

37-冠-10 的合成及离子选择性

陈 岭, 张衡益, 刘 育

(南开大学化学系, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

摘要 以均苯四甲酸二酰亚胺和 1,5-萘二酚为基本结构单元, 设计合成了一种不对称的 37-冠-10(**1**), 解析了其晶体结构, 并采用紫外-可见光谱和核磁共振等手段研究了冠醚 **1** 与一些阳离子的键合行为. 晶体结构测试表明, 冠醚 **1** 存在分子内的电荷转移相互作用, 生成的较小空腔对较小的离子表现出较强的键合能力. 光谱测试结果表明, 冠醚 **1** 对锂离子的键合作用最强, 对钠离子的键合作用次之, 对其它碱金属/碱土金属离子没有键合作用.

关键词 大环化合物; 37-冠-10; 高度稀释法; 主-客体相互作用; 离子选择性

中图分类号 O626; O641.3

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2011)09-2087-04

大环冠醚作为最早研究的超分子主体化合物, 已经历了数十年的发展. 穴醚、手性冠醚、球醚和半球醚等^[1]各种结构新颖的大环冠醚不断被合成出来, 并显示出对无机阳离子和有机阳离子客体的良好键合能力^[2]. 冠醚对金属离子的选择性键合是冠醚用作离子识别和传感的基础, 通过设计结构新颖的冠醚来实现各种对金属离子的高选择性识别和高灵敏度传感一直是超分子领域研究的重点^[3]. 同时, 基于冠醚和有机客体的主-客体相互作用, 化学家们又构筑了多种超分子组装体^[4]. 带有邻苯二酚和萘酚等富电子 π 平面的冠醚类主体和缺电子 π 平面客体能通过分子间的电荷转移相互作用形成超分子组装体^[5]. 基于这一原理设计合成的轮烷和索烃等机械互锁结构的超分子组装体已经成为研究的重点之一^[6]. 本文将通常发生在分子间的电荷转移相互作用^[7]整合在一个分子内, 设计合成了一个由 1,5-萘二酚、均苯四甲酸二酰亚胺和三缩四乙二醇单元组成的新型 37-冠-10(**1**). 1,5-萘二酚是良好的富电子大 π 平面基团, 均苯四甲酸二酰亚胺是强的缺电子大 π 平面基团, 这两种基团由柔性的三缩四乙二醇链连接成环状分子后, 富电子基团和缺电子基团之间会堆积形成电荷转移作用^[8], 使三缩四乙二醇链形成的空穴能够键合其它金属离子^[9]. 冠醚 **1** 的这种新颖结构使分子内发生自组织作用, 期望由此得到对金属离子的良好选择性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有溶剂使用前均经过无水处理; 金属离子均为高氯酸盐; 其它药品试剂除特殊标注外均为商品化试剂, 未经处理直接使用.

Bruker AV300 型核磁共振波谱仪, 氘代乙腈中加入痕量氯仿作为内标; Thermofinnigan LCQ Advantage LC-MS 型质谱仪; Shimadzu UV2401 型紫外-可见光谱仪, 样品池为标准石英池, 光路长度 10 mm; Bruker SMART-1000 型 CCD X 射线单晶衍射仪, Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.071073$ nm), 石墨单色器, 在 3 kW, $T = 293$ K 下测试, 晶体结构以直接法解出, 采用全矩阵最小二乘法对 F^2 进行修正. 所有结构计算均采用 SHELXTL 软件包进行.

1.2 1,5-二{2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙氧基萘(**2**)的合成

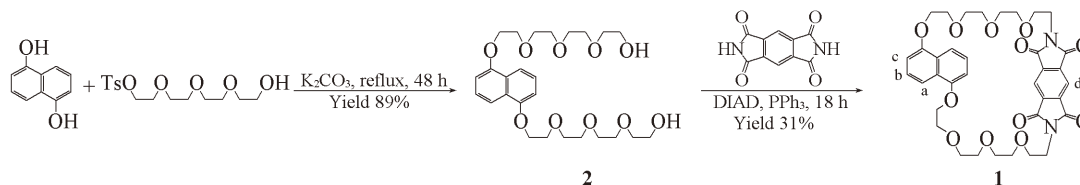
参照文献[10]方法合成 1,5-二{2-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]乙氧基}乙氧基萘(**2**). 合成路线见

收稿日期: 2011-03-31.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20932004, 20972077)资助.

联系人简介: 刘 育, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事超分子化学研究. E-mail: yuliu@nankai.edu.cn

Scheme 1. 在 N_2 气保护下, 向装有 250 mL 无水乙腈的烧瓶中依次加入 1,5-萘二酚(4.0 g, 25 mmol)、三缩四乙二醇单对甲苯磺酸酯(17.4 g, 50 mmol)、无水碳酸钾(13.8 g, 100 mmol)和无水碘化钾(0.1 g), 在电磁搅拌下回流反应 48 h. 反应完成后, 抽滤, 滤液浓缩后经柱色谱分离 [$V(\text{甲醇}):V(\text{三氯甲烷})=1:20$], 得到浅红色油状液体 11.4 g, 产率 89%. $^1\text{H NMR}(400 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, δ : 7.85 (d, $J=9 \text{ Hz}$, 2H), 7.35(t, $J=9 \text{ Hz}$, 2H), 6.84(d, $J=9 \text{ Hz}$, 2H), 4.29(t, $J=5 \text{ Hz}$, 4H), 4.02(t, $J=5 \text{ Hz}$, 4H), 3.52~3.90(m, 24H).



Scheme 1 Synthetic route of the host 1

1.3 冠醚 1 的合成

合成路线见 Scheme 1. 在 N_2 气保护和磁力搅拌下, 向装有 0.35 g(1.6 mmol) 均苯四甲酸二酰亚胺、0.82 g(1.6 mmol) 化合物 2、1.05 g(4 mmol) 三苯基膦和无水四氢呋喃的 250 mL 烧瓶中, 在高度稀释的前提下缓慢加入 0.81 g(4 mmol) 偶氮二甲酸二异丙酯^[11]. 室温反应 18 h 后, 浓缩, 粗产物经柱色谱分离 [$V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{二氯甲烷})=5:5$], 得到淡黄色固体 0.36 g, 产率 31%. 元素分析实测值 (% , $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{12}$ 计算值): C 62.64 (62.42), H 5.63 (5.82), N 4.07 (4.04). $^1\text{H NMR}(400 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, δ : 7.46(d, $J=8.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.36(s, 1H), 7.00(t, $J=8.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.66(d, $J=7.6 \text{ Hz}$, 1H), 4.21(d, $J=4.1 \text{ Hz}$, 2H), 4.16~4.05(m, 2H), 4.03~3.70(m, 11H). $^{13}\text{C NMR}(400 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$, δ : 166.17, 154.35, 135.34, 125.25, 115.49, 114.13, 105.16, 72.23, 71.50, 70.59, 69.92, 68.19, 38.54. ESI-MS, m/z : 715.2($M + \text{Na}$)⁺.

2 结果与讨论

2.1 冠醚 1 的合成

在没有合适模板的情况下, 普通大环化合物的合成通常采用高度稀释法. 该方法的产率一般都较低^[12], 合成的大环环数越大, 其产率越低. 大环化合物冠醚 1 的合成也采用了高度稀释法, 但由于 2 个反应物中分别含有 1,5-萘二酚的富电子大 π 平面基团和均苯四甲酸二酰亚胺的缺电子大 π 平面基团, 使它们被相互拉近, 因而关环反应更易进行, 最终以 31% 的适中产率得到了 37 元环的冠醚 1.

2.2 晶体结构

冠醚 1 的分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{12}$, 分子量为 692.70, 属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 晶胞参数 $a = 4.9459(10) \text{ nm}$, $b = 0.68564(14) \text{ nm}$, $c = 1.9281(4) \text{ nm}$, $\beta = 91.93(3)^\circ$, $V = 6.535(2) \text{ nm}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.408 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 2928$, $2.11^\circ < \theta < 25.02^\circ$, $R_1 = 0.0621$, $wR_2 = 0.1642 [I > 2\sigma(I)]$, $R_1 = 0.0720$, $wR_2 = 0.1738$ (all data), $\text{GOF}(F^2) = 1.090$, $\text{data/variables/restraints} = 5745/102/462$.

在冠醚 1 的晶体结构中, 每个晶胞有 8 个冠醚分子, 在晶体的 b 方向上, 冠醚 1 的分子之间以强的 π - π 相互作用形成层状堆积, π 平面之间的距离为 0.33 nm, 符合常见的电荷转移吸收作用发生的距离^[13], 而且这种堆积是在分子间的缺电子 π 平面和富电子 π 平面之间产生的, 说明固相中存在分子间的电荷转移相互作用. 同时, 分子内也存在这种 π 平面之间的堆积作用(图 1), 平面间距为 0.34 nm. 相对分子间的 π 平面间距, 分子内的堆积有一定的位阻. 对冠醚 1 的晶体结构的进一步分析表

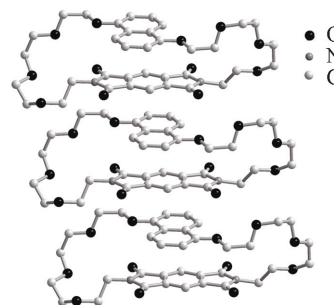


Fig. 1 Structural view of 1 arising from the solid-state single crystal

明, 分子内的电荷转移相互作用使两侧的三缩四乙二醇单元自组织形成近似半径为 0.25 ~ 0.3 nm 的空腔, 这种大小的空腔适合容纳较小的金属离子^[14].

2.3 ¹H NMR 分析

向冠醚 **1** 的氘代乙腈溶液中加入过量的不同金属离子, 结果表明, 只有锂离子和钠离子能引起冠醚 **1** 的化学位移的改变. 与三缩四乙二醇链上 4 个亚乙基的化学位移相比, 芳香区域的化学位移改变更有规律. 由图 2 可见, 加入锂离子后, 冠醚 **1** 的 1,5-萘二酚上的三组氢(a, b, c)的化学位移从 δ 7.449, 7.064, 6.753 分别移动到 δ 7.387, 7.102, 6.762. 均苯四甲酸二酰亚胺上的氢 d 的化学位移从 δ 7.401 移动到 δ 7.434, 其它位置氢的化学位移也发生了一定程度的改变. 加入钠离子后, 冠醚 **1** 的 1,5-萘二酚上三组氢(a, b, c)分别移动到 δ 7.575, 7.186 和 6.896, 但均苯四甲酸二酰亚胺上的氢 d 的化学位移却几乎不变. 表明 1,5-萘二酚和均苯四甲酸二酰亚胺上的杂原子都参与了锂离子的络合, 而 1,5-萘二酚参与了钠离子的配位, 均苯四甲酸二酰亚胺不参与配位.

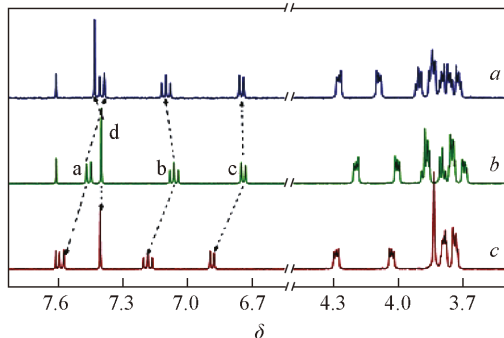


Fig. 2 ¹H NMR spectra of **1** in different solutions (400 MHz, D₃CCN, room temperature)
a. **1** (1.00 mmol/L) + Li⁺ (30 mmol/L); b. **1** (1.00 mmol/L); c. **1** (1.00 mmol/L) + Na⁺ (30 mmol/L). The peak at δ 7.613 indicates the solvent CHCl₃ resonance.

2.4 紫外-可见光谱分析

1,5-二羟基萘和均苯四甲酸二酰亚胺之间能产生电荷转移相互作用^[15]. 冠醚 **1** 的紫外-可见光谱显示, 在 436 nm 处有典型的电荷转移相互作用的吸收峰. 加入金属离子后, 因为 π 平面上的杂原子和金属离子络合, 使这两种基团上的电子密度发生改变, 从而引起电荷转移, 使吸收峰发生改变.

在冠醚 **1** 的溶液中分别加入 50 倍的碱金属和碱土金属离子(其中钾离子因为高氯酸钾在乙腈中的溶解度远小于 50 mmol/L, 只加入到饱和量), 结果表明, 只有锂离子和钠离子引起了明显的紫外-可见光谱吸收峰的变化(图 3). 加入锂离子后, 电荷转移吸收峰从 436 nm 位移到 444 nm, 强度明显降低. 而加入钠离子, 冠醚 **1** 的吸收强度降低较小并且不发生位移. 表明冠醚 **1** 对锂离子的键合作用更强. 根据紫外-可见光谱推断, 冠醚 **1** 对锂离子和钠离子的键合平衡常数都小于 200 L/mol, 同时由于冠醚 **1** 在乙腈中的溶解度约为 1 mmol/L, 因此未进一步测定相应的键合常数.

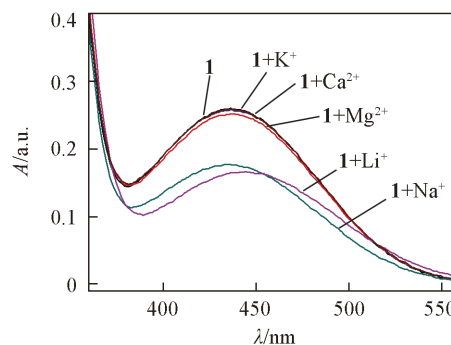


Fig. 3 Absorption spectral changes of **1** (1.00 mmol/L) upon addition of metal cations (50 mmol/L)

综上所述, 合成了一种新型的不对称 37-冠-10 冠醚化合物 **1**. 因为冠醚 **1** 的分子内同时存在富电子的 1,5-二羟基萘结构和缺电子的均苯四甲酸二酰亚胺结构, 使冠醚 **1** 中存在分子内的电荷转移相互作用, 分子发生自组织作用产生更小的空腔, 对较小的金属离子有更好的键合作用. 分析冠醚 **1** 与金属离子作用的核磁和紫外-可见光谱, 发现其对锂离子的键合最强, 钠离子次之, 而对其它碱金属/碱土金属离子则没有键合作用.

参 考 文 献

- [1] Veggel F. C., Noorlander-Bunt H. G., Jorgensen W. L., Reinhoudt D. N. J. Org. Chem. [J], 1998, **63**: 3554—3559
- [2] Ji Yong (纪勇), HU Liang (胡亮), ZHANG Rui (张睿), LI Yi-Zhi (李一志), ZUO Jing-Lin (左景林), YOU Xiao-Zeng (游效曾), Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2011, **32**(3): 545—551

- [3] Liu Y. , Han M. , Zhang H. , Yang L. , Jiang W. . *Org. Lett.* [J], 2008, **10**: 2873—2876
- [4] Serreli V. , Lee C. , Kay E. R. , Leigh D. A. . *Nature*[J], 2007, **445**: 523—527
- [5] Castro R. , Nixon K. R. , Evanseck J. , Kaifer A. E. . *J. Org. Chem.* [J], 1996, **61**: 7298—7303
- [6] Kaiser G. , Jarrosson T. , Otto S. , Ng Y. , Bond A. , Sanders J. K. M. . *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2004, **43**: 1959—1962
- [7] Asakawa M. , Iqbal S. , Stoddart J. F. , Tinker N. D. . *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 1996, **35**: 976—978
- [8] Zhou Q. , Jiang X. , Shao X. , Chen G. , Jia M. , Li Z. . *Org. Lett.* [J], 2003, **5**: 1995—1958
- [9] Vignon S. A. , Jarrosson T. , Iijima T. , Tseng H. , Sanders J. K. M. , Stoddart J. F. . *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2004, **126**: 9884—9885
- [10] Aston P. R. , Huff J. , Menzer S. , Parsons I. W. , Stoddart J. F. , Tolley M. S. , White A. J. P. , Williams D. J. . *Chem. Eur. J.* [J], 1996, **2**: 31—44
- [11] Tong Y. , Hamilton D. G. , Meillon J. C. , Sanders J. K. M. . *Org. Lett.* [J], 1999, **1**: 1343—1146
- [12] Cheng P. , Lin C. , Liu Y. , Lai C. , Peng S. , Chiu S. . *Org. Lett.* [J], 2006, **8**: 435—438
- [13] Liu Y. , Guo D. , Zhang H. , Ding F. , Chen K. , Song H. . *Chem. Eur. J.* [J], 2007, **13**: 466—472
- [14] HAN Jian-Rong(韩建荣) , ZHANG Heng-Yi(张衡益) , LIU Yu(刘育). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2005, **26**(7): 1273—1276
- [15] Hamilton D. G. , Davies J. E. , Prodi L. , Sanders J. K. M. . *Chem. Eur. J.* [J], 1998, **4**: 608—620

Synthesis of 37-Crown-10 and Its Selective Binding Abilities with Cations

CHEN Ling, ZHANG Heng-Yi, LIU Yu*

(*State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Department of Chemistry,
Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract A new asymmetric 37-crown-10 (**1**) with a pyromellitic diimide unit and a 1,5-naphthalene unit was synthesized, and its structure was resolved by X-ray diffraction. The binding behavior of **1** with some cations was investigated by UV-Vis and ¹H NMR spectroscopies. The crystal structure obtained shows that there are two smaller cavities due to the strong interaction from the intramolecular charge transfer. The structural feature is beneficial to the complexation of **1** with smaller cations. The UV-Vis experiments show that its binding ability for lithium is the strongest, that for sodium is weak, and no binding for other alkali metal or alkaline-earth metal ions.

Keywords Macrocyclic compound; 37-Crown-10; High dilution method; Host-guest interaction; Selective with cation

(Ed. : H, J, W, Z)