

4,6-二烷氧基-1,3-二磺酰二甲基胺基苯的合成及其对金属离子的萃取性能

王文革 张德春 谢和平 何晓梅*
(湖南工学院材料与化学工程系 衡阳 421002)

摘要 发现一种磺酰氯和叔胺反应生成 *N,N*-二取代磺酰胺的反应类型,以 1,3-二磺酰氯-4,6-二烷氧基苯和 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚为原料,二氯甲烷或丙酮作溶剂,合成了 4 个芳磺酰胺类化合物。通过 IR、¹H NMR、元素分析和 MS 谱对其组成结构进行了表征。测试了它们对 Ca²⁺、Pb²⁺ 及部分过渡金属等 10 种金属离子的萃取性能。结果表明,此类化合物对 Ca²⁺ 有良好的选择性识别作用。

关键词 合成,选择性萃取,二烷氧基苯二磺酰二烷基胺,磺酰胺

中图分类号:O625

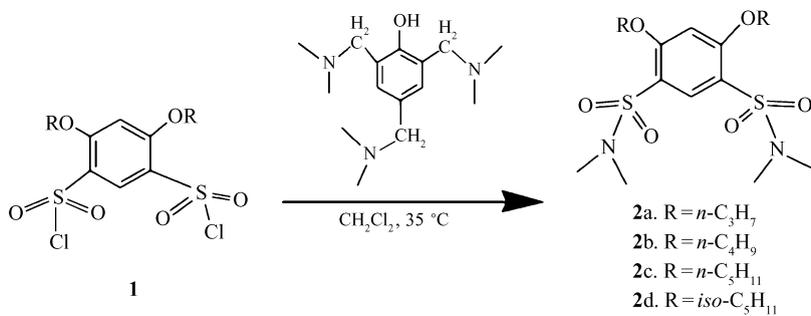
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)04-0427-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20265

磺酰胺类化合物在医药、农药和染料等方面有广泛的应用^[1-4]。可由磺酰氯和伯胺生成 *N*-单取代磺酰胺,再进而通过 *N*-烷基化反应合成^[5]。该反应通常需要在 NaNH₂、NaOR 和 KOH 等强碱作用下才能进行,而这些强碱往往会加速烷基化试剂的水解损失,也可由磺酰氯和仲胺反应合成^[6],但尚未见报道与叔胺的反应。

我们曾用 1,3-二磺酰氯-4,6-二异戊氧基苯和 *N,N*-二甲基羟基胺为原料合成了化合物 2d^[7]。本文又以 1,3-二磺酰氯-4,6-二烷氧基苯和 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚为原料,二氯甲烷或丙酮为溶剂,合成了 4 个 1,3-二磺酰二甲基胺-4,6-二烷氧基苯化合物 2a~2d。反应条件温和、产率较高。合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis of aromatic sulfonamides 2a~2d

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚,三乙胺,CH₂Cl₂,乙酸乙酯,石油醚,ZnCl₂,CaCl₂,Pb(NO₃)₂,CuCl₂,FeCl₃,CdCl₂,MnCl₂,CoCl₂,NiCl₂,CrCl₃等,以上试剂均为分析纯。实验用水为超纯水。化合物 1,3-二磺酰氯-4,6-二烷氧基苯(1)按文献[8]方法合成。

日本岛津 AA-6300 型原子吸收分光光度计;荣华 SHZ-82A 型气浴恒温振荡器;美国 Nicolet iS10 FT-IR 型红外光谱仪,KBr 压片;南京桑力 SLRD-I 型数字熔点测定仪;美国 Varian 公司 INOVA-400 MHz

2012-06-14 收稿,2012-10-08 修回

湖南省重点学科建设项目资助;湖南省教育厅科研项目(11CC0376);衡阳市科学技术局科技计划项目(2010KS42);湖南工学院科学研究项目(HY10009,HY09016)

通讯联系人:何晓梅,研究员;Tel:0734-2570416;E-mail:Hxm61@yahoo.cn;研究方向:分析化学

NMR 共振仪, TMS 作内标。

1.2 化合物 2a ~ 2d 的合成

方法 1: 向 100 mL 两口瓶中依次加入 20 mL 0.15 mol/L 1,3-二磺酰氯-4,6-二烷氧基苯的二氯甲烷溶液, 20 mL 0.1 mol/L 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚的二氯甲烷溶液, 35 °C 搅拌 2 ~ 3 h, TLC 跟踪反应至没有原料点。结束反应蒸出溶剂, 经水和乙醇洗后得粗产品, 在丙酮中重结晶, 得白色晶体 2a ~ 2d。

方法 2: 以丙酮为溶剂, 常温搅拌 2 ~ 3 h, 产物后处理与方法 1 完全相同。

化合物 2a: mp 146 ~ 147 °C; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 966, 1162, 1290, 1333, 1461, 1560, 1594, 2940, 2961, 3090, 3120; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.12 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H), 1.90 ~ 1.93 (m, 4H), 2.83 (s, 12H), 4.08 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 6.50 (s, 1H), 8.40 (s, 1H); MS: 409.14 ($M + H^+$) ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$, FW 408); 元素分析(按 $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$ 计算值)/%: N 6.80 (6.86), C 47.21 (47.06), H 6.76 (6.86)。

化合物 2b: mp 126 ~ 127 °C; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 963, 1162, 1286, 1337, 1467, 1560, 1597, 2935, 2958, 3092, 3125; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 1.00 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H), 1.53 ~ 1.59 (m, 4H), 1.85 ~ 1.89 (m, 4H), 2.83 (s, 12H), 4.11 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H), 6.50 (s, 1H), 8.40 (s, 1H); MS: 437.18 ($M + H^+$) ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$, FW 436); 元素分析(按 $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$ 计算值)/%: N 6.36 (6.42), C 49.72 (49.54), H 7.19 (7.34)。

化合物 2c: mp 137 ~ 138 °C; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 959, 1162, 1285, 1337, 1467, 1560, 1598, 2936, 2959, 3090, 3100; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6), δ : 0.93 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.39 ~ 1.43 (m, 4H), 1.53 ~ 1.56 (m, 4H), 1.86 ~ 1.90 (m, 4H), 2.81 (s, 12H), 4.29 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 6.96 (s, 1H), 8.30 (s, 1H); MS: 465.21 ($M + H^+$) ($\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$, FW 464); 元素分析(按 $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$ 计算值)/%: N 6.02 (6.03), C 51.53 (51.72), H 7.48 (7.76)。

化合物 2d: mp 159 ~ 160 °C; IR (KBr), σ/cm^{-1} : 966, 1163, 1207, 1386, 1461, 1558, 1595, 2895, 2953, 3097, 3125; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6), δ : 0.99 (d, $J = 6.4$ Hz, 12H), 1.75 ~ 1.80 (m, 4H), 1.90 ~ 1.94 (m, 2H), 2.83 (s, 12H), 4.14 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 6.51 (s, 1H), 8.40 (s, 1H); MS: 465.21 ($M + H^+$) ($\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$, FW 464); 元素分析(按 $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$ 计算值)/%: N 5.90 (6.03), C 51.79 (51.72), H 7.63 (7.76)。

1.3 萃取实验

以二氯甲烷为溶剂, 分别将化合物 2a ~ 2d 配成 6.0×10^{-4} mol/L 的溶液, 用二次蒸馏水配制浓度 6.0×10^{-3} mol/L 的各金属盐溶液, 萃取实验时稀释 10 倍。移取萃取剂的二氯甲烷溶液和金属盐溶液各 10 mL ($c(\text{配体}) = c(\text{金属离子}) = 6.0 \times 10^{-4}$ mol/L) 于 50 mL 锥形瓶中, 在振荡器上剧烈振荡 7 h。分液, 用原子吸收法分别测萃取前后水相金属浓度, 计算萃取率。原子吸收光谱的测定条件列于表 1。

表 1 原子吸收光谱的测定条件

Table 1 Experimental conditions of atomic absorption spectrometry

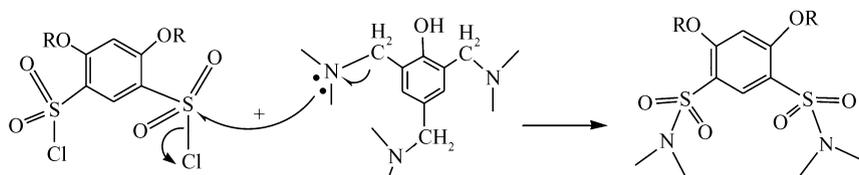
Metal ion	Lamp current/mA	λ/nm	Slit width/nm	Metal ion	Lamp current/mA	λ/nm	Slit width/nm
Zn ²⁺	8	213.9	0.7	Cd ²⁺	8	228.8	0.7
Ca ²⁺	10	422.7	0.7	Mn ²⁺	10	279.5	0.2
Pb ²⁺	10	283.3	0.7	Co ²⁺	12	240.7	0.2
Cu ²⁺	6	324.8	0.7	Ni ²⁺	12	232.0	0.2
Fe ³⁺	12	248.3	0.2	Cr ³⁺	10	357.9	0.7

2 结果与讨论

2.1 合成反应溶剂对产物收率的影响和可能的反应机理

用二氯甲烷为溶剂, 化合物 2a ~ 2d 产率分别为 56.2%、34.4%、52.9% 和 38.3%; 用丙酮为溶剂收率分别为 45.7%、39.2%、40.3% 和 37.5%, 表明在二氯甲烷中反应产物收率相对较高, 而在丙酮中反应速率较大。

反应的可能机理如 Scheme 2 所示。这几个反应速率是很大的,看到无色溶液很快生成大量白色不溶物,白色固体过滤后溶乙醇中,点板甲醇展开,未发现有芳环产物。在处理反应产物时,也试图找到叔胺脱掉氮烷基的产物,但滤液点板只有一个点,是目标产物。由此推测叔胺脱掉氮烷基后成盐的可能性较大。这类反应的可能机理是反应物叔胺有一个较弱的 C—N 键,在反应中易断裂,生成更稳定的结构,如此反应中更稳定的结构为苯基结构。



Scheme 2 Proposed synthetic mechanism of aromatic sulfonamides

2.2 目标化合物的波谱表征

目标化合物的结构用 IR、 ^1H NMR、元素分析和 MS 等进行了确证,以化合物 **2b** 为例说明如下:化合物 **2b** 的 IR 谱中, $3004 \sim 3125 \text{ cm}^{-1}$ 的多个较弱的吸收峰是苯环 C—H 键伸缩振动谱带; $2958 \sim 2935 \text{ cm}^{-1}$ 出现的多个较强的吸收峰是烷基中 C—H 键的伸缩振动谱带; 1597 、 1560 和 1467 cm^{-1} 是苯环的骨架振动谱带; 1431 和 1387 cm^{-1} 吸收峰是烷基中 C—H 键的弯曲振动谱带; 1337 和 1286 cm^{-1} 是 S=O 的伸缩振动谱带; $963 \sim 1210 \text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰是 N—C、C—S 和 S—N 键的伸缩振动谱带; 苯环 C—H 键的面外弯曲振动谱带出现在 $700 \sim 819 \text{ cm}^{-1}$ 。 ^1H NMR 中共出现 7 组峰:高场区出现的 5 组峰:烷氧基上的 4 种氢的化学位移依次是 δ 1.00、1.53 ~ 1.59、1.85 ~ 1.89、4.11 和氮甲基上的氢的化学位移 δ 2.83;低场区出现的 2 组单峰由苯环上的 2 个氢产生,苯环上与氧原子较近的氢化学位移是 δ 8.40,位移移向低场是因为受电负性较大的 O 原子和苯环的去屏蔽效应的影响。化合物 **2b** 的质谱中出现了分子离子加一个氢的峰,它的荷质比为 437.18。元素分析计算值 ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{N}_2$): N 6.42, C 49.54, H 7.34 与实测值 N 6.36, C 49.72, H 7.19 吻合。由此可知,化合物 **2b** 具有预期的结构。其它目标化合物具有相同的波谱特点,表明化合物的分子结构与预期一致。

2.3 对金属离子的萃取性能

芳香磺酰胺类化合物 **2a** ~ **2d** 对 10 种金属离子^[9] 的萃取率列于表 2。从表 2 可以看出,这些化合物对 Ca^{2+} 的萃取率均最大。化合物 **2a** ~ **2d** 烷氧基部分是不相同的,它们的芳环单元及桥联部分是相同的,因此,芳环围成的半敞开空腔的大小应该接近,这决定了它们对不同金属的萃取能力是相近的。与 4 个化合物配合较好的是 Ca^{2+} , 它的半径是 0.173 nm, 是较大的离子。这说明 Ca^{2+} 半径的大小和半敞开空腔的大小是匹配的。这 4 种化合物在氯仿、二氯甲烷和乙酸乙酯中溶解度均比较好,因此,在这些溶剂中均表现了良好的萃取性能。

表 2 磺酰胺类化合物 **2a** ~ **2d** 对金属离子的萃取性能

Table 2 The extraction capabilities of sulfonamide **2a** ~ **2d** toward metal cations

Metal ion	<i>R</i> /nm	Extracted percentage/%			
		2a	2b	2c	2d
Zn^{2+}	0.145	5.76	8.71	—	6.38
Ca^{2+}	0.173	59.34	76.51	80.00	46.99
Pb^{2+}	0.181	1.23	4.69	—	2.35
Cu^{2+}	0.132	6.98	8.76	4.68	9.82
Fe^{3+}	0.126	5.79	8.62	1.99	0.36
Cd^{2+}	0.152	6.35	4.67	3.01	8.69
Mn^{2+}	0.126	0.18	5.36	7.37	9.01
Co^{2+}	0.126	3.21	5.64	8.69	7.31
Ni^{2+}	0.128	2.59	4.92	0.35	6.57
Cr^{3+}	0.128	3.46	10.60	5.29	7.16

3 结论

以二烷氧基苯基二磺酰氯和叔胺反应合成了 *N,N*-二取代磺酰胺,测定了它们对金属离子的萃取性

能。证明新合成制备 *N,N*-二取代磺酰胺类化合物的简单易行的方法,合成3个新的 *N,N*-二取代磺酰胺类化合物。分别用二氯甲烷和丙酮作溶剂,发现在二氯甲烷中产率较高,丙酮中反应速率较大。氧原子和硫原子的参与配位增强了它们萃取金属离子能力。它们对钙离子的良好萃取性能可应用于钙离子的识别。磺胺和磺酰胺类化合物有良好的药用价值,期望将合成的磺酰胺类化合物应用于生物活性实验。

参 考 文 献

- [1] Ummuhan O O, Pinar G, Ertan S, *et al.* Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of New Sulfonamide Derivatives and Their Nickel(II), Cobalt(II) Complexes[J]. *Inorg Chim Acta*, 2009, **36**(8) :2613-2618.
- [2] YANG Dacheng, YAN Jufang, SONG Xiaoli, *et al.* Synthesis and Preliminary Evaluation of Antidiabetic Activity of 4-[3-(4-Bromophenyl)-3-oxo-1-arylpropylamino]benzenesulfonamide[J]. *Acta Chim Sin*, 2010, **68**(6) :515-522 (in Chinese). 杨大成, 晏菊芳, 宋小礼, 等. 4-[3-(4-溴苯基)-3-氧代-1-芳基丙氨基]苯磺酰胺的合成与抗糖尿病活性的初步研究[J]. *化学学报*, 2010, **68**(6) :515-522.
- [3] JIANG Lin, LI Changcheng, JIA Lisheng, *et al.* Synthesis, Structure and Herbicidal Activity of *N*-(6-Chloropyrid-3-yl) carbonyl-2-substituted Arylsulfonamides[J]. *Chinese J Org Chem*, 2006, **26**(2) :203-206 (in Chinese). 姜林, 李长城, 贾立生, 等. *N*-羰基-2-取代芳基磺酰胺的合成、结构及除草活性研究[J]. *有机化学*, 2006, **26**(2) :203-206.
- [4] ZHANG Wei, ZHAO Defeng. A Study on the Process for Synthesizing Sulfonamide Containing Two Naphthalene Rings[J]. *Dyestuffs Color*, 2005, **42**(3) :54-56 (in Chinese). 张伟, 赵德丰. 含双萘环磺酰胺的合成工艺研究[J]. *染料与染色*, 2005, **42**(3) :54-56.
- [5] Alvarez-Builla J, Vaquero J J, Garcia Navio J L, *et al.* 1, 5-Bis-(*N,N*-diethyl-*N*-benzyl Ammonium) Diethylether, Dichloride (BBDE Cl). A Novel Bisammonium Salt as Phase Transfer Catalyst[J]. *Tetrahedron*, 1990, **46**:967-978.
- [6] SHI Deqing, LIU Junan, LIU Xiaopeng, *et al.* Synthesis of 4-Aryloxyacetamido(propionamido) Benzene-sulfonamides and Their Herbicidal Activity[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2003, **20**(2) :130-133 (in Chinese). 石德清, 刘军安, 刘小鹏, 等. 4-芳氧乙(丙)酰氨基苯磺酰胺的合成与除草活性[J]. *应用化学*, 2003, **20**(2) :130-133.
- [7] WANG Wenge, ZHANG Dechun, YUAN Xing. One-Pot Synthesis and Characterization of 4,6-Bis-(3-methylbutyloxy)-benzene-1,3-disulfonic Acid Bis-Dimethylamide[J]. *Tianjin Chem Ind*, 2011, **25**(5) :27-28 (in Chinese). 王文革, 张德春, 袁杏. 4,6-二异戊氧基-1,3-二磺酰二甲基胺的一锅合成[J]. *天津化工*, 2011, **25**(5) :27-28.
- [8] He L, An Y, Yuan L H, *et al.* Macrocyclic Aromatic Tetrasulfonamides with a Stable Cone Conformation[J]. *Chem Commun*, 2005, **30**:3788-3790.
- [9] YE Danian, AI Desheng, ZENG Rongshu. Quantitative Relationship of Metallic Radius, Cation Radius and Electric Configuration[J]. *Sci China (Ser B)*, 1999, **29**(4) :303-310 (in Chinese). 叶大年, 艾德生, 曾荣树. 金属半径和阳离子半径与电子构型的定量关系[J]. *中国科学(B辑)*, 1999, **29**(4) :303-310.

Synthesis and Extraction Properties Toward Metal Cations of 4,6-Dialkoxy-benzene-1,3-disulfonic Acid Bis-dimethylamide

WANG Wenge, ZHANG Dechun, XIE Heping, HE Xiaomei*

(Department of Materials & Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

Abstract *N,N*-disubstituted sulfonamide between sulfonyl chlorides and tertiary amines was discovered. Four aromatic sulfonamides were synthesized in dichloromethane or acetone by using 4,6-dialkoxy-benzene-1,3-disulfonyl dichlorides and 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl) phenol as the starting materials. The purified products were characterized by IR, ¹H NMR, elemental analysis and MS. Aromatic sulfonamides were then applied as the extraction reagents for Ca²⁺, Pb²⁺ and some transition metal cations. The primary results showed that the aromatic sulfonamides have better extraction capability for Ca²⁺.

Keywords synthesis, selective extraction, dialkoxybenzene disulfonic acid bis-dialkylamide, sulfonamide