

硫氮杂套索 18 环冠醚的合成及其络合作用^{*}

陈义文, 宋化灿, 许遵乐

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 以 3-氧二乙烯-1,5-二(2-氯乙酰基)二胺、3-氧二乙烯-1,5-二硫醇以及香豆素衍生物等为原料, 合成了 4 种荧光套索冠醚; 用紫外光谱法研究了它们与 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} 等离子的配 1 位行为, 发现这些化合物对金属离子有选择性络合作用。

关键词: 套索冠醚; 合成; 配位

中图分类号: O623.82 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2002) 04-0117-04

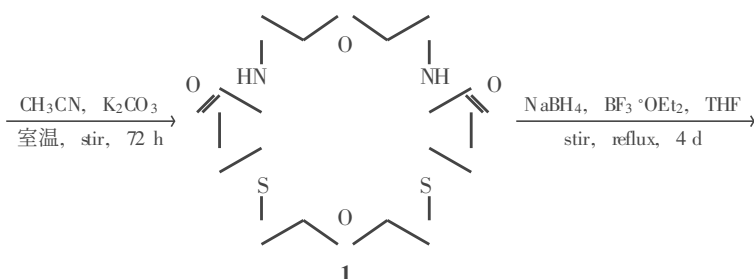
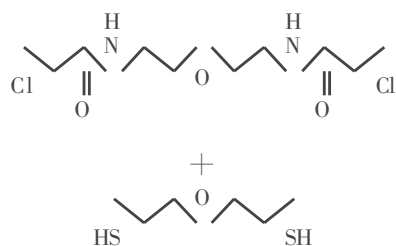
自从 20 世纪 80 年代初 Gokel 等提出套索冠醚的概念以来, 这方面的研究已经非常广泛, 主要集中在对金属离子的选择性络合作用方面^[1-4], 本文以 N, N'-二(氯乙酰基)-2,2'-氧二乙胺、2,2'-氧二乙硫醇以及香豆素衍生物等为原料, 合成了 4 种荧光套索冠醚, 产率达到 33%~48%。产物得到了 NMR、MS、元素分析确证。通过紫外光谱法研究了它们对 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} 等离子的配位行为。

1 实验

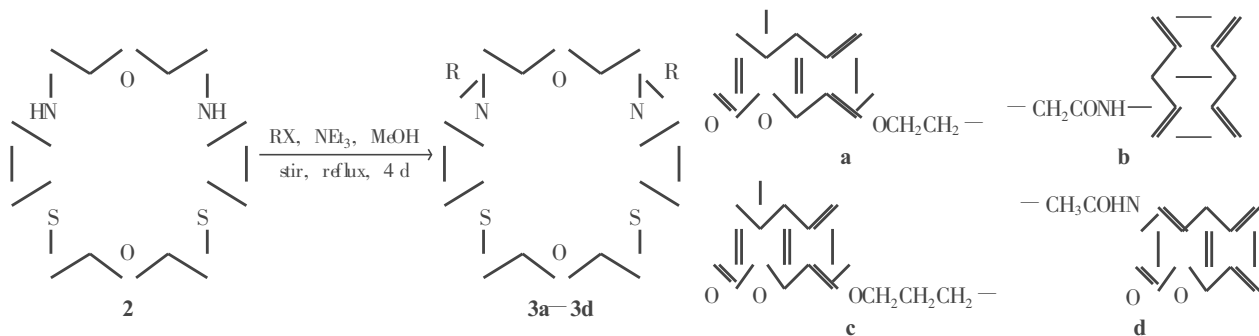
¹H NMR 用 Varian 公司 INOVA 500NB 超导核磁共振谱仪测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标;

Finningan 公司 Voyager 型质谱仪。络合作用用日本岛津 UV-240 型紫外光谱仪测定; 溶剂用前干燥。卤代二乙酰基二胺和卤代烷 RX (R = a, b, c, d) 自制, 二硫醇从 Fluka 公司购买。

1.1 1,7-二氮杂 4,13-二氧杂-10,16-二硫 8,18-二氧代环十八烷 (1) 的制备 分别取 35 mmol 的 N, N'-二(氯乙酰基)-2,2'-氧二乙胺和 2,2'-氧二乙硫醇, 加入大过量的粉状 K_2CO_3 , 用 500 mL 乙腈作溶剂, 在室温下搅拌 3 d, 反应结束后, 过滤除去无机盐, 蒸去溶剂, 反应产物用 200~300 目的硅胶层析分离, 用 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (体积比为 100:5:0.5) 洗脱分离得 6.5 g 产物 1,



其中, 3a-3d 中, R = a, b, c, d



^{*} 收稿日期: 2002-01-16

基金项目: 国家教育部留学回国人员基金资助项目; 广州市科委基金资助项目

作者简介: 陈义文 (1963-), 男, 讲师, E-mail: ced07@zsu.edu.cn

产率 57%, θ_{mp} : 143 ~ 144 °C; ^1H NMR: 2.81 (t, $J=5.4$ Hz, 4H), 3.36 (s, 4H), 3.51 ~ 3.60 (m, 8H), 3.74 (t, $J=5.6$ Hz, 4H); ^{13}C NMR: 32.5, 36.6, 39.6, 69.4, 71.5, 169.1; HRMS 计算值 ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$) ($\text{M} + \text{H}$) $^+$: 323.110 1, 实验值为 323.108 3。元素分析 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, $w/\%$, 括号里的数值为计算值): C 44.59 (44.70), H 6.81 (6.88)。

1.2 1,7-二氮杂 4,13-二氧杂-10,16-二硫杂环十八烷 (**2**) 的制备 称取 4.0 g (12.1 mmol) 化合物 **1** 和过量的 NaBH_4 置于圆底烧瓶中, 加入无水四氢呋喃, 装上回流冷凝管。在磁力搅拌器搅拌下置于冰水浴中使瓶内的溶液冷却到 0 ~ 5 °C 之后, 滴加 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 乙醚溶液。然后在回流状态下反应 5 d 后, 冷却至室温。蒸出四氢呋喃, 然后向反应物中滴加蒸馏水, 直到无气体放出后, 冷到室温, 滴加 NaOH 溶液直到溶液呈碱性。搅拌 30 min, 过滤除去沉淀, 滤液用 CHCl_3 萃取 3 次, 合并萃取液, 加入无水 Mg_2SO_4 干燥, 浓缩得粗产品。将此产品用 200 ~ 300 目的硅胶柱层析, 用 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (体积比为 100 : 5 : 0.5) 的溶液作为洗脱剂, 分得 2.2 g 油状的黄色液体 (**2**), 产率 62%; ^1H NMR: 2.29 (s, 2H), 2.71 ~ 2.83 (m, 16H), 2.58 (t, $J=4.8$ Hz, 4H), 3.69 (t, $J=5.4$ Hz, 4H); ^{13}C NMR: 32.1, 33.2, 48.5, 49.1, 70.1, 71.9; HRMS ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$) ($\text{M} + \text{H}$) $^+$: 295.156 6, 计算值: 295.151 5。

1.3 套索冠醚 **3** 的制备 称取一定量的大环冠醚 **2** 和相应的卤代烷, 用甲醇作溶剂, 三乙胺作催化剂, 回流 5 d, 蒸去溶剂, 用 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (体积比为 100 : 2 : 0.2) 作洗脱液, 用 200 ~ 300 目的硅胶柱层析。

1,7-N,N'-双[2-(4-甲-7-香豆素)氧乙基]二氮杂 4,13-二氧杂-10,16-二硫杂环十八烷 (**3a**) 的制备, 取 0.2 g 化合物 **2** 和过量的 7-(2-氯乙氧基) 4-甲-香豆素, 获得 0.15 g 化合物 **3a**, 产率 34%。 ^1H NMR: 7.47 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.85 (dd, $J_1=8.8$ Hz, $J_2=2.5$ Hz, 2H), 6.78 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 6.11 (s, 2H), 4.10 (t, $J=5.7$ Hz, 4H), 3.67 (t, $J=6.1$ Hz, 4H), 3.60 (t, $J=5.5$ Hz, 4H), 3.01 (t, $J=5.7$ Hz, 4H), 2.94 (t, $J=5.7$ Hz, 4H), 2.85 (t, $J=5.5$ Hz, 4H), 2.81 ~ 2.72 (m, 8H), 2.37 (s, 6H)。 ^{13}C NMR: 163.4, 162.8, 156.8, 154.3, 127.3, 115.2, 114.1, 113.5, 103.1, 73.5, 71.6, 68.8, 57.1, 55.9, 55.3, 33.2, 31.7,

31.3, 20.3。元素分析 ($\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$, $w/\%$, 括号里的数值为计算值): C 61.68 (61.87); H 6.32 (6.63); N 3.92 (4.01)。

1,7-N,N'-双[3-(4-甲-7-香豆素)氧丙基]二氮杂 4,13-二氧杂-10,16-二硫杂环十八烷 (**3b**) 的制备, 取 0.20 g 化合物 **2** 和过量的 7-(3-氯丙氧基) 4-甲基香豆素, 获得 0.22 g 化合物 **3b**, 产率 48%。 ^1H NMR: 7.46 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.82 (dd, $J_1=8.8$ Hz, $J_2=2.5$ Hz, 2H), 6.77 (d, $J=2.5$ Hz, 2H), 6.10 (s, 2H), 4.06 (t, $J=5.9$ Hz, 4H), 3.65 (t, $J=5.5$ Hz, 4H), 2.81 ~ 2.63 (m, 24H), 2.37 (s, 6H), 1.95 (t, $J=6.5$ Hz, 4H)。 ^{13}C NMR: 163.7, 163.0, 156.9, 154.3, 127.2, 115.2, 114.2, 113.5, 103.0, 71.3, 68.0, 56.6, 55.5, 52.8, 34.2, 34.1, 31.7, 28.6, 20.4。元素分析 ($\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$, $w/\%$, 括号里的数值为计算值): C 62.15 (62.78), H 6.57 (6.93), N 3.68 (3.85)。

1,7-N,N'-双(1-萘胺羰甲基)二氮杂 4,13-二氧杂-10,16-二硫杂环十八烷 (**3c**) 的制备, 取 0.20 g 化合物 **2** 和过量的 1-N-(氯乙酰基) 萘胺, 获得 0.18 g 化合物 **3c**, 产率 44%。 ^1H NMR: 10.00 (s, 2H), 8.07 (t, $J=8.2$ Hz, 4H), 7.84 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.55 ~ 7.27 (m, 8H), 3.67 (t, $J=5.6$ Hz, 4H), 3.49 (t, $J=5.5$ Hz, 4H), 3.27 (s, 4H), 2.84 (d, $J=4.8$ Hz, 4H), 2.80 (d, $J=4.9$ Hz, 4H), 2.73 (t, $J=5.63$ Hz, 4H), 2.63 (s, 4H)。 ^{13}C NMR: 169.8, 134.1, 132.6, 128.6, 126.8, 125.9, 125.8, 125.2, 121.4, 119.5, 71.8, 68.8, 59.6, 55.2, 54.7, 32.2, 31.5。元素分析 ($\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$, $w/\%$, 括号里的数值为计算值): C 64.84 (65.42), H 5.87 (6.1), N 8.06 (8.48)。

1,7-N,N'-双(3-香豆素氨羰甲基)二氮杂 4,13-二氧杂-10,16-二硫杂环十八烷 (**3d**) 的制备。取 0.20 g 化合物 **2d** 和过量的 3-氯乙酰氨基香豆素, 获得 0.15 g 化合物 **3d**, 产率 33%。 ^1H NMR: 10.05 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 7.49 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.42 (t, $J=8$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.27 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.74 (t, $J=6$ Hz, 4H), 3.61 (t, $J=4.5$ Hz, 4H), 3.33 (s, 4H), 3.00 (s, 4H), 2.90 (m, 8H), 2.82 (t, $J=6.5$ Hz, 4H)。 ^{13}C NMR: 171.2, 158.2, 150.2, 129.5, 127.6, 124.9, 23.9, 123.3, 119.0, 116.2, 71.9, 69.6, 59.7, 55.8, 54.7, 31.4, 30.0。元素分析 ($\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$, $w/\%$, 括号里的数值为计算值): C 58.16 (58.60), H 5.43 (5.79), N 7.62

(8.04)。

1.4 **3a, 3b, 3c, 3d** 作为配体与金属离子络合时的紫外光谱测定 准确称取**3a, 3b, 3c, 3d**溶于甲醇, 配制成 0.001 mol/L, 各种金属离子的浓度为 0.01 mol/L, 测定时分别取样品 0.25 mL, 并加入足量的金属离子的标准溶液配成 3 mL, 于常温下测定紫外吸收, 记录 λ_{max} 及 A , 根据比尔定律计算摩尔消光系数, 所得数据列表 1。

表 1 配体 **3a, 3b, 3c, 3d** 与金属离子形成络合物的 λ_{max} 及 ϵ

Tab 1 λ_{max} and ϵ of the complexes formed by **3a, 3b, 3c, 3d** with different ions

配体	项目	空白	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺
3a	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	320.1	318.5	319.1	319.1	317.9	317.1	319.1	318.7	319.7
	$\epsilon/(10^6 \text{ dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	1.34	1.41	1.33	1.41	1.38	1.28	1.33	1.27	1.34
3b	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	320.7	320.1	320.3	319.9	319.3	319.3	319.9	319.1	320.5
	$\epsilon/(10^5 \text{ dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	7.7	8.4	8.57	8.02	8.67	8.3	8.2	8.7	8.3
3c	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	287.3	281.1	281.5	285.7	281.7	281.9	285.1	287.7	287.1
	$\epsilon/(10^6 \text{ dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	1.26	1.46	1.35	1.20	1.28	1.27	1.21	1.20	1.20
3d	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	321.1	324.1	325.9	317.5	321.9	315.5	320.9	315.3	334.7
	$\epsilon/(10^6 \text{ dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	2.89	2.46	2.30	2.14	2.54	2.55	2.65	2.91	3.00

2 结果与讨论

(1) 化合物 **1** 的合成不需要在极稀溶液中进行, 这是因为二氯二酰胺分子中由于分子中存在着氢键而呈弧状, 这对成环极其有利, 反应产率很高。

(2) 开始企图用 LiAlH₄ 还原 **1** 来获得 **2**, 发现 LiAlH₄ 可使 C—S 键断开得不到还原产物; 最好的方法是用 BH₃ 还原, 但这一试剂不易获得, 采用了 NaBH₄+BF₃的方法, 获得了满意的效果, 一般产率能达 80%左右。

(3) 套索冠醚 **3** 的合成, 反应属于双分子缩合反应, 分别使用了碳酸盐、吡啶、三乙胺等作催化剂, 结果表明以三乙胺效果最好。反应中除了生成双取代的套索冠醚外, 还有少量单取代的套索冠醚生成, 但对于有些反应, 单取代的套索冠醚不易分得, 原因是单取代的套索冠醚与未取代的原料之间极性差别不大, 不易分离。

(4) 从表 1 计算出各配体与上述金属离子形成络合物的紫外吸收的波长变化, 结果见表 2。

表 2 配体 **3a, 3b, 3c, 3d** 与金属离子形成络合物的紫外吸收的变化¹⁾

Tab 2 The shifts of the complexes formed by **3a, 3b, 3c, 3d** with different ions $\Delta\lambda_{\text{nm}}$ nm

离子配体	Cu ²⁺	PbCu ²⁺	CdCu ²⁺	HgCu ²⁺	CrCu ³⁺	NiCu ²⁺	MgCu ²⁺	ZnCu ²⁺
3a	1.6	1.0	1.0	2.2	3.0	1.0	1.4	0.4
3b	0.6	0.40	0.8	1.4	1.4	0.8	1.6	0.2
3c	6.2	5.8	1.6	5.6	5.4	1.8	—0.4	0.2
3d	—3.0	—4.8	3.6	—0.8	6.6	0.2	—5.8	—13.6

1) “—”表示最大吸收波长红移。

从表 2 可以看出, 在这些配体中, 以 **3d** 最为灵敏, **3d** 对 Zn²⁺ 离子的选择络合性最强, 其次是对 Cr³⁺; **3c** 对 Cu²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cr³⁺ 也具有较强的络合能力, 但选择性不高。所有这些配体对具有 8 电子或 18 电子结构的离子的络合作用都不强, 这符合软硬酸碱理论。

参考文献:

[1] GOL I D M, DISHONG D M, DIAMOND C J, et al. Lariat ethers VI. Evidence for intramolecular chelation in sodium and potassium cation binding by 15-crown-5, carbon-pivot-lariat ethers[J] . Tetrahedron Letters, 1982, 23(50): 5243—5246.

[2] NEWKOME G R, MARSTON C R. Nicotinic acid lariat ethers: syntheses, complexation, and reduction[J] . J Org Chem, 1985, 50: 4238—4245.

[3] MOORE A J, GOLDENBERG L M, BRYCE M R, et al. New crown annelated tetrathiafulvalenes: synthesis, electrochemistry, self-assembly of thiol derivatives; and metal cation recognition[J] . J Org Chem, 2000, 65: 8269—8276.

[4] SU N, BRADSHAW J S, ZHANG X X, et al. Diaza-18-Crown-6 ligands containing two aminophenol side arms: new heterobinuclear metal ion receptor[J] . J Org Chem, 1999, 64: 3852—3829.

(下转第 122 页)

