

• 研究论文 •

芳香桥式双(苯并氮杂-15-冠-5)的合成及其对 碱金属和重金属离子的选择键合

段中余 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 通过 11,12-苯并-1,7,10,13-四氧杂-4-氮杂环十五烷-11-烯(苯并氮杂-15-冠-5)分别与间二苄溴, 间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯反应, 合成了 *N,N'*-间二苄基双(苯并氮杂-15-冠-5) (**1**)、*N,N'*-间苯二甲酰基双(苯并氮杂-15-冠-5) (**2**)和 *N,N'*-对苯二甲酰基双(苯并氮杂-15-冠-5) (**3**) 等三个芳香桥式双(苯并氮杂-15-冠-5)衍生物, 并解析了化合物 **3** 的晶体结构. 进而采用溶剂萃取的方法研究了它们与一价金属阳离子的键合行为. 结果表明, 双冠醚 **2** 对碱金属钠离子和重金属铊离子表现出较高的选择萃取能力, 而双冠醚 **1** 对重金属银离子表现出较高的选择萃取能力.

关键词 阳离子选择性; 晶体结构; 双冠醚; 萃取

Arylene-bridged Bis(benzoaza-15-crown-5) Synthesis and Selective Binding to Alkali/Heavy Metal Ions

DUAN, Zhong-Yu ZHANG, Heng-Yi LIU, Yu*

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

Abstract Three new bis(benzoaza-15-crown-5) derivatives, *i.e.*, *N,N'*-*m*-phenylene-dimethyl-bis(benzoaza-15-crown-5) (**1**), *N,N'*-isophthaloyl-bis(benzoaza-15-crown-5) (**2**) and *N,N'*-terephthaloyl-bis(benzoaza-15-crown-5) (**3**), have been synthesized by reaction of 11,12-benzo-1,7,10,13-tetraoxa-4-aza-cyclopentadec-11-ene (benzoaza-15-crown-5) with α,α' -dibromo-*m*-xylene, isophthaloyl chloride and terephthaloyl chloride, respectively, and an X-ray crystallographic structure was obtained for **3**. Their cation binding behavior to alkali and heavy metal ions was evaluated by solvent extraction of aqueous metal picrates. The result obtained indicates that **2** displays high selectivity to Na^+ and Ti^+ , while **1** shows high extractability and selectivity to Ag^+ .

Keywords cation selectivity; crystal structure; double crown ether; extraction

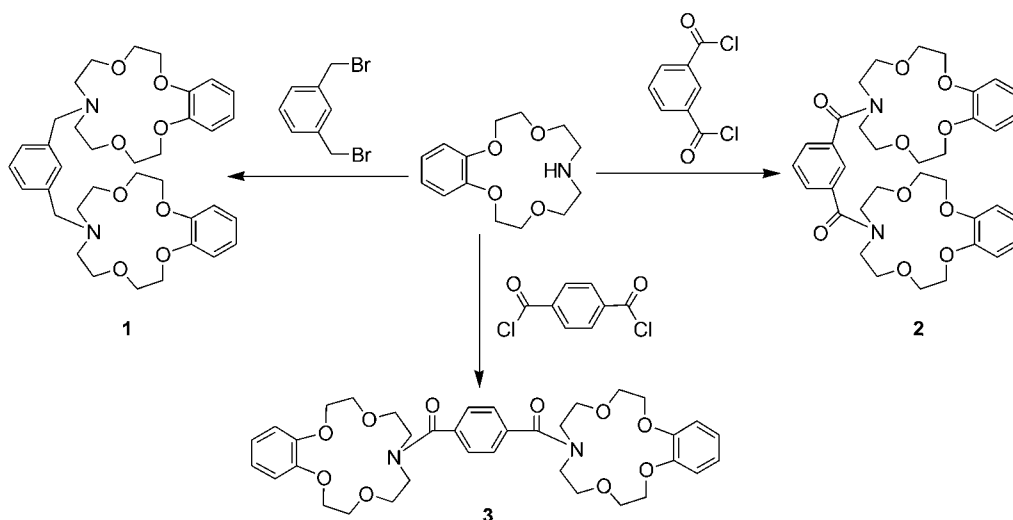
冠醚^[1]作为一种人工合成的受体, 因其对不同金属离子的特殊选择性, 在非线性光学材料、传感器载体以及生命科学的研究中有着广泛的应用前景, 因此, 虽然经过三十多年的研究, 仍然方兴未艾^[2]. 作为冠醚化学重要组成部分的双冠醚^[3,4], 由于其能与阳离子形成“夹心”配合物而展现高的选择络合能力, 进而通过改变双冠醚化合物中冠醚单元的尺寸、桥链长度、供电子原子

种类和结构等, 可以提高其选择性和配位能力, 因此, 这方面的研究一直是冠醚化学的研究热点^[5~7]. 我们曾报道了一系列双冠醚, 并用不同方法考察了它们与金属阳离子的配位作用^[8]. 本文设计合成了3个芳香桥式双苯并氮杂-15-冠-5衍生物(Scheme 1), 并解析了化合物**3**的晶体结构, 进而采用溶剂萃取的方法考察了它们对一价阳离子的萃取能力, 并讨论了不同桥链对双冠醚萃取能力的影响.

* E-mail: yuliu@nankai.edu.cn; Tel: 022-23503625; Fax: 022-23503625.

Received September 27, 2004; revised November 18, 2004; accepted December 14, 2004.

国家自然科学基金(Nos. 90306009, 20372038)和第三世界科学院(No. 03-075 RG/CHE/AS)资助项目.



图式 1 双苯并氮杂-15-冠-5 衍生物 1~3 的合成

Scheme 1 Synthesis of bis(benzoaza-15-crown-5) derivatives 1~3

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

分析纯无水碳酸钾、碘化钠、邻苯二酐、乙腈、四氢呋喃、氯仿和二氧六环均为天津化学试剂公司产品, 间二苯溴购自南京天尊泽众化学有限公司, 各种离子的苦味酸盐为自制产品, 经纯化并表征后使用. 溶剂乙腈、四氢呋喃和二氧六环在使用前均经过无水处理. Shimadzu Bio-Rad FTS 135 红外光谱仪; Varian Mercury VX300 核磁共振仪; Perkin-Elmer 2400C 元素分析仪; XT-4 熔点仪(温度计未经校正); 单晶 X 射线衍射研究是使用标准的 Siemens SMART CCD 面探系统收集 X 射线强度数据, 利用 Mo K α 射线($\lambda=0.07173$ nm)和石墨单色器, 在 2.0 kW (50 kV, 40 mA), $T=293(2)$ K 下操作, 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, 所有结构计算采用 SHELXTL (Siemens, version 5.04) 软件包进行.

1.2 双苯并氮杂-15-冠-5 衍生物的合成

11,12-苯并-1,7,10,13-四氧杂-4-氮杂环十五烷-11-烯(BN15C5)^[9], 间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯参照文献方法^[10]制备.

1.2.1 *N,N'*-间二苯基双(苯并氮杂-15-冠-5) (1)

在 250 mL 三颈瓶中, 将 1.34 g (5 mmol) BN15C5 溶于 100 mL 乙腈中, 再依次加入 0.50 g (3.6 mmol) 无水碳酸钾和 0.66 g (2.5 mmol) 间二苯溴及适量 NaI. 混合液在氮气保护下加热回流 12 h. 冷却至室温后, 过滤, 固体物用少量氯仿洗涤, 合并滤液和洗涤液并旋转蒸发除去溶剂. 将残余物溶于氯仿, 分别用 1 mol/L 的 NaOH

稀溶液和水洗涤三次. 有机层加无水 Na_2SO_4 干燥, 静置数小时. 过滤后旋转蒸发除去有机溶剂, 所得黄色粘稠物用无水乙醇重结晶两次, 得 1.00 g 白色晶体 **1**, 产率 63%, m.p. 65~67 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.25 (s, 1H, Ar-H), 7.19~7.22 (m, 3H, Ar-H), 6.86~6.93 (m, 8H, ArH), 4.11~4.14 (t, $J=9$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{OArOCH}_2 \times 2$), 3.86~3.89 (t, $J=9$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.73~3.77 (t, $J=12$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.67 (s, 4H, $\text{ArCH}_2\text{N} \times 2$), 2.79~2.83 (t, $J=12$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{NCH}_2 \times 2$); IR (KBr) ν : 3060, 3034, 2918, 2864, 1592, 1503, 1452, 1357, 1326, 1257, 1224, 1129, 1055, 998, 930, 850, 810, 747, 702, 603 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8$: C 67.90, H 7.60, N 4.40; found C 67.91, H 7.61, N 4.44.

1.2.2 *N,N'*-间苯二甲酰基双(苯并氮杂-15-冠-5) (2)

向 1.34 g (5 mmol) BN15C5 和 0.50 g (3.6 mmol) 无水碳酸钾的二氧六环悬浊液中, 逐滴加入 0.43 g (2.5 mmol) 间苯二甲酰氯的干燥的四氢呋喃溶液, 此混合液加热回流 4 h. 冷至室温后过滤, 滤液旋干. 残余物用氯仿溶解, 用 1 mol/L 的 NaOH 水溶液和水各洗两遍. 有机层加无水 Na_2SO_4 干燥, 静置数小时. 过滤后旋转蒸发除去滤液中的有机溶剂, 所得棕黄色固体用无水乙醇重结晶两次, 得 0.85 g 白色晶体 **2**, 产率 51%, m.p. 110~112 °C. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.48 (s, 1H, Ar-H), 7.40~7.43 (m, 3H, Ar-H), 6.87~6.94 (m, 8H, Ar-H), 4.08~4.13 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{OArOCH}_2 \times 2$), 3.74~3.91 (m, 20H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 \times 2$, $\text{CH}_2\text{NCH}_2 \times 2$), 3.49 (t, $J=12$ Hz, 4H, CH_2NCH_2); IR (KBr) ν : 3064, 2933, 2873, 1636, 1594, 1506, 1453, 1429, 1354, 1259, 1129, 1055,

927, 801, 780, 744 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{10}$: C 65.05, H 6.67, N 4.21; found C 64.93, H 6.69, N 4.28.

1.2.3 *N,N'*-对苯二甲酰基双(苯并氮杂-15-冠-5) (**3**)

合成步骤同 **2**, 得白色片状晶体 **3**, 产率 66%, m.p. 156~158 $^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 7.39~7.40 (m, 4H, Ar-H), 6.88~6.95 (m, 8H, Ar-H), 4.10~4.14 (d, $J=12$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{OArOCH}_2 \times 2$), 3.76~3.90 (m, 20 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 \times 2$, CH_2NCH_2), 3.47~3.51 (m, 4H, CH_2NCH_2); IR (KBr) ν : 3064, 2924, 2871, 1611, 1503, 1453, 1435, 1256, 1208, 1133, 1052, 921, 874, 741, 688 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{10}$: C 65.05, H 6.67, N 4.21; found C 64.96, H 6.77, N 4.16.

1.3 单晶制备

将得到的化合物 **3** 溶于适量的乙醇配成饱和溶液, 过滤除去不溶物, 在室温下缓慢挥发溶剂, 数日后得到测试所用的单晶.

1.4 溶剂萃取.

溶剂萃取按文献报道的方法进行^[11~13]. 为了避免在萃取过程中体积的变化, 溶剂二氯甲烷在使用前必须用水饱和. 在锥形瓶中分别加入 5 mL 冠醚 **1**, **2** 或 **3** 的二氯甲烷溶液 (1×10^{-3} mol/L) 和 5 mL 金属苦味酸盐水溶液 (1×10^{-4} mol/L), 然后混合物在 25 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 0.5 h. 为了彻底分层, 平衡混合物至少静置 0.5 h. 然后通过紫外可见光谱测定金属苦味酸盐在水溶液的浓度, 最后计算萃取率.

2 结果与讨论

2.1 合成

苯并氮杂-15-冠-5 分别与间二苄溴、间苯二甲酰氯

和对苯二甲酰氯反应, 以中等产率得到了双冠醚 **1**~**3**. 其中, 若从间苯二甲酸和对苯二甲酸出发, 用 SOCl_2 酰化后不需纯化直接进行下一步反应, 也可以以满意的产率得到双冠醚 **2** 和 **3**, 如果酰氯现制现用则效果更好. 另外, 溶剂的处理与否也非常关键, 因为它直接影响着产率的高低.

2.2 晶体结构

化合物 **3** 的分子结构如 Figure 1 所示. 其分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_{10}$; 分子量为 664.73; 晶系: 单斜; 空间群: $P2(1)$; 晶胞参数: $a=1.1759(4)$ nm, $\alpha=90^{\circ}$, $b=1.6317(5)$ nm, $\beta=104.932(5)^{\circ}$, $c=0.9071(3)$ nm, $\gamma=90^{\circ}$, $V=1.6818(9)$ nm^3 ; $Z=2$; $D_m=1.313$ g/cm^3 ; $F(000)=708$; $1.79^{\circ} < \theta < 26.45^{\circ}$; Data/restraints/parameters 3453/0/217. 最终的 $R [I > 2\sigma(I)]$ 因子: $R_1=0.0539$, $wR_2=0.1274$. 在化合物 **3** 的分子结构中, 分别处于两个冠醚环上的苯环在同一平面, 两个冠醚环也处于同一平面. 两个冠醚环平面(即苯环所在平面)与桥链上苯环间的二面角都为 84.5° . 从晶体结构分析, 由于其桥链的刚性使得 **3** 与金属离子形成分子内夹心配合物是很困难的. 这与后面的实验结果是一致的.

在 **3** 的堆积图中(Figure 2), 苯环 a 和 c 是平行的, 而苯环 b 几乎垂直地位于 a 和 c 之间, 其二面角都是 84.5° . b 中 C(1) 原子与 a 环平面的距离及 C(4) 原子与 c 环平面的距离都为 0.343 nm, 而 C(2) 与 a 环平面的距离及 C(3) 与 c 环平面的距离相等都等于 0.371 nm. 根据 Hunter 规则, 这些苯环之间都存在着较强的 $\pi \cdots \pi$ 堆积相互作用, 从而形成了一维层状的空间堆积结构.

2.3 萃取率

在溶剂萃取实验中, 金属离子被冠醚从水相萃取到有机相中, 冠醚对各种离子的萃取率及相对的阳离子选

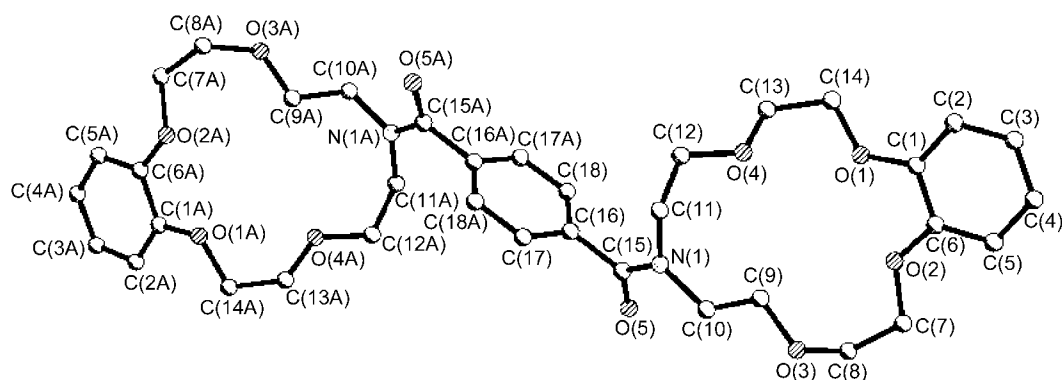


图 1 化合物 **3** 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of compound **3**

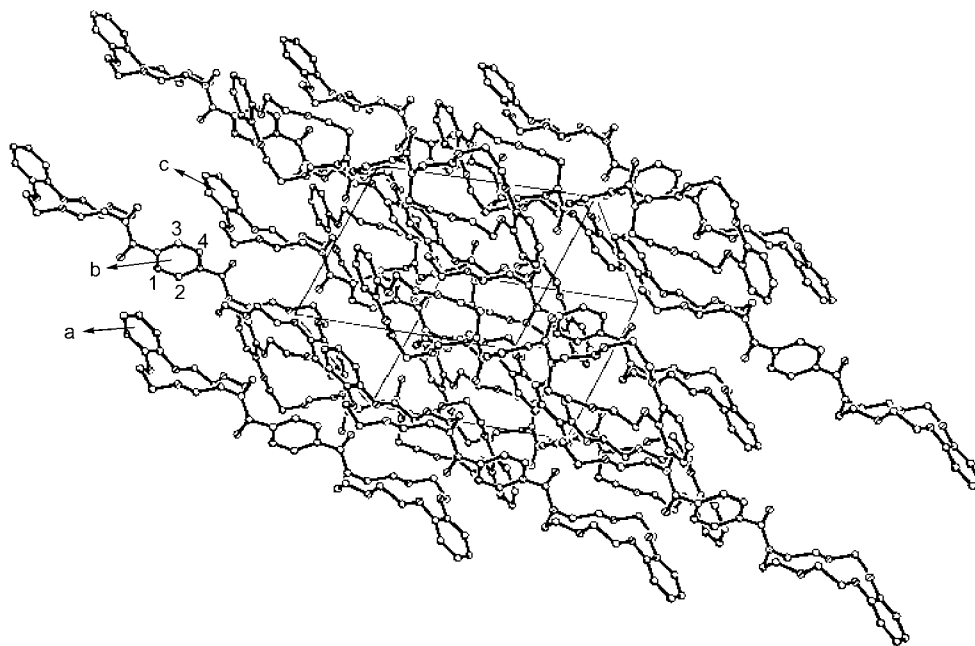


图2 化合物3的堆积图

Figure 2 Packing diagram of compound 3

择性(Tl^+/Ag^+)列于表1中. 相对的离子选择性可由这些离子在有机相和水相之间的分配率(D_M)求得. 这里, $D_M = [\text{M}^+]_{\text{org}}/[\text{M}^+]_{\text{aq}} = \%Ex/(100 - \%Ex)$.

从表1可见, 双冠醚**1**~**3**较之BN15C5对被测的阳离子给出了较低的萃取率. 这可能是由于两个BN15C5环通过一个刚性且疏水的桥链连接后, 一方面限制了母体冠醚环与离子配位时的构型变化, 另一方面降低了母体冠醚在水相中的分布分数^[15], 减弱了冠醚环从水相中萃取金属离子的能力. 值得一提的是, 双冠醚**1**对所有被测离子的萃取率均高于**2**和**3**, 尤其是对银离子展示了最高萃取能力, 达到69%. 这与它们的结构有很大关系: 在双冠醚**1**中, 与冠醚环上氮原子相连的是苯基, 它对氮原子上电子云密度的影响不大; 而在**2**和**3**中,

冠醚环上氮原子与吸电子的羰基相连, 大大降低了氮原子上的电子云密度, 从而削弱了冠醚环配位金属离子的能力. 又根据软硬酸碱理论, 冠醚环中存在属于软碱的氮原子, 它易与软酸(如 Ag^+)配位, 从而导致强的偶极-诱导相互作用, 故对 Ag^+ 给出了高的萃取率. 从表中还可以看出, 与母体BN15C5一样, 双冠醚**1**, **2**和**3**对钠离子表现出比其它碱金属离子高的键合能力, 表明这些双冠醚并不能与金属离子形成分子内夹心配合物, 这与得到的单体的晶体结构是一致的. 因此, 尺寸匹配效应仍起着关键作用. 由此我们可以推断在BN15C5的氮原子上引入基团会直接影响其对一价金属离子的配位能力, 尤其是吸电子基团的引入会显著地降低其配位能力.

表1 一价金属离子苦味酸盐与BN15C5及双冠醚**1**~**3**的溶剂萃取实验结果^aTable 1 Results of solvent extraction of aqueous univalent metal picrates with BN15C5 and benzoaza-15-crown-5 double crown ether derivatives **1**~**3**^a

Ligand	Extractability ^b /%							Selectivity ^c
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ag^+	Tl^+	Tl^+/Ag^+
BN15C5	44.07	54.17	47.80	36.36	53.44	75.62	53.85	0.37
1	15.77	23.36	20.84	8.17	22.37	69.00	30.88	0.20
2	2.24	6.18	3.40	3.53	2.73	3.61	7.08	2.04
3	4.40	18.62	10.45	16.69	14.66	13.39	21.46	1.75

^a Temperature (25.0±0.1) °C; aqueous phase (5 mL), [picrate] 0.1 mmol/L; organic phase (CH_2Cl_2 , 5 mL), [ligand] 1 mmol/L. ^b Defined as percent of picrate extracted into the organic phase. Average of two or three independent runs; error <3% of the reported values. ^c Relative cation selectivity determined by the distribution ratio of metal ion between the organic and aqueous phase.

母体BN15C5虽然对被测的阳离子均给出高的萃取率,但是选择性较差.双冠醚**1**~**3**较之BN15C5,对被测的阳离子配位能力均有所下降,但却不同程度地提高了离子选择性.这可能归因于桥链的引入限制了配位时冠醚环的构型变化,使得尺寸匹配效应和电子效应占据了主导地位.值得注意的是,BN15C5的 Tl^+/Ag^+ 选择性为0.37,而当其氮原子与吸电子的羰基相连变为双冠醚**2**和**3**后, Tl^+/Ag^+ 选择性发生了倒置,分别变到2.04和1.75.综上所述,尺寸匹配效应、电子效应以及空间构型变化等多种因素综合作用的结果使得双冠醚**2**对钠离子和铊离子表现出较高的选择萃取能力,而双冠醚**1**对银离子表现出较高的选择萃取能力.因此,在母体冠醚上引入桥链形成双冠醚,不仅能够改变其配位键合能力,而且还可以改变其离子选择性,这对于设计高选择性的功能超分子体系具有重要的意义.

References

- Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495; 7017.
- Liu, Y.; You, C.-C.; Zhang, H.-Y. *Supramolecular Chemistry — Molecular Recognition and Assembly of Synthetic Receptors*, Nankai University Press, Tianjin, **2001**, pp. 6~155 (in Chinese).
(刘育, 尤长城, 张衡益, 超分子化学——合成受体的分子识别与组装, 南开大学出版社, 天津, **2001**, pp. 6~155.)
- An, H.-Y.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M.; Yan, Z.-M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 939.
- Gokel, G. W.; Leevy, W. M.; Weber, M. E. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2723.
- Cacciapaglia, R.; Di Stefano, S.; Mandolini, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2224.
- (a) Tsubaki, K.; Kusumoto, T.; Hayashi, N.; Nuruzzaman, M.; Fujii, K. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2313.
(b) Elizarov, A. M.; Chiu, S.-H.; Glink, P. T.; Stoddart, J. F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 679.
- (a) Yang, F.-F.; Chen, Y.-Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 2268 (in Chinese).
(杨发福, 陈远荫, 高等学校化学学报, **2002**, *23*, 2268.)
(b) Lu, G.-Y.; Wang, Z.-L.; Song, W.; Hu, H.-W. *Chin. J. Inorg. Chem.* **1998**, *14*, 257 (in Chinese).
(陆国元, 王志林, 宋伟, 胡宏纹, 无机化学学报, **1998**, *14*, 257.)
(c) Niu, C.-R.; Shi, H.; He, Y.-B.; Wu, C.-T. *J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **1998**, *44*, 711 (in Chinese).
(牛长荣, 石浩, 何永炳, 吴成泰, 武汉大学学报(自然科学版), **1998**, *44*, 711.)
- (a) Liu, Y.; Tong, L.-H.; Sun, X.-Q.; Wang, D.-F.; Hu, H.-W. *Acta Chim. Sinica* **1991**, *49*, 220 (in Chinese).
(刘育, 童林荟, 孙小强, 王德芬, 胡宏纹, 化学学报, **1991**, *49*, 220.)
(b) Liu, Y.; Qi, A.-D.; Chen, R.-T.; Zhang, Y.-M. *Acta Chim. Sinica* **1997**, *55*, 1091 (in Chinese).
(刘育, 戚爱棣, 陈荣悌, 张有明, 化学学报, **1997**, *55*, 1091.)
(c) Liu, Y.; Zhang, H.-Y.; Chen, L.-X.; He, X.-W.; Wada, T.; Inoue, Y. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2870.
- Lu, T.-B.; Wu, C.-T. *Chin. J. Org. Chem.* **1989**, *9*, 269 (in Chinese).
(鲁天保, 吴成泰, 有机化学, **1989**, *9*, 269.)
- Song, L.-C.; Hu, Q.-M.; Su, Z.-Y.; Cao, X.-C.; Zhu, J. *Chem. J. Chin. Univ.* **1995**, *16*, 905 (in Chinese).
(宋礼成, 胡青眉, 苏正元, 曹希传, 朱进, 高等学校化学学报, **1995**, *16*, 905.)
- Liu, Y.; Zhang, H.-Y. *Chin. J. Chem.* **2000**, *18*, 66.
- Inoue, Y.; Wada, K.; Liu, Y.; Ouchi, M.; Tai, A.; Hakushi, T. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5268.
- Yang, Y.-W.; Li, C.-J.; Zhang, H.-Y.; Liu, Y. *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 616.
- Hunter, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101.
- Nakamura, M.; Yokono, H.; Tomita, K.; Ouchi, M.; Miki, M.; Dohno, R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3533.

(A0409273 ZHAO, C. H.; LING, J.)