



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.06.008

二苯并-21-冠-7的合成与表征

刘明明, 邓天龙, 高道林, 张楠, 余晓平

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用经由中间体的两步法合成二苯并-21-冠-7, 研究在氮气氛围下, 反应时间、物料物质的量比和反应温度对合成双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚中间体产率的影响; 进一步研究在氮气氛围下, 中间体与二氯三甘醇合成二苯并-21-冠-7的反应时间和反应温度对产率的影响. 实验结果表明: 回流时间为50 h、物料邻苯二酚和二氯乙基醚的物质的量比为2.5:1、合成温度75℃时, 中间体的产率可达39.82%; 在110℃下中间体与二氯三甘醇回流反应25 h, 二苯并-21-冠-7的产率为57.00%. 采用显微熔点法确定合成产品的熔点范围, 采用红外光谱、核磁共振氢谱(¹H NMR)、质谱(MS)对合成的产品进行结构表征, 结果表明本实验设计的合成方案切实可行.

关键词: 冠醚; 邻苯二酚; 中间体; 二苯并-21-冠-7; 合成

中图分类号: O621.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2014)06-0036-05

Synthesis and Characterization of Dibenzo-21-crown-7

LIU Mingming, DENG Tianlong, GAO Daolin, ZHANG Nan, YU Xiaoping

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Dibenzo-21-crown-7 (DB21C7) was synthesized with a two-step method via an intermediate. At the first step, the affecting factors including reaction time, temperature, the ratio of reactants for the yield of the intermediate double [2-(2-hydroxyl phenoxy)ethyl] ether under the nitrogen gas environment were investigated. And then, the influence of the back-flow time and temperature on the process of synthesizing DB21C7 using the intermediate and dichlorotriglycol in the nitrogen gas environment was studied. The experimental results showed that the yield of the intermediate product was 39.82% under the optimal synthetic conditions; the molar ratio of catechol to dichloro-ethyl-ether was 2.5:1, the reaction time was 50 hours, and the temperature was 75℃. The productivity of the target product DB21C7 was 57.00% under the optimal conditions of 25 hours of reacting time at 110℃. In addition, the melting point range and physicochemical structure of DB21C7 was identified by using microscopic melting point meter, infrared spectrometer, ¹H NMR and MS, and the results demonstrated that the synthetic method is feasible.

Key words: crown ether; catechol; intermediate; dibenzo-21-crown-7; synthesis

自从1967年Pedersen首次发现冠醚^[1]以来, 冠醚因其独特的孔径结构性质开启了化学界的新篇章. 不同孔径的冠醚能够与直径相近的无机阳离子结合^[2], 尤其是能够与碱金属形成稳定的络合物. 例如12-冠-4能够与锂离子络合^[3], 15-冠-5对钠离子、18-冠-6对钾离子分别具有较好的识别性^[4].

因二苯并-21-冠-7(DB21C7)的孔径大小与碱金属铷和铯直径接近, 对铷和铯具有高选择识别性, 可形

成较稳定的络合物. Shoichi等^[5]发现二苯并-21-冠-7与离子液体体系萃取铯离子效果甚佳. 然而, 二苯并-21-冠-7的合成复杂, 控制因素较多, 除杜瑛^[6]简述了二苯并-21-冠-7的合成概况外, 迄今尚未见二苯并-21-冠-7的合成报道. 由于我国富铷铯的油田卤水、地热水资源极为丰富, 开展二苯并-21-冠-7的合成研究, 对于促进卤水资源中铷铯的分离提取具有十分重要的意义.

收稿日期: 2014-02-19; 修回日期: 2014-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276194)

作者简介: 刘明明(1990—), 男, 安徽淮北人, 硕士研究生; 通信作者: 邓天龙, 教授, tldeng@tust.edu.cn.

本实验参照单苯并-21-冠-7的合成方法^[7],采用两步法合成了二苯并-21-冠-7. 研究不同因素对中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚合成产率的影响,并进一步研究反应时间和反应温度对二苯并-21-冠-7的合成影响. 同时采用显微熔点法、红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)、质谱(MS)对目标产物二苯并-21-冠-7的结构进行了鉴定和分析表征.

1 材料与方法

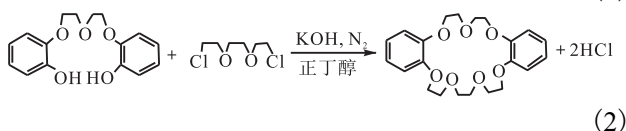
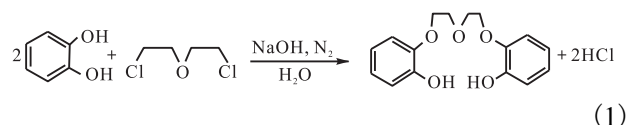
1.1 试剂与仪器

邻苯二酚(C₆H₄(OH)₂)、二氯乙基醚(C₄H₈Cl₂O),分析纯,成都艾科化学试剂有限公司;氢氧化钠、氢氧化钾,分析纯,天津市光复科技有限公司;环己烷、正己烷,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;活性炭,分析纯,天津市百式化工有限公司;二氯三甘醇(C₆H₁₂Cl₂O₂),分析纯,天津市西恩斯生化科技有限公司;正丁醇,分析纯,天津市化学试剂一厂;实验所用的二次水由艾科浦微量无机型纯水器制备.

X-4B型显微熔点仪,上海精密科学仪器有限公司; TENSOR-27型红外光谱仪,德国布鲁克公司; RE-5210A型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂; EMX-plus型核磁共振谱仪,布鲁克拜厄斯宾有限公司; TRACE/MS型质谱仪,美国菲尼根公司.

1.2 二苯并-21-冠-7的合成

二苯并-21-冠-7的合成分为两步^[8],其两步反应如下:



第一步是合成中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚. 在氮气氛围下,以水为溶剂,氢氧化钠为催化剂,将邻苯二酚在缓慢搅拌下于三口瓶中进行溶解,逐渐升温至75℃. 往三口瓶里逐滴加入二氯乙基醚,继续回流反应. 反应后将混合物冷却至室温,过滤,得到灰黑色固体粗产物. 将粗产物用环己烷少量多次加热重结晶,得到针状银白色固体产物,即中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚.

第二步是用中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]

醚与二氯三甘醇反应合成目标产物二苯并-21-冠-7. 在氮气氛围下,以正丁醇为溶剂,氢氧化钾为催化剂,将中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚在搅拌下于三口瓶中进行溶解,缓慢滴加等物质的量的二氯三甘醇. 继续搅拌并升温反应一段时间后,将反应混合物冷却至室温,过滤,滤液经旋转蒸发后得到的固体再用正己烷加热萃取,将上层澄清萃取液倒入烧杯,冷却分离后得到银白色二苯并-21-冠-7产物.

2 结果与讨论

2.1 反应时间对中间体产率的影响

控制反应原料邻苯二酚与二氯乙基醚的物质的量比为3:1、反应温度为75℃,仅改变合成反应时间,考察反应时间对中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚合成产率的影响,结果如图1所示.

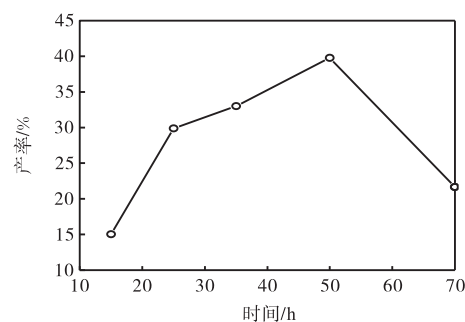


图1 反应时间对中间体产率的影响

Fig. 1 Influence of reaction time on the yield of the intermediate

由图1可知:当反应时间小于50h时,随着反应时间的延长,中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚的产率从15.03%(15h)逐渐上升到39.78%(50h);当反应时间超过50h时,中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚的产率反而下降. 因此,50h是中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚合成的最佳反应时间.

2.2 物料物质的量比对中间体产率的影响

控制反应温度为75℃、反应时间为50h,改变原料邻苯二酚和二氯乙基醚的物质的量比分别为1:1、1.5:1、2:1、2.5:1和3:1,考察物料物质的量比对中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚产率的影响,结果如图2所示. 由图2可知:随着邻苯二酚与二氯乙基醚的物质的量比不断增大,中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚的产率显著上升;但当物质的量比达到2.5:1以后中间体产率没有明显升高. 可见,邻苯二酚与二氯乙基醚的物质的量比为2.5:1

是合成中间体最佳物质的量比。

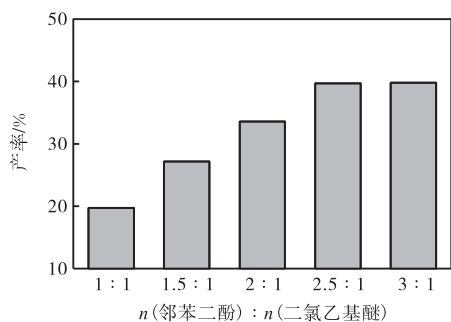


图2 物料物质的量比对中间体产率的影响

Fig. 2 Influence of material molar ratio on the yield of the intermediate

2.3 反应温度对中间体产率的影响

控制邻苯二酚和二氯乙基醚的物质的量比为 2.5 : 1、反应时间为 50 h, 改变合成反应温度, 考察反应温度对中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚产率的影响, 结果如图 3 所示。

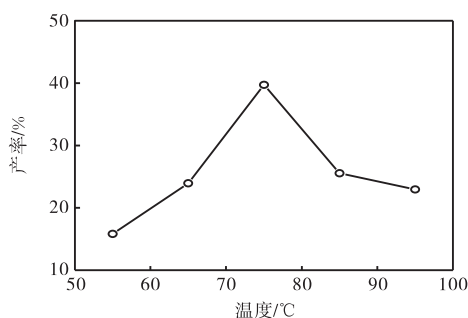


图3 反应温度对中间体产率的影响

Fig. 3 Influence of reaction temperature on the yield of the intermediate

由图 3 可知: 随着反应温度从 55 °C 升高到 75 °C, 中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚的产率由 15.82%(55 °C) 逐渐增加到 39.82%(75 °C); 但当反应温度高于 75 °C 时, 中间体的产率反而急剧下降, 由 75 °C 时的 39.82% 逐渐降低至 95 °C 时的 22.95%。因此, 75 °C 是中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚的最佳反应温度。

2.4 反应温度和反应时间对二苯并-21-冠-7 产率的影响

改变反应时间分别为 15、25、35 h, 反应温度分别为 100、110、115 °C, 考察反应温度和反应时间对二苯并-21-冠-7 产率的影响, 结果见表 1。由表 1 可知: 在相同的反应时间下, 反应温度为 110 °C 时产率最高; 在相同的反应温度下, 反应时间为 25 h 时产率最高。因此, 二苯并-21-冠-7 的最佳合成条件为: 反应时间 25 h、反应温度为 110 °C。在最佳反应条件

下, 二苯并-21-冠-7 的合成产率可达 57.00%。

表 1 反应温度和反应时间对 DB21C7 产率的影响

Tab. 1 Influences of reaction temperature and time on the yield of DB21C7

编号	时间/h	温度/°C	产率/%
1	15	100	32.65
2	15	110	56.40
3	15	115	28.73
4	25	100	51.34
5	25	110	57.00
6	25	115	43.45
7	35	100	18.98
8	35	110	20.45
9	35	115	16.54

2.5 二苯并-21-冠-7 熔点的测定

用毛细管采取纯化干燥的二苯并-21-冠-7 样品, 用显微熔点仪平行 3 次测量其熔点。结果表明: 二苯并-21-冠-7 的初熔和终熔温度分别为 104.0 °C 和 105.8 °C, 熔点为 104.9 °C, 熔程为 1.8 °C。1967 年 Pedersen^[8]研究了环聚醚与金属盐的配合物, 给出合成的二苯并-21-冠-7 初熔和终熔温度分别为 106.5 °C 和 107.5 °C, 熔点为 107 °C, 熔程为 1.0 °C; 一般而言, 其熔点范围在 103 °C 和 107 °C 之间。由此可见, 本实验合成的产物可初步确定为二苯并-21-冠-7。

2.6 中间体的表征

用 KBr 作背景, 将多次纯化干燥后的双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚产品研磨压片, 采用红外光谱仪进行分析, 其红外光谱图谱如图 4 所示。由图 4 可以看出: 3 320 cm^{-1} 为 O—H 伸缩振动, 3 050 cm^{-1} 为 =CH 伸缩振动, 2 940、2 880 cm^{-1} 为 CH_2 伸缩振动, 1 600、1 510 cm^{-1} 为 C=C 苯环骨架振动, 1 270、1 225 cm^{-1} 为芳醚 C—O—C 不对称伸缩振动, 1 060 cm^{-1} 为 C—O 伸缩振动。

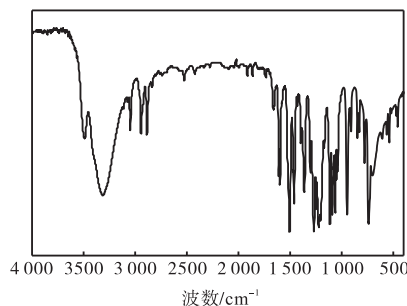


图4 双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚的红外光谱图谱

Fig. 4 The infrared spectrum of the intermediate double [2-(2-hydroxyl phenoxy) ethyl] ether

以 CDCl_3 为溶剂,频率设为 400 MHz,对双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚进行 ^1H NMR 表征,结果如图 5 所示.由图 5 可以看出:3.80~4.25(m, 8 H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 6.80~7.01(s, 8 H, 苯环).

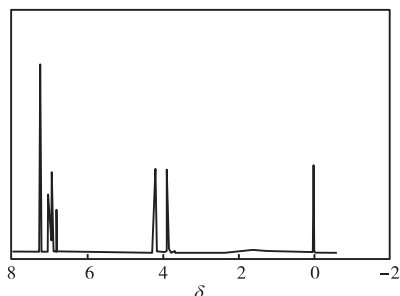


图 5 双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚的 ^1H NMR 图谱
Fig. 5 ^1H NMR of the intermediate double [2-(2-hydroxyl phenoxy) ethyl] ether

由红外光谱和核磁共振 ^1H NMR 数据谱图可以进一步确定此化合物是双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚.

2.7 二苯并-21-冠-7产品的表征

采用与中间体相同的方法对二苯并-21-冠-7 产品进行红外光谱表征,其红外光谱图谱如图 6 所示.由图 6 可知:3 060 cm^{-1} 为 $=\text{CH}$ 伸缩振动, 2 930、2 880 cm^{-1} 为 CH_2 伸缩振动吸收峰, 1 590、1 510 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 苯环骨架振动, 1 260、1 220 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称伸缩振动吸收峰.

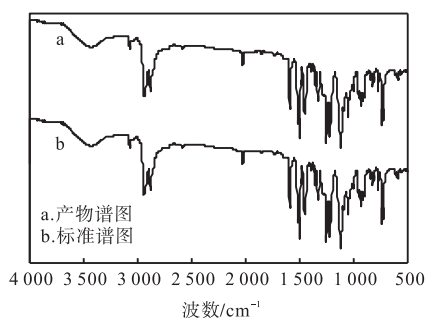


图 6 DB21C7的红外光谱图谱
Fig. 6 The infrared spectrum of DB21C7

以 CDCl_3 为溶剂,频率设为 400 MHz 对二苯并-21-冠-7 进行 ^1H NMR 表征,结果如图 7 所示.由图 7 可知:3.86~4.20(m, 20 H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 6.87~7.0(s, 8 H, 苯环).

对二苯并-21-冠-7 进行质谱分析,结果如图 8 所示.由图 8 可知: $m/z[\text{M} + \text{Na}]^+ 427.033$, $m/z[\text{M} + \text{K}]^+ 443.017$, $m/z[2\text{M} + \text{Na}]^+ 831.343$, $m/z[2\text{M} + \text{K}]^+$

847.318.经计算得出 $M_r = 404.062$ 1,与 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7$ 的理论相对分子质量 404.442 4 相差不大.

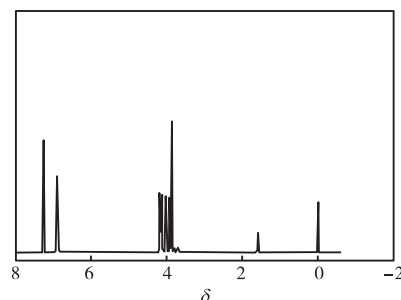


图 7 DB21C7的 ^1H NMR 图谱
Fig. 7 ^1H NMR of DB21C7

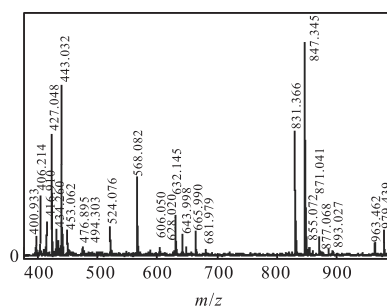


图 8 DB21C7的质谱图谱
Fig. 8 MS of DB21C7

本实验合成的二苯并-21-冠-7 的红外谱图与标准的二苯并-21-冠-7 红外谱图对比发现十分吻合,经过核磁共振氢谱 ^1H NMR 以及质谱 MS 对其进行了进一步的分析鉴定,鉴定结果表明本实验成功地合成了二苯并-21-冠-7 产品.

3 结论

采用两步法合成二苯并-21-冠-7 时,中间体双[2-(2-羟基苯氧基)乙基]醚的最佳合成条件为:在氮气氛围下、反应时间 50 h、邻苯二酚与二氯乙基醚的物质的量比 2.5 : 1、反应温度 75 $^{\circ}\text{C}$,在该条件下中间体单次产率可达 39.82%;二苯并-21-冠-7 的最佳合成条件为:在氮气氛围下、反应时间 25 h、反应温度 110 $^{\circ}\text{C}$,在该条件下二苯并-21-冠-7 的产率为 57.00%.采用显微熔点法测定产品熔点为 104.9 $^{\circ}\text{C}$,采用红外光谱分析法、核磁共振氢谱以及质谱对产品进行了表征,结果表明成功合成了二苯并-21-冠-7 目标产物.值得一提的是,由于二苯并-21-冠-7 迄今尚无商品化产品,本文在文献调研的基础上,成功地设计合成二苯并-21-冠-7 的实验方法.

参考文献:

- [1] 于秀兰,杨桂秋,刘长风,等. 18-冠-6的合成[J]. 化工时刊,1999,12:18-20.
- [2] 申艳红. 苯并冠醚衍生物的合成表征以及对金属离子识别性能的研究[D]. 保定:河北大学,2010.
- [3] 杨山虎. 单苯并-12-冠醚-4的合成及对锂离子选择性研究[D]. 成都:成都理工大学,2012.
- [4] Vayssière P, Chaumont A, Wipff G. Cation extraction by 18-crown-6 to a room-temperature ionic liquid: The effect of solvent humidity investigated by molecular dynamics simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7(1): 124-135.
- [5] Katsuta S, Kuwano T, Ito Y, et al. Stability and solvation of 1:1 complexes of dibenzo-21-crown-7 with alkali metal ions in polar solvents [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, 50(4): 1313-1318.
- [6] 杜瑛. 二苯并-21-冠-7取代衍生物的合成和在核废料液中的萃铯性能研究[D]. 成都:四川大学,2004.
- [7] Hanes Jr R E, Lee J C, Ivy S N, et al. Preparation of benzo-and polybenzocrown ethers by macrocyclization reactions[J]. *Archive for Organic Chemistry*, 2010, 7: 238-248.
- [8] Pedersen C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89: 7017-7036.
- [13] 王玉萍. 木糖母液的综合利用[D]. 重庆:重庆大学, 2007.
- [14] 汪东升,张翠英,彭晓培,等. 木糖母液发酵生产 2,3-丁二醇的研究[J]. *食品研究与开发*, 2012, 33(7): 132-135.
- [15] 周立国,高俊杰. 木糖废液制取酱色素方法及其产品的稳定性研究[J]. *现代化工*, 2001, 21(4): 33-35, 41.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23527—2009 蛋白酶制剂 [S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
- [17] 王俊丽,聂国兴,李素贞,等. DNS法测定还原糖含量时最适波长的确定[J]. *河南农业科学*, 2010, 4(4): 115-118.
- [18] 黄文晶. 高产碱性蛋白酶重组菌及其发酵性能[D]. 无锡:江南大学, 2012.
- [19] 孙同毅,殷向斌,郝继兴,等. 高活力碱性蛋白酶产生菌的选育与发酵放大[J]. *辽宁工程技术大学学报:自然科学版*, 2009, 28(4): 679-682.

责任编辑:周建军

(上接第35页)

责任编辑:常涛