

文章编号:1674-2869(2012)10-0046-04

1, 4-二(对甲苯磺酰基)-1, 4, 7-三氮环壬烷的结构

李庆祥¹, 向爱华¹, 孟祥高²

(1. 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 华中师范大学化学学院, 湖北 武汉 430079)

摘 要:为了合理设计和修饰 1, 4, 7-三氮环壬烷配体以得到有特殊性质的功能配合物, 合成了一个修饰 1, 4, 7-三氮环壬烷的重要中间体化合物 1, 4-二(对甲苯磺酰基)-1, 4, 7-三氮环壬烷, 并用 X-射线晶体衍射的方法测定了该化合物的结构. 结果表明, 该化合物晶体属正交晶系, 空间群为 $Pbcn$, $a=0.572\ 15(7)\ \text{nm}$, $b=1.373\ 74(17)\ \text{nm}$, $c=2.741\ 9(3)\ \text{nm}$, $V=2.155\ 1(5)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $M_r=437.57$, $F(000)=928$, $D_c=1.349\ \text{g/cm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.710\ 73\ \text{mm}^{-1}$, $R=0.084\ 4$, $wR=0.236\ 6$. 其中 1 890 个独立衍射点, 1 100 个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射点用于结构分析和结构修正. 从晶体结构图可知, 在此化合物中, 两个苯环之间的二面角为 37.1° , 分子间通过 $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 氢键进行堆积.

关键词:1, 4, 7-三氮环壬烷; 对甲苯磺酰基; 配合物; 晶体结构

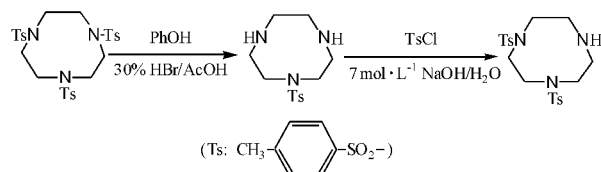
中图分类号:O623.42⁺6.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.10.011

0 引 言

大环配体的配位化学是无机化学工作者研究的热门领域, 氮杂冠醚是大环配体的一个重要组成部分^[1-4]. 在众多的氮杂大环配体中, 特别引人注目是带悬臂的 1, 4, 7-三氮环壬烷配体^[5-6], 由于悬臂基团的柔顺性和多样性, 这一类配体可以形成非常有趣而且稳定的配合物^[7-8]. 1, 4-二(对甲苯磺酰基)-1, 4, 7-三氮环壬烷是 1, 4, 7-三氮环壬烷类配体及配合物的合成过程中的一个重要的中间体, 主要用于合成选择性悬臂的以及桥连的 1, 4, 7-三氮环壬烷配体, 本研究合成了 1, 4-二(对甲苯磺酰基)-1, 4, 7-三氮环壬烷配体, 并首次用 X-射线晶体衍射的方法测定了该化合物的结构.



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1, 4, 7-三(对甲苯磺酰基)-1, 4, 7-三氮环壬烷根据文献合成^[9], 其他试剂均为分析纯. 红外光

谱通过美国 Nicolet 公司 Impact 420 型红外光谱仪测量(KBr 压片); X-射线衍射数据搜集在德国 Bruker SMART-APEX CCD 单晶衍射仪上进行.

1.2 1, 4-二(对甲苯磺酰基)-1, 4, 7-三氮环壬烷的合成

1.2.1 1-对甲苯磺酰基-1, 4, 7-三氮环壬烷

取 1, 4, 7-三(对甲苯磺酰基)-1, 4, 7-三氮环壬烷 37.0 g(0.06 mol)、苯酚 44.0 g(0.47 mol)溶解在 500 mL 的质量分数 30% HBr/AcOH 中, 该溶液在 90°C 下加热 36 h, 将生成的白色沉淀过滤并用乙醚淋洗. 将该固体溶解在 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液中(使溶液 pH 值大于 12), 然后用氯仿萃取, 将有机层合并并用 MgSO_4 干燥, 过滤除掉 MgSO_4 固体, 滤液蒸干得 15.5 g 白色固体, 收率 87.5%, $\text{IR}(\text{KBr})_{\nu}: 3\ 378, 3\ 300, 2\ 917, 2\ 866, 1\ 598, 1\ 451, 1\ 333, 1\ 159, 713, 691\ \text{cm}^{-1}$.

1.2.2 1, 4-二(对甲苯磺酰基)-1, 4, 7-三氮环壬烷^[10-11]

1-对甲苯磺酰基-1, 4, 7-三氮环壬烷 13.5 g (0.05 mol) 悬浮于 50 mL 浓度为 $7\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液中, 室温下边搅拌边逐滴加入 TsCl (9.5 g, 0.05 mol) 乙醚溶液 (500 mL), 反应 3 h 后, 旋转蒸发掉乙醚, 然后用氯仿萃取, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 过

收稿日期:2012-09-23

基金项目:湖北省教育厅科学技术研究项目(D20111501); 国家自然科学基金资助项目(20571058)

作者简介:李庆祥(1964-), 男, 湖北松滋人, 教授, 博士, 硕士研究生导师. 研究方向:生物无机化学和有机合成化学.

滤, 蒸干滤液, 所得产物用乙醇重结晶. 得 18.2 g 白色晶体, 收率 87.3%, 适合 X-射线结构分析的单晶由该化合物的乙醇溶液在室温下缓慢挥发得到. IR (KBr) ν : 3 373, 2 998, 2 926, 2 820, 1 598, 1 450, 1 334, 1 153, 714, 695.

1.3 晶体结构的测定

选取一颗大小为 0.2 mm \times 0.1 mm \times 0.04 mm 的单晶用于结构分析, 在 Siemens 公司 SMART-APEX CCD 单晶衍射仪上, 于 292(2) K 下用 MoK α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$), 以 $\varphi-\omega$ 扫描方式在 $5.94^\circ\leq 2\theta\leq 50.00^\circ$ 范围内共收集 14 162 个衍射点, 其中 1 890 个($R_{\text{int}}=0.069\ 8$)独立衍射点. 1 100 个 $I>2\sigma(I)$ 的可观察衍射点用于结构分析和结构修正. 全部数据经 Lp 因子和经验吸收校

正. 晶体结构采用 SHELXS-97 程序由直接法解出^[12]. 对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性热参数, 用全矩阵最小二乘法进行结构修正. 精修采用 SHELXL-97 程序完成.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

红外光谱分析表明, 1,4-二(对甲苯磺酰基)-1,4,7-三氮环壬烷结构中苯环特征吸收峰($714\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 598\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$); 砜($\text{S}=\text{O}$)特征吸收峰($1\ 334\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 153\ \text{cm}^{-1}$); 甲基和亚甲基的特征吸收峰($2\ 998\ \text{cm}^{-1}$, $2\ 926\ \text{cm}^{-1}$, $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$)以及胺吸收峰($3\ 373\ \text{cm}^{-1}$).

表 1 1,4-二(对甲苯磺酰基)-1,4,7-三氮环壬烷的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data of 1,4-bis(p-toluene-sulfonyl)-1,4,7-triazacyclononane

分子式	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₄ S ₂	V/nm ³	2.155 1(5)
分子量	437.57	$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.349
温度	292(2)K	独立原子个数	4
颜色	Colorless	吸收系数/mm ⁻¹	0.278
尺寸/mm	0.20 \times 0.10 \times 0.04	F(000)	928
收集 θ 角范围/ $^\circ$	2.97~25.00	总衍射数目	14 162
晶系	Orthorhombic	参加精修的衍射数目	1890 ($R_{\text{int}}=0.069\ 8$)
空间群	Pbcn	对 F^2 的吻合度	1.119
a/nm	0.572 15(7)	$R_1, wR_2(I>2\sigma(I))$	0.084 4, 0.236 6
b/nm	1.373 74(17)	R_1, wR_2 (所有的数据)	0.134 2, 0.265 1
c/nm	2.741 9(3)	最大电子密度峰值和洞值/($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	0.564 和 $-0.513\ \text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$

表 2 1,4-二(对甲苯磺酰基)-1,4,7-三氮环壬烷的部分键长、键角
Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^\circ$) for title compound

S(1)—O(2)	0.137 4(5)	S(1)—O(1)	0.145 6(6)	S(1)—N(1)	0.160 0(4)
S(1)—C(5)	0.175 9(5)	C(1)—C(2)	0.148 1(8)	C(8)—N(1)	0.144(7)
C(9)—N(2) ^{#1}	0.132 6(15)	C(9)—N(2)	0.141 0(17)	C(10)—N(1)	0.145 5(6)
C(10)—C(10) ^{#1}	0.151 1(13)	N(2)—C(9) ^{#1}	0.132 6(15)		
O(2)—S(1)—N(1)	108.7(4)	O(1)—S(1)—N(1)	106.2(3)	O(2)—S(1)—C(5)	108.3(3)
O(1)—S(1)—C(5)	106.0(3)	N(1)—S(1)—C(5)	108.6(2)	C(7)—C(2)—C(3)	116.8(5)
C(7)—C(2)—C(1)	123.0(6)	C(3)—C(2)—C(1)	120.2(5)	C(6)—C(5)—S(1)	121.3(5)
C(4)—C(5)—S(1)	119.7(5)	C(9)—C(8)—N(1)	117.6(6)	C(8)—C(9)—N(2)	122.0(7)
O(2)—S(1)—O(1)	118.6(4)				

注: 产生等价原子的对称操作为 #1 $-x+2, y, -z+1/2$.

表 3 1,4-二(对甲苯磺酰基)-1,4,7-三氮
环壬烷的氢键

Table 3 Hydrogen bond distances (nm) and angles (°)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C(10)-H(10A)...O(1) ^{#1}	0.097	0.259	0.3174(8)	118.9
C(7)-H(7)...O(2) ^{#2}	0.093	0.248	0.3246(7)	139.4

注:产生等价原子的对称操作 #1 $-x+2, y, -z+1/2$; #2 $-x+5/2, y-1/2, z$.

2.2 晶体结构

化合物的晶体结构见图 1, 分子在晶胞中的堆积方式见图 2, 部分晶体学数据见表 1, 部分键长、键角列于表 2, 氢键参数见表 3.

从晶体结构图 1 可知, 两个对甲苯磺酰基位于 1,4,7-三氮环壬烷的同侧, 两个苯环之间的

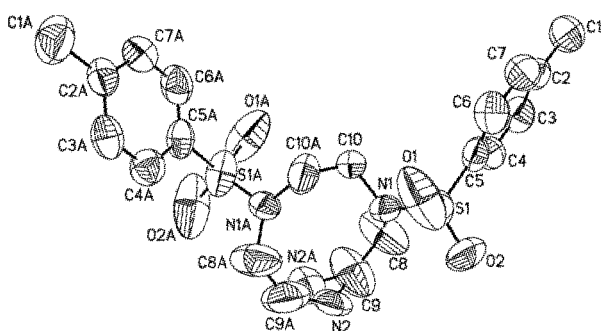


图 1 1,4-二(对甲苯磺酰基)-1,4,7-三氮环壬烷的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of 1,4-Bis(p-toluenesulfonyl)-1,4,7-triazacyclononane

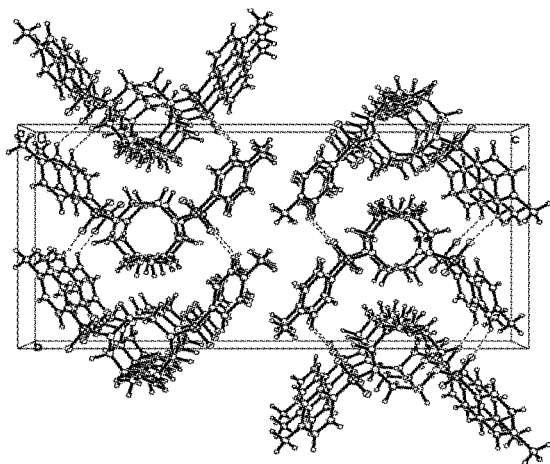


图 2 1,4-二(对甲苯磺酰基)-1,4,7-三氮环壬烷的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing diagram of 1,4-Bis(p-toluenesulfonyl)-1,4,7-triazacyclononane in unit cell

二面角为 $37.1(1)^\circ$, 甲基碳原子[C(1)]、磺酰基团的硫原子[S(1)]以及磺酰基团的一个氧原子[O(1)]与苯环平面[C(2)–C(7)]之间的扭转角 C(1)–C(2)–C(3)–C(4)、S(1)–C(5)–C(6)–C(7) 和 O(1)–S(1)–C(5)–C(4) 分别为

$-179.6(5)$ 和 $177.5(4) \sim 174.8(4)^\circ$, 接近 180° , 这表明甲基碳原子[C(1)]、磺酰基团的硫原子[S(1)]以及磺酰基团的一个氧原子[O(1)]几乎与苯环共平面. 原子 S(1), O(1), O(2) 和 C(1) 与苯环平面 [C(2)–C(7)] 之间的距离分别为 0.007 28, 0.004 80, 0.118 48 和 0.000 71 nm. S(1)–N(1)、S(1)–O(1)、S(1)–O(2) 和 S(1)–C(5) 的键长分别为 0.160 0(4)、0.145 6(6)、0.137 4(5)、0.175 9(5) nm. 分子中存在两种 C–H...O 氢键(见表 3, 图 2), 这些氢键可能会增加晶体的稳定性.

参考文献:

- [1] 张瑞健, 何振峰, 李国文. 含氮杂冠醚和核酸碱基双亲聚合物的合成及性能[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31: 1456-1460.
- [2] 王翀之, 冯喜梅, 侍孟璐, 等. 1,4,7-三氮环壬烷衍生物铜、锌配合物切割 DNA 及催化对硝基苯磷酸单酯水解[J]. 无机化学学报, 2012, 28: 839-845.
- [3] Hirohama T, Arai H, Chikira M. Effect of a conjugated acridine moiety on the binding and reactivity of Cu(II) [9-acridinylmethyl-1,4,7-triazacyclononane] with DNA [J]. Inorg Biochem, 2004, 98: 1778-1786.
- [4] Shi P F, Jiang Q, Lin J, et al. Gold(III) compounds of 1,4,7-triazacyclononane showing high cytotoxicity against A-549 and HCT-116 tumor cell lines [J]. Inorg Biochem, 2006, 100: 939-945.
- [5] Zhang Z, Geng Z R, Kan X W, et al. Iron(III), nickel(II) and cadmium(II) complexes of triazamacrocyclic ligand with pendant nitrile groups 1,4,7-tris(cyanomethyl)-1,4,7-triazacyclononane: Synthesis, structural characteristics and artificial nuclease activity[J]. Inorg Chim Acta, 2010, 363: 1805-1812.
- [6] Wainwright K P. Synthetic and structural aspects of the chemistry of saturated polyaza macrocyclic ligands bearing pendant coordinating groups attached to nitrogen [J]. Coord Chem Rev, 1997, 166: 35-90.
- [7] Schlager O, Wiegardt K, Nuber B. Trivalent Transition Metal Complexes [M^{III}(L-3H)] (M = Fe, Co) of the Triply Deprotonated Hexadentate Ligand 1,4,7-Tris(o-aminobenzyl)-1,4,7-triazacyclononane(L) Crystal Structure of [Mn^{III}(L-3H)] BPh₄[J]. Inorg Chem, 1995, 34: 6456-6462.
- [8] 李庆祥, 沈云军, 孟祥高. 1-亚甲基苯并咪唑 1,4,7-三氮环壬烷配体及其铜配合物 [Cu(C₁₄H₂₁N₅)Br]₂ · [CuBr₄] 的合成与晶体结构[J]. 化学学报, 2008, 66: 266-270.
- [9] Richman J E, Atkins T J. Nitrogen analogs of crown

- ethers[J]. J Am Chem Soc, 1974, 96(7): 2268-2270.
- [10] 栾锋平, 向爱华, 李庆祥. 双核铜配合物的结构和 SOD 活性及电化学性质[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33: 12-15.
- [11] Sessler J L, Sibert J W, Lynch V. Model studies related to hemerythrin. Synthesis and characterization of a bridged tetranuclear iron (III) complex [J]. Inorg Chem, 1990, 29: 4143-4146.
- [12] Sheldrick G M. SHELXTL V5.1 Software Reference Manual, Bruker AXS [M]. Wisconsin: Inc, Madison, 1997.

Synthesis and crystal structure of 1, 2-bis (p-tolysulfonyl)-1,4,7-triazacyclononane

LI Qing-xiang¹, XIANG Ai-hua¹, MENG Xiang-gao²

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education and Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. College of Chemistry Huazhong Normal University, Wuhan 430079, China)

Abstract: A key intermediate compound which modified 1, 4, 7-triazacyclononane 1, 2-bis (ptoly-sulfonyl)-1,4,7-triazacyclononane was synthesized and characterized by X-ray structure determination. The result shows that this compound crystallizes in the Orthorhombic space group Pbcn with $a=0.572\ 15(7)$, $b=1.373\ 74(17)$, $c=2.741\ 9(3)$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90.00^\circ$, $V=2.155\ 1(5)$ nm³, $Z=4$, $Mr=437.57$, $F(000)=928$, $D_c=1.349$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.710\ 73$ mm⁻¹, the final $R=0.084\ 4$ and $wR=0.236\ 6$ for 1 890 unique reflections with 1 103 observed ones ($I>2\sigma(I)$). In the title compound, the dihedral angle between the two benzene rings is 37.1° . The crystal packing is dominated by C—H...O hydrogen bonds between organic molecules.

Key words: 1,4,7-triazacyclononane; p-tolysulfonyl; complex; crystal structure

本文编辑:张 瑞



(上接第 45 页)

Synthesis and application of polyurethane hydroxyl-component modified by epoxy resin

ZHANG Liang-jun, WANG Guang-yu, LIU Yang

(Hubei Key Lab of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology,

Wuhan 430074, China)

Abstract: To improve surface adhesive properties of polyurethane foam, diethanolamine (DEA) was utilized to react with epoxy groups of epoxy resin to synthesize modified epoxy resin with terminal hydroxyl. Before foaming, epoxy resin with terminal hydroxyl had been coated on internal surface of a foaming mould. Hydroxyl components and isocyanine components of polyurethane were added into the mould and then the mixture foamed molding. Research emphases were placed on optimum reaction conditions including temperature, time, reactant proportions as well as kinetic analysis. Infrared characterizations illustrate that the absorption peak of epoxy group disappears, while the peak of hydroxyl group prominently strengthens and widens, which corroborates that the ring-opening reaction takes place indeed. Besides results of property tests confirm that the polyurethane modified by epoxy resin can gel and cure in a shorter period than that of traditional polyurethane foam. Furthermore, tensile and shear strength tests verify that the introduction of epoxy resin improves the adhesive performance of modified polyurethane by around 57%.

Key words: epoxy resin; polyurethane; foam

本文编辑:张 瑞