

# 18-冠-6 修饰苝酰亚胺衍生物的合成及 离子识别行为

王丽华, 江山, 张志君, 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** 合成了一种 18-冠-6 修饰的苝酰亚胺衍生物(1), 研究了其作为主体对金属离子与阴离子的选择性识别行为. 结果表明, 主体 1 对  $Ba^{2+}$  离子具有一定的选择性响应, 并可以通过  $Ba^{2+}$  调控主体 1 的堆积行为; 主体 1 还对  $F^{-}$  离子有选择性响应,  $F^{-}$  与苝酰亚胺单元之间发生了阴离子- $\pi$  相互作用.

**关键词** 冠醚; 苝酰亚胺; 阴离子- $\pi$  相互作用; 离子识别

**中图分类号** O625 **文献标志码** A

苝具有优良的着色效果以及不溶解性、化学惰性、光稳定性和热稳定性等特性, 使其在染料工业中备受关注<sup>[1]</sup>. 此外, 由于 n-型半导体的电子特性, 使萘酰亚胺、苝酰亚胺和更高的芳香亚酰胺类染料在电子材料领域中具有广阔的应用前景<sup>[2,3]</sup>. 然而, 由于苝酰亚胺固有的不溶解性, 直到 1959 年其作为潜在的荧光染料所具有的高荧光量子产率和光稳定性才发现, 为研究其光致能量、电子转移以及在激光染料与荧光收集器领域的应用提供了广阔的空间<sup>[4]</sup>. 利用苝酰亚胺单元自身的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用构筑超分子组装体是近年来的研究热点, 研究者利用各种苝酰亚胺衍生物构筑了线状、棒状、纤维状和球形等形貌的组装体, 并研究了其在有机凝胶、液晶和场效应晶体管等方面的应用<sup>[5-12]</sup>.

作为超分子化学的重要研究内容, 荧光传感器已引起关注<sup>[13-17]</sup>. 不仅是金属离子的识别, 对于阴离子的识别研究也备受关注. 由于酰亚胺类衍生物(如萘二酰亚胺和苝酰亚胺)的缺电子性质, 使其可作为很好的电子受体与特定的阴离子发生电子转移(ET)或电荷转移作用(CT)<sup>[18,19]</sup>. 18-冠-6 作为一种经典的冠醚主体化合物, 其对金属离子有较强的键合能力, 对于半径大于冠醚环半径的金属离子, 18-冠-6 可形成 2:1 的夹心络合物. 本文将 18-冠-6 与苝酰亚胺连接, 合成了主体 1. 通过荧光光谱、紫外可见光谱、扫描电子显微镜(SEM)和电子顺磁共振(EPR)等手段研究了主体 1 对阳离子和阴离子的识别行为. 研究发现, 主体 1 对  $Ba^{2+}$  具有一定的选择性响应, 并可通过  $Ba^{2+}$  调控主体 1 的堆积行为; 主体 1 对  $F^{-}$  离子也有选择性响应,  $F^{-}$  与苝酰亚胺单元之间发生了阴离子- $\pi$  相互作用.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

光谱测定使用去离子水 $[(1.0 \sim 1.2) \times 10^{-6} \text{ S/cm}]$ ; 氯仿、乙腈和二甲基亚砜(DMSO)均为色谱纯; 所用阳离子均为标准水合高氯酸盐; 所用阴离子均为标准水合四丁基铵盐; 五甘醇、3,4-二羟基苯腈、3,4,9,10-苝四甲酸二酐、咪唑、醋酸锌、碳酸钾、四氟硼酸钾、四氢铝锂、对甲苯磺酰氯、三乙胺和 4-二甲氨基吡啶(DMAP)均为市售分析纯产品, 未经纯化直接使用.

Bruker 300M 和 Bruker 400M 核磁共振波谱仪,  $CDCl_3$  为溶剂; Thermo Finnigan LCQ Advantage LC-MS 质谱仪; Varian 7.0T 傅里叶变换离子回旋共振高分辨质谱仪; 荧光光谱实验在 25  $^{\circ}C$  下采用常规石英比色皿(10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 45 mm)在 VARIAN CARY Eclipse 荧光光谱仪上进行; 紫外光谱实验采用常

收稿日期: 2013-04-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20932004 和 91227107)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

规石英比色皿(光路长度为 10 mm), 用 PTC-348WI 温控装置控制测试温度为 25 °C, 在 Shimadzu UV-2401PC 紫外分光光度计上进行; HITACHI S-3500N 扫描电子显微镜(SEM); Bruker EMX-6/1 电子顺磁共振仪。

## 1.2 化合物的合成与表征

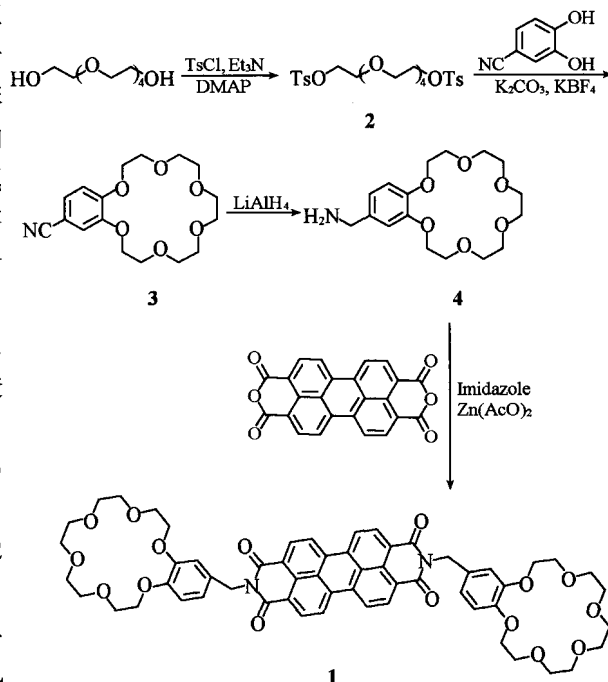
目标化合物 **1**(主体 **1**)的合成路线如 Scheme 1 所示。

**化合物 2**: 将五甘醇(11.9 g, 50.1 mmol)、三乙胺(30.4 g, 300.5 mmol)和催化量的 DMAP 溶于 100 mL 氯仿, 加入 500 mL 圆底烧瓶中; 将对甲苯磺酰氯(28.6 g, 150.3 mmol)溶于 200 mL 氯仿, 加入恒压滴液漏斗中; 向烧瓶中缓慢滴加 TsCl 的氯仿溶液, 常温下搅拌过夜. 停止反应, 旋转蒸干溶剂, 加入水和氯仿溶解分层, 用氯仿萃取 3 次, 合并有机相, 加入无水 NaSO<sub>4</sub> 干燥, 旋转蒸干溶液. 粗品经层析柱[SiO<sub>2</sub>(200~300 目)], 展开剂: V(乙酸乙酯): V(石油醚)=3:1 纯化得淡黄色油状透明液体 18.3 g, 产率 66.8%. <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.80(d, J=8.3 Hz, 2H), 7.45~7.23(m, 2H), 4.24~4.10(m, 4H), 3.75~3.46(m, 16H), 2.45(s, 6H); ESI-HRMS, *m/z*: 569.1492(569.1486) [M+Na]<sup>+</sup>.

**化合物 3**: 将 3,4-二羟基苯腈(2.4 g, 17.4 mmol)和化合物 **2**(8.1 g, 16.4 mmol)溶于 230 mL 无水乙腈, 加入恒压滴液漏斗中; 将碳酸钾(6.1 g, 49.8 mmol)和氟硼酸钾(2.8 g, 24.7 mmol)溶于 50 mL 无水乙腈, 加入 500 mL 圆底烧瓶中. 在氮气保护下, 搅拌加热回流, 缓慢滴加滴液漏斗中的溶液, 滴毕加热回流 3 d. 反应完毕后冷却至室温, 将无机盐过滤, 滤液用水洗涤 2 次, 旋转蒸干乙腈, 加入氯仿溶解, 用蒸馏水洗涤, 氯仿萃取 3 次, 合并有机相, 用无水 NaSO<sub>4</sub> 干燥, 旋转蒸干溶液. 粗品经层析柱[SiO<sub>2</sub>(200~300 目)], 展开剂: V(乙酸乙酯): V(石油醚)=2:1 纯化得白色固体 2.5 g, 产率 45.5%. <sup>1</sup>H NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.24(d, J=1.8 Hz, 1H), 7.08(d, J=1.8 Hz, 1H), 6.88(d, J=8.4 Hz, 1H), 4.27~4.10(m, 4H), 3.94(dd, J=9.0, 4.9 Hz, 4H), 3.86~3.65(m, 12H); ESI-HRMS, *m/z*: 360.1432(360.1418) [M+Na]<sup>+</sup>.

**化合物 4**: 将化合物 **3**(0.64 g, 1.9 mmol)溶于 100 mL 无水四氢呋喃中, 于冰浴及搅拌下分批加入 LiAlH<sub>4</sub>(0.21 g, 5.3 mmol). 室温下搅拌过夜. 溶液由无色渐变成黄绿色, 最后变成黄色. 反应完毕, 冰浴下缓慢加入甲醇, 待反应不剧烈时加入蒸馏水, 直至不再生成气泡. 过滤除去滤渣, 旋转蒸干四氢呋喃, 加入氯仿, 静置分层, 用氯仿萃取 3 次, 合并有机相, 用无水 NaSO<sub>4</sub> 干燥, 旋转蒸干得米黄色油状物体 2.47 g, 产率 98%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 6.89(d, J=15.2 Hz, 3H), 4.19(s, 4H), 3.98(s, 4H), 3.81(dd, J=56.7, 37.4 Hz, 12H); ESI-HRMS, *m/z*: 364.1727(364.1731) [M+Na]<sup>+</sup>.

**化合物 1**: 将 3,4,9,10-苝四甲酸二酐(700 mg, 1.8 mmol)、化合物 **4**(2.0 g, 3.9 mmol)及咪唑(6.2 g)加入 100 mL 圆底烧瓶中, 在氮气保护下, 搅拌加热至咪唑呈熔融状态(约 140 °C), 反应 5 h 后, 冷却至室温. 向反应体系中加入 100 mL 乙醇, 溶解, 移入 500 mL 烧瓶中, 加入 300 mL 2 mol/L 的 HCl 溶液. 于室温下搅拌反应过夜. 反应停止后, 旋转蒸干溶液, 加入 100 mL 蒸馏水, 用 0.45 μm 的过滤膜真空过滤, 将滤渣溶于饱和碳酸钾水溶液中, 室温下搅拌 1 h, 溶液由红色变成墨绿色. 停止反应, 离心, 收集固体粗产品. 粗品经层析柱[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 展开剂: V(氯仿): V(乙醇)=15:1]纯化得暗红色固体 30.2 mg, 产率 17%. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 9.43~7.50(m, 8H), 7.16(d, J=10.4



Scheme 1 Synthetic routes of host 1

Hz, 2H), 6.82(d,  $J=8.3$  Hz, 4H), 5.32(s, 4H), 4.18(s, 4H), 4.12(s, 4H), 3.89(d,  $J=4.0$  Hz, 8H), 3.76~3.57(m, 24H); ESI-HRMS,  $m/z$ : 542.1787(542.1785) [ $M+2Na$ ] $^{2+}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成

采用常规方法合成了五甘醇双对甲苯磺酸酯(2), 以化合物 2 和 3,4-二羟基苯腈为原料, 采用  $K_2CO_3$  作为碱, 并与  $KBF_4$  共同提供钾离子作为模板<sup>[20]</sup> 关环得到 18-冠-6 衍生物 3; 由化合物 3 以较高产率还原得到化合物 4, 进一步与难溶的 3,4,9,10-萘四甲酸二酐反应得到主体 1. 由于冠醚环的增溶作用, 使主体 1 在常见的有机溶剂中均具有一定的溶解度.

### 2.2 主体 1 的堆积行为

萘酰亚胺衍生物的堆积强弱与模式在很大程度上依赖于溶剂的种类与自身的浓度, 因此本文利用紫外吸收光谱, 在不同浓度主体 1 的氯仿溶液以及固定主体浓度在不同比例的 DMSO 与水的混合溶液中研究了主体化合物 1 的堆积行为. 当将主体 1 溶于氯仿溶液中时[图 1(A)], 主体 1 显示出典型的萘酰亚胺单体特征吸收峰(458, 490 和 535 nm, 分别为 0-2 峰, 0-1 峰和 0-0 峰), 0-0 峰和 0-1 峰吸收强度的比值  $A_{0,0}/A_{0,1}$  是衡量化合物堆积程度的重要指标, 比值越小说明萘酰亚胺的堆积作用越强烈. 可见, 随着主体浓度的减弱, 其堆积作用减弱. 而在 DMSO 与水的混合溶液中[图 1(B)], 随着水比例的增大, 主体 1 的堆积作用增强.

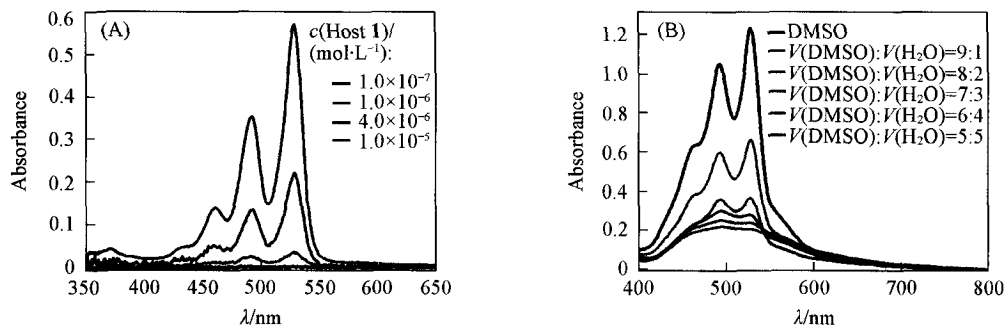


Fig. 1 UV-Vis spectra of host 1 under different conditions

(A) In  $CHCl_3$  solution; (B) in the DMSO and  $H_2O$  mixed solvent,  $c(\text{Host } 1) = 5.0 \times 10^{-5}$  mol/L.

### 2.3 主体 1 对 $Ba^{2+}$ 的识别

由图 2 的荧光光谱可见, 当向主体 1 中加入  $Ba^{2+}$  后, 在长波长处出现一个新的特征峰(600~750

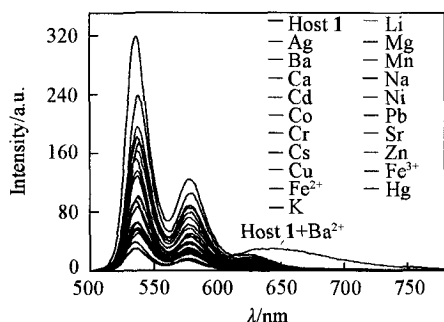


Fig. 2 Fluorescence spectra of host 1 upon addition of various metal ions

$c(\text{Host } 1) = 1.0 \times 10^{-6}$  mol/L;  
 $c(M^{n+}) = 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L;  
 $\lambda_{ex} = 485$  nm;  
 $V(CHCl_3) : V(CH_3CN) = 100 : 1$ .

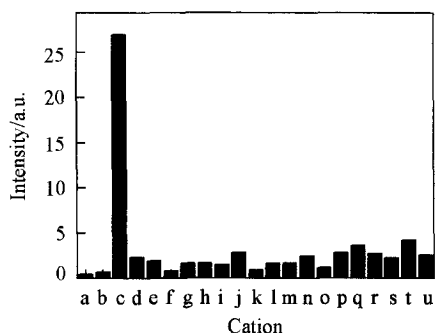


Fig. 3 Fluorescence intensity of host 1 at 656 nm in the presence of different metal ions

$c(\text{Host } 1) = 1.0 \times 10^{-6}$  mol/L;  $c(M^{n+}) = 2.0 \times 10^{-4}$  mol/L;  
 $\lambda_{ex} = 485$  nm;  $V(CHCl_3) : V(CH_3CN) = 100 : 1$ .  
 a. Host 1; b. Ag; c. Ba; d. Ca; e. Cd; f. Co; g. Cr; h. Cs; i. Cu; j.  $Fe^{2+}$ ; k. K; l. Li; m. Mg; n. Mn; o. Na; p. Ni; q. Pb; r. Sr; s. Zn; t.  $Fe^{3+}$ ; u. Hg.

nm). 由此推测主体 **1** 的冠醚环部分与  $\text{Ba}^{2+}$  最匹配, 形成 2:1 的夹心络合物, 从而影响了主体 **1** 的堆积模式或形貌. 通过检测 656 nm 处的荧光发射可实现高选择性识别  $\text{Ba}^{2+}$  (图 3). 通过 Job 实验可得其表观络合计量比为 1:1 (图 4). 通过  $\text{Ba}^{2+}$  荧光滴定 (图 5) 并对 656 nm 处荧光变化值进行拟合得表观键合常数  $K_s = 17400$ . 主体 **1** 对  $\text{Ba}^{2+}$  的检出限为  $3.4 \times 10^{-6}$  mol/L, 线性范围为  $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.4 \times 10^{-4}$  mol/L.

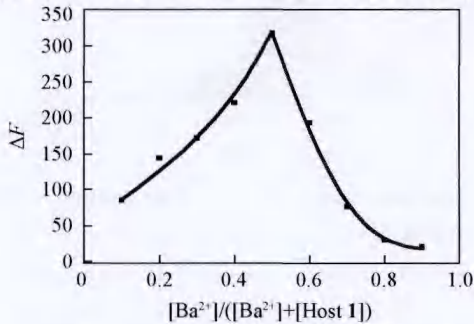


Fig. 4 Job's plot of host **1** and  $\text{Ba}^{2+}$

$c(\text{Host } \mathbf{1}) + c(\text{Ba}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-6}$  mol/L;  
 $\lambda_{\text{ex}} = 485$  nm.

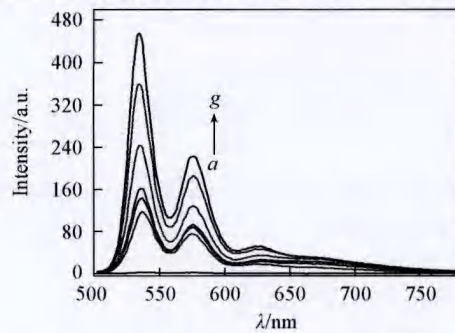


Fig. 5 Fluorescence spectra of host **1** upon addition of  $\text{Ba}^{2+}$

$c(\text{Host } \mathbf{1}) = 4.0 \times 10^{-6}$  mol/L;  $10^6 c(\text{Ba}^{2+}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ :  
 $a-g$ : 0, 8.0, 16.0, 24.0, 32.0, 40.0, 48.0.  
 $\lambda_{\text{ex}} = 485$  nm;  $V(\text{CHCl}_3) : V(\text{CH}_3\text{CN}) = 100 : 1$ .

基于上述键合模式的推测, 在加入  $\text{Ba}^{2+}$  离子时, 主体的堆积形貌应发生变化. SEM 研究表明, 未加入  $\text{Ba}^{2+}$  时, 主体的堆积形貌为线状 [图 6(A) 和 (B)]; 而加入  $\text{Ba}^{2+}$  之后, 堆积形貌变为块状 [图 6(C) 和 (D)]. 此结果表明  $\text{Ba}^{2+}$  的加入显著影响了苝酰亚胺的堆积.

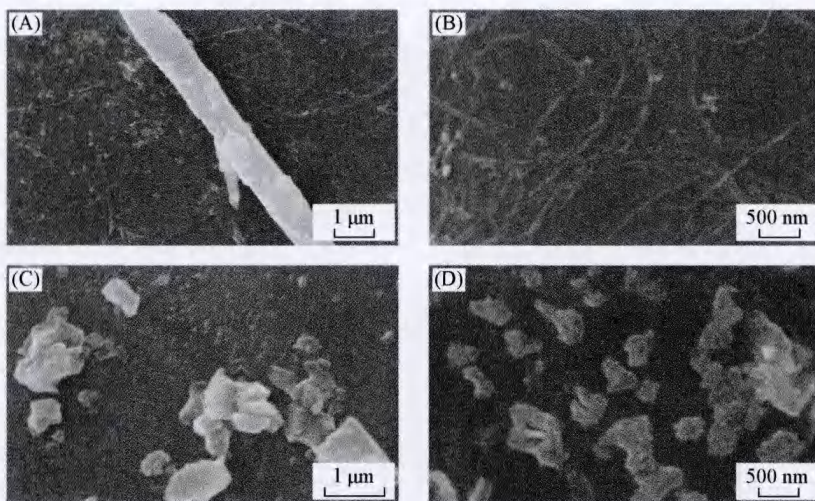


Fig. 6 SEM images of host **1** before (A, B) and after (C, D) the addition of  $\text{Ba}^{2+}$

## 2.4 主体 **1** 对 $\text{F}^-$ 的识别

萘二酰亚胺类衍生物可通过电子转移的诱导作用与  $\text{F}^-$  产生阴离子- $\pi$  相互作用. 该作用的机理为萘二酰亚胺  $\pi$  体系的缺电子特性可使其作为一个电子受体, 当遇到  $\text{F}^-$  这样较强的电子给体或路易斯碱时, 会发生从路易斯碱到  $\pi$ -酸的电子转移. 由于苝酰亚胺类衍生物与萘酰亚胺同样具有  $\pi$  体系, 并均可作为电子受体, 所以苝酰亚胺类衍生物与具有给电子能力的阴离子间可以形成电荷转移诱导的阴离子- $\pi$  相互作用.

向主体 **1** 的 DMSO 溶液加入  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HSO}_4^-$  等阴离子后,  $\text{F}^-$  显示出非常明显的荧光光谱变化 (图 7). 进一步通过荧光滴定研究了主体 **1** 与  $\text{F}^-$  的作用 (图 8), 结果表明, 随着  $\text{F}^-$  的加入, 苝酰亚胺的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用减弱, 主体 **1** 的荧光明显恢复. 主体 **1** 对  $\text{F}^-$  的检出限为  $4.6 \times 10^{-4}$  mol/L, 线性范围为  $5.0 \times 10^{-4} \sim 4.6 \times 10^{-2}$  mol/L.

如图 9 所示, 随着  $\text{F}^-$  的加入, 紫外吸收光谱中长波长处逐渐出现一个新的特征吸收峰 ( $\lambda_{\text{max}} = 710$

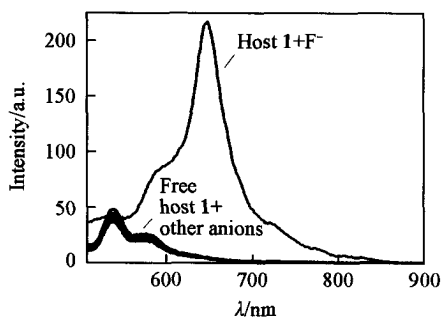


Fig. 7 Fluorescence spectra of host 1 upon addition of various anions

$c(\text{Host } 1) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  
 $c(X^{n-}) = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ;  
 $\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}$ .

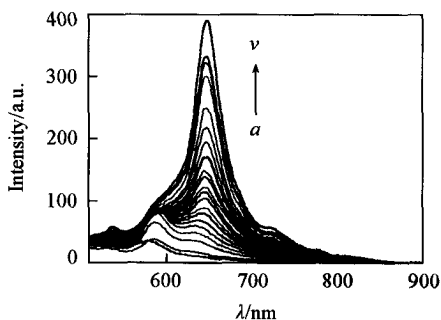


Fig. 8 Emission spectra of host 1 upon addition of  $F^-$  in DMSO

$c(\text{Host } 1) = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ;  $10^3 c(F^-) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,  
 $a \rightarrow v$ : 0, 0.5, 4.0, 7.5, 11.0, 14.5, 18.0, 21.5,  
 25.0, 28.5, 32.0, 35.5, 39.0, 42.5, 46.0, 49.5,  
 53.0, 56.5, 60.0, 63.5, 67.0, 70.5.

nm), 而花酰亚胺的特征吸收峰强度逐渐下降. 即使加入过量的  $F^-$ , 新的特征吸收峰也未消失. 溶液的颜色由红色逐渐变成无色, 进而变成淡黄色. 这是由于  $F^-$  将主体 1 还原为  $1^-$ , 而由于主体 1 的  $\pi$ -酸性较弱, 得电子的能力也较弱, 因此再加入过量的  $F^-$  也无法将其还原到  $1^{2-}$ .

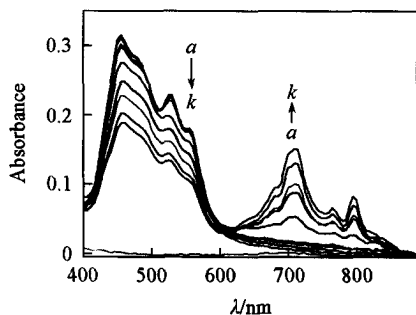


Fig. 9 Absorption spectra of host 1 upon addition of  $F^-$  in DMSO

$c(\text{Host } 1) = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $10^3 c(F^-) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,  
 $a \rightarrow k$ : 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.40,  
 0.55, 3.55, 5.55, 8.05, 13.05, 18.05.

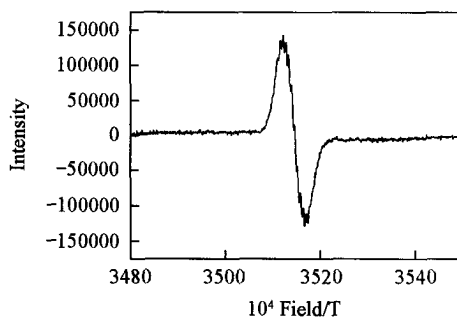


Fig. 10 EPR spectrum of compound 1 upon addition of  $F^-$  in DMSO

$c(\text{Host } 1) = 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

向主体 1 的 DMSO 溶液中加入  $F^-$ , 当溶液变成米黄色时, 利用 EPR 检测其自由基离子的信号. 在 EPR 图谱上(图 10)得到自由基离子的特征信号, 这进一步证实了上述推断, 即在  $F^-$  与花酰亚胺的作用下, 因  $F^-$  的诱导作用而发生电子转移行为, 产生花酰亚胺衍生物的自由基阴离子. 可见, 主体 1 的自由基阴离子特征峰呈现锯齿状, 这是由于处于自由基状态的电子可进一步与主体 1 的花酰亚胺单元上的氢原子作用而形成一种精细结构.

由于主体 1 的  $\pi$ -酸性较弱, 而且较强的堆积导致其平面之间的空间较小, 因此在与作为路易斯碱的阴离子发生作用时, 对其碱性、给电子能力及离子尺寸都会有一定的要求. 主体 1 能够实现与  $F^-$  的选择性作用主要是由于与其它阴离子相比,  $F^-$  的半径最小、给电子的能力最强.

### 3 结 论

合成了一种 18-冠-6 修饰的花酰亚胺衍生物, 通过荧光光谱、紫外-可见光谱、SEM 和 EPR 等手段研究了其对  $Ba^{2+}$  和  $F^-$  的选择性识别行为. 研究表明, 主体 1 对  $Ba^{2+}$  具有一定的选择性响应, 并可通过  $Ba^{2+}$  调控主体 1 的堆积行为; 主体 1 对  $F^-$  离子也有选择性响应,  $F^-$  与花酰亚胺单元之间发生了阴离子- $\pi$  相互作用.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Zollinger H. , *Color Chemistry*(3rd Edn) , Wiley-VCH, Weinheim, 2003
- [ 2 ] Dimitrakopoulos C. D. , Malenfant P. R. L. , *Adv. Mater.* , 2002, 14, 99—117
- [ 3 ] Yu X. W. , Zhang S. L. , He W. W. , Zhang Z. G. , Guo F. Q. , Zhan C. L. , Huang Y. , *Chin. J. Org. Chem.* , 2012, 32(10), 1981—1987(俞孝伟, 张山林 贺伟伟, 张志刚, 郭丰启, 詹传郎, 黄彦. 有机化学, 2012, 32(10), 1981—1987)
- [ 4 ] Gvishi R. , Reisfeld R. , Burshtein Z. , *Chem. Phys. Lett.* , 1993, 213, 338—344
- [ 5 ] Zhang X. , Chen Z. , Würthner F. , *J. Am. Chem. Soc.* , 2007, 129, 4886—4887
- [ 6 ] Liu Y. , Wang K. R. , Guo D. S. , Jiang B. P. , *Adv. Funct. Mater.* , 2009, 19, 2230—2235
- [ 7 ] Jiang B. P. , Guo D. S. , Liu Y. , *J. Org. Chem.* , 2010, 75, 7258—7264
- [ 8 ] Jiang B. P. , Guo D. S. , Liu Y. , *J. Org. Chem.* , 2011, 76, 6101—6107
- [ 9 ] Gori D. , Zhang X. , Würthner F. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2012, 51, 6328—6348
- [ 10 ] Schlosser F. , Moos M. , Lambert C. , Würthner F. , *Adv. Mater.* , 2013, 25, 410—414
- [ 11 ] Huang L. , Stolte M. , Burckstummer H. , Würthner F. , *Adv. Mater.* , 2012, 24, 5750—5754
- [ 12 ] Stepanenko V. , Li X. Q. , Gershberg J. , Würthner F. , *Chem. Eur. J.* , 2013, 19, 4176—4183
- [ 13 ] Martinez-Manez R. , Sancenon F. , *Chem. Rev.* , 2003, 103, 4419—4476
- [ 14 ] Valeur B. , Leray I. , *Coord. Chem. Rev.* , 2000, 205, 3—40
- [ 15 ] de Silva A. P. , Gunaratne H. Q. N. , Gunnlaugsson T. , Huxley A. J. M. , McCoy C. P. , Rademacher J. T. , Rice T. E. , *Chem. Rev.* , 1997, 97, 1515—1566
- [ 16 ] Hu S. Z. , Wang X. H. , Chen C. F. , *Chem. J. Chinese Universities* , 2011, 32(9), 2133—2138(胡树振, 王雪花, 陈传峰. 高等学校化学学报, 2011, 32(9), 2133—2138)
- [ 17 ] Yang D. R. , Zhang Z. J. , Zhang H. Y. , Liu Y. , *Chem. J. Chinese Universities* , 2011, 32(9), 2169—2174(杨东瑞, 张志君, 张衡益, 刘育. 高等学校化学学报, 2011, 32(9), 2169—2174)
- [ 18 ] Guha S. , Saha S. , *J. Am. Chem. Soc.* , 2010, 132, 17674—17677
- [ 19 ] Ren J. , Wang Q. , Qu D. , Zhao X. , Tian H. , *Chem. Lett.* , 2004, 33, 974—975
- [ 20 ] Jiang W. , Schalley C. A. , *Beilstein J. Org. Chem.* , 2010, 6, No. 14

## Synthesis and Ion Recognition Behavior of Benzo-18-crown-6 Modified Perylene Bisimide

WANG Li-Hua, JIANG Shan, ZHANG Zhi-Jun, ZHANG Heng-Yi, LIU Yu\*

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

**Abstract** As n-type semiconductor, perylene bisimide and its derivatives have been widely used as liquid crystals, organogels, photoinduced electron transfer systems and organic electronic devices. The construction of supramolecular assemblies based on the  $\pi$ - $\pi$  stacking behavior of perylene bisimide has also attracted great interest. As a good acceptor for metal ions, 18-crown-6 has been used in various sensors. To combine the stacking and optoelectronic properties of perylene bisimide with the binding ability of crown ether and obtain a unique sensing behavior, a benzo-18-crown-6 modified perylene bisimide(**1**) was synthesized. The selectively binding behavior of host **1** toward metal cations and anions were investigated, respectively, using UV-Vis, fluorescence and EPR. Host **1** was found to show a selectively response toward  $\text{Ba}^{2+}$ , which can affect the stacking behavior. Furthermore, host **1** exhibited a selectively response toward  $\text{F}^-$ , which should be attributed to the anion- $\pi$  interaction between  $\text{F}^-$  and the perylene bisimide unit.

**Keywords** Crown ether; Perylene bisimide; Anion- $\pi$  interaction; Ion recognition

(Ed. : P, H, N, K)