

[研究简报]

# 冠醚的分子设计(XX)

## ——含硫、硒杂环的苯并-15-冠-5的合成及其对阳离子的选择性

张衡益 杨英威 刘育

(南开大学化学系, 天津 300071)

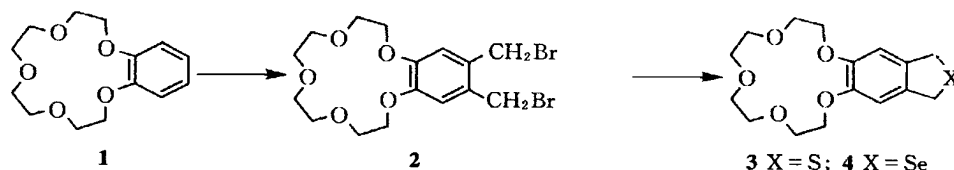
关键词 苯并-15-冠-5; 合成; 萃取率; 阳离子选择性

中图分类号 O612

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)12-1858-03

冠醚可以选择性配位金属离子, 形成主-客体或超分子配合物。因此, 冠醚的分子设计、合成, 尤其是对金属离子的配位能力一直是化学研究领域的热点之一<sup>[1]</sup>。为了得到高选择性的功能体系, 控制主-客体的配位作用, 人们开展了广泛的冠醚合成及其配位作用的研究<sup>[2-4]</sup>。然而, 含杂环的苯并冠醚研究较少<sup>[5-9]</sup>。我们曾报道了一系列冠醚对金属离子的配位能力和配位选择性, 给出了有意义的结果<sup>[10,11]</sup>。本文报道两种新型苯并-五元含硫、硒杂环-苯并-15-冠-5 (3)和(4)的合成及其对苦味酸碱金属和重金属的萃取性能和选择性



### 1 实验部分

1.1 仪器和试剂 XT-4型熔点仪; Perkin-Elmer-2400C型元素分析仪; Bruker AC-P200型核磁共振仪; Bio-Rad FTS 135傅立叶红外光谱仪; Shimadzu UV-2401/PC紫外光谱仪; HP5989-In型质谱仪。冠醚1的制备参照Pedersen<sup>[12]</sup>报道的方法, 冠醚2的制备参照Luboch等<sup>[13]</sup>报道的方法。溶剂萃取参照我们<sup>[14,15]</sup>以前报道的方法。

1.2 硫杂-3-环戊烯并[3,4-d]苯并-15-冠-5(3)的制备 将2.0 mmol (908 mg)冠醚2、2.4 mmol (588 mg) 98%的Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O和2.5 mmol (104 mg) 96%的NaOH置于250 mL三口瓶中, 在N<sub>2</sub>气保护下, 加入150 mL无水THF, 搅拌并加热回流36 h。冷却, 减压蒸除溶剂, 加入20 mL水和30 mL氯仿, 分出氯仿层, 无水MgSO<sub>4</sub>干燥, 蒸除氯仿, 残余物用200~300目硅胶柱层析, CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (体积比95/5)作为淋洗剂, 得160 mg棕色针状晶体3(无水乙醇重结晶), m.p. 116~118, 产率24.5%。C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>S元素分析, 计算值(%): C 58.87, H 6.79; 实测值(%): C 58.57, H 6.37。IR,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ : 2924, 2866, 1606, 1511, 1448, 1414, 1356, 1288, 1225, 1128, 1049, 940, 898, 853, 723, 596; UV-CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}(\epsilon)$ : 241(9190), 288(5515)。<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  3.73(8H, s, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.90(4H, t, OCH<sub>2</sub>×2, J = 4 Hz), 4.06(4H, t, CH<sub>2</sub>OACH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, J = 4 Hz), 4.16(4H, s, CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>), 6.71(2H, t, ArH)。MS, m/z: 326.4 (M<sup>+</sup>, 61%), 193.2(100%)。

1.3 硒杂-3-环戊烯并[3,4-d]苯并-15-冠-5(4)的制备 (1)将4 mmol (160 mg) NaBH<sub>4</sub>和6.3 mmol (498 mg) Se粉置于50 mL的圆底烧瓶中, 在N<sub>2</sub>气保护下, 加入10 mL无水乙醇, 搅拌并加热回流

收稿日期: 2000-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29625203, 29992590-8)资助

联系人简介: 刘育(1954年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事超分子化学研究

2 h, 得一棕色溶液

(2) 将2.0 mmol (908 mg) 冠醚 2 溶于 30 mL 热无水乙醇中, 在氮气保护下, 滴加上述  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  溶液, 继续搅拌回流 5 h, 冷却, 减压除去溶剂, 加入 20 mL 水和 30 mL 氯仿, 分出氯仿层, 无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 蒸出氯仿, 残余物用 300~400 目硅胶柱层析,  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{NH}_4\text{OH}$  (体积比 180:20:1) 作为淋洗剂, 得 240 mg 灰白色针状晶体 (无水乙醇重结晶), m. p. 128~129.5, 产率 32%.  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Se}$  的元素分析, 计算值 (%): C 51.48, H 5.94; 实测值 (%): C 51.15, H 6.25.  $R$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2925, 2865, 1603, 1512, 1451, 1440, 1404, 1357, 1273, 1219, 1122, 1100, 941, 862, 667; UV- $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon$ ): 241 (8235), 288 (5081);  $^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  3.73 (8H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.89 (4H, t, 2  $\text{OCH}_2$ ,  $J = 4$  Hz), 4.08 (4H, t,  $\text{CH}_2\text{OACH}_2\text{OCH}_2$ ,  $J = 4$  Hz), 4.21 (4H, s,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ), 6.68 (2H, t, ArH); MS,  $m/z$ : 374.15 ( $\text{M}^+$ , 56%), 241.05 (100%).

## 2 结果与讨论

2.1 合成 4',5'-二溴甲基-苯并-15-冠-5(2) 与  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{NaOH}$  存在下反应, 关环得到硫杂-3-环戊烯并[3,4-d]苯并-15-冠-5(3), 产率 24.5%. 以  $\text{NaBH}_4$  作为还原剂, 在无水乙醇中, 将硒粉还原为  $\text{Na}_2\text{Se}_2$ , 然后与冠醚 2 反应, 关环得到冠醚 4, 产率 31%.

在化合物 3 的合成中, 碱的存在是必要条件. 另外, 尽管反应体系中有二硫/二硒化钠, 但没有分离得到相应的二硫/二硒的六元环苯并-15-冠-5 化合物, 这可能是因为苯并二硫/二硒的六元环比相应的五元环有较大的张力, 不易关环之故.

2.2 溶剂萃取 化合物 3, 4 和母体化合物 1 对苦味酸锂、钠、钾、银和铊的萃取率及相对的阳离子选择性 ( $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  和  $\text{Ag}^+/\text{Tl}^+$ ) 列于表 1 中.

从表 1 可见, 苯并-15-冠-5(1) 对碱金属阳离子  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  均显示较低的萃取率, 这可能是由于苯环的吸电子效应降低了冠醚环上的醚氧碱度, 再加上刚性的  $\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{O}$  链限制了氧原子以最有利的构型与碱金属离子配位, 从而导致了与碱金属配位能力的降低, 这与以前研究的结果一致<sup>[16]</sup>.

苯并-15-冠-5 衍生物 (3) 和 (4) 与 (1) 相比, 它们对碱金属苦味酸盐的溶剂萃取行为类似. 这可能是因为苯并的五元杂环没有直接影响冠醚环的结构、尺寸及电子效应, 而且杂原子 S/Se 未参与和碱金属阳离子的配位, 从而显示了类似的结果. 当然, 弱极性的  $\text{CHCl}_3$  (介电常数为 4.80) 对苦味酸阴离子的弱的溶剂化作用是导致萃取率普遍偏低的主要因素. 有意义的是, 它们对重金属苦味酸银则显示了较高的萃取能力和配位选择性. 尤其对化合物 4, 由萃取率计算  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  的配位选择性达到 7.2, 而对  $\text{Ag}^+/\text{Tl}^+$  的配位选择性也有 4.9. 一种可能的解释是, 苯并冠醚的一侧含有硒杂原子, 软的硒原子更适合于配位软的银离子, 从而导致强的偶极-诱导相互作用, 给出高的  $\text{Ag}^+$  萃取率和配位选择性. 这些结果对于设计高选择性的功能体系无疑具有重要意义.

Table 1 Solvent extraction of aqueous metal picrates with compounds 1, 3 and 4<sup>a</sup>

Ligand	Extractability (%) <sup>b</sup>					Selectivity <sup>c</sup>	
	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{Tl}^+$	$\text{Ag}^+/\text{Na}^+$	$\text{Ag}^+/\text{Tl}^+$
1	0.18	0.73	0.51	0.88	1.22	1.2	0.7
3	0.13	0.77	0.57	1.19	1.36	1.5	0.9
4	0.09	0.77	0.60	5.51	1.18	7.2	4.9

<sup>a</sup> Temperature (25 ± 1); aqueous phase (5 mL):  $c(\text{picrate}) = 1 \times 10^{-4}$  mol/L; organic phase ( $\text{CHCl}_3$ , 5 mL):  $c(\text{crown ether}) = 1 \times 10^{-3}$  mol/L; <sup>b</sup> Defined as percent picrate extracted into the organic phase. A average of two independent runs; error < 3% of the reported value; <sup>c</sup> Relative cation selectivity determined by the distribution ratio of metal ion between the organic and aqueous phase.

## 参 考 文 献

- 1 Ed Lehn L. M., Atwood J. L., Davies L. E. D. *et al.* Comprehensive Supramolecular Chemistry [M], Vol. 1, Oxford: Pergamon, 1996: 56\_324
- 2 Izatt R. M. *Chem. Rev. [J]*, 1995, **95**: 2529\_2586
- 3 Inoue Y., Gokel G. W. *Cation Binding by Macrocycles [M]*, New York: Marcel Dekker Inc., 1990: 1\_741
- 4 Liu Sheng-Hua (刘盛华), Wu Cheng-Tai (吴成泰). *Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J]*, 2000, **21**(5):

734\_ 736

- 5 Kumagai T., Akabort S. Chem. Lett [J], 1989: 1 667\_ 1 670
- 6 Muralidharan S., Hojjatie M., Firestone M. *et al.* J. Org. Chem. [J], 1989, **54**: 393\_ 399
- 7 Batchelor R. J., Einstein F. W. B., Gay I D. *et al.* J. Organomet. Chem. [J], 1991, **411**: 147\_ 157
- 8 Liu Y., Dong S. P., Inoue Y. *et al.* J. Chem. Res (S). [J], 1999: 284\_ 285
- 9 Liu Y., Zhang H. Y. Chin. J. Chem. [J], 2000, **18**(1): 66\_ 68
- 10 Liu Y., Tong L. H., Huang S. *et al.* J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**, 2 666\_ 2 670
- 11 Liu Y., Han B. H., Chen R. D. Coord. Chem. Rev. [J], 2000, **200**: 53\_ 73
- 12 Pedersen C. J. J. Am. Chem. Soc [J], 1967, **89**: 7 017\_ 7 036
- 13 Luboch E., Cygan A., Biernat J. F. Tetrahedron [J], 1990, **46**(7): 2 461\_ 2 472
- 14 Ouchi M., Inoue Y. J. Org. Chem. [J], 1983, **48**: 3 168\_ 3 173
- 15 Inoue Y., Wada K., Liu Y. *et al.* J. Org. Chem. [J], 1989, **54**: 5 268\_ 5 272
- 16 Ouchi M. Thesis of Ph. D, Himaji Institute of Technology [D], Japan, 1984: 91\_ 92

## Molecular Design of Crown Ethers(XX)

### — Syntheses and Cation Selectivities of Benzo-15-crown-5 Derivatives Containing Thiocycle and Selenacycle

ZHANG Heng-Yi, YANG Ying-Wei, LIU Yu\*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** Two novel benzo-15-crown-5 derivatives containing thiocycle (**3**) and selenacycle (**4**) have been synthesized in the presence of  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  and characterized by elemental analysis and mass, IR, UV and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The cation binding abilities and selectivities of parent benzo-15-crown-5 (**1**) and its derivatives **3** and **4** with alkali and heavy metal ions have been evaluated by solvent extraction of aqueous metal picrates. The results obtained indicated that novel seleno-3-cyclopentene[3,4-d]benzo-15-crown-5 (**4**) showed moderate extractability and selectivity for  $\text{Ag}^+$  over any other alkali and heavy metal ions.

**Keywords** Benzo-15-crown-5 derivatives; Synthesis; Extractability; Cation selectivity

(Ed : J, R, L)