的双酰肼类化合物以便用于新药的研究与开发。本章对二种新型的双酰肼化合物及二种金属冠醚配合物进行了抗炎活性测试。

## 4.1 Th物活性测试的方法

### 4.1.1 抗炎活性的测试

抗炎活性测试是采用Kasahara[123]等人提出的爪掌肿胀法。对4种样品：N，N'-二水杨酰基己二酰肼、N，N'-二（4-甲基水杨酰基己二酰肼）、金属冠醚（a）、金属冠醚（b）进行了抗炎活性测试。其中参照品为二氟尼柳，而炎症引发剂γ-卡拉胶。

## 4.2 实验药品和实验仪器

### 4.2.1 实验药品与试剂

测试样品原料：N，N'-二水杨酰基己二酰肼，N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼、金属冠醚（a）、金属冠醚（b）分别编号为样品1, 样品2, 样品3，样品4。抗炎测试的每种样品，至少需要0.125g；

抗炎实验：蒸馏水；γ-卡拉胶，BP；甲基纤维素，食品添加剂；氯化钠，CP；二氟尼柳，参照药品原料；

### 4.2.2 实验仪器与设备

抗炎实验：电炉，300 w，1个；电子天平，0.1％，1台；烧杯，50 mL，3个；容量瓶，25mL，4个；容量瓶，50mL，2个；容量瓶，100 mL，2个；搅拌棒，1只；小白鼠胃部灌胃针，12号，4只；微量注射器，50μL，2只；计时器，1个；千分尺，1个。实验笼（配置饲料盒、饮水器），备用笼（配置饲料盒、饮水器），饲料，标签纸，记号笔。

## 4.3 实验前的准备工作

### 4.3.1 小白鼠的预处理

按一个测试样品计，选取25只体重在20-25g之间的雌雄混合小白鼠，分4组放入实验笼中，每组5只，其余的小白鼠放入备用笼中。首先让小白鼠适应实验环境两天（喂食采用标准颗粒饲料，饮水采用自由方式）。从测试当天开始，撤去饲料，仅提供饮水。

### 4.3.2 灌胃混合物的配制

按一只小白鼠体重为20g计，灌胃混合物的体积为0.2mL，则混合物的配制要达到5mg/mL。每个测试样品需做平行测试，最低3组。

##### （1) 配置0.5%甲基纤维素水溶液。

配置方法为（按配置100mL计）：称取0.5g的甲基纤维素于100mL的小烧瓶中，加入热的蒸馏水，搅拌均匀，转入100mL的容量瓶中，重复此操作4次，最后用蒸馏水定溶。即配制成0.5%甲基纤维素水溶液 。

##### （2) 配置浓度为5mg/mL的混合物。

配制方法为（按配25mL计）：称量125 mg样品或药品于50mL小烧杯中，在微微加热搅的条件下，慢慢加入少量0.5%甲基纤维素水溶液，转入25mL容量瓶中，重复操作4次。最后，用0.5%甲基纤维素水溶液定容至25mL。其中取少量的0.5%甲基纤维素水溶液作为对照用混合物。

### 4.3.3 Th理盐水和卡拉胶盐水溶液的配制

(1)配置浓度为0.9 %的生理盐水。

配制方法为（按配制100 mL计）：称量0.9克NaCl于烧杯中，在烧杯中加入蒸馏水并且搅拌溶解，再转入于100 mL容量瓶定容，用蒸馏水涮洗烧杯3次，最后定容至100mL。

(2)配置浓度为0.5 mg/mL的卡拉胶盐水溶液。随用随配，以防污染。

配制方法为（按配制50 mL计）：称量25 mgγ-卡拉胶于烧杯中，在烧杯中加入蒸馏水并且加热搅拌溶解，转入50 mL容量瓶，用蒸馏水涮洗烧杯3次，最后用蒸馏水定

容至50 mL。

## 4.4 抗炎活性测试

### 4.4.1 小白鼠的标记

用记号笔在每只小白鼠的右腿做记号。

将实验笼分别用标签纸标记，包括对照笼、参照笼、样品笼和备用笼。

### 4.4.2 灌胃

用胃部灌胃针对每组小白鼠进行相应混合物灌胃，剂量为0.2mL。灌胃混合物依次为：对照混合物、参照品混合物、样品混合物。

### 4.4.3 注射

灌胃后一个小时，在每只小白鼠的右后掌分跖处注射25μL新鲜配制的γ-卡拉胶盐水溶液。在每只小白鼠的左后掌分跖处注射25μL盐水溶液作为实验的内部对照控制。

### 4.4.4 爪掌厚度测量

灌胃后四个小时，用千分尺测量每只小白鼠两只后掌的肿胀尺寸，并做纪录。测量时，需同一个人进行操作，选择相同的位点进行。

## 4.5 实验测试数据记录及处理

### 4.5.1 小白鼠爪掌厚度测量纪录

抗炎测试爪掌厚度测量纪录见表4.1至表4.6.

表4.1 空白对照抗炎测试爪掌厚度测量纪录表

| 实验组名 | 空白对照 | 实验时间 | 始 8: 30 | 终 13: 10 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灌胃时间 | 0H: 8: 30 | 1H: 9: 50 | 4H: 13: 10 |  |
| 右腿注射时间 | 9: 53 | 左腿注射时间 | 9: 54 |  |
| 编号 | 右腿肿胀尺寸 | 左腿肿胀尺寸 | 右左腿肿胀差 | 备注 |
| 1 | 0.274 | 0.228 | 0.046 |  |
| 2 | 0.256 | 0.208 | 0.048 |  |
| 3 | 0.262 | 0.234 | 0.028 |  |
| 4 | 0.266 | 0.228 | 0.038 |  |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  | 5 | 0.272 | 0.226 | 0.046 |  |  |
|  | 平均值 |  |  | 0.0433 | 去掉最高和最低  值再取平均值 |  |

表4.2 参照品二氟尼柳抗炎测试爪掌厚度测量纪录表

| 实验组名 | 参照（二氟尼柳） | 实验时间 | 始 9: 00 | 终 13: 50 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灌胃时间 | 0H: 9: 00 | 1H: 10: 20 | 4H: 13: 30 |  |
| 右腿注射时间 | 10: 21 | 左腿注射时间 | 10:22 |  |
| 编号 | 右腿肿胀尺寸 | 左腿肿胀尺寸 | 右左腿肿胀差 | 备注 |
| 1 | 0.254 | 0.222 | 0.032 |  |
| 2 | 0.262 | 0.228 | 0.034 |  |
| 3 | 0.224 | 0.194 | 0.030 |  |
| 4 | 0.246 | 0.228 | 0.018 |  |
| 5 | 0.258 | 0.226 | 0.032 |  |
| 平均值 |  |  | 0.0313 | 同表 4.1 |

表4.3 样品1（N, N'-二水杨酰基己二酰肼）抗炎测试爪掌厚度测量纪录表

| 实验组名 | 样品1 | 实验时间 | 始 9: 00 | 终 14: 00 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灌胃时间 | 0H: 9: 00 | 1H: 10: 20 | 4H: 14: 00 |  |
| 右腿注射时间 | 10: 21 | 左腿注射时间 | 10: 22 |  |
| 编号 | 右腿肿胀尺寸 | 左腿肿胀尺寸 | 右左腿肿胀差 | 备注 |
| 1 | 0.242 | 0.212 | 0.030 |  |
| 2 | 0.256 | 0.222 | 0.034 |  |
| 3 | 0.258 | 0.228 | 0.030 |  |
| 4 | 0.252 | 0.224 | 0.028 |  |
| 5 | 0.254 | 0.222 | 0.032 |  |
| 平均值 |  |  | 0.0307 | 同表 4.1 |

表4.4 样品2（N, N'-二(4-甲基水杨酰基)己二酰肼）抗炎测试爪掌厚度测量纪录表

| 实验组名 | 样品2 | 实验时间 | 始 9: 10 | 终 14: 10 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灌胃时间 | 0H: 9: 10 | 1H: 10: 25 | 4H: 14: 10 |  |
| 右腿注射时间 | 10: 26 | 左腿注射时间 | 10: 27 |  |
| 编号 | 右腿肿胀尺寸 | 左腿肿胀尺寸 | 右左腿肿胀差 | 备注 |
| 1 | 0.248 | 0.220 | 0.028 |  |
| 2 | 0.252 | 0.222 | 0.030 |  |
| 3 | 0.246 | 0.218 | 0.028 |  |
| 4 | 0.250 | 0.212 | 0.028 |  |
| 5 | 0.254 | 0.212 | 0.032 |  |
| 平均值 |  |  | 0.0287 | 同表 4.1 |

表4.5 样品3 (N, N'-二水杨酰基己二酰肼铁配配合物)抗炎测试爪掌厚度测量纪录表

| 实验组名 | 样品5 | 实验时间 | 始 9: 10 | 终 13: 55 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灌胃时间 | 0H: 9: 10 | 1H: 10: 20 | 4H: 13: 55 |  |
| 右腿注射时间 | 10: 21 | 左腿注射时间 | 10: 22 |  |
| 编号 | 右腿肿胀尺寸 | 左腿肿胀尺寸 | 右左腿肿胀差 | 备注 |
| 1 | 0.284 | 0.250 | 0.034 |  |
| 2 | 0.276 | 0.254 | 0.022 |  |
| 3 | 0.242 | 0.218 | 0.024 |  |
| 4 | 0.238 | 0.216 | 0.022 |  |
| 5 | 0.246 | 0.222 | 0.024 |  |
| 平均值 |  |  | 0.0233 | 同表 4.1 |

表4.6 样品4（N, N'-二(4-甲基水杨酰基)己二酰肼铁配合物）抗炎测试爪掌厚度测量纪录表

| 实验组名 | 样品6 | 实验时间 | 始 9: 15 | 终 14: 00 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 灌胃时间 | 0H: 9: 15 | 1H: 10: 25 | 4H: 14: 00 |  |
| 右腿注射时间 | 10: 26 | 左腿注射时间 | 10: 27 |  |
| 编号 | 右腿肿胀尺寸 | 左腿肿胀尺寸 | 右左腿肿胀差 | 备注 |
| 1 | 0.242 | 0.220 | 0.022 |  |
| 2 | 0.240 | 0.222 | 0.018 |  |
| 3 | 0.232 | 0.208 | 0.024 |  |
| 4 | 0.254 | 0.230 | 0.024 |  |
| 5 | 0.250 | 0.228 | 0.022 |  |
| 平均值 |  |  | 0.0227 | 同表 4.1 |

### 4.5.2 百分比抑制效应

抑制效应可由以下公式计算得到：Inhibition%=[(n-n') /n]×100，其中n为对照组小白鼠右左腿肿胀差平均值，n'为样品组或参照组小白鼠右左腿肿胀差平均值。

## 4.5 结果与讨论

通过抗炎活性测试，4种样品及空白对照，参照品（二氟尼柳），表4.7。

表4.7 抗炎测试结果

| 化合物 | 空白 | 参照品 | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 | 样品 4 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 右左腿肿胀差平均值（mm） | 0.0433 | 0.0313 | 0.0307 | 0.0287 | 0.0233 | 0.0227 |
| 抗炎活性（Inhibition%） | — | 27.7 | 29.1 | 33.7 | 46.2 | 47.6 |
| F 值（与空白比较） | — | 19.059 | 21.235 | 28.471 | 52.941 | 56.529 |
| P 值（与空白比较） | — | 0.012 | 0.010 | 0.006 | 0.002 | 0.002 |

结果讨论：从表4.7可以看出，参照组的F检验统计量值为19.059，对应的概率P值为0.012<0.05,说明在0.05水平有显著不同；样品1的F检验统计量值为21.235，对应的概率P值为0.010<0.05,说明在0.05水平有显著不同；样品2的F检验统计量值为28.471，对应的概率P值为0.006<0.05,说明在0.05水平有显著不同；样品3的F检验统计量值为

52.941，对应的概率P值为0.002<0.05,说明在0.05水平有显著不同；样品4的F检验统计量值为56.529，对应的概率P值为0.002<0.05,说明在0.05水平有显著不同。而样品1、样品2、样品3、样品4的抗炎结果与二氟尼柳相比较，每个样品都表现出一定的抗炎活性，其中样品4的抗炎活性最好。

## 4.6 本章小结

本章通对4种样品：N，N'-二水杨酰基己二酰肼，N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼、金属冠醚（a）、金属冠醚（b）进行抗炎活性测试，发现几种样品均有一定的抗炎活性。其中N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼抗炎活性比N，N'-二水杨酰基己二酰肼强，金属冠醚的抗炎活性都比自身原配体的抗炎活性强。这些新的发现对以后研究双酰肼化合物及金属冠醚的生物活性提供了新的依据，也为进一步研发高效，低毒的药物提供了方向。

# 全文总结

本论文中主要是以合成出的配体：双酰肼衍生物，及其与金属离子铁合成出的金属冠醚作为了研究对象。论文中比较系统的介绍了金属冠醚的发现、发展、命名、结构类型及其在生物、材料、医学等方面的利用。论文中的具体研究工作主要是围绕了双酰肼类化合物及其金属冠醚的合成，然后通过各种表征手段对产物进行表征，并且对其结构分析，抗炎活性等内容展开研究。主要内容如下：

1.合成了新型双酰肼衍生物配体N，N-二水杨酰基己二酰肼，通过1H NMR、13C NMR、

IR等方法对其结构进行表征，并对其进行抗炎活性测试。测试结果为通过Kasahara等提出的小鼠爪掌肿胀法，结果显示：化合物小白鼠右左脚肿胀差平均值为0.0307mm，抑制率为29.1%，与空白对照进行比较，F值为19.059，P值为0.012，化合物的抗炎活性略比参照二氟尼柳好。

以N，N-二水杨酰基己二酰肼为配体与金属离子铁(III)形成配位，得到了相应的金属冠醚（a），并对其进行了相应的熔点、IR、UV-Vis、热重分析等表征，并通过X-Ray晶体解析确定了它的分子结构式为[Fe12(C20H18N4O6) 8(C2H5OH) 12(DMF) 6]∙(CH3OH) 2∙2H2O。用

Ⅹ- ray对金属冠醚(a)进行晶体结构测定和解析，测试分析结果得知金属冠醚(a)为六核十八环金属冠醚，晶体属三斜晶系，空间群P-1，晶胞参数a() =13.814(7), b() =17.027(11), c() =28.689(15), α（°）=84.523(14), β（°）=76.116(8), γ（°）=66.108(7), V(Å3) =5990(6), Z=1, Dcalc(g/cm3) =1.397, μ(mm-1) =0.792, R1=0.0808, wR2 =0.1781, GOF＝1.564。最后通过

Kasahara 等提出的小鼠爪掌肿胀法对金属冠醚（a）进行抗炎活性测试，结果显示：金属冠

醚（a）组的小白鼠右左脚肿胀差平均值为0.0233mm，抑制率为46.2%，与空白对照进行比较，F值为52.941，P值为0.002，化合物的抗炎活性比参照二氟尼柳强。

2.合成新型双酰肼衍生物配体N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼，通过1H NMR、

13C NMR、IR 等方法对其结构进行表征，并对其进行抗炎活性测试。测试结果为通过

Kasahara等提出的小鼠爪掌肿胀法，结果显示：化合物小白鼠右左脚肿胀差平均值为0.0287mm，抑制率为33.7%，与空白对照进行比较，F值为28.471，P值为0.006，化合物的抗炎活性略比参照二氟尼柳好。

以N，N'-二（4-甲基水杨酰基）己二酰肼为配体与金属离子铁（Ⅲ）形成配位，得到了相应的金属冠醚（b），并对其进行了相应的熔点、IR、UV-Vis、热重分析等表征，并通过X-Ray晶体解析确定了它的分子结构式为[Fe6(C14H15N2O5) 2(C22H20N4O6) 2(H2O) 2(DMF) 4] ∙

（H2O）16(CH3OH) 4。用X-ray对其晶体结构进行了测定和解析，金属冠醚（b）为六核金属冠

醚，晶体属三斜晶系，空间群P-1. 晶胞参数a() ＝16.413(3)，b()＝16.869(4)，c(Å)

＝17.038(4) ，α（°）＝119.395(4)，β（°）＝109.22(4)，γ（°）＝98.253(4)°，V(Å3)＝3604.0(13)，

Z＝1，Dcalc＝1.168 g/cm-3，μ(mm-1) =0.664，R1＝0.0561，wR2＝0.1656，GOF＝1.295.。最后通过Kasahara等提出的小鼠爪掌肿胀法对金属冠醚（b）进行抗炎活性测试，结果显示：金属冠醚（b）组的小白鼠右左脚肿胀差平均值为0.0227mm，抑制率为47.6%，与空白对照进行比较，F值为56.529，P值为0.002，化合物的抗炎活性比参照二氟尼柳强。

综上所述，本文合成和表征了2种新型双酰肼类衍生物配体及其分别与金属铁（Ⅲ）配位形成的2种金属冠醚。2种新型配体与相应得金属离子在不同的溶液体系中通过自组装的形式形成了相应的金属冠醚，并用X-ray对单晶结构进行了解析，最后通过Kasahara等提出的小鼠爪掌肿胀法对其进行抗炎活性测试。本论文的研究工作不仅对双酰肼类衍生物及其金属冠醚的进一步合成打下了基础，而且对金属冠醚的结构及其应用研究也提供了参考。

进一步的研究工作设想，如下所述：

(1)拓展双酰肼衍生物及其金属冠醚的基础研究范围，对所得的配体及其金属冠醚进行生物活性测试，探讨此类双酰肼衍生物本身及其配合物的抗菌活性和磁性等；

(2)将此类双酰肼与其它金属离子反应比如铜(II)、锰(III)、钴(III)等合成得到不同的金属配合物，并研究其有关的活性；

(3)在配体本身的结构基础上通过引入新的基团或者将配体进行结构修饰与改造比如中间的长链合成环形结构，合成具有新型结构的双酰肼衍生物及其金属配合物，并研究金属配合物的催化活性、磁性、生物和药物活性等。

参考文献

[1] Lüt tringhaus A, Ziegler K. übervielg lied ri ge Ring systeme: V(III). üb ere in eneue Anwendungdes Verünnung sprinzips. *J. Ann. Chem. Ann. Chim.*, **1937**, 528(1): 155-161．

[2] Adams R, Whitehill L N. Many-Membered Ring Compounds by Direct Synthesis from Two1, 1'-Bifunctional Molecules. *J. Am. Chem. Soc*., **1941,** 64: 2073-2078．

[3] Ackman R G, Brown W H, Wright G F. The Condensation of Methyl Ketones with Furan. *J. Org. Chem*., **1955**, 20: 1147-1158.

[4] Pedersen, C. J. Crystalline Salt Complexes of Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc*. **1970**, *92*: 386-391.

[5] Pedersen C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89: 7017-7036.

[6] Lehn J M. Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29(11): 1304-1319.

*[7]* Philp D, Stoddart J F. Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35(35): 1154-1196

[8] Pedersen C J. The Discovery of Crown Ethers. *Science*., **1988**, 241(4865): 536-540.

[9] Lehn J M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules and Molecular Devices. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27(1): 89-112.

[10] Cram D J. The design of molecular hosts, guests, and their complexes. *Science*., **1988**, 240(4853): 760-767.

[11] Sauvage J P, Ed. Transition Metals in Supramolecular Chemistry. *Wiley. New York*., **1999**, 5: 24-27.

[12] WeiY, DouJM, ZhuDZ. etal. Cation-interactionsin [Na(dibenzo-18-crown-6)] 2[Pd(SCN) 4]*. J. Acta Cryst.*, **2001**, 57: 127-129.

[13] 窦建民, 刘颖, 孙德志, 等. 阳离子-π相互作用[K(DI18-C-6)] 2[M(SCN) 4] (M=Pd, Pt)的合成与结构研究[J]. 化学学报. **2001**, 59 : 918-924.

[14] Kiriniemi S, Sillanpa A A, Nissinen M. et al. Polar crystals with one-dimensional arrays fromachiralcomponents: crystalstructuresof2: 2complexesof

Dibenzo-18-crown-6-imidazolium and pyrazolium perchlorates. *J. Chem. Commun*., **1999**, 897-898.

[15] 朱德中, 王彤, 宋兴民, 等. 二维网状冠醚配合物-苯并15-冠-5、二苯并18-冠-6 与Na2 [Pt(SCN)-6] 配合物的合成与结构[J]. 化学学报, **2002**, 60: 910-916.

[16] Zhu D Z, Song X M, Dou J M, et al. [Na(DB 18-MC-6)(H2O) 2] [Na(DB 18-MC-6)(SCN) 2]: Two-Dimensional Network ComplexAssembled byπ-πStacking Interactions, Hydrogen Bonds and Electrostatic Interactions. *J. Chin. Chem*., **2002,** 20: 424-426.

[17] Long D L, Cheng W D, Huang J S. et al. One-dimensional co-ordination polymers formed by crown ether metal cation bridges: synthesis and crystal structure of nickel(II) dithiolene complexes[ {Na(benzo-15-crown-5)}2Ni(i-mnt) 2] n·nCH 2Cl2and [ {Na(benzo-15-crown-5)}2Ni(mnt) 2] n. *J*. *Polyhedron*., **1998**, 17(22): 3969-3975.

[18] Talanova G G, Elkarim N S A, Talanov V S, et al. The" Picrate Effect" on ExtractionSelectivities of Aromatic Group-Containing Crown Ethers for Alkali Metal Cations. *J. Am. Chem. Soc*., **1999**, 121: 1281-1290.

[19] 窦建民, 李大成, 于清江, 等. 18-冠-6与Na2[M(mnt) 2] (M=Cu, Ni)配合物的合成与结构[J]. 化学学报, **2001**, 59(12): 2162-2169.

[20] Wang D Q, Yu Q J, Dou J M. Two-dimensional Network Crown Ether Complex. Synthesis and Crystal Structure of 18-Crown-6 Complex: [K(18-C-6)] 2[Cd(mnt) 2]. *J. Chin. Chem.,* **2002**, 20(2): 191-193.

[21] Pecoraro V L. Structural characterization of [VO(salicylhydroximate)(CH3OH)] 3: Applications to the biological chemistry of vanadium(V). *Inorg. Chim. Acta.,* **1989**, 155(2): 171-173.

[22] LahMS, PecoraroVL, Isolationandcharacterizationof{MnⅡ[MnⅢ(salicylhydroximate)] 4(acetate)2(DMF)6}·cntdot·2DMF: an inorganic analog of Mn2+(12-crown-4). *J. Am. Chem. Soc*., **1989**, 111: 7258-7259.

**[23]** Lehn, J M. 沈兴海(译), 超分子化学: 概念和展望. 北京大学出版社, **2002.**

[24] Stemmler A J, Barwinski A, Baldwin M J, et al. Facile Preparation of Face Differentiated, Chiral 15-Metallacrown-5 Complexes. *J. Am. Chem. Soc.,* **1996**, 118(47): 11962-11963.

[25] Gibney B R, Stemmler A J, Pecoraro V L, et al. Generalizing the metallacrown analogy: ligand variation and solution stability of the VVO 9-metallacrown-3 structure type. *Inorg. Chem.,* **1993**, 32(26): 6008-6015.

[26] Gibney B R, Kessissoglou D P, Kampf J W, et al. Copper(II) 12-Metallacrown-4: Synthesis, Structure, Ligand Variability, and Solution Dynamics in the 12-MC-4 Structural Motif. *Inorg. Chem.,* **1994**, 33(22): 4840-4849.

[27] Gibney B R, Wang H, Kampf J W, et al. Structural Evaluation and Solution Integrity in the Manganese 12-MC-4 Structural Type. *Inorg. Chem*., **1996**, 35, 6184-6193.

[28] Kwak B, Rhee H, Lah M S, et al. Synthesis and Characterization of [MnIII6(N-formylsalicylhydrazidate)6(MeOH)6] : A New Type of Macrocyclic Hexanuclear Manganese Cluster. *Inorg. Chem.,* **1998**, 37(14): 3599-3602.

[29] Varshney A, Webster M L, Gary G M. [Syntheses and reactions of the cis-PtCl2 {Ph2P(CH2CH2O) nCH2CH2PPh2-P, P'} (n = 3-5) metallacrown ether complexes. The x-ray crystal structures of the n = 4 and 5 complexes and of [cis-Pt {Ph2P(CH2CH2O) 4CH2CH2PPh2-P, P', O}(H2O)] (BF4) 2](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00038a050?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey). *Inorg. Chem*., **1992**, 31(12): 2580-2587.

[30] 白正帅. 过渡金属-硫簇合物的合成、结构和性能研究: [青岛科技大学硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, **2005**, 37-59.

[31] Pedersen C J. Macrocyclic polyether sulfides. *J. Org. Chem.*, **1971**, 36(2): 254-257.

[32] Tereza A, Catherine D S, Catherine R, et al. Experimental and Theoretical Study of the Antisymmetric Magnetic Behavior of Copper *inverse*-9-Metallacrown-3 Compounds. *Inorg. Chem.,* **2008**, 47: 7545-7555.

[33] Guang-Xiang Liu, Wei Guo, Sadafumi Nishihara, et al. A chiral copper(II) inverse-9-metallacrown-3 complex: Synthesis, crystal structure, ferroelectric and magnetic properties. *Inorg. Chim. Acta.,* **2011**, 368: 165–169.

[34] Gibney B R, Kampf J W, Pecoraro V L. et al. Structural Evaluation and Solution Integrity of Alkali Metal Salt Coplexes of the Manganese 12-Metallacrown-4 (12-MC-4) Structural Type. *Inorg. Chem.,* **1996**, 35(21): 6184-6193.

[35] Alexiou M, Raptopoulou C P, Kessissoglou D P. et al. From Monomer Zinc-Oxamato Complexes to Tetranuclear Inverse 12-Membered and Octanuclear 12-Membered Metallacrowns. *Inorg. Chem*., **2002**, 41(18): 4732-4738.

[36] Stamatatos T C, Dionyssopoulou S, Efthymiou G, et al. The First Cobalt Metallacrowns: Preparation and Characterization of Mixed-Valence Cobalt(II/III), Inverse 12-Metallacrown-4 Complexes. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44(10): 3374-3376.

[37] Bodwin J J, Pecoraro V L. Preparation of a Chiral, 2-Dimensional Network Containing

Metallacrown and Copper Benzoate Building Blocks. *Inorg. Chem*., **2000**, 39: 3434-3435.

[38] Careri M, Tegoni M, Zagnoni I, et al. Pentacopper(II) 12-metallacrown-4 complexes withα- andβ-aminohydroxaic acids in aqueous solution: a reinvestigation. *J*. *Inorg. Biochem*., **2003**, 93: 174-180.

[39] Seda S H, Janczak J, Lisowski J. Synthesis and reactivity of copper(II) metallacrowns with (S) -phenylalanine and 2-picolinehydroxamic acids. *Inorg. Chim. Acta*. **2006**, 359: 1055-1063.

[40] Psomas G, Stemmler A J, DendrinouS C, et al. Preparation of Site-Differentiated Mixed Ligand and Mixed Ligand/Mixed Metal Metallacrowns. *Inorg. Chem*., **2001**, 40(7): 1562-1570.

[41] Maria A, Ioannis T, Catherine D S, et al. High nuclearity nickel compounds with three, four or five metal atoms showing antibacterial activity. *J*. *Inorg. Biochem*., **2003**, 93: 256–264

[42] Xiao-Juan Zhao, Qing-Fu Zhang, Da-Cheng Li, et al. Syntheses, structural characterizations andpropertiesof12-MC-4organotin(IV) metallacrowns: [12-MCRSn(IV) N(shi) -4] and[12-MCRSn(IV) N(Clshi) -4] (R=Et, Bu, Ph=H3shi=salicylhydro xamic acid; H3Clshi =5-chlorosalicylhydroxamic acid). *J. Org. Chem*., **2010,** 695: 2134-2141

[43] Kessissoglou D P, Kampf J W, Pecoraro V L. Compositional and geometrical isomer of 15-metallacrowns-5 complexes. *Polyhedron.*, **1994**, 13: 1379-1391.

[44] Govor Evgen V, Lysenko A B, Chernega A N, et al. Copper(II) -lanthanide(III) 15-metallacrown-5 complexes based on pyrazinohydroxamic acid as new multiple-binding pentagonal platforms with Lewis amphoteric nature. *Polyhedron*., **2008**, 27: 2349-2356.

[45] Pacco A, Absillis G, Binnemans K, et al. Copper(II) 15-metallacrown-5 lanthanide(III) complexes derived from L-serine and L-threonine hydroxamic acids. *Alloys Compd.*, **2008**, 451: 38-41.

[46] Seda S H, Janczak J, Lisowski J. Synthesis and structural characterisation of nickel 15-metallacrown-5 complexes with lanthanide(III) and lead(II) ions: Influence of the central metal ion size on the spin state of peripheral nickel(II) ions. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9: 792-796.

[47] Dendrinou S C, Alevizopoulou L, Iordanidis L, et al. 15-MC-5 manganese metallacrowns hosting herbicide complexes. Structure and bioactibity. *J*. *Inorg. Biochem*., **2002**, 89: 89-96.

[48] Stemmler A. J, Kampf J, Pecoraro V L, et al. The Preparation, Characterization, and

Magnetism of Copper 15-Metallacrown-5 Lanthanide Complexes. *J*. *Inorg. Chem.*, **1999**, 38: 2807-2817.

[49] Cutland A D, Halfen J A, Kampf J W. Pecoraro Vincent L. Chiral 15-Metallacrown-5 Complexes Differentially Bind Carboxylate Anions. *J*. Am. Chem. Soc., 2001, 123(25): 6211-6212.

[50] Kessissoglou D P, Kampf J W, Pecoraro V L. Compositional and geometrical isomer of 15-metallacrowns-5 complexes. *Polyhedron*., **1994**, 13: 1379-1391.

[51] Curtis M Z, Vincent L, Pecoraro, et al. Controlling the Polymorph of Ln(NO)(OH)[15-MC--5] Complexes through Solvent Type and Ln Ion Choice. *Cryst. Growth Des*., **2007**, 7(6): 1098-1105.

[52] Xiao F P, Jin L F, Cheng G Z, et al. Two novel 18-metallacrown-6 complexes: Synthesis, structural characterization and bioactivity. *Polyhedron*., **2007**, 26: 2695-2702.

[53] Luo Wei, Meng Xiang-Gao, Xiao Feng-Ping, et al. Synthesis, characterization and bioactivity of a new Fe(III) 18-metallacrown-6 and a new trinuclear linear Ni(II) complexes. *Polyhedron*., **2008**, 27: 1802-1808.

[54] Xiao F P, Jin L F, Luo W, et al. Synthesis, characterization and bioactivity of a novel 18- metallacrown-6: [Mn(pcshz)(CH3OH)] 6·4CH3OH·4H2O. *Inorg. Chim. Acta*., **2007**, 360: 3341-3346.

*[55]* Afrati T, Dendrinou S C, Kampf J W, et al. Synthesis and structure of [18-MCCuⅡ(N) pko-6] 6+: A new member of anion encapsulating metallamacrocyles. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8: 1173-1176.

[56] Lin S, Liu S X., Lin B Z. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a novel iron(III) 18-azametallacrown-6 compound. *Inorg. Chim. Acta*., **2002**, 328(1): 69-73.

[57] Lin S, Liu S X, Lin B Z. Syntheses, Crystal Structure and Magnetic Property of the Two Mn(III) 18-azaMetallacrown-6 Complexes. *Chin. J. Inorg. Chem*., **2002**, 18(12): 1205-1210.

[58] Lin S, Liu S X, Huang J Q, et al. Four novel nanometer-sized cobalt azametallacrown complexes. *J. Chem. Soc*. *Dalton Trans.*, **2002**, 16: 1595-1601.

[59] Bo Li, Dong-Dong Han, Gong-Zhen Cheng, et al. Synthesis, spectra and crystal structure of a novel 18-metallacrown-6 [Mn6(4-ohashz) 6(CH3OH) 6] 12CH3OH. *Inorg. Chem. Commun*., **2005**, 8: 216–218

[60] T P Shu, H M Feng, J L Wen, et al. Novel 18-membered hexanuclear manganese metalla-diazamacrocycle. *J. Mole. Stru*., **2009**, 936: 19–22.

[61] Yuting Chen, Jianmin Dou, Daopeng Zhang, et al. A 2-D metal-organic framework of the iron-based 18-metallacrown-6 with N-(methyl-maleamic ester) terminal ligand. *Sol. Stat. Sci.,* **2010**, 12: 461–465.

[62] Lin S, Liu S X, Chen Z, et al. Synthesis, Structure, and Magnetism of a Ferric 24-Azametallacrown-8 Complex. *Inorg. Chem.,* **2004**, 43(7): 2222-2224.

[63] Park M, John R P, Lah M S, et al. Two octanuclear gallium metallamacrocycles of topologically different connectivities. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.,* **2007**, 14: 5412-5418.

[64] Zhujun Chen, 24-Membered octanuclear manganese metalladiazamacrocycle. *Inorg. Chem. Commun.,* **2009**, 12: 636–638.

[65] Liu S X, Lin S, Lin B Z. 30-Metallacrown-10 Compounds: [Mn(C14H9N2O3)(CH3OH)] 10·5CH 2Cl2·16CH 3OH·H 2Oand [Fe(C14H9N2O3)(CH3OH)] 10·3CH 2Cl2·12.5CH 3OH·5H 2O. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2001**, 40(6): 1084-1087.

[66] Dou J M, Liu M L, Li D C, et al. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of Two Manganese Metallacrowns: 30-Metallacrown-10 and 18-Metallacrown-6 with Ligands Derived from 3-Hydroxy-2-naphthalenecarbohydrazide. *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2006**, 23: 4866-4871.

[67] Puerta D T, Cohen S M. [Synthesis and structure of the hexameric dodecanuclear metallamacrocycle [(5-methyl-3-phenylpyrazole) 2Zn2(OCH2CH2S)] 6.](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12809229) *Inorg. Chem Commun.,* **2003**, 7 (11): 1278-1279.

[68] John R P, Lee K, Lah M S. Novel 36-membered dodecanuclear manganese metalladiazamacrocycle. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* **2004**, 6(14): 2660-2661.

[69] Bai Yan, Dang Dong-bin, Duan Chun-ying, et al. Synthesis and Structural Characterization of a Nonplanar Neutral [36] Metallacrown-12 Nickel Compound [Ni(C13H9N3O2)(CH3OH)] 12. *Inorg. Chem.,* **2005**, 44(17): 5972-5974.

[70] John R P, Lee K, Lah M S, et al. A Chiral Pentadecanuclear Metallamacrocycle with aSextuple Twisted Möbius Topology. *J. Am. Chem. Soc.,* **2007**, 129(46): 14142- 14143.

[71] Lee K, John R P, Park M, et al. [Steric control of the nuclearity of metallamacrocycles: formation of a hexanuclear gallium metalladiazamacrocycle and a hexadecanuclear manganese metalladiazamacrocycle](http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/dt/b711686a). *Dalton Trans.,* **2008**, 131-136.

[72] Liu W L, Lee K, Park M, et al. Novel 48-Membered Hexadecanuclesr and 60-Membered Icosanuclear Manganese Metallamacrocycles. *Inorg. Chem.,* **2008**, 47(19): 8807-8812.

[73] Moon D, Lee K, John R P, et al. Steric Control of a Bridging Ligand for High-Nuclearity Metallamacrocycle Formation: A Highly Puckered 60-Membered Icosanuclear Metalladiazamacrocycle. *Inorg. Chem.,* **2006**, 45: 7991-7993.

[74] Severin, Kay. Self-assembled organometallic receptors for small ions. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, 245(1-2): 3-10.

[[75] Piotrowski H](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Piotrowski%20H%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11456954), [Polborn K](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Polborn%20K%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11456954), [Hilt G](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Hilt%20G%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11456954), et al. A self-assembled metallomacrocyclic ionophore with high affinity and selectivity for Li+ and Na+. [*J. Am. Chem. Soc.*](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11456954?dopt=Abstract)*,* **2001**, 123(11): 2699-2700.

[76] Piotrowski H, Severin Kay. Self-assembled organometallic 12-metallacrown-3 complexes. *Chem. Eur. J.,* **2001**, 7(15): 3196-3208.

[[77] Piotrowski H](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Piotrowski%20H%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11959951), [Severin K](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Severin%20K%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11959951). A self-assembled, redox-responsive receptor for the selective extraction of LiCl from water. [*Proc Natl Acad Sci U. S. A.*](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11959951?dopt=Abstract)*,* **2002**, 99(8): 4997-5000.

[[78] Lehaire ML](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Lehaire%20ML%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12377041), [Scopelliti R](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Scopelliti%20R%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12377041), [Severin K](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Severin%20K%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12377041). Stabilization of molecular LiF and LiFHF inside metallamacrocyclic hosts. [*Inorg Chem.*](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12377041?dopt=Abstract) **2002**, 41(21): 5466-5474.

[[79] Lehaire M L,](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Lehaire%20ML%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=19750785) [Scopelliti R](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Scopelliti%20R%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=19750785), [Piotrowski H](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Piotrowski%20H%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=19750785), [Severin K](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Severin%20K%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=19750785). Selective recognition of fluoride anion using a Li(+) -metallacrown complex. [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19750785?dopt=Abstract), **2002**, 41(8), 1419-1422.

[[80] Brasey T,](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Brasey%20T%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=15651854) [Scopelliti R](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Scopelliti%20R%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=15651854), [Severin K](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Severin%20K%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=15651854). Neutral metallomacrocycles with four or ten (PEt3) Pd(II) centers. [*Inorg Chem.*](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15651854?dopt=Abstract), **2005**, 44(2): 160-162.

[[81] Saalfrank R W](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Saalfrank%20RW%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11091399), [Trummer S](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Trummer%20S%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11091399), [Reimann U](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Reimann%20U%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11091399), et al. A rectangular zinc cluster and a rectangular nickel cluster that exhibits ferromagnetic coupling. [*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11091399?dopt=Abstract)*,* **2000**, 39(19): 3492-3494.

[[82] Xu Z](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Xu%20Z%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12716187), [Thompson L K](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Thompson%20LK%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12716187), [Milway VA](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Milway%20VA%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12716187), et al. Self-assembled dinuclear, trinuclear, tetranuclear, pentanuclear, and octanuclear Ni(II) complexes of a series of polytopic diazine based ligands: structural and magnetic properties. *I*[*norg. Chem.*](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12716187?dopt=Abstract)*,* **2003**, 42(9): 2950-2959.

[[83] Yamanari K](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Yamanari%20K%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11670709), [Fukuda I,](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Fukuda%20I%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11670709) [Kawamoto T](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Kawamoto%20T%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=11670709), et al. Self-Assembling Synthesis of Cyclic Tri- and Tetranuclear Co (III) Complexes Bridged by Purine-6-thione and Their Characterization by Electrospray Mass Spectrometry and X-ray Crystal Analysis. [*Inorg. Chem.*](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11670709?dopt=Abstract)*,* **1998**, 37(21): 5611-5618.

[84] Sheldrick, William S, Hagen E, et al. Sylvia Preparation and structural characterization of tetranuclear (Ƞ6-benzene) Ru (II) complexes with bridging N-donor ligands. *Inorg. Chimica. Acta*., **1993**, 206(1): 15-21.

[[85] Yamanari K](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Yamanari%20K%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12470080), [Ito R](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Ito%20R%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12470080), [Yamamoto S](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Yamamoto%20S%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12470080), [Konno T](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Konno%20T%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12470080), [Fuyuhiro A](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Fuyuhiro%20A%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12470080), [Fujioka K](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Fujioka%20K%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12470080), [Arakawa R](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed?term=Arakawa%20R%5BAuthor%5D&amp;cauthor=true&amp;cauthor_uid=12470080). Cyclic tetramers composed of rhodium(III), iridium(III), or ruthenium(II) half-sandwich and

6-purinethiones. [*Inorg. Chem.*](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12470080?dopt=Abstract)*,* **2002**, 41(25): 6824-6830.

[86] Hariharasarma, M, Lake C H, Gray G M, et al. [Synthesis, reactions and X-ray crystal structures of metallacrown ethers with unsymmetrical bis(phosphinite) and bis(phosphite) ligands derived from 2-hydroxy-2′-(1, 4-bisoxo-6-hexanol) -1, 1′-biphenyl](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X9801170X?_alid=1863559692&amp;_rdoc=1&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=1&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=4abf866a1ecf4bcfff5b040dd2602961). *J. Orga. Chem.,* **1998**, 580(2): 328-338.

[87] Gray G M, Smith D C, Duffey C H. [31P{1H} NMR spectroscopic and X-ray](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169300000098?_alid=1863565029&amp;_rdoc=1&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=11&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=db14c757807f2b0fd38d342ef6e939fb)crystallographicstudiesofconformationaldynamicsin cis-M {Ph2P(CH2CH2O)5CH2CH2PPh2-P, P′} (M=Mo(CO)4, PtCl2) metallacrown ethers. *Inorg. Chim. Acta.,* **2000**, 300-302, 581-586.

[88] Duffey C H, Lake C H, Gray G M. [Metallacrown ethers with trans-tetracarbonylmolybdenum(0) centers. X-ray crystal structures of trans-Mo(CO) 4 {Ph2P(CH2CH2O) nCH2CH2PPh2-P, P′}(n=3, 5) and trans-Mo(CO) 4 {Ph2P(CH2CH2O) 2-1-C6H4-2-(OCH2CH2) 2PPh2-P, P′}](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169301003504?_alid=1863567983&amp;_rdoc=1&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=1&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=cb7e9da89a687ad86a490cc4f8de6a7a). *Inorg.* Chim. *Acta.,* **2001**, 317(1-2): 199-210.

[89] Butler J M, Jablonsky M J, Gray G M. [Synthesis, NMR Characterization, and Cation Binding of Metallacrown Ethers with Asymmetric Bis(phosphinite) and Bis(phosphite) Ligands Derived from 2-Hydroxy-2'-(1, 4, 7-trisoxo-9-nonanol) -1, 1'-biphenyl](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om020868t?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey). *Organometallics.*, **2003**, 22(5): 1081-1088.

[90] Varshney A, Gray G M. [cis-Mo(CO) 4 {Ph2P(CH2CH2O) nCH2CH2PPh2} (n =3-5) metallacrownethers. X-raycrystalstructureof cis-Mo(CO) 4 {Ph2P(CH2CH2O) 3CH2CH2PPh2}](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00008a013?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM.%255D&amp;searchHistoryKey). *Inorg. Chem.,* **1991**, 30(8): 1748-1754.

[91] Gray G M, Fisha F P, Duffey C H, et al. [An NMR spectroscopic study of the binding of alkali metal cations and methanol by cis-Mo(CO) 4 {Ph2P(CH2CH2O) nCH2CH2PPh2-P, P′} (n](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0020169396050694?_alid=1863568843&amp;_rdoc=1&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=1&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=0e01b05e364a7aea2a540ed620cec4d3)

[=4,5) metallacrown ethers. The X-ray crystal structures of cis-Mo(CO) 4](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0020169396050694?_alid=1863568843&amp;_rdoc=1&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=1&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=0e01b05e364a7aea2a540ed620cec4d3)

[{Ph2P(CH2CH2O)4CH2CH2PPh2-P,P′}·MeOH and cis-Mo(CO)4](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0020169396050694?_alid=1863568843&amp;_rdoc=1&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=1&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=0e01b05e364a7aea2a540ed620cec4d3)

[{Ph2P(CH2CH2)4CH2CH2PPh2-P,P′}·H2O](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0020169396050694?_alid=1863568843&amp;_rdoc=1&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=1&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=0e01b05e364a7aea2a540ed620cec4d3). *Inorg. Chim. Acta.,* **1996**, 246: 229-240.

[92] Gray G M, Varshney A, Duffey T H, et al. [[cis, cis, trans-RuCl2(CO)2{Ph2P(CH2CH2O)nCH2CH2PPh2-P, P'}] m (n = 4, 5; m= 1, 2, ...) MetallacrownEthers. X-rayCrystalStructuresof](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om00001a036?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey)

[{cis,cis,trans-RuCl2(CO)2{Ph2P(CH2CH2O)4CH2CH2PPh2-P,P'}, a Complex Which Exhibits](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om00001a036?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey) [Rotational Isomers in the Solid State, and](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om00001a036?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey) [[cis,cis,trans-RuCl2(CO)2{mu.-Ph2P(CH2CH2O)4CH2CH2PPh2-P,P'}]2, an Unusual](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om00001a036?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey)

[Dimetallacrown Ether](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om00001a036?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey). *Organometallics.,* **1995**, 14(1): 238-244.

[93] Varshney A, Webster M L, Gary G M. [Syntheses and reactions of the cis-PtCl2 {Ph2P(CH2CH2O) nCH2CH2PPh2-P, P'} (n = 3-5) metallacrown ether complexes. The x-ray crystal structures of the n = 4 and 5 complexes and of [cis-Pt {Ph2P(CH2CH2O) 4CH2CH2PPh2-P, P', O}(H2O)] (BF4) 2](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00038a050?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey). *Inorg. Chem.,* **1992**, 31(12): 2580-2587.

[94] Stang P J, Gray G M, Smith R D, et al. [Molecular Architecture via Coordination: Marriage of Crown Ethers and Calixarenes with Molecular Squares, Unique Tetranuclear Metallamacrocycles from Metallacrown Ether and Metallacalixarene Complexes via Self-Assembly.](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja9642267?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey) *J. Am. Chem. Soc.,* **1997**, 119(22): 5163-5168.

[95] Smith R D, Gray G M. [Reversible Polymerization and Cis−Trans Isomerization Equilibria in [PdCl2 {Ph2P(CH2CH2O) 4CH2CH2PPh2-P, P'}] Metallacrown Ethers](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic971249t?prevSearch=%255BContrib%253A%2BGray%252C%2BG.%2BM%255D&amp;searchHistoryKey). *Inorg. Chem.,* **1998**, 37(8): 1791-1797.

[96] Arduengo A J, Harlow R L, Kline M. [A stable crystalline carbene](http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00001a054?prevSearch=%255BContrib%253A%2BArduengo%252C%2BA.%2Band%2BArduengo%252C%2BA.%2BJ.%255D&amp;searchHistoryKey). *J. Am. Chem. Soc.,* **1991**, 113(1): 361-363.

[97] Nielsen D J, Cavell K J, Skelton B W, et al. [Tetrafluoroborate anion BF bond activation-unusual formation of a nucleophilic heterocyclic carbene: BF3 adduct](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169303001439?_alid=1863625652&amp;_rdoc=7&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=15&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=810e2246859aaee5094c2ec645630fdb). *Inorg. Chim. Acta.,* **2003**, 352: 143-150.

[98] Wan X J, Xu F B, Zhang Z Z, et al. [Synthesis and crystal structure of metal (M = Ag, Cu) crown ether with N-heterocyclic carbene linkage](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700305002571?_alid=1863627884&amp;_rdoc=1&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=1&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=ead672d4b9b8c3102f0190aedccaf973). *Inorg. Chem. Commun.,* **2005**, 8(11): 1053-1055.

[99] Wang J W, Song H B, Zhang, Z Z, et al. [Macrocyclic dinuclear gold(I) and silver(I) NHCs complexes](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169305003944?_alid=1863630245&amp;_rdoc=1&amp;_fmt=high&amp;_origin=search&amp;_docanchor&amp;_ct=1&amp;_zone=rslt_list_item&amp;md5=1e68c941b16b28e58585eb4b5ed1ff37). I*norg. Chim. Acta.,* **2005**, 358(13): 3653-3658.

[100] Wang J W, Li Q S, Zhang Z Z, et al. Synthetic and structural Studies of Silver(I) - and Gold(I) -Containing N-Heterocyclic Carbene metallacrown Ethers. *Eur. J. Org. Chem.,* **2006**, 5: 1310-1316.

[101] Komiya N, Naota T, Oda Y, et al. Aerobic oxidation of alkanes and alkenes in the presence of aldehydes catalyzed by copper salts and copper-crown ether. *J. Mol. Catal. A: Chem.,* **1997**, 117: 21-37

[102] Maspero A, Brenna S, Galli S, et al. Synthesis and characterisation of new polynuclear copper(Ⅰ) pyrazolate complexes and their catalytic activity in the cyclopropanation of olefins. *J. Organomet. Chem.,* **2003**, 672: 123-129.

[103] Casarin M, Corvaja C, Nicola C D, et al. Spontaneous Self-Assembly of an Unsymmetric Trinuclesr Triangular Copper(Ⅱ) Pyrazolate Complex, [Cu3(μ3-OH) (μ-pz) 3 (MeCOO) 2 (Hpz)] (Hpz=Pyrazole). Synthesis, Experimental and Theoretical Characterization, Reactivity and Catalytic Activity. *Inorg. Chem.,* **2004**, 43(19): 5865-5876.

[104] Ardizzoia G A, Brenna S, Castelli F, et al. New copper(Ⅰ) and silver(Ⅰ) triazolato-complexes: Synthesis, reactivity and catalytic activity in olefin cyclopropanatio. *J. Org. Chem.*, **2008**, 693(10): 1870-1876.

[105] 张舟, 李波, 孙旭镯, 等. 新型金属杂冠醚配合 物

18-MC-6[Mn6(4-Amashz) 6(DMF) 6]·12DMF的合成. 武汉大学学报（理学版）, **2006**, 52(6):

667-670.

[106] Alexiou M, Tsivikas I, Dendrinou S C, et al. High nuclearity nickel compounds with three, four or five metal atoms showing antibacterial activity. *J. Inorg. Biochem*., **2003**, 93: 256.

[107] Xiao F P, Jin L F, Cheng G Z, et al. Two novel 18-metallacrown-6 complexes: Synthesis, structural characterization and bioactivity. *Polyhedron*. 2007, 26(12): 2695-2702.

[108] Xiao F P, Jin L F, Ji Z P, et al. Synthesis, characterization and bioactivity of a novel 18- metallacrown- 6: [Mn(pcshz) (CH3OH)] 6·4CH 3OH·4H 2O. *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, 360(10): 3341- 3346.

[109] Jin L F, Xiao F P, Cheng G Z, et al. Synthesis, crystal structure and bioactivity of a novel 18-metallacrown-6 [Mn6(H2O) 6(abshz) 6] ·36H2O. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9(7): 758-760.

[110] Li B, Han D D, Cheng G Z, et al. Synthesis, spectra and crystal structure of a novel

18-metallacrown-6 [Mn6(4-ohashz) 6(CH3OH) 6]·12CH3OH. *Inorg. Chem. Commun.,*

**2005**, 8(2): 216-218.

[111] Jin L F, Xiao F P, Cheng G Z, et al. Synthesis, crystal structure and bioactivity of a novel 18-metallacrown-6 [Mn6(H2O) 6 (anshz) 6] ·10DMF. *J. Organomet. Chem.,* **2006**, 691(13): 2909-2914.

[112] Song Y, Liu J C, Liu Y J, et al. Preparation, Crystal Structure, and Magnetic Properties of 12-Metallacrown-4 Complexes with the Donors on the The Organic Periphery of Molecule. *Inorg. Chim. Acta.,* **2000**, 305(2): 135-142.

[113] Mandal S K, Young V G, Jr, et al. Polyunclear Carboxylato-Bridged Iron(II) Clusters: Synthesis, Structure, and Host-Guest Chemistry. *Inorg. Chem.,* **2000**, 39(8): 1831-1833.

[114] MajumderA, GoswamiS, BattenSR, etal. CatalyticOxidationof 3, 5-dis-tert-butylcatechol by a Manganese(Ⅲ) 18-azametallacrown-6 compound:

Synthesis, Crystal Structure, Fluorescence, Magnetic and Kinetic Investigation. *Inorg. Chim. Acta.,* **2006**, 359(8): 2375-2382.

*[115]* 陈嘉媚, 鲁统部. 氮杂穴醚配体及其金属配合物对小分子的识别及活化作用. 科学通报, **2007**, 52(4): 369-379.

[116] Chen H, Maestre M F, Fish R H. Molecular Recognition of Aromatic Amino Acid Guests by Cp\*Rh-Nucleobase/Nucleoside/Nucleotide Cyclic Trimer Hosts in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117: 3631-3632.

[117] Chen H, Ogo S, Fish R H. The Molecular Recognition of Aromatic and Aliphatic Amino Acids and Substituted Aromatic and Aliphatic Carboxylic Acid Guests with Supramolecular (Ƞ5-Pentamethylcyclopentadienyl) rhodium-Nucleobase, Nucleoside, and Nucleotide Cyclic Trimer Hosts via Non-Covalentπ-πand Hydrophobic Interactions in Water: Steric, Electronic and Conformational Parameters. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118: 4993-5001.

[118] Barbera J, Elduque A, Gimenez R, et al. (Pyrazolato) gold Complexes Showing Room-Temperature Columnar Mesophases. Synthesis, Properties, and Structural Characterization. *Inorg. Chem.,* **1998**, 37(12): 2960-2967.

[119] Kim S J, Kang S H, Park K M, et al. Trinuclear Gold(Ⅰ) Pyrazolate ComplexesExhibiting Hexagonal Columnar Mesophases with Only Three Side Chains. *Chem. Master.*, **1998,** 10(7): 1889-1893.

[120] Shon Shih Jeng. Application of Macrocyclic Polyethers. *J. Chem. Soc*., **1992**, 39(6): 551-556.

[121] Bruker A. X. S. Inc. SMART APEX (Version 5.628), SAINT+ (Version 6.45) and SHELXTL-NT (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., **2001**.

[122] Sheldrick G M. SHELXS97 and SHELXL97. Germany: University of Göttingen, **1997**.

[123] Y. Kasahara, H. Hikino, S. Tsurufuji, M. Watanabe, M. Ohuchi, Planta Med. **1985**, 51: 324-325.

致 谢

本论文工作是在导师金龙飞教授的精心指导下完成的。三年来，金老师不仅在学习、科研对我给予了很大的帮助而且在生活上也经常关心我给解决生活上所遇到的问题。在学习中我培养了治学严谨的科学态度；在科研中，我严格要求自己，虚心学习并养成了良好的科学研究习惯。金老师在学术方面为人师表，从进实验实到毕业的三年的时间中我从金老师身上学到了很多宝贵的东西，使我受益匪浅，终生难忘。在此，我向金老师表示最诚挚的感谢！

本论文的测试工作得到了中南民族大学分析测试中心的曾雄老师、赵莉老师，华中师范大学测试中心的孟祥高老师指导和帮助，在此表示衷心的感谢！

还要感谢实验室的毛骁、杨明、亢子珍以及所有关心和帮助过我的老师和同学，如果没有他们的无私帮助，我就不可能顺利的完成学位论文工作。

最后，衷心感谢我的家人，是他们在背后默默的支持着我，为我付出了很大的心血，也是他们的支持和鼓励才使我顺利的完成了学业，在此对我父母表示我最真诚的感谢！

王 龙

2013年5 月

附 录 攻读学位期间发表的论文

(1)金龙飞，**王龙**，毛骁，杨明，吴腊梅. N，N-二羧甲基-*L*-谷氨酸金属配合物的合成、表征和催化活性. 中南民族大学学报（自然科学版）, **2013**, 32 (1)：16-19.

(2)金龙飞，毛骁，**王龙**，杨明. L-谷氨酸-5-乙酯其金属配合物的合成、表征及催化活性. 中南民族大学学报（自然科学版）, **2013**， 已接收未见刊.