

文章编号: 1005—8893 (2001) 01—0001—04

不对称氢醌双醚及新型准轮烷的合成^{*}

席海涛, 孙小强, 何光裕

(江苏石油化工学院 精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 利用氢醌单苄醚为原料合成不对称氢醌双醚化合物对十二烷氧基苯基聚氧乙烯醚链, 并利用其与缺电子联吡啶大环化合物自组装成准轮烷, 利用¹H NMR 化学位移变化跟踪醚链化合物在形成准轮烷前后的化学位移变化, 从而为合成在分子水平上具有调控功能的分子振荡元件提供实验和理论依据。

关键词: 氢醌单苄醚; 缺电子联吡啶大环; 自组装; 合成

中图分类号: O 69

文献标识码: A

超分子化学是研究两种以上的化学物种通过分子间相互作用缔结而成的复杂有序且具有特定功能的超分子体系的科学。目前对超分子间“弱相互作用”而形成的超分子研究日益受到重视。在超分子体系中分子与分子间力的关系就如同在分子中原子和共价键的关系一样。经过精心设计的人工超分子体系也具备分子识别、能量转换、选择催化及物质运输等功能, 其中分子识别功能是超分子功能的基础。它的发展与大环配位化学和分子自我组装的研究密切相关^[1, 2]。

近年来, 英国的 Stoddart 教授领导的课题组在超分子化合物的合成工作中已经取得显著成果。主要是利用一条含有富电子对苯二酚单元的聚醚链与一个含有缺电子联吡啶单元的大环化合物二者之间的分子识别和自我组装形成的超分子化合物^[3, 4]。为了进一步开拓和丰富超分子化学研究领域, 我们设计合成富电子醚链“对十二烷氧基苯基聚氧乙烯醚”, 使其和缺电子联吡啶大环化合物 CPQT 形成

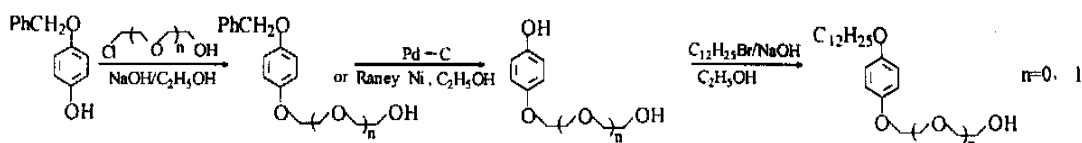
超分子化合物。对十二烷氧基苯基聚氧乙烯醚链一端有亲油基团(—R 及苯环), 另一端有亲水基团(—OH 及—O—)。利用对十二烷氧基苯基聚氧乙烯醚链的特殊结构, 可以有效地研究 CPQT 在油相和水相两相界面上的性质, 从而为合成新型的准轮烷提供实验和理论依据。

1 实验部分

1.1 主要分析仪器

IR 用 Shimadzu PR-40 型红外分光光度计测定; ¹H NMR 用 Bruker ARX-300 MHz 核磁共振仪测定(TMS 为内标); 元素分析用 Perkin-Elmer 240C 仪测定; 熔点用毛细管法测定, 温度计未经校正。

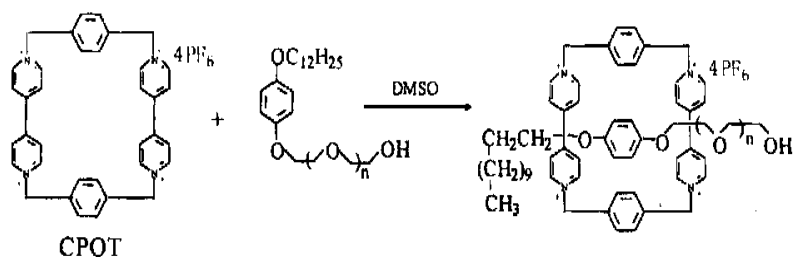
1.2 合成路线



* 收稿日期: 2000—12—12

基金项目: 教育部“高等学校骨干教师资助计划”和江苏省普通高校“青蓝”基金资助项目; 江苏石油化工学院基金资助

作者简介: 席海涛(1967—), 男, 江苏南通人, 讲师, 硕士, 主要从事有机合成方面的研究。



1.3 实验操作

氢醌单苄醚的合成参见文献 [5]; 2-(2-氯乙氧基)乙醇的合成参见文献 [6]; CPQT 的合成参见文献 [7]。

1.3.1 4-苄氧基-1-(2-(2-羟乙氧基)乙氧基)苯及 4-苄氧基-1-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]苯的合成

在反应烧瓶中加入 17 g (0.085 mol) 氢醌单苄醚, 150 mL 正丁醇, 在 N_2 保护下搅拌加热至 90 $^{\circ}C$, 滴加 0.24 mol 氯乙醇 (19 g 氯乙醇溶于 50 mL 正丁醇), 回流 24 小时。蒸馏出正丁醇后, 加水稀释有大量的白色固体析出。抽滤, 滤饼用 10% 的 NaOH 溶液洗涤除去氢醌单苄醚, 滤出固体, 并用水洗涤至中性。滤饼用乙醇重结晶得浅肉色晶体 12.4 g (收率 59.8%)。m. p. (100 ~ 101) $^{\circ}C$ 。

δ_H ($CDCl_3$): 3.69—3.85 (2H, t, $HOC \underline{H}_2$ —), 3.94—4.18 (2H, t, —C \underline{H}_2O —), 4.02 (2H, s, —OC $\underline{H}_2C_6H_5$), 5.77—6.93 (4H, m, —C₆ \underline{H}_4), 7.18—7.44 (5H, m, C₆ \underline{H}_5)。

元素分析: 计算值 (实测值) C, 73.80 (73.65); H, 6.55 (6.43)。

ν_{max} (KBr) (cm^{-1}): 3 385 (s, —OH), 2 940 (m, —CH₂—), 1 220 (s, —CH₂—O—)。

4-苄氧基-1-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]苯的合成方法与 4-苄氧基-1-(2-羟乙氧基)苯的合成步骤相似。产品收率 28.8%, m. p. (67 ~ 68) $^{\circ}C$ 。

δ_H ($CDCl_3$): 3.67—3.68 (2H, t, $HOC \underline{H}_2$ —), 3.75—3.93 (4H, t, —C \underline{H}_2O —C \underline{H}_2 —), 4.03—4.09 (2H, t, —C \underline{H}_2O —), 5.01—5.04 (2H, s, —OC $\underline{H}_2C_6H_5$), 6.84—6.92 (4H, m, —C₆ \underline{H}_4), 7.25—7.60 (5H, m, C₆ \underline{H}_5)。

ν_{max} (KBr) (cm^{-1}): 3 379 (s, —OH), 2

935 (m, —CH₂—), 1 235 (s, —CH₂O—)。

1.3.2 4-(2-(2-羟乙氧基)苯氧基)苯酚及 4-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]苯酚的合成

在 250 mL 的三角烧瓶中加入 0.05 mol 4-苄氧基-1-(2-羟乙氧基)苯, 并用 80 mL 丙酮完全溶解, 同时加入 4 g 5% 的 Pd-C 催化剂。在常温常压下通入 H_2 , 开始吸氢速度较快, 当反应液不再吸氢时, 停止搅拌, 滤出 Pd-C。将滤液蒸发浓缩, 残余物用柱层析纯化 (SiO_2 : 丙酮/石油醚梯度洗脱), 得淡黄色液体 5.6 g (收率 71.4%)。

δ_H ($CDCl_3$): 3.46—3.54 (2H, t, $HOC \underline{H}_2$ —), 3.67—4.48 (2H, t, —C \underline{H}_2O —), 6.74—6.88 (4H, m, —C₆ \underline{H}_4 —), 7.27 (1H, s, C₆ $\underline{H}_4O \underline{H}$)。

元素分析: 计算值 (实测值) C, 62.37 (62.25); H, 6.49 (6.51)。

ν_{max} (KBr) (cm^{-1}): 3 360 (s, —OH), 1 220 (s, —CH₂—O—)。

4-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]苯酚的合成步骤与 4-(2-羟乙氧基)苯酚的合成相似。产品为浅黄色液体, 收率 90.2%。

δ_H ($CDCl_3$): 3.27—3.86 (6H, m, $HOC \underline{H}_2C \underline{H}_2OC \underline{H}_2CH_2O$ —), 3.94—4.41 (2H, m, —OC $\underline{H}_2OC_6H_4$ —), 6.73—6.81 (4H, m, —C₆ \underline{H}_4), 7.26 (1H, s, —C₆ $\underline{H}_4—O \underline{H}$)。

元素分析: 计算值 (实测值) C, 60.64 (60.54); H, 7.07 (7.00)。

ν_{max} (KBr) (cm^{-1}): 3 343 (s, —OH), 1 219 (s, —CH₂—O—)。

1.3.3 1-(2-(2-羟乙氧基)-4-十二烷氧基)苯及 1-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]-4-十二烷氧基苯的合成

将 3.5 g (0.022 mol) 4-(2-羟乙氧基)苯酚用 100 mL 甲醇溶解, 加入 250 mL 四口烧瓶中, 通入 N_2 保护, 搅拌加热, 加入 2 g (0.05 mol) 碘

碎的 NaOH。回流 30 分钟, 1 小时内滴加 30 g (0.12 mol) 溴代十二烷。继续搅拌回流 10 小时。常压蒸馏, 蒸出甲醇溶剂, 减压蒸馏出溴代十二烷。过滤, 滤饼用石油醚洗涤, 然后用无水乙醇重结晶, 真空干燥得无色片状晶体 1.3 g (收率 11.1%)。m. p. (82~84) °C。

δ_{H} (CDCl₃): 0.86–1.98 (23H, m, C₁₁H₂₃—), 3.88–3.95 (4H, m, HOC—H₂OC—H₂—), 4.03–4.04 (2H, t, C₁₁H₂₃C—H₂O—), 6.74–6.88 (4H, m, —C₆H₄—)。

元素分析: 计算值 (实测值) C, 74.56 (74.45); H, 10.55 (10.60)。

ν_{max} (KBr) (cm⁻¹): 3 075 (w, —C₆H₄—), 2 940 (m, CH₃—或—CH₂—), 1 212 (s, —CH₂—O—)。

1-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]-4-十二烷氧基苯的合成与 1-(2-羟乙氧基)-4-十二烷氧基苯的合成相似, 产品收率 11.6%, m. p. (62~

65) °C。

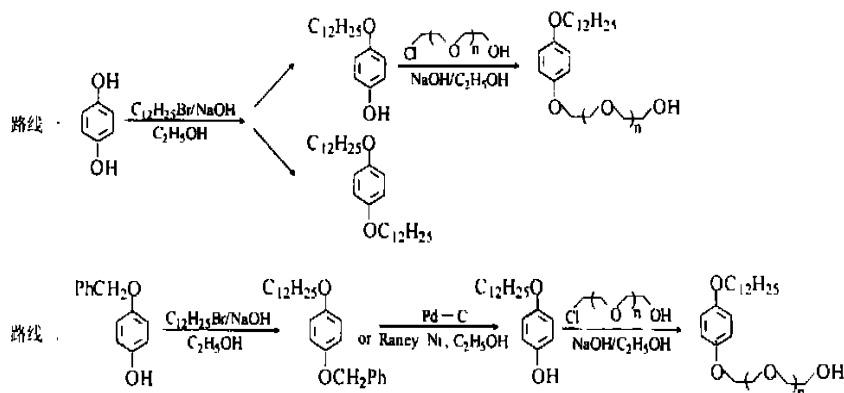
δ_{H} (CDCl₃): 0.9–1.86 (23H, m, C₁₁H₂₃—), 3.41–3.69 (2H, t, HOC—H₂—), 3.75–3.78 (2H, t, —C—H₂O—), 3.83–3.91 (4H, m, —OC—H₂C—H₂—), 4.08–4.11 (2H, t, C₁₁H₂₃C—H₂O—), 6.80–6.91 (4H, m, —C₆H₄—)。

元素分析: 计算值 (实测值) C, 72.16 (72.25); H, 10.38 (10.50)。

ν_{max} (KBr) (cm⁻¹): 3 070 (w, —C₆H₄—), 2 935 (m, CH₃—或—CH₂—), 1 223 (s, —CH₂—O—)。

2 结果讨论

我们设计并合成了两种不对称氢醌双醚, 起初我们设计了如下的合成路线:



在反应过程中, 由于对苯二酚和对烷氧基苯酚的离解常数 K 值很接近, 很难测定和分离它们。从文献 [8] 报道看, 对苯二酚和对烷氧基苯酚二者酸性差别极小, 可以看作基本相同。由此可见, 当对苯二酚与溴代烷烃进行 Williamson 反应生成单烷基化产物—对烷氧基苯酚后, 由于对苯二酚和对烷氧基苯酚的 K 值相近, 在碱性条件下生成盐的能力相近。因此, 在反应液中, 对羟基苯氧负离子和对烷氧基苯氧负离子的浓度相近, 这两个负离子具有大致相似的亲核能力, 都争夺与溴代烷烃发生亲核取代反应, 致使在生成单醚同时, 必然有双醚生成, 实验结果证实了这点。从实验中发现单醚占 35.6%, 大部分是双醚。而对十二烷氧基苯酚在 NaOH 水溶液中不溶 (C₁₂H₂₅—是一个大的憎水基团), 所以无法用碱溶的办法来纯化, 只能通过柱

层析, 给实验带来了较大的难度。而文中采用的路线, 由于每一步反应都可以通过碱洗来纯化, 所以产品的后处理相对比较简单。

我们将合成的 1-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]-4-十二烷氧基苯与缺电子联吡啶大环化合物 CPQT 进行自组装。在氘代的 DMSO 溶剂中加入等物质的量白色的 1-[2-(2-羟乙氧基)乙氧基]-4-十二烷氧基苯和白色缺 π -电子联吡啶大环化合物 [CPQT] [PF₆]₄, 溶液迅速变为红色, 证明分子间发生了 π - π 相互作用, 二者自组装成准轮烷结构, 含羟基醚链中苯环上氢的化学位移移向了高场, 这是由于富电子醚链的苯环进入了大环化合物的空腔中发生了分子间的 π - π 相互作用, 缺电子的联吡啶大环对醚链苯环上的氢产生屏蔽所致 (见表 1)。

表 1 不同温度下准轮烷中醚链氢的核磁共振数据变化

温度	295 K	320 K	335 K	350 K	365 K
$\Delta \delta$	0.45	0.25	0.20	0.15	0.05

从表 1 的核磁共振化学位移值变化可以看出, 富(电子醚链和缺电子联吡啶大环 [CPQT] [PF₆]₄ 在 DMSO 溶液中形成准轮烷后, 随着温度的升高, 醚链苯环上氢的化学位移变化逐渐减小, 说明富电子的醚链在大环中的振动加剧, 屏蔽作用趋于平均化。

参考文献:

[1] 游效曾, 李村. 超分子化学和分子器件 [J]. 化学通报, 1993, 12: 24.

[2] 罗慧勤. 大环化学发展若干新动向 [J]. 化学通报, 1993, 12: 7.

[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] 席海涛, 王乐勇, 孙小强. 氢醌单苯醚的合成 [J]. 广州化工, 1999 增刊, 10.

[6] 黄载福, 束家有. 冠醚化合物的合成 [J]. 武汉大学学报, 1983, 2: 82.

[7] Peter R Aston, Christopher L Brown, J Fraser Stoddart, et al. Self-Assembling [3] Catenanes [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1991, 30: 1 039.

[8] 张振青, 李国镇, 方绮云. 对烷氧基苯酚合成法的探索 [J]. 华东化工学院学报, 1984, 4: 523—529.

Synthesis of Unsymmetrical Hydroquinone Ether Chain and Novel Pseudorotaxane

XI Hai—tao, SUN Xiao—qiang, HE Guang—yu

(Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: We have succeeded in synthesizing the derivatives of unsymmetrical hydroquinone ether chain from monobengone. These series can be self-assembled to a novel pseudorotaxane with π -electron deficient bipyridinium ring. We use ¹H NMR spectroscopy to study the property of pseudorotaxanes.

Key words: monobengone; π -electron deficient bipyridinium ring; self-assemble; synthesis