

生色冠醚研究

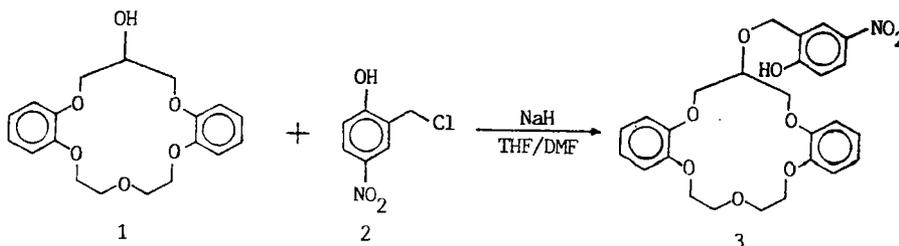
III. 一种新型生色冠醚的合成和配位性质的电子光谱研究

黄 枢 田宝芝 邹文铨 刘少堂

(四川大学化学系, 成都 610064)

关键词: 生色冠醚 合成 配合物 电子光谱 变色作用

在羟基冠醚的羟基上直接引入生色基以制生色冠醚, 尚未见报道。我们用 2-羟基-5-硝基苯氯 (2) 作为生色剂, 在氢化钠作用下与 6-羟基-2,3,9,10-二苯并-16-冠-5(1)反应, 合成了 6-[(2'-羟基-5'-硝基苯基)甲氧基]-2,3,9,10-二苯并-16-冠-5(3)。



3 是一种新的酸性生色冠醚。预期其醚环与某些金属离子配位时, 酚羟基或其负离子将起协同作用, 使生色基—对硝基苯酚基的电子云分布发生变化, 从而导致最大吸收波长发生位移。为此, 测定了 3 及其四甲铵盐 (3') 在甲醇中与碱金属和碱土金属盐作用时的电子光谱, 并考查了其配位作用的溶剂效应和阴离子效应。据此, 描述了配合物的可能结构。

实验部分

1 和 2 分别按文献[1]和[2]方法合成, 熔点均与文献相符。熔点未校正。IR、¹H NMR、MS 和电子光谱分别用 NICOLET FT-IR 170SX (KBr 压片)、JEOL-FX90Q (TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂)、Finnigan-MAT 5410 和 PERKIN-ELMER Lambda4B 型仪测定。

一: 生色冠醚 3 的合成

将 0.15g(6.25 mmol)石油醚洗涤过的 NaH(65%)置于 5ml 无水 THF 中, 滴加含 0.69g (2mmol) 1 的 3ml 无水 THF 溶液, 搅拌至无气泡发生。然后滴加含 0.41g (2.2mmol) 2 的 3ml 无水 THF 溶液。加入 3ml 无水 DMF。室温搅拌 8hr, 回流 4hr。减压蒸去溶剂。加水分解过量的 NaH, 然后加盐酸至 pH1。用氯仿萃取, 无水 Na₂SO₄ 干燥。浓缩后上硅胶柱, 用氯仿淋洗, 分离出 3。用甲醇重结晶, 得微黄色粉状晶体。m.p.146-148℃, 重 0.31g (34%)。元素分析 (%): C₂₆H₂₇NO₉, 计算值: C 62.76, H 5.47, N 2.83。实测值: C 62.91, H 5.55, N

本文于1990年5月28日收到。

国家自然科学基金资助课题。

2.89. ν_{\max} : 3362 (OH)、1502、1341 (NO_2) cm^{-1} . δ_{H} : 4.37–3.90 (15 H, m, $2 \times \text{OCH}_2\text{CH}_2$, $0.3 \times \text{CH}_2\text{O}$, $1 \times \text{CHO}$), 5.05 (1H, s, OH), 7.05–6.91 (8H, m, 苯并环 H), 8.18–8.04 (3H, s, d, 酚的苯环 H) ppm. m/z: 497 (M^+ , 20%).

二. 电子光谱的测定

1. 溶液的配制 在容量瓶中配制 500ml 3 的甲醇溶液, $C = 1.00 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 取出 250ml 此溶液, 滴加数滴 $\text{Me}_4\text{NOH} (> 25\%)$ 水溶液至黄色不再加深且呈微碱性, 即成 3' 的甲醇溶液, $C = 1.00 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 取以上二种甲醇溶液各 50ml, 小心蒸干, 用 THF 溶解, 分别转入 50ml 容量瓶中, 即成 3 和 3' 的 THF 溶液, $C = 1.00 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

2. 电子光谱的测定 测定时用相同溶剂作参比. 取 4ml 待测溶液, 加入大过量 (约一粒米重) 的粉末状金属盐, 在玻塞试管中剧烈振荡 5 分钟, 取清液测定电子光谱.

结果和讨论

一. 生色冠醚 3 的合成

用氮杂冠醚与 2-羟基-5-硝基苄溴反应以制 N-(2'-羟基-5'硝基苯甲基)氮杂冠醚, 是合成 N-轴生色氮杂冠醚的重要方法⁽³⁾. 将此反应推广到与羟基冠醚反应, 情况要复杂一些. 因为羟基冠醚要用氢氧化钠使之成醇钠才能发生醚化反应, 而在氢氧化钠作用下, 2-羟基-5-硝基苄溴可能发生还原和自相缩合等副反应. 我们采用活性较低的相当的氯化物作为生色剂, 在 THF/DMF 中进行反应, 制成了 3. 此法经一步反应即制成 O-轴生色冠醚, 比类似化合物的多步合成法⁽⁴⁾ 简便, 为获得多种多样的新的生色冠醚开拓了一条途径.

二. 3 及其四甲铵盐(3')在甲醇中的电子光谱

3(HL)在甲醇中的 λ_{\max} 为 400、315 和 277nm(表 1). 其中 277nm 为苯并冠醚的特征峰, 315nm 为对硝基苯酚基的吸收峰, 而 400nm 则是其负离子(L^-)的吸收峰. 3 生成四甲铵盐 ($\text{Me}_4\text{N}^+\text{L}^-$, 3') 后, 其 λ_{\max} 315nm 的吸收强度大大减弱, 而呈现单一的 λ_{\max} 401nm (图 1). 用 Me_4NOH 而不用别的碱使 3 成盐, 是因为 Me_4N^+ 不与冠醚配位.

表 1 3 和 3' 在甲醇中的电子光谱

HL(3)		$\text{Me}_4\text{N}^+\text{L}^-(3')$	
λ_{\max}/nm	ϵ	λ_{\max}/nm	ϵ
400	4400	401	17000
315	7500	—	—
277	7000	273	6000

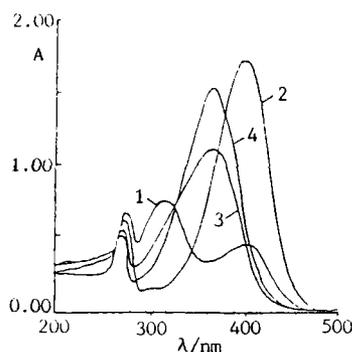


图 1 3 和 3' 及其与 Ca^{2+} 在甲醇中作用时的电子光谱

Fig.1 Spectra of 3, 3' in the absence and presence of

Ca^{2+} in methanol

1. HL; 2. Me_4NL ; 3. HL+ CaCl_2 ;

4. $\text{Me}_4\text{NL}+\text{CaCl}_2$

酚负离子受对位硝基的吸电子作用的影响而加深极化, 所以最大吸收波长红移, 吸光度增大. 当冠醚环与金属离子配位时, 若酚负离子参与作用, 其电荷必向金属离子转移, 从而使向硝基方向的极化受到抑制, 故 λ_{\max} 401nm 紫移(图 1). 生色基负离子的协同作用愈大, 最大吸收波长位移 ($\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\max(\text{ML})} - \lambda_{\max(\text{L}^-)$) 的绝对值也愈大.

三. 3 和 3' 与碱金属和碱土金属盐在甲醇中的作用

在 3 和 3' 的甲醇溶液中加入大过量碱金属和碱土金属氯化物时的电子光谱数据 (表 2) 表明, 3 或 3' 与碱金属氯化物都不发生或只发生微弱的变色作用, 但与碱土金属氯化物则有明显的作用, 且有一定的选择性: 3' 与 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的 $\Delta\lambda_{\max}$ 分别为 -34、-19 和 -14nm. 这表明 3' 与 Ca^{2+} 有较好的配位选择作用.

生成配合物时, 最大吸收波长发生紫移的同时, 消光系数 ϵ 也有减小. 这是由于生色基负离子参与配位时, 是以供电子的一端作用的结果⁽⁵⁾.

表 2 3 和 3' 与碱金属和碱土金属氯化物在甲醇中作用时的电子光谱数据*

Table 2 Spectral Data of 3 and 3' in the Presence of Alkali Metal and Alkaline Earth Metal Chlorides in Methanol*

salt	HL(3)		$\text{Me}_4\text{N}^+\text{L}^-$ (3')	
	λ_{\max} / nm	ϵ	λ_{\max} / nm	ϵ
LiCl	400	4800	401	17600
NaCl	401	12000	401	17600
KCl	398	11200	399	17200
RbCl	397	7900	399	17200
CsCl	396	5500	400	17000
MgCl_2	393	11400	395	12700
CaCl_2	366	11100	367	15100
SrCl_2	382	11800	382	16000
BaCl_2	388	14400	387	16700

* The data cited here are concerned with the chang of λ_{\max} 401 nm only.

四. 3 和 3' 与金属盐配位作用的溶剂效应、阴离子效应和配合物的可能结构

3 和 3' 在四氢呋喃中的最大吸收波长比在甲醇中的略长 (表 3、图 2). 3' 与碱土金属高氯酸盐在四氢呋喃中作用时, 其电子光谱与在甲醇中的相似, 但 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 配合物的 $\Delta\lambda_{\max}$ 更大, 分别为 -44 和 -30nm (表 4).

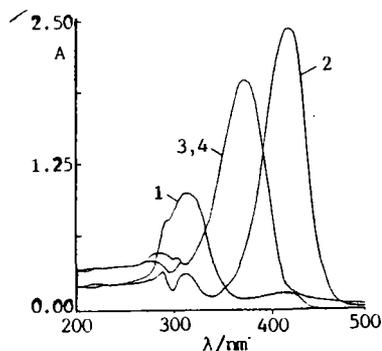


图 2 3 和 3' 及其与 Ca^{2+} 在四氢呋喃中的电子光谱数据

Fig.2 Spectra of 3, 3' in the absence and presence of Ca^{2+} in THF

1. HL; 2. Me_4NL ; 3. $\text{HL} + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$;

4. $\text{Me}_4\text{NL} + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$

表 3 3 和 3' 在四氢呋喃中的电子光谱数据

Table 3 Spectral Data of 3 and 3' in THF

HL(3)		Me ₄ N ⁺ L ⁻ (3')	
λ _{max} / nm	ε	λ _{max} / nm	ε
410	1500	417	24000
311	9900	310	2900
290	7100	285	3100

表 4 3' 与碱土金属高氯酸盐在四氢呋喃中作用时的电子光谱数据

Table 4 Spectral Data of 3' in the Presence of Alkaline Earth Metal Perchlorates in THF

salt	Me ₄ N ⁺ L ⁻ (3')	
	λ _{max} / nm	ε
Mg(ClO ₄) ₂	409	24000
Ca(ClO ₄) ₂	373	19800
Sr(ClO ₄) ₂	387	5200
Ba(ClO ₄) ₂	408	1500

表 5 3' 与各种钙盐在两种溶剂中作用时的电子光谱数据

Table 5 Spectral Data of 3' in the Presence of Various Calcium Salts in Methanol and THF

salt	Me ₄ N ⁺ L ⁻ (3') in MeOH		Me ₄ N ⁺ L ⁻ (3') in THF	
	λ _{max} / nm	ε	λ _{max} / nm	ε
CaCl ₂	366	15100	382	6800
Ca(SCN) ₂	367	14900	381	10600
Ca(ClO ₄) ₂	367	15000	372	17500
Ca(NO ₃) ₂	368	14600	373	1700

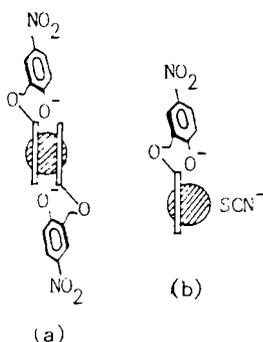


图 3 3' 的钙配合物的可能结构

Fig.3 Probable structures of Ca²⁺ complexes of 3'

(a) 2 : 1 sandwich complex; (b) 1 : 1 complex

3 和 3' 与碱土金属盐的配位作用不但有溶剂效应，在四氢呋喃中还表现阴离子效应。从表 5 可见，3' 在四氢呋喃中与不同阴离子的钙盐作用时，其光谱数据彼此有一些差别，而在甲醇中则不存在差别。产生这种差异的原因是由于：在这两种性质不同的溶剂中，冠醚配合物的组成、结构和溶剂化程度可能均有所不同。

在甲醇中，3' 与钙离子生成酚钙盐的分子内配合物。根据 CPK 分子模型，这种 2 : 1 夹心配合物的结构可以形象地表示如图 3, a。甲醇是质子溶剂，有很强的溶剂化作用，使这种配合物成为溶剂化离子对，所以不受其他的溶剂化阴离子的影响，故不存在阴离子效应。在四

氢咪喃中, 离子的溶剂化程度小, 配合物离子对呈较为裸露的状态, 配位能力比对硝基苯酚基的酚负离子更强的阴离子如 SCN^- 、 Cl^- 等也可以参与作用, 从而生成可能是 1:1 的配合物, 其可能的结构如图 3, b 所示. 这种配合物中生色基负离子所起的作用相对地较小, 所以 $\Delta\lambda_{\text{max}}$ 要小些.

结 论

1. 用一步法以羟基冠醚 1 与生色剂 2 反应, 合成了新的 O-轴酸性生色冠醚 3.
2. 电子光谱表明, 3 及其四甲铵盐 (3') 与 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 在甲醇中反应时, 有明显的选择性变色作用. 这种作用存在溶剂效应, 在四氢咪喃中还表现阴离子效应. 对这些结果作了合理解释.
3. 在甲醇中生成的钙配合物可能是 2:1 夹心结构; 在四氢咪喃中生成的则可能是 1:1 配合物.

参 考 文 献

- [1] Heo, G.S., Bartsch, R.A., Schlobohm, L.L., Lee, J.G., *J. Org. Chem.*, **46**, 3574(1981).
- [2] Buechler, C.A., Kirchner, F.K., Deebel, G.F., *Org. Synth., Coll.*, Vol. III, 468(1955).
- [3] Nakamura, H., Sakka, H., Takagi, M., Ueno, K., *Chem. Lett.*, 1305(1981).
- [4] Nakamura, H., Nishida, H., Takagi, M., Ueno, K., *Anal. Chim. Acta*, **139**, 219(1982).
- [5] Vogtle, F., *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2405(1980).

CHROMOGENIC CROWN ETHERS

III. STUDIES ON SYNTHESIS AND ELECTRONIC SPECTRA OF

A NEW SPECIES OF CHROMOGENIC CROWN ETHER

Huang Shu Tian Baozhi Zou Wenquan Liu Shaotang

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

A new chromogenic crown ether 3 was synthesized by the reaction of the hydroxy crown ether 1 with the chromogenic agent 2 and NaH in THF/DMF. The electronic spectra of 3 and its tetramethylammonium salt (3') in methanol have shown that no or less reaction took place with various alkali metal salts and magnesium salt, but selective coloration was apparently observed when they reacted with Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} salts as shown by $\Delta\lambda_{\text{max}}$ -34, -19 and -14 nm respectively. In this paper, the solvent effect and anionic effect of coordination have also been examined and the probable structures of the complexes were described.

Keywords: chromogenic crown ether synthesis complex electronic spectrum coloration