

文章编号: 1005-8893 (2000) 02-0001-03

# 一种新型富电子酚醚链化合物的合成<sup>\*</sup>

何光裕<sup>1</sup>, 席海涛<sup>1</sup>, 谢立成<sup>2</sup>, 杨 扬<sup>1</sup>, 孙小强<sup>1</sup>

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 常州四药制药有限公司, 江苏 常州 213004)

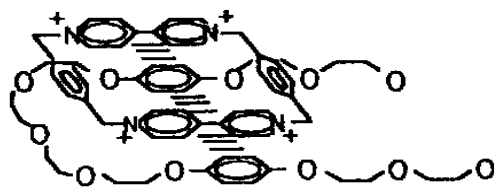
摘要: 超分子化学的发展日益受到人们的关注, 现合成了一种新的具有特殊结构的链状多元酚醚化合物, 进一步自组装形成的超分子结构, 将对分子振荡器件的研究具有重要意义。

关键词: 超分子; 富电子酚醚链; 自组装

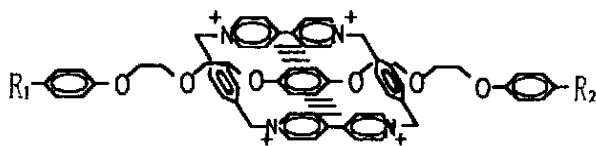
中图分类号: O 69

文献标识码: A

在分子水平上利用分子识别与自组装研制超分子器件已成为科研人员越来越感兴趣的课题<sup>[1,2]</sup>。英国 Stoddart 小组所报道的超分子化合物通常是由一条含若干对苯二酚单元的富电子醚链和一个含联吡啶单元的缺电子大环通过  $\pi-\pi$  作用缔合成的<sup>[3,4]</sup>。我们已通过缩短富电子醚链中相邻两个对苯二酚单元之间的距离, 将醚氧键数从五个减少至三个<sup>[5]</sup>、二个甚至一个, 使超分子结构中富电子醚链和缺电子大环之间的相互作用简化为只有环内  $\pi$  键作用 (图 1), 从而加速了两者间的相对运动。这种模式中, 当富电子醚链中含有三个苯环单元且两端同时选用吸电子基 (如  $R_1 = R_2 = -NO_2$ ) 或推电子基 ( $R_1 = R_2 = -CH_3$  或  $-OH$ ) 时, 缺电子联吡啶大环总是局限在醚链中间的苯环附近振荡, 为了进一步研究醚链两端的推电子基和吸电子基对自组装超分子的影响, 我们设计并合成了一端含有吸电子基, 另一端含有推电子基的醚链化合物 ( $R_1 = -NO_2$ ,  $R_2 = -OCH_3$ )。设想借助  $-NO_2$  的吸电性和  $-OCH_3$  的推电性使醚链上的电子云密度发生变化, 从而产生定位效应, 使缺电子联吡啶在醚链上的振荡中心偏向电子云密度增大的连有  $-OCH_3$  端的苯环。



a 环内和环外两种  $\pi-\pi$  作用



b 环内  $\pi-\pi$  作用

图 1 准轮烷结构中分子间的相互作用方式

## 1 实验部分

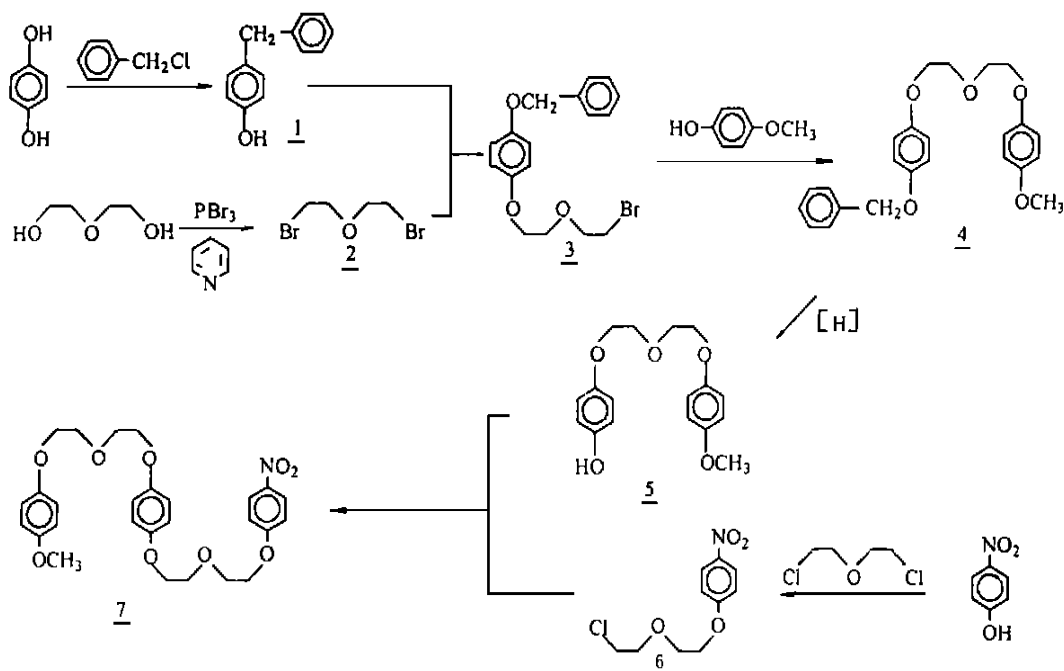
### 1.1 主要分析仪器

<sup>1</sup>H NMR 用 Bruker ARX-300 MHz 型核磁共振仪测定 (CDCl<sub>3</sub> 作溶剂, TMS 为内标), 红外光谱用岛津 IR-460 型红外分光光度计测定。

### 1.2 合成路线

\* 收稿日期: 2000-03-16

作者简介: 何光裕 (1973-), 女, 江苏南京人, 硕士, 主要从事超分子自组装方面的研究。



### 1.3 实验操作

#### 1.3.1 对苯二酚单苄醚 (1) 的合成<sup>[9]</sup>

将 16.5 g (0.15 mol) 对苯二酚、12.6 g (0.1 mol) 氯化苄和 150 mL 无水乙醇加热至回流, 滴加含 5.6 g (0.1 mol) 氢氧化钠的乙醇溶液。搅拌下回流至反应液呈中性或弱酸性, 蒸出溶剂, 稍冷后加水, 过滤得黄色滤饼。将滤饼用 30% 氢氧化钠溶液溶解, 滤除不溶物, 用盐酸中和滤液至酸性, 过滤, 滤饼用乙醇-水重结晶, 得白色片状晶体 1 (6.3 g, 产率 31.5%), m. p. (119—121) °C。

#### 1.3.2 2, 2'-二溴乙醚 (2) 的合成

在冰盐浴下向 176.0 g  $\text{PBr}_3$  (0.65 mol) 中滴加 88.0 g (1.42 mol) 二甘醇和 27 g 吡啶的混和液, 维持反应温度 10 °C 以下。滴加完后于常温、60 °C 和 90 °C 分别反应 2 h。加水搅拌 0.5 h 使  $\text{PBr}_3$  水解, 再用大量水洗涤至中性, 无水  $\text{CaCl}_2$  干燥, 得 2 (269.7 g, 产率 86.4%)。

#### 1.3.3 1-[2-(2-溴乙氧基)乙氧基]-4-苄氧基苯醚 (3) 的合成与表征

将 0.6 g (0.03 mol) 对苯二酚单苄醚 1 溶于 60 mL 乙醇, 加热至回流, 0.5 h 内滴加 1.68 g (0.03 mol) 氢氧化钾的乙醇溶液, 继续回流 1 h。再于 1.5 h 内滴加 14 g (0.06 mol) 化合物 2。继续回流 12 h。蒸出溶剂, 用 5%  $\text{NaOH}$  溶液洗涤, 过滤得白色滤饼, 柱层析纯化 [ $\text{SiO}_2$ , 丙酮/石油醚

梯度洗脱], 得白色晶体 3 (4.5 g, 产率 42.8%), m. p. (60—61) °C。

$\nu_{\max}$  (KBr): 1 500 (s, Ar), 1 240, 1 050 (s, ArOR), 1 110 (s, ROR')  $\text{cm}^{-1}$ 。  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.43—7.26 (5 H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.92—6.84 (4 H, m,  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ), 5.02 (2 H, s,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.11—4.08 (2 H, t,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ ), 3.91—3.84 (4 H, m,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.52—3.48 (2 H, t,  $\text{CH}_2\text{Br}$ )。

#### 1.3.4 1-[2-(2-(4-苄氧基苯氧基)乙氧基)乙氧基]-4-甲氧基苯 (4) 的合成与表征

将 0.56 g (0.01 mol) 氢氧化钾、2.9 g (0.02 mol) 对甲氧基苯酚和 50 mL 乙醇搅拌下加热至回流, 1 h 内缓慢滴加溶于 30 mL 乙醇溶液的 3.94 g (0.01 mol) 化合物 3。继续回流 40 h。蒸出溶剂得白色固体, 用 10% 氢氧化钠洗涤。滤饼干燥后用丙酮重结晶, 得白色固体 4 (1.1 g, 产率 24.4%), m. p. (92—94) °C。

$\nu_{\max}$  (KBr): 3 390 (s, OH), 1 500 (s, Ar), 1 235 (s, ArOR)  $\text{cm}^{-1}$ 。  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.44—7.26 (5 H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), 6.91—6.83 (8 H, s,  $2 \times \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ), 5.01 (2 H, s,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), 4.12—4.09 (4 H, t,  $2 \times \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ ), 3.92—3.84 (4 H, m,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.76 (3 H, s,  $\text{CH}_3$ )。

#### 1.3.5 4-[2-(2-(4-甲氧基苯氧基)乙氧基)乙氧基]苯酚 (5) 合成与表征

将 2 g (5 mol) 化合物 4、60 mL 乙醇和稍过

量的 Raney—Ni 搅拌回流 10 h, 趁热过滤, 滤液蒸出大部分溶剂, 加水使固体析出, 过滤, 滤饼用丙酮重结晶, 得白色固体 **5** (1.4 g, 产率 81.0%), m. p. (62—64) °C.

$\nu_{\max}$  (KBr): 3 380 (s, OH), 1 500 (s, Ar), 1 240 (ArOR)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.85—6.73 (8 H, m,  $2 \times \text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.13—4.00 (4 H, m,  $2 \times \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ ), 3.92—3.89 (4 H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.77 (3 H, s,  $\text{CH}_3$ ).

### 1.3.6 1—[2—(2—氯乙氧基)乙氧基]—4—硝基苯(**6**)的合成与表征

将 7 g (0.05 mol) 对硝基苯酚、2.4 g (0.06 mol) 氢氧化钠和 60 mL 正丁醇搅拌下加热至回流, 2 h 内滴加 14 g (0.01 mol) 的 2, 2'-二氯二乙醚, 继续回流 8 h. 蒸出溶剂, 剩余固体用 20% 氢氧化钠溶液洗涤, 再用水洗至中性, 干燥后用丙酮溶解, 滤除不溶物. 滤液蒸出溶剂, 得浅黄色固体, 柱层析纯化 [ $\text{SiO}_2$ , 丙酮/石油醚梯度洗脱], 得白色晶体 **6** (2.5 g, 产率 20.3%), m. p. (60—61) °C.

### 1.3.7 1—[2—(2—(4—甲氧基苯氧基)乙氧基)乙氧基]—4—[2—(2—(4—硝基苯氧基)乙氧基)乙氧基]苯(**7**)的合成与表征

将 0.5 g (5 mmol) 化合物 **5**、0.28 g (5 mmol) 氢氧化钾和 50 mL 乙醇搅拌加热至回流. 用 30 mL 乙醇溶解 1.3 g (5.2 mmol) 化合物 **6**, 1 h 内滴入反应瓶, 继续回流 20 h. 反应液冷至室温, 滤出固体, 用 50% 氢氧化钠溶液洗涤, 再用水洗至中性, 干燥后柱层析纯化 [ $\text{SiO}_2$ , 丙酮/石油醚梯度洗脱], 得浅黄色晶体 **7** (1.1 g, 产率 22.0%), m. p. (106—

107) °C.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 8.20—8.17 (2 H, d,  $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ —邻位), 6.97—6.96 (2 H, d,  $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ —间位), 6.91—6.80 (8 H, m,  $2 \times \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ ), 4.26—4.23 (2 H, t,  $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ ), 4.12—4.09 (6 H, m,  $3 \times \text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ ), 3.98—3.94 (2 H, t,  $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.91—3.89 (2 H, m,  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.76 (3 H, s,  $\text{CH}_3$ ).

## 2 结 论

我们从一些简便易得的原料合成并表征了具有特殊电子云分布的目标产物富电子酚醚链状化合物 **7**, 为今后进一步研究该系列超分子化合物的自组装行为及规律提供了基础.

## 参考文献:

- [1] 徐家业. 超分子化学发展简介 [J]. 有机化学, 1995, 15: 133.
- [2] 游效曾. 超分子化学和分子器件 [J]. 化学通报, 1993, 12: 24.
- [3] Anelli P L, Spencer N, Stoddart J F. A Molecular Shuttle [J]. J Am Chem Soc, 1991, 113: 5 131.
- [4] Anelli P L, Ashton P R, Ballardini R, et al. Molecular Meccano 1. [2] Rotaxanes and a [2] Catenane Made to Order [J]. J Am Chem Soc, 1992, 114: 193.
- [5] 孙小强. 一种新颖分子振荡元件的核磁共振研究 [J]. 高等学校化学学报, 1996, 17: 1 289.
- [6] 战永超, 奚关根. 苯二酚酯类液晶的合成和性能 [J]. 华东化工学院学报, 1990, 16 (1): 50.

## Synthesis of Unsymmetrical $\pi$ -Electron Rich Hydroquinone Ether Chian

HE Guang-yu<sup>1</sup>, XI Hai-tao<sup>1</sup>, XIE Li-cheng<sup>2</sup>, YANG Yang<sup>1</sup>, SUN Xiao-qiang<sup>1</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Changzhou Siyao Pharmaceuticals Co. Ltd., Changzhou 213004, China)

**Abstract:** A kind of  $\pi$ -electron rich hydroquinone ether chain has been synthesized successfully with unsymmetrical structure. Further self-assembling with  $\pi$ -electron deficient tetracationic cyclophane will achieve a novel supramolecular compound.

**Key words:** supramolecular;  $\pi$ -electron rich hydroquinone ether chain; self-assembly