

新型蒽并冠醚的合成及主客体键合行为

方秋生, 李艳红, 陈 岭

(江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022)

摘要 以9,10-二溴甲基蒽为原料, 经过3步反应合成了2种新型蒽并冠醚; 采用核磁共振波谱、紫外光谱和单晶X射线衍射等手段研究了蒽并冠醚与2种 π -缺电子客体之间的键合行为. 结果表明, 蒽并冠醚与客体之间的键合作用主要是 π -堆积作用. 通过紫外光谱滴定法测得蒽并冠醚与客体之间的键合常数高于经典的苯并冠醚和萘并冠醚, 表明蒽结构基团的引入改善了冠醚的主-客体键合能力.

关键词 蒽; 冠醚; 主客体键合; π -堆积作用

中图分类号 O625 **文献标志码** A

近30年来, 超分子化学作为化学交叉学科获得了空前的发展, 众多的大环主体化合物被不断合成^[1-4]. 冠醚作为最早的超分子大环主体^[5], 一直是超分子化学的研究热点之一. 通过合理的结构设计, 冠醚尤其是芳基冠醚, 可应用在分子识别^[6]、分子开关^[7]、分子机器^[8]和离子通道^[9]等多个领域. 迄今, 已有多种芳基冠醚被合成, 包括苯并冠醚^[10-12]、萘并冠醚^[10,13]、芳基穴醚^[14]、三蝶烯冠醚^[15]及衍生化修饰芳基冠醚^[16]等. 芳基冠醚通过与客体形成的 π -堆积作用能键合多种 π -缺电子客体, 从而在分子组装和分子机器领域得到广泛应用. 目前, 苯并冠醚和萘并冠醚是最常见的2类芳基冠醚. 与这2类冠醚相比, 蒽并冠醚虽然具有更大的 π -共轭芳香基团, 但由于含蒽化合物的合成难度较高, 蒽并冠醚的报道远少于苯并冠醚和萘并冠醚^[17,18]. 与苯和萘相比, 蒽具有更大的 π -共轭体系, 可以与 π -缺电子客体形成更有效的 π -堆积, 因而设计合成新的蒽并冠醚可以有效改善芳香冠醚对缺电子客体的键合能力, 拓展冠醚超分子化学的范畴.

本文从9,10-二溴甲基蒽出发, 合成了2种新型蒽并冠醚**1**和**2**, 并研究了2种冠醚与*N,N'*-二甲基-4,4'-联吡啶鎓(MV)和*N,N'*-二甲基二氮杂芘鎓(MP)之间的主客体键合行为. 光谱测试和晶体解析结果表明, 蒽并冠醚中的蒽结构单元与2种缺电子阳离子客体之间形成了强 π -堆积作用, 使蒽并冠醚比对应的苯并冠醚和萘并冠醚具有更好的客体键合能力.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有溶剂使用前均经无水处理; 其它试剂均为分析纯, 除特殊标注外均购自国药集团化学试剂有限公司, 未经处理直接使用.

Bruker AV400型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司); Agilent 6520型液质-联用高分辨质谱仪(美国安捷伦公司); Shimadzu UV2401型紫外-可见光谱仪(日本岛津公司, 样品池为标准石英池, 光路长度10 mm); Bruker SMART 1000型CCD X射线单晶衍射仪(瑞士布鲁克公司, Mo $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.071073$ nm, 石墨单色器); X-4型双目显微熔点测定仪(北京汇通博远仪器有限公司).

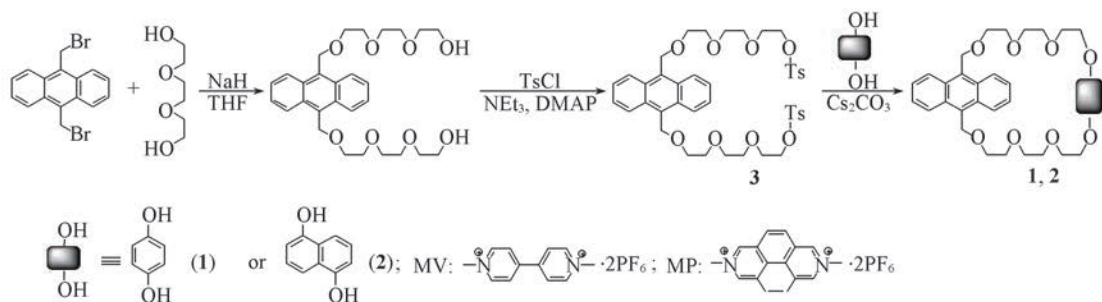
1.2 实验过程

化合物**1**~**3**的合成路线如Scheme 1所示.

收稿日期: 2017-05-19. 网络出版日期: 2017-08-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21402069)资助.

联系人简介: 陈 岭, 男, 博士, 讲师, 主要从事超分子化学研究. E-mail: chenlingjxnu@163.com



Scheme 1 Synthetic route of the crown ethers **1** and **2** and structures of guest molecules MV and MP

1.2.1 9,10-蒽二甲基二(三甘醇)对甲苯磺酸酯衍生物(**3**)的合成 在冰浴和搅拌下,向装有三甘醇(150 g, 1 mol)的烧瓶中分批加入氢氧化钠(4.4 g, 110 mmol),体系保持 10 min 后,再加入 9,10-二溴甲基蒽^[19](10 g, 27.5 mmol),搅拌下继续反应约 2 h,待 9,10-二溴甲基蒽完全溶解,用薄层色谱(TLC)监测体系中原料反应完全且化合物**3**为主要产物.反应完成后,加入 500 mL 磷酸二氢钾(0.1 mol/L)水溶液,用二氯甲烷萃取,有机相经干燥、浓缩后得到 9,10-二[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]乙氧基甲基蒽,无需提纯直接进行下一步反应.

将上述产物溶于 300 mL 二氯甲烷中,加入对甲苯磺酰氯(15.2 g, 80 mmol)、三乙胺(16.2 g, 160 mmol)和催化量的 4-二甲氨基吡啶,反应 12 h 后浓缩,并经色谱柱[*V*(乙酸乙酯):*V*(石油醚)=2:1]分离,得到棕色油状产物(**3**)16.1 g,产率 72%. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 8.45(dd, *J*=6.9, 3.3 Hz, 4H), 7.75(d, *J*=8.3 Hz, 4H), 7.56~7.49(m, 4H), 7.29~7.23(m, 4H), 5.53(s, 4H), 4.11(dd, *J*=5.7, 4.0 Hz, 4H), 3.77(dd, *J*=5.6, 3.8 Hz, 4H), 3.63(dd, *J*=9.7, 5.1 Hz, 8H), 3.56(s, 8H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃), δ: 144.77, 133.00, 130.77, 129.80, 127.92, 125.72, 125.03, 71.01, 70.45, 69.61, 69.29, 68.67, 65.36, 21.57, 14.22; ESI-HRMS(C₄₂H₅₀O₁₂S₂Na 计算值), *m/z*: 833.2636(833.2641)[*M*+Na]⁺.

1.2.2 蒽并冠醚(**1**和**2**)的合成 在氮气保护下,向恒压滴液漏斗中加入化合物**3**(7.5 g, 9.2 mmol)和对苯二酚(1.03 g, 9.3 mmol)的乙腈溶液(250 mL),缓慢滴加到装有无水碳酸铯(12 g, 37 mmol)和 110 mL 回流乙腈的三口烧瓶中,滴加时间大于 6 h,加毕后继续回流反应 24 h.反应完成后,冷却、抽滤并用少量乙腈洗涤,滤液浓缩后经色谱柱[*V*(乙酸乙酯):*V*(石油醚)=2:1]分离,得到产物**1**.冠醚**2**的合成方法与化合物类似.

化合物**1**:浅黄色固体,1.32 g,产率 25%, m. p. 105~106 °C. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 8.44(dd, *J*=6.9, 3.2 Hz, 4H), 7.51~7.41(m, 4H), 6.36(s, 4H), 5.54(s, 4H), 3.84(dd, *J*=5.5, 2.9 Hz, 4H), 3.80~3.77(m, 4H), 3.76~3.67(m, 16H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃), δ: 152.68, 130.76, 130.48, 125.61, 125.06, 115.47, 77.35, 77.04, 76.72, 71.51, 70.94, 69.77, 68.18, 65.68; ESI-HRMS(C₃₄H₄₀O₈Na 计算值), *m/z*: 599.2627(599.2621)[*M*+Na]⁺.

化合物**2**:浅黄色固体,1.6 g,产率 28%, m. p. 168~169 °C. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), δ: 8.25(dd, *J*=6.9, 3.3 Hz, 4H), 7.46(d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.29(dd, *J*=6.9, 3.2 Hz, 4H), 6.81(t, *J*=8.0 Hz, 2H), 6.24(d, *J*=7.6 Hz, 2H), 5.42(s, 4H), 4.06(dd, *J*=5.3, 3.1 Hz, 4H), 3.93(dd, *J*=5.3, 3.1 Hz, 4H), 3.85~3.78(m, 8H), 3.78~3.72(m, 8H); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃), δ: 153.54, 130.32, 125.95, 125.03, 124.37, 113.88, 104.94, 70.94, 69.85, 67.71, 65.89; ESI-HRMS(C₃₈H₄₂O₈Na 计算值), *m/z*: 649.2780(649.2777)[*M*+Na]⁺.

2 结果与讨论

2.1 蒽并冠醚的合成

大环化合物的合成难度较大,为了合成含有蒽芳香骨架的冠醚,需要用合适的方法将聚乙二醇链修饰到蒽基团上.本文从易合成的 9,10-二溴甲基蒽出发,经过 3 步反应合成了具有蒽芳香骨架的冠

醚. 合成的关键步骤是 9,10-二溴甲基蒽与三甘醇的反应, 由于 2 种起始原料具有双官能团, 容易发生聚合反应, 所以用廉价的三甘醇直接作为溶剂进行威廉姆逊反应. 过量的三甘醇可以很好抑制聚合反应的发生, 反应完成后, 用 TLC 检测主要产物为在蒽环的 9,10 位接入 2 个三甘醇链的产物. 其后冠醚的合成步骤参照文献[5,6]方法进行.

2.2 蒽并冠醚键合缺电子客体的 ^1H NMR 分析

采用核磁共振氢谱研究了这 2 种冠醚与 N,N' -二甲基-4,4'-联吡啶鎓在氘代乙腈中的键合行为, 结果如图 1 所示. 可见, 在客体中分别加入冠醚 **1** 和 **2** 后, 主客体中所有的氢原子均只出现对应主客体络合物的单一核磁峰, 而没有游离主客体的核磁峰, 表明该键合过程符合快交换机制. 在发生主客体键合后, 蒽并冠醚和客体的大部分芳香氢原子的化学位移均发生明显的高场移动. 这表明客体分子与蒽并冠醚键合后, 主客体的芳环之间存在 π -堆积作用, 此作用使主客体之间产生了环电流屏蔽效应^[20,21], 导致部分氢的化学位移向高场移动. 值得注意的是, 对于冠醚 **1** 和 **2** 而言, 蒽环的 α -氢都发生了高场位移, 而 β -氢的化学位移几乎不变. 这表明 MV 客体与主体键合时, 客体与蒽环的 π -堆积作用主要发生在中心位置, 而外围的 β -氢所连接的碳原子较少地参与 π -堆积. 此外, 蒽的苜位氢和客体甲基氢的核磁信号也明显向高场移动, 这是受到芳环的诱导效应影响, 也侧面印证了主客体之间的 π -堆积作用. 进一步观察发现, 尽管冠醚 **2** 与冠醚 **1** 的结构近似, 但键合客体所引起冠醚 **2** 的高场化学位移明显强于冠醚 **1**, 表明冠醚 **2** 与客体键合的超分子作用强于冠醚 **1**.

2.3 蒽并冠醚键合缺电子客体的紫外光谱分析

采用紫外光谱研究了蒽并冠醚键合 π -缺电子阳离子客体的主客体键合行为. 将等摩尔的蒽并冠醚和缺电子客体溶于乙腈中, 溶液迅速变为橙红色. 紫外光谱显示 4 种主客体络合物在 400~600 nm 处有明显的电荷转移吸收峰, 证明主体的富电子芳香基团与缺电子的客体之间形成了给受体 π -堆积作用. 进一步通过紫外光谱滴定测得了 4 种主客体络合物的结合常数. 由图 2 可见, 向冠醚 **1** 的乙腈溶液中逐渐加入客体 MV, 溶液在最大吸收波长 (454 nm) 附近出现电荷转移吸收峰, 随着客体浓度的逐渐增

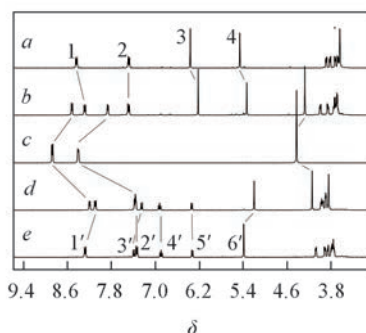


Fig.1 Partial ^1H NMR spectra (400 MHz, CD_3CN , 25 $^\circ\text{C}$) of compound **1** (a), MV and compound **1** (b), MV (c), MV and compound **2** (d), compound **2** (e)

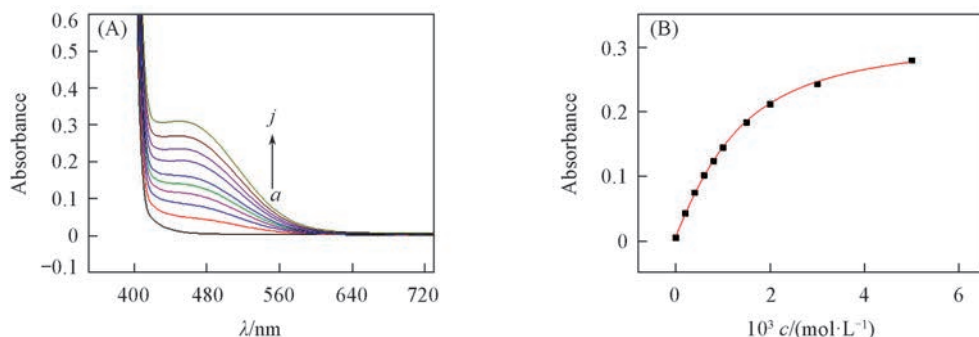
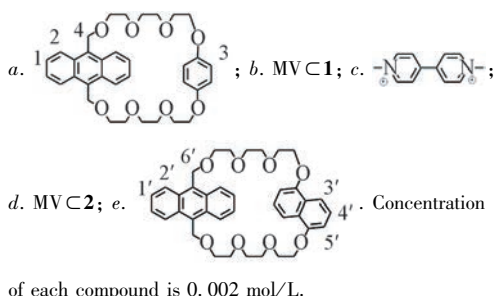


Fig.2 Host-guest UV-Vis titration of complex **1** (1 mmol/L) with MV ($a-j$: 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2, 3, 5 mmol/L) in MeCN at 25 $^\circ\text{C}$

(A) Absorption spectra; (B) nonlinear least-squares analysis of the absorption intensity at 480 nm to calculate the association constant.

大, 电荷转移吸收峰也逐渐增强. 以 480 nm 处的吸收强度进行非线性拟合, 得到 MV \subset 1 的键合常数为 6.7×10^2 L/mol. 采用类似的方法测得 MV \subset 2, MP \subset 1 和 MP \subset 2 的键合常数分别为 2.2×10^3 , 4.5×10^4 和 8.0×10^4 L/mol. 冠醚 2 与客体的键合常数大于冠醚 1, 是因为冠醚 2 的萘环比冠醚 1 的苯环具有更大的 π -共轭结构, 因而能与客体形成更强的 π -堆积作用, 尤其是对大的 MP 更明显. 此外, 经典的 1,4-二苯并 34-冠-10 和 1,5-二萘并 38 冠 10^[10] 对 MV 的键合常数分别为 2.4×10^2 和 6.7×10^2 L/mol, 对 MP 的键合常数分别为 5.9×10^3 和 1.1×10^4 L/mol. 与之相比, 蒽并冠醚键合客体的键合常数更高, 表明 9,10-二亚甲基蒽的引入改善了冠醚对缺电子客体的键合能力.

2.4 蒽并冠醚与 MP 客体键合的晶体结构分析

为了进一步探索蒽并冠醚与客体键合的超分子机制, 通过 X 射线单晶衍射法研究了 2 种蒽并冠醚与客体分子 MP 键合的晶体结构. 由图 3 可见, MP \subset 1 和 MP \subset 2 的晶体结构非常近似, 客体分子 MP 均斜穿过蒽并冠醚的空腔, 形成 [2] 准轮烷结构. 主客体络合物中客体与苯、蒽和萘平面均平行. 测定结果显示, MP \subset 1 中客体的 2,7-二氮杂芘芳香平面与苯、蒽平面间距分别为 0.335 和 0.352 nm; MP \subset 2 中客体与萘、蒽平面间距分别为 0.334 和 0.351 nm. 这一结果证明客体与蒽并冠醚之间有 π -堆积作用. 在 2 种主客体络合物中, 蒽环的 π -堆积作用距离均比对应的苯环或萘环远 0.017 nm. 推测这一现象是由蒽环芴位相连的氧原子与客体之间的轻微排斥所致, 并且这一排斥使蒽 9,10-位的芴基碳原子向环外发生了轻微的弯曲. 在 2 种冠醚键合的晶体结构中, MP 进入空腔后, 均同蒽的长轴方向形成一定的夹角, 其中 MP \subset 1 中夹角为 45° , MP \subset 2 中夹角为 38° . 这一现象说明 2 个冠醚在键合客体 MP 时有近似的取向. 在该键合取向中, 客体仅与蒽环中间的 1,4,5,8-位碳原子形成 π -堆积作用, 与蒽环外围的 2,3,6,7-位碳原子几乎没有堆积. 此晶体结构特征与核磁共振结果一致, 即客体 MP 对蒽环的核磁屏蔽效应主要发生在蒽环中心位置. 从电子效应的角度看, 蒽环的 1,4,5,8 位-具有更丰富的 π -电子云, 因而与 π -缺电子的客体 MP 能形成更有效的给受体 π -堆积作用. 此外, MP \subset 1 和 MP \subset 2 中客体的 1,6-位氢原子还与冠醚的氧原子间存在 2 个 C—H \cdots O 弱氢键作用. 其中, MP \subset 1 中的 H \cdots O 作用距离为 0.216 和 0.225 nm, MP \subset 2 中的 H \cdots O 作用距离为 0.230 和 0.236 nm. MP \subset 1 中的 C—H \cdots O 弱氢键作用距离更短, 可能是由于冠醚 1 的空腔比冠醚 2 略小所致. 值得注意的是, 与以往报道的苯并冠醚和萘并冠醚主客体键合晶体结构^[13] 相比, 在 2 种主客体络合物的晶体结构中, MP 客体的 *N*-甲基氢均未与冠醚的氧原子形成氢键. 这表明, 在 MP \subset 1 和 MP \subset 2 的主客体作用中, C—H \cdots O 弱氢键的贡献并不大, 而良好的 π -堆积是这 2 种主客体络合物形成的主要推动力.

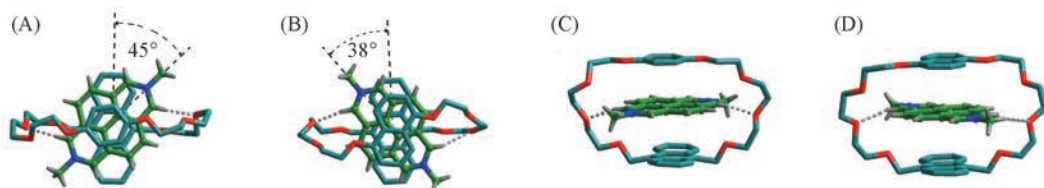


Fig.3 Top(A, B) and side(C, D) views of crystal structures for the complexes of MP \subset 1(A, C) and MP \subset 2(B, D)

Solvent molecules, counter ions and partial hydrogen atoms are omitted for clarity.

3 结 论

合成了 2 种蒽并冠醚化合物 1 和 2, 这 2 种冠醚能够通过 π -堆积作用键合 2 种缺电子客体, 并且对客体的键合能力比经典的苯并冠醚和萘并冠醚更强. 这 2 种蒽并冠醚的合成拓展了冠醚超分子化学的研究范围, 有助于超分子组装体的进一步设计以及复杂分子机器的构筑.

参 考 文 献

- [1] Liu Y., Chen Y., *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39(10), 681—691
- [2] Xue M., Yang Y., Chi X., Yan X., Huang F., *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 7398—7501

- [3] Zheng T., Han Y., Liu N., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, 32(2), 184—187
- [4] Gao Z. Z., Yang L. G., Bai D., Chen L. X., Tao Z., Xiao X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(2), 212—216(高中政, 杨立国, 白东, 陈丽霞, 陶朱, 肖昕. 高等学校化学学报, **2017**, 38(2), 212—216)
- [5] Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017—7036
- [6] Cram D. J., Helgeson R. C., Peacock S. C., Kaplan L. J., Domeier L. A., Moreauk P., Koga K., Mayer J. M., Chao Y., Siegel M. G., Hoffman D. H., Sogah G. D. Y., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43(10), 1930—1946
- [7] Han M., Zhang H. Y., Yang L. X., Jiang Q., Liu Y., *Org. Lett.*, **2008**, 10(24), 5557—5560
- [8] Balzani V., Credi A., Raymo F. M., Stoddart J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3348—3391
- [9] Zhou Y., Chen Y., Zhu P. P., Si W., Hou J. L., Liu Y., *Chem. Comm.*, **2017**, 53, 3681—3684
- [10] Ashton P. R., Boyd S. E., Brindle A., Langford S. J., Menzer S., Pérez-García L., Preece J. A., Raymo F. M., Spencer N., Stoddart J. F., White A. J. P., Williams D. J., *New J. Chem.*, **1999**, 23, 587—602
- [11] Zhang C., Li S., Zhang J., Zhu K., Li N., Huang F., *Org. Lett.*, **2007**, 9(26), 5553—5556
- [12] Liu L., Guo L., Zhao Q., Shan Y., Liao X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, 32(2), 202—206
- [13] Chen L., Zhang H. Y., Liu Y., *J. Org. Chem.*, **2012**, 77, 9766—9773
- [14] Zhang M., Zheng B., Huang F., *Chem. Comm.*, **2011**, 47, 10103—10105
- [15] Zhu X. Z., Chen C. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13158—13159
- [16] Choudhary U., Northrop B. H., *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 999—1009
- [17] Jiang W., Han M., Zhang H. Y., Zhang Z. J., Liu Y., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 9938—9945
- [18] Su Y. S., Chen C. F., *Org. Lett.*, **2010**, 12(8), 1888—1891
- [19] Gunnlaugsson T., Davis A. P., O'Brien J. E., Glynn M., *Org. Lett.*, **2002**, 4(15), 2493—2452
- [20] Chen H., Fan J., Hu X., Ma J., Wang S., Li J., Yu Y., Jia X., Li C., *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 197—202
- [21] Zhao B. T., Ma S. X., Tao J. J., Zhu W. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(2), 193—199(赵邦屯, 马书修, 陶晶晶, 朱卫民. 高等学校化学学报, **2017**, 38(2), 193—199)

Synthesis of Novel Anthracene Crown Ethers and the Guest Binding Behaviors[†]

FANG Qiusheng, LI Yanhong, CHEN Ling*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract Two crown ethers bearing anthracene aromatics were synthesized from 9,10-dibromomethyl anthracene *via* three steps. The host-guest binding behavior between new crown ethers and two π -electron-deficient guests was investigated by means of ¹H NMR, UV-Vis spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The results revealed that host-guest interaction between anthracene crown ethers and guests was mainly contributed by π -stacking. The association constants determined by UV-Vis spectrum. The result showed anthracene crown ethers had better binding ability than classical bezo- and naphtho-crown ethers, which indicated the introduction of anthracene aromatics could improve the host-guest binding ability of crown ethers significantly.

Keywords Anthracene; Crown ether; Host-guest binding; π -Stacking interaction

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

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21402069).