

脞型双冠醚对碱金属的配位性能

陆国元*

王德粉

匙晓林

胡宏纹

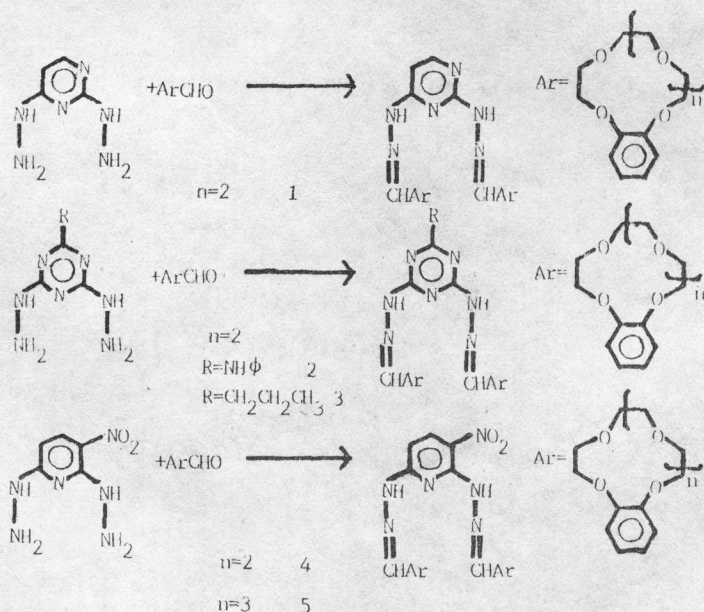
(南京大学化学系, 南京)

本文报道了五个脞型双冠醚的合成。电导测定结果表明含苯并-15-冠-5单元的双冠醚与四苯基硼酸钾、铷、铯, 含苯并-18-冠-6单元的双冠醚与四苯基硼酸铯生成2:1夹心型配合物(冠醚单元: 金属离子)。并用这些双冠醚的氯仿溶液萃取苦味酸碱金属盐水溶液, 测定了萃取百分率和计算了萃取平衡常数, 结果表明脞型双冠醚的萃取能力及选择性优于相应的单冠醚。

关键词: 双冠醚 电导法 苦味酸盐 萃取

前文已报道芳(杂)环桥联的双冠醚的合成、选择性配位阳离子的性质及其在离子选择性电极方面的应用^[1-5]。芳(杂)环的刚性较大, 能把两个冠醚单元固定在易于协同作用的位置, 有利于夹心型配合物的形成。

本文用含嘧啶环、三嗪环、吡啶环的双胍与4'-甲酰基苯并冠醚反应制备了五种芳杂环桥联的脞型双冠醚, 这类双冠醚迄今未见文献报道。



本文于1988年2月25日收到。

中国科学院科学基金资助课题

*通讯联系人

我们用电导法研究了双冠醚 2、3、4、5 与碱金属盐配合物组成。并用双冠醚的氯仿溶液萃取苦味酸盐水溶液,测定了萃取百分率,计算了萃取平衡常数。双冠醚 1 难溶于一般有机溶剂,未作电导和萃取研究。

实 验

熔点用 Yanoco 微量熔点测定仪测定;红外光谱用日立 285 光栅型仪测定,溴化钾压片;核磁共振氢谱用 FT-80A 型仪测定,氘代二甲亚砜为溶剂,TMS 为内标;质谱用 VG-ZAB-HS 质谱仪测定,快原子轰击法,硫代甘油为基质;吸光度用 UV-240 分光光度计测定;电导率变化用 DDS-11A 型电导仪测定。

摩尔电导的测定:^[2,3,6] 在 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 四苯基硼酸盐(钠、钾、铷、铯)的丙酮-二甲亚砜(体积比 1:1)溶液中分别滴加 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 双冠醚(浓度以冠醚环单元计算)的丙酮-二甲亚砜(1:1)溶液,测定其电导率变化。

萃取 苦味酸碱金属盐按文献[7]制备,氯仿(A.R)和去离子水在使用前互相饱和,平衡 24 小时。将 5 毫升双冠醚氯仿溶液和 5 毫升苦味酸碱金属盐水溶液移入离心管中,在 25℃ 恒温振荡 4 小时,离心分离 10 分钟,吸取上层水溶液,测定 356nm 处的吸光度。

双冠醚的制备 把 0.1 克(0.71 毫摩尔) 2,6-二胍基嘧啶溶解于含 0.8 毫升浓盐酸的 25 毫升甲醇中,加入 0.47 克(1.57 毫摩尔) 4'-甲酰基苯并-15-冠-5 的甲醇溶液 10 毫升,摇动混合均匀。静置 10 分钟后,在 50℃ 水浴中温热 10 分钟,放置过夜。滤出沉淀,分别用水、甲醇洗涤。干燥得白色粉末为双冠醚 1,产率 66.4%。用同样的方法制备了双冠醚 4 和 5,红色粉末,产率分别为 62.3% 和 40.5%。用同样的过程合成 2 和 3 时,最后用水泵减压移去部分甲醇,并用少许碳酸钠中和。滤出固体,用水、甲醇洗涤。产率分别为 52% 和 41.2%。

结 果 与 讨 论

双冠醚与四苯基硼酸盐配合物的配位比

用电导法测定双冠醚与四苯基硼酸钠(钾、铷、铯)溶液的配合物组成,结果见图 1。由图中转折点可见,双冠醚 5 与 Cs^+ 生成 2:1(冠醚环单元:碱金属离子)夹心型配合物,而与 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 生成 1:1 配合物。双冠醚 4 与 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 生成 2:1 配合物,与 Na^+ 可能生成 1:1 配合物。

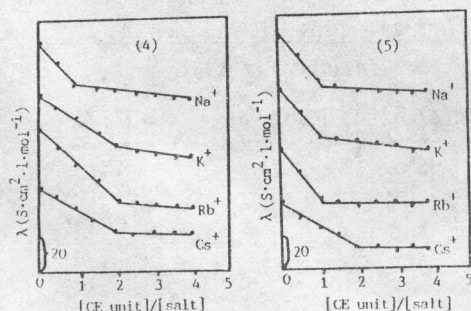
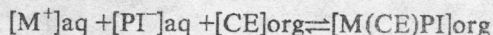


图 1 双冠醚 4 和 5 的摩尔电导 λ 对冠醚单元/四苯基硼酸盐的比例作图

Fig.1 Plots of molar conductance λ vs. the ratio $[\text{CE unit}]/[\text{salt}]$ for bis-crown ether 4 and 5

萃取平衡常数^[4,6]

预先的实验表明双冠醚在水中的溶解度和苦味酸盐在氯仿中的溶解度都十分小, 均可忽略不计。同时萃取后氯仿中的配合物不离解^[8]。因此当生成 1:1 配合物时, 则有下列萃取平衡:



萃取平衡常数为:

$$K_e = [M(CE)PI]_{org} / [M^+]_{aq} [PI^-]_{aq} [CE]_{org} \quad (1)$$

设苦味酸根在两相中的分配比为 D ,

$$D = [M(CE)PI]_{org} / [PI^-]_{aq} \quad (2)$$

设 $[M(CE)PI]_{org} = A$, 当萃取达到平衡时:

$$[M^+]_{aq} = [M^+]^\circ - A \quad (3)$$

$$[CE]_{org} = [CE]^\circ - A \quad (4)$$

$[M^+]^\circ$ 和 $[CE]^\circ$ 为金属离子和冠醚环单元的起始浓度, A 为转移到有机相的苦味酸盐浓度。把 (2)、(3)、(4) 代入 (1) 式

$$K_e = D / \{[M^+]^\circ - A\} \{[CE]^\circ - A\} \quad (5)$$

生成 2:1 配合物时,

$$K_e = D / \{[M^+]^\circ - A\} \{[CE]^\circ - 2A\} \quad (6)$$

用 $-\lg D$ 对 $-\lg \{[M^+]^\circ - A\} \{[CE]^\circ - nA\}$ ($n=1$ 或 2) 作图, 得到斜率为 1 的直线, 证明上面的假设是合理的。同时实验数据符合 (5) 式的为 1:1 配合物, 符合 (6) 式的为 2:1 配合物, 其结果与电导法一致。图 2 是双冠醚 4 和 5 的萃取平衡常数的图解, 图中直线上任一点的横坐标与纵坐标之差即为 $\lg K_e$ 值。其余双冠醚的 $\lg K_e$ 值图解与此类同。结果见表 1。

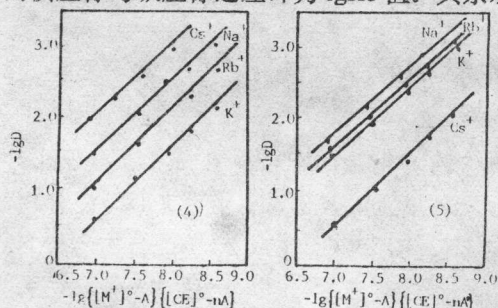


图 2 双冠醚 4 和 5 的萃取平衡常数 $\lg K_e$

Fig.2 Extraction equilibrium constants $\lg K_e$ of bis-crown ethers 4 and 5

$$[\text{picrate}] = 7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{bis-crown ether}] = 1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

(calcd. from crown unit)

表 1 双冠醚的萃取平衡常数 $\lg K_e$ (25℃) ^[a]

Table 1 Extraction Equilibrium Constants $\lg K_e$ of Bis-Crown Ethers

bis-crown ethers (monocrown ethers cavity diameter Å)	alkali metal ions (diameter Å)			
	Na ⁺ (1.90)	K ⁺ (2.66)	Rb ⁺ (2.96)	Cs ⁺ (3.34)
2 (1.7-2.2)	5.30	6.55	5.74	4.97
3 (1.7-2.2)	5.31	6.51	5.70	4.90
4 (1.7-2.2)	5.42	6.60	5.87	4.93
5 (2.6-3.2)	5.21	5.66	5.64	6.56

[a] unit for K_e are $(1 \cdot \text{mol}^{-1})^2$

萃取百分率

为了比较,我们用4'-甲酰基苯并-15-冠-5 (MB15C5) 和4'-甲酰基苯并-18-冠-6 (MB18C6) 的氯仿溶液作同样的萃取。由于单冠醚的萃取能力很小,分光光度计上难以测定,因此我们在苦味酸盐水溶液中分别加入氯化物(氯化钠、钾、铷、铯),同离子效应使得萃取前后苦味酸根在两相中的浓度变化增加。将双冠醚和单冠醚在相同条件下萃取,测定萃取百分率,结果见表2和图3。并同时列出文献报道^[9]的苯并-15-冠-5 (B15C5) 和苯并-18-冠-6 (B18C6) 的萃取百分率。

表2 双冠醚及相应单冠醚的萃取百分率 (25℃) ^[a]

Table 2 Extraction Percent of Bis-Crown Ethers and Corresponding Monocrown Ethers

crown ethers (monocrown ethers cavity diameter Å)	alkali metal ions (diameter Å)			
	Na ⁺ (1.90)	K ⁺ (2.66)	Rb ⁺ (2.96)	Cs ⁺ (3.34)
2 (1.7-2.2)	8.4	81.3	67.1	8.7
3 (1.7-2.2)	6.5	78.5	66.7	7.1
4 (1.7-2.2)	7.8	85.8	60.9	6.8
MB15C5 (1.7-2.2)	3.5	6.4	3.1	<1.0
B15C5 ^[b] (1.7-2.2)	2.3	8.1	4.7	1.6
5 (2.6-3.2)	7.4	56.3	52.5	80.1
MB18C6 (2.6-3.2)	6.8	50.6	28.7	16.5
B18C6 ^[b] (2.6-3.2)	4.2	55.5	30.7	20.0

[a] [picrate] = $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, [crown unit] = $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, [chloride] = $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

*[b] [picrate] = $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, [crown unit] = $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, [alkali metal hydroxide] = $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

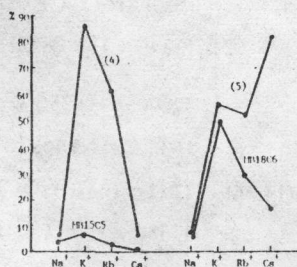


图3 双冠醚及相应单冠醚的萃取百分率
Fig.3 extraction percent of bis-crown ethers and corresponding monocrown ethers

从图3可以看到,双冠醚的萃取能力显著优于相应的单冠醚,并且改变提高了对金属离子的配位选择性。从表1和表2看出, K^+ (2.66 Å)、 Cs^+ (3.34 Å) 的直径分别略大于15-冠-5 (1.7-2.2 Å) 和18-冠-6 (2.6-3.2 Å) 的腔穴直径,而含苯并-15-冠-5单元的双冠醚2、3、4和含苯并-18-冠-6单元的双冠醚5的萃取平衡常数和萃取百分率对 K^+ 、 Cs^+ 为最大,这是由于双冠醚分子中的两个冠醚环单元处于协同作用的位置,与直径略大于腔穴直径的金属

离子生成 2:1 夹心型配合物。直径比冠醚环腔直径小的金属离子,一般进入环中生成 1:1 配合物(如 2、3、4 对 Na^+)。直径过大的金属离子,它们进入两个冠醚环之间的位阻增加,生成稳定配合物的几率减小(如 2、3、4 对 Cs^+)。脞有 Z、E 两种构型,由刚性较大的芳杂环桥联,一个 C=N 键为 Z 式,另一个为 E 式时,两个冠醚环可以互相靠近,形成一个大小适当的空腔,以容纳一个直径较大的金属离子。

附 双冠醚的物理性质和分析鉴定

表 3 双冠醚的物理常数、元素分析和 IR 数据

Table 3 Physical Constants, Elemental Analyses and

IR Data of the Bis-Crown Ethers

bis-crown ethers	molecular formula	m.p. ($^{\circ}\text{C}$)	elemental analyses found(calcd)			IR(cm^{-1})
			C	H	N	
1	$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_{10}$	217– 219	58.34 (58.61)	6.58 (6.37)	12.09 (12.06)	3400(–NH), 2860(– CH_2 –), 1668(–C=N), 1580、1510(Ar) 1270、1050(Ar–O– CH_2 –), 1130(– CH_2 –O– CH_2 –)
2	$\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_{10}$	166– 168	59.52 (59.38)	6.36 (6.35)	13.86 (14.15)	3360(–NH), 2925、 2860(– CH_2 –), 1640(–C=N), 1590、1510(Ar), 1270, 1050 (Ar–O– CH_2), 1130(– CH_2 –O– CH_2 –)
3	$\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_7\text{O}_{10}$	172– 174	58.20 (58.45)	6.51 (6.68)	13.34 (13.25)	3225(–NH), 2927、 2871(– CH_2 –), 1623(–C=N), 1570、1506(Ar), 1269、 1054(Ar–O– CH_2 –), 1134(– CH_2 –O– CH_2)
4	$\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_{12}$	168– 170	56.72 (56.75)	5.76 (5.75)	11.46 (11.34)	3220(–NH), 2866(– CH_2 –), 1635(C=N), 1592、1512(Ar), 1271、1047(ArOCH ₂), 1138(– CH_2 –O– CH_2)
5	$\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_{14}$	219– 220	55.95 (56.24)	6.13 (6.32)	10.05 (10.14)	3221(–NH), 2863(– CH_2 –), 1639(C=N), 1593、1515(Ar), 1259、1048(Ar–O– CH_2) 1121(– CH_2 –O– CH_2)

表4 双冠醚的MS和¹HNMR数据Table 4 MS and ¹HNMR Data of the Bis-Crown Ethers

bis-crown ethers	MS(m/e) (relative abundance)	¹ HNMR (δ, ppm)
1	697(100.0)M+H; 698(42.0)M+2H; 699(17.0)M+3H; 695(9.4)M-1; 653(2.3)MH-2C ₂ H ₄ O	11.3-11.9(broad, 2H, 2×NH, exchangeable with D ₂ O, disappeared); 8.5(s, 2H, N=C ^H _ϕ); 6.8-8.2 (m, 8H, 8×ArH); 3.5-4.3 (m, 32H, 8×-OCH ₂ CH ₂ O-)
2	789(100.0)M+H; 790(49.7)M+2H; 791(15.4)M+3H; 787(12.2)M-H; 701(4.5)MH-2C ₂ H ₄ O; 657(8.4)MH-3C ₂ H ₄ O	11.2-11.6(broad, 3H, 3×NH, exchangeable with D ₂ O, disappeared); 8.4(s, 2H, 2×N=C ^H _ϕ); 6.8-7.3 (m, 11H, 11×ArH); 3.4-4.3(m, 32H, 8×-OCH ₂ CH ₂ O-)
3	740(100.0)M+H; 741(48.1)M+2H; 742(20.2)M+3H; 738(14.6)M-H; 696(7.1)MH-C ₂ H ₄ O; 608(11.6)M ⁺ -3C ₂ H ₄ O.	11.3-11.8(broad, 2H, 2×NH, exchangeable with D ₂ O, disappeared); 8.5(s, 2H, 2×N=C ^H _ϕ); 6.8-7.3(m, 6H, 6×ArH); 3.5-4.3(m, 32H, 8×-OCH ₂ CH ₂ O-); 0.9-1.1(tr, 3H, -CH ₃)
4	741(100.0)M+H; 742(41.4)M+2H; 743(19.1)M+3H	11.5-12(broad, 2H, 2×NH, exchangeable with D ₂ O, disappeared); 8.6(s, 2H, 2×N=C ^H _ϕ); 6.8-8.3(m, 8H, 8×ArH); 3.6-4.4(m, 32H, 8×-OCH ₂ CH ₂ O-)
5	829(100.0)M+H; 830(55.5)M+2H; 831(37.0)M+3H; 827(12.4)M-H; 785(11.2)MH-C ₂ H ₄ O.	11.3-11.9(broad, 2H, 2×NH, exchangeable with D ₂ O, disappeared); 8.5(s, 2H, 2×N=C ^H _ϕ); 6.8-8.3 (m, 8H×ArH); 3.5-4.4 (m, 40H, 10×-OCH ₂ CH ₂ O-)

参 考 文 献

- [1] 朱春生、王德粉、胡宏纹, 科学通报, 664, (1983).
[2] 王德粉、孙小强、王登进、胡宏纹, 有机化学, 3, 219 (1987).
[3] 朱春生、王德粉、胡宏纹, 无机化学, 2, 66 (1986).
[4] 王德粉、王登进、孙小强、胡宏纹, 全国第四届王冠化合物学术讨论会论文集, 成都, 114 页 (1987).
[5] 陆国元、王德粉、胡宏纹, 全国第四届王冠化合物学术讨论会论文集, 成都, 27 页 (1987).
[6] Kimura, K., Maeda, T., Shono, T., *Talanta*, 26, 945(1979).
[7] Coplan, M. A., Fuoss, R.M., *J. Phy. Chem.* 68, 177(1964).
[8] Wong, K.H. et al., *J. Membrane Biol.*, 18, 379(1974).
[9] Kopolow, S., Hogen Esch, T.E., Smid, J., *Macromolecule*, 6, 133(1973).

COMPLEXATION PROPERTY FOR ALKALI METAL SALTS OF HYDRAZONE TYPE BIS-CROWN ETHERS

Lu Guoyuan Wang Defeng Shi Xiaolin Hu Hongwen

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

Five hydrazones containing two benzocrown units were prepared by the reaction of bishydrazines containing pyrimidine, triazine, pyridine rings and the 4'-formyl benzo-15-crown-5, benzo-18-crown-6 ethers with good yields. All these new bis-crown ethers were characterized by elemental analysis, IR, ^1H NMR, and MS. The stoichiometry of the complexes formed by the bis-crown ethers with alkali metal cation was determined by electroconductivity titration of the ligand with alkali metal tetraphenylborate solutions. The result show that the bis-crown ethers containing benzo-15-crown-5 units formed 2 : 1 (crown ether units:metal ion) sandwich type complexes with potassium, rubidium and cesium ions. But the bis-crown ethers containing benzo-18-crown-6 units only formed 2 : 1 complexes with cesium ion. In addition, extraction were carried out from aqueous alkali metal picrates solution with bis-crown ethers solution in chloroform and extraction equilibrium constants were also evaluated. The results indicate that their extractability and cation-selectivity are more effectively than the corresponding monocyclic crown ethers.

Keywords: bis-crown ether conductometry picrate extraction