

全国第二次
王冠化合物学术讨论会

论文集

(1)

西北核所

82.11

武汉

063/22.1

多氮、多硫杂大环化合物的合成及其 铂系金属配合物的研究

Ⅲ. 一些新的大环多元硫醚——6-羟基-1,4,8, 11-四硫杂环十四烷及其衍生物的合成

楊季秋* 罗世琮 尹建平 唐 醛 李开明

(中国科学院成都有机化学研究所)

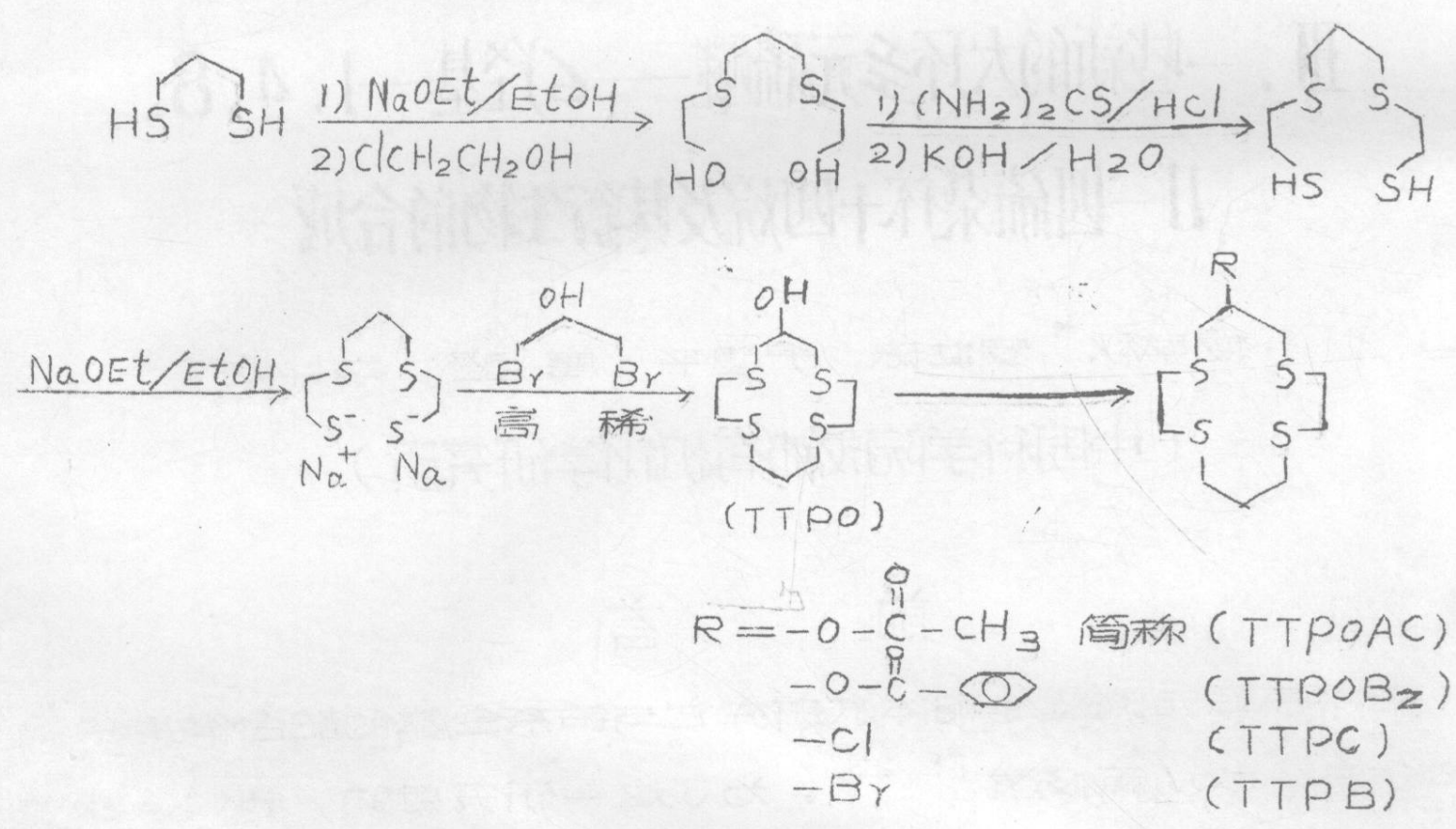
前 言

用大环多元硫醚为配体来研究它与铂系金属的配合作用只见到近年来少数几篇报道^[1,2]。为了这一研究目的,我们合成了一些大环多元硫醚,並初探了少数几个环硫醚配体与这些金属的配合作用^[3,4]。为了进一步探索影响这类配体键合铂系金属的能力,以便将择优出的配体高分子化;进而用于分离铂系金属的目的,以及探索把它们用于相转移催化反应的可能性,作为工作的一部分,我们以往进行过一些带官能团的大环多元硫醚的合成。本文报道一组新的大环多元硫醚,即6-羟基-1,4,8,11-四硫杂环十四烷(简称TTPO)及其衍生物6-乙酰氧基-1,4,8,11-四硫杂环十四烷(简称TTPOAc)、6-苯甲氧基-1,4,8,11-四硫杂环十四烷(简称TTPOBz)、6-氯-1,4,8,11-四硫杂环十四烷(简称TTPCl)及6-溴-1,4,8,11-四硫杂环

*执笔者

十四烷 (简称 TTPB) 的合成, 并对上述化合物作了元素分析, 红外光谱, 核磁共振谱, 质谱, 紫外光谱分析。结果表明, 成功地得到了预想的化合物。这一工作尚在继续中。

上述大环多元硫醚的合成是按下列反应路线进行的。



上述大环多元硫醚的分析测试数据如下表

分析 化合物 项目 (分子式)	元素分析 实测(计标值) %	红外光谱主 要吸收峰 cm ⁻¹	核磁共振谱 δ(质子数, 裂分)	质 谱 M ⁺ . m/e (计标值)	紫外吸 收光谱 λ _{max} , ε	备注
TTPO (C ₁₀ H ₂₀ S ₄ O)	C 42.05 (42.22) H 7.10 (7.09) S 45.56 (45.08)	3432(νOH) 3446(νOH) 1428(νSCH ₂) 1074(νC-O-)	δ1.94(2H, q 7Hz) δ2.72(4H, t, J7Hz) δ3.11(4H, d, J5Hz) δ2.82(9H, s) δ4.04(1H, s, T 5Hz)	284 (M ⁺) (284.5)		红外 光谱 ν-SH 消失

紫外光谱：日立340（紫外可见近红外仪）

1. 1,11 - 二羟基 - 4,8, - 二硫十一烷（简称 OTU）的制备

按 Busch D. R 方法^[1] 修改进行。即将 11.5 克（0.5 克原子）的金属钠在氮气氛中，搅拌使完全溶解于 500 毫升绝对乙醇中，之后添加 27.0 克（0.25 摩尔）的 1,3 - 丙二硫醇并加热至微沸状态，缓慢滴加 40.25 克（0.5 摩尔）的 2 - 氯乙醇，回馏、搅拌四小时后放冷，过滤。蒸去乙醇后减压蒸馏，收集 119 - 181.5°C / 0.5 毫米汞柱馏分，得无色透明液 39 克（收率 80%）。IR: 3352 cm^{-1} ($\nu_{\text{S-OH}}$); 无 ν_{SH} 峰。

2. 1,4,8,11 - 四硫十一烷（简称 TTU）的制备

在通氮下将 39.0 克（0.20 摩尔）的 OTU 和 45.75 克（0.60 摩尔）的硫脲搅拌混匀，加热并添加 110 毫升盐酸，保持缓缓回馏并搅拌 12 小时。放冷后用 2% 的氢氧化钾水溶液中和，之后控制温度在 80°C 以上，回馏 3 小时之后放冷。分出油层，水层用稀盐酸中和，用乙醚萃取，合并油层，加无水硫酸镁干燥后蒸去乙醚，减压蒸馏收集 156 ~ 158°C / 0.3 毫米汞柱馏分，得无色透明液 37.4 克（80%）（文献^[1] 159 - 61°C / 0.5 毫米汞柱，60% 收率）。IR 液膜 3000 cm^{-1} 以上无峰，2550 cm^{-1} （中、尖 ν_{SH} ）

3. 1,3 - 二溴 - 2 - 丙醇的制备

根据文献^[5] 方法稍有修改。即于 500 毫升四颈瓶中盛 29.05 克（0.94 克原子）的干燥红磷和 231.25 克（2.52 摩尔）的甘油在搅拌下充分混匀后，缓慢滴加 402.4 克（2.52 摩尔的溴），控制温度在 80 - 100°C 反应 2 小时后，冷却并减压蒸馏。分出水层，有机层用水洗涤，之后减压蒸馏。瓶中内容物（当蒸馏至温度上升到 100°C 时便停止蒸馏）用无水硫酸钠干燥、减压蒸馏收集 124 - 6°C / 7 毫米汞柱，至 207.5 克（产率 38%）。红外光谱 cm^{-1} （液膜）：3419, 3412, 3402, 3392, 1425, 1051, 1025, 683.

659, 650, $n_D^{24.5} = 1.5491$ (文献值 $n_D^{25} = 1.5495$)。

4, 6-羟基-1, 4, 8, 11-四硫杂环十四烷 (TTPO) 的制备

在氮气氛围中, 于450毫升绝对乙醇中使金属钠0.918克 (0.04 克原子) 完全溶解后, 添加4.48克 (0.02摩尔) 的 TTU, 然后缓慢滴加由4.36克 (0.02摩尔) 1, 3-二溴丙醇-2 和50 毫升绝对乙醇的溶液, 回流2小时, 放冷、过滤所得沉淀。沉淀物先后用甲醇, 苯重结晶, 重1.67克 (收率29.5%)。m.p. 112.5—113°C。元素分析 ($C_{10}H_{20}S_4O$ 计算) (%): C 42.05 (42.22)%, H 7.10 (7.09), S 45.56 (45.08), 红外光谱 (石蜡油糊) cm^{-1} : 3446, 2926, 2851, 1459, 1448, 1429, 1378, 1284, 1270, 1204, 1074, 1022, 691, 677。质谱 m/e : 284 (M^+), 267, 257, 233, 223, 207, 194, 181, 167, 151, 133, 122, 106, 87, 75, 61。核磁共振谱 (60兆周, $CDCl_3$ HMD5 内标) δ 1.94 (2H, 五重峰, $J=7Hz$), δ 2.72 (4H, 三重峰, $J=7Hz$), δ 2.82 (9H, 单峰) δ 3.11 (4H, 2重峰, $J=5Hz$), δ 4.04 (1H, 五重峰, $J=5Hz$)。

5, 6-乙酰氧基-1, 4, 8, 11-四硫杂环十四烷 (TTPOAc) 的制备

将0.228克 (8×10^{-4} 摩尔) 的 TTPO 溶于3毫升吡啶中, 添加0.103克 (1×10^{-3} 摩尔) 乙酸酐, 混合物于65—70°C 反应半小时。冷后用稀盐酸中和。滤出析出的白色沉淀、水洗抽干。用苯重结晶, 得白色结晶0.16克 (收率61.3%)。m.p. 94—5°C (未校正)。元素分析 (以 $C_{12}H_{22}S_4O_2$ 计算%): C 44.10 (44.13), H 6.81 (6.79), S 39.81 (39.28); 红外吸收光谱 (KBr) cm^{-1} : 2938, 1726, 1434, 1368, 1281, 1242, 1200, 1032, 694; 质谱 m/e : 326 (M^+) (82), 43 (59), 164 (11)。

266(4), 267(1)。核磁共振谱(60兆周, CDCl_3 , HMDS内标): δ 1.90(5H, 多重峰), δ 2.69(4H, 三重峰), δ 2.82(8H, 单峰), δ 3.10(4H, 二重峰, $J=7\text{Hz}$), δ 5.14(1H, 五重峰, $J=7\text{Hz}$)。

6, 6-苯甲酰氧基-1,4,8,11-四硫杂环十四烷(TTPOBz)的制备

将0.228克(8×10^{-4} 摩尔)的TTPO溶于3毫升吡啶中, 之后添加0.141克(1×10^{-3} 摩尔)苯甲酰氯混匀后再振荡半小时用稀盐酸调整至微酸性。将析出的沉淀过滤, 用苯重结晶, 得白色晶体0.280克(收率90%)。m.p. $88.5 \sim 89.5^\circ\text{C}$ (未校正)。元素分析(以 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{S}_4\text{O}_3$ 计算%): C 52.79(52.54), H 6.22(6.23), S 33.08(33.00)。红外光谱(KBr) cm^{-1} : 2920, 1704, 1452, 1432, 1282, 1263, 1200, 1114, 716, 707。紫外吸收光谱入最大^{无水乙醇}纳米($\lg \epsilon$): 232(4.16)。质谱 m/e : 388(M^+)(80) 105(41), 122(24), 266(48), 267(6)。核磁共振谱(60兆周, CDCl_3 , HMDS内标): δ 2.01(2H, 五重峰, $J=6\text{Hz}$), δ 2.70(4H, 三重峰, $J=6\text{Hz}$), δ 2.87(12H, 多重峰), δ 5.38(1H, 多重峰), δ 7.34(3H, 单峰), δ 7.61(2H, 单峰)。

7, 6-氯-1,4,8,11-四硫杂环十四烷(TTPC)的制备。

将0.568克(2×10^{-3} 摩尔)TTPO溶于10毫升氯仿并于 -10°C 滴加由0.6毫升(8×10^{-3} 摩尔)二氯亚砷、2毫升氯仿溶液, 并在此温度下使反应2小时, 之后加水8毫升共搅, 分出氯仿层并用水洗、干燥后蒸去氯仿, 残物在硅胶柱上用丙酮、氯仿洗脱, 蒸去溶剂得无色粘稠状产物0.306克(收率50.6%)。元素分析(以 $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{S}_4\text{Cl}$ 计算)%: C 39.54(39.65), H 6.25(6.32), Cl 12.01(11.74), S 41.5(42.32)。红外光谱

(薄膜) 2926, 2853, 1425, 1260, 1201, 1131, 742, 686, 670, 650。质谱 m/e : 302 (M^+) (21), 75 (19), 108 (11), 104 (10), 266 (12), 267 (5)。

8. 6-溴-1,4,8,11-四硫杂环十四烷 (TTPB) 的制备

将 0.568 克 (2×10^{-3} 摩尔) TTP0 溶于 0.148 克 (2×10^{-3} 摩尔) 吡啶和 5 毫升氯仿中, 在冰盐冷却下缓慢滴加 0.542 克 (2×10^{-3} 摩尔) 的三溴化砷氯仿溶液, 在 10°C 以下反应 2 小时, 之后在搅拌下加水共搅, 分去水层。氯仿层水洗后用稀 NaOH 溶液处理、干燥、蒸去氯仿, 在硅胶柱上, 用氯仿、丙酮洗脱, 蒸去溶剂得无色粘稠状物重 0.2 克 (收率 28%)。元素分析 (以 $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{S}_4\text{Br}$ 计算 %): C 35.28 (34.59), H 5.34 (5.51) 红外吸收光谱 (薄膜) cm^{-1} : 2908, 2846, 1420, 1412, 1251, 1201, 692, 671, 650。质谱 m/e : 346 (m^+) (6), 119 (43), 183 (14), 303 (13), 267 (13)。

致谢: 文中红外吸收光谱系由赵元惠、李明孝、王肇福等同志所作, 核磁共振谱由王树梅、卓玉华等同志所作, 元素分析由白琼如、齐淑金同志所作 特此致谢。

文 献

- [1], Travis, K., Busch, D. H., Inorg. Chem. 1974 13 2591
[2], Lemke, W. D., Travis, K. E., Adv. Chem. Ser. 1976, 150 (Inorg. Compd. Unusual Prop., Symp., 1975); CA., 85: 46850k

- [3] 楊季秋 翟冬官 邓杰 曹共民 “一些含氮、含硫化合物的合成”中国科学院成都有机化学研究所内部资料
- [4] 楊季秋 翟冬官等 “环硫醚及其铍配合物的合成”中国科学院成都有机化学研究所内部资料
- [5] Blatt, A. H., Org. Syn. Coll. Vol. 2 308

几种有机硅冠醚的合成

中国科学院兰州化学物理研究所

一九八二年十月

几种有机硅冠醚的合成

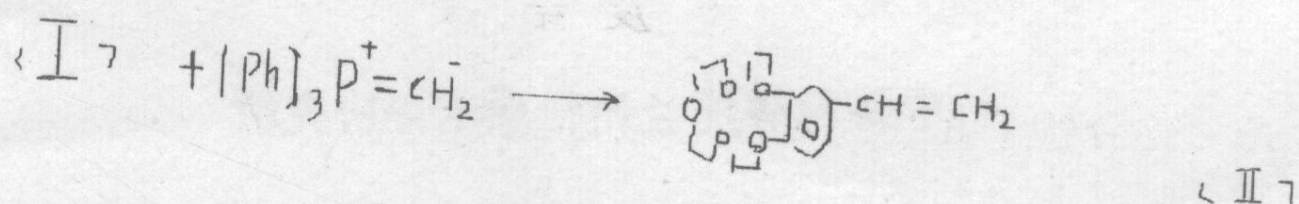
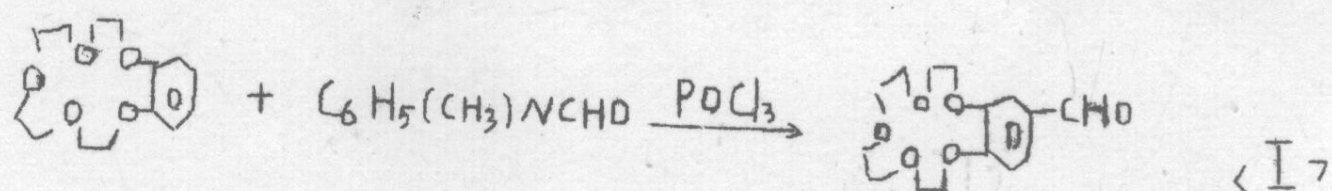
黄黎明

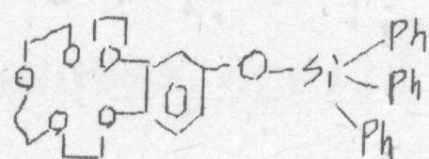
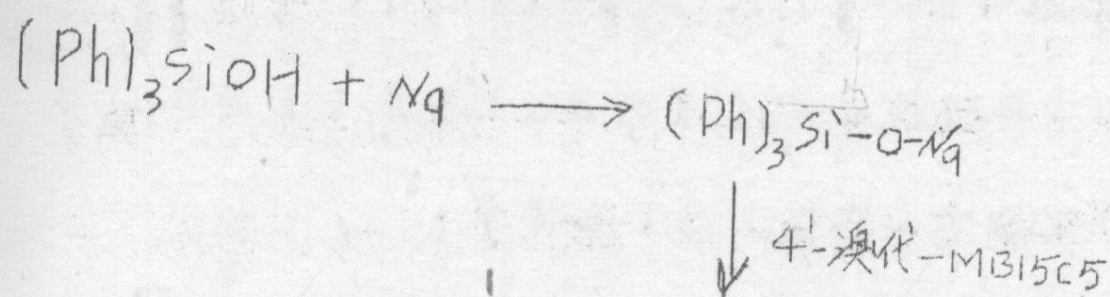
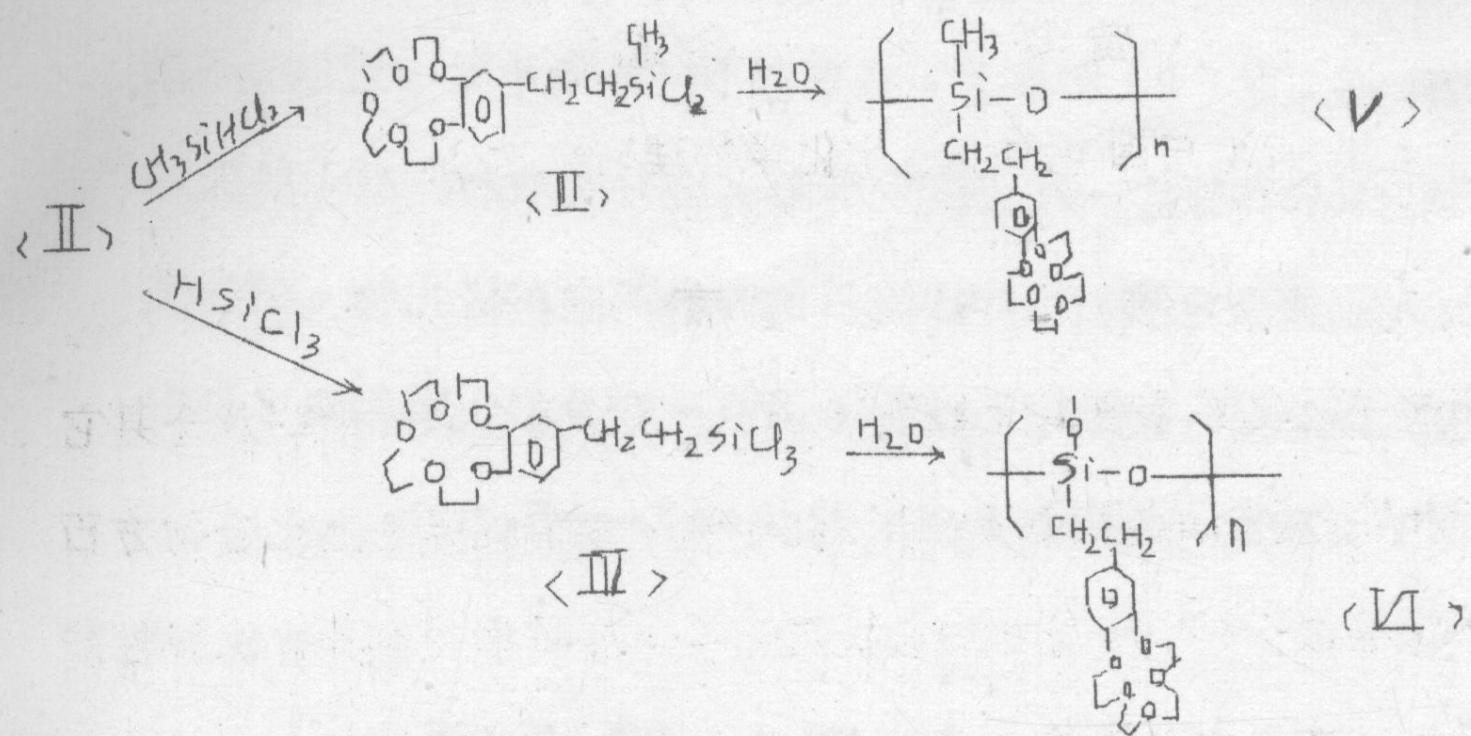
金道森

(中国科学院兰州化学物理研究所)

引言

目前王冠化学已有很大的发展。合成了许多含氧冠醚以及含其它杂原子和带各种不同取代基的王冠化合物。但有机硅王冠化合物方面的报导很少〔1〕。冠醚和有机硅结合,有可能得到具有优异性能的新材料。本工作是通过 Wittig 反应合成了 4'-乙烯基-MB15C5, 经过三 SiH 对双键的加成合成了含有机硅的冠醚化合物及高聚物。并且合成了 4'-(三苯基)-硅氧基-MB15C5。测定了他们对阳离子的络合能力、相转移催化能力、热稳定性,测定了 4'-(三苯基)-硅氧基-MB15C5 对锂同位素的分离能力。这些化合物的合成路线如下:





(VII)

实验及结果

1. 化合物 (II) 的合成：

将 0.5 克金属锂剪成碎片后立即投入盛有 30 毫升绝对无水乙醚的反应瓶中，通氮，搅拌下滴加 4 克溴代正丁烷。反应完全后缓缓

加入溴化三苯基甲基膦 3.6 克。此时有丁烷气体不断发生，溶液由绿色变为橙红色。在室温下搅拌 4 小时。然后加入 3.0 克 4'-醛基-MB15C5(按文献〔2〕制备)。在室温下搅拌 4 小时。过滤除去所生成的三苯基氧膦和锂盐。用正庚烷洗涤，合并洗液和滤液。减压除去溶剂。加入亚硫酸氢钠的饱和溶液以除去未反应的醛化物。滤去沉淀物，减压蒸除溶剂。残渣用石油醚(30-60℃)重结晶，得白色针状固体 1.8 克，收率 63%，熔点 44°~45.5℃。

分析数据：

碳 氢：理论值：C% = 65.32；H% = 7.53

实测值：C% = 64.77；H% = 7.28

质 谱： M^+ 294；主要碎片 M/e ：183；152；139；
107；77；51；39。

红 外：3030 cm^{-1} (=C-H)；1630；990，910 cm^{-1}
(-CH=CH₂)；1470，1590 cm^{-1} (苯环)1270 cm^{-1}
(芳醚)；1120 cm^{-1} (酯醚)。

2. 化合物(II)与 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 的加成及水解产物

在反应瓶中加 2 克 4'-乙烯基-MB15C5 及 1:3 的乙醚和正庚烷溶液 40 毫升。通氮，搅拌。加入 5 滴铂-异丙醇络合催化剂(按文献〔3〕制备)。并且滴加 1.5 克甲基二氯硅烷。2 分钟后瓶中出現白色沉淀，继续搅拌半小时。用水泵抽除多余的 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 。在

上述反应液中加入 5 毫升水进行水解而得淡黄色稠状物沉于底层，分离。再用苯、乙醚、水依次洗涤之后用氯仿萃取。减压蒸除氯仿得一淡黄色固体。

化合物的分离采用柱层析法。填料为中心氧化铝（150℃下活化 2 小时），淋洗液为 1 : 1 : 3 的丙酮 : 氯仿 : 苯。收集各组份的淋洗液，合并同一组份。减压蒸除溶剂得一油状物和 2 个淡黄色的固体。油状物通过核磁鉴定是不带王冠的硅氧烷化合物。

分析数据

组 份	理 论 碳 氢 值	实 测 碳 氢 值	分 子 量	熔 点
2	C% = 58.45 H% = 7.74	C% = 58.11 H% = 7.77	708	89.5—91℃
3	C% = 56.96 H% = 7.39	C% = 57.14 H% = 7.52	1418	94—96.5℃

组份 2 碳氢按化合物 V 中 $n = 2$ 计标。

组份 3 碳氢按化合物 V 中 $n = 4$ 计标。

分子量测定采用樟脑法。

红 外：1590, 1475 cm^{-1} (环苯)；1240, 800 cm^{-1} (Si-CH₃)；
1100 (Si-O-Si) C-O-C)

核磁：7.4 PPM (Ph; 3H)；4.0—3.8 PPM (王冠环, 16H)；

0.8 PPM (Si-CH₂, 2H)；2.3 PPM (—CH₂-Ph, 2H)；

0.18 PPM (—Si-CH₃, 3H)。

3. 化合物 VI 的合成及水解产物：

在反应瓶中加入 2 克 4'-乙烯基-MB15C5，5 滴铂-异丙醇络合催化剂和 2 克三氯硅烷 HSiCl_3 。2 分钟后便出现白色沉淀。继续在室温下反应半小时。减压除去多余的三氯硅烷后加入 5 毫升水进行水解。生成不熔、不溶的白色固体。干燥后得 2.2 g 收率 93%，比重大于 1。

红外：1590, 1470 cm^{-1} (苯环)；1100 cm^{-1} (Si-O-Si, C-O-C) 830 cm^{-1} (Si-CH₂)。

4. 化合物 V 进一步缩合成有机硅树酯

将化合物 V 2 克、干燥的四氢呋喃 30 毫升、氢氧化钾 0.1 克加到反应瓶中，搅拌，在回流温度下反应 4 小时。整个过程在氮气保护下。随着反应延长逐步有不溶的固体出现并不断增多。反应后过滤固体，在真空干燥箱中干燥此固体，原料完全转化成高分子缩聚物。此聚合物不溶于苯、氯仿、乙醇、四氢呋喃、而溶于 N,N-二甲基甲酰胺中。

5. 化合物 VII 的合成：

在反应瓶中加入 5 克 $(\text{Ph})_3\text{SiOH}$ ，0.5g 金属钠和 150 毫升无水苯。搅拌 4 小时后加入 5 克 4'-溴代-MB15C5。搅拌 2 小时。减压除去溶剂，残渣用 50 毫升氯仿溶解后用水洗涤。减压蒸除溶剂，残渣用正庚烷重结晶得一白色固体 5.7 克，收率 74%， $m.p. 77^\circ \sim 79^\circ \text{C}$ 。

碳氢：理论值： $C\% = 70.81$ ； $H\% = 6.27$ 。

实测值： $C\% = 69.95$ ； $H\% = 6.22$ 。

质谱： $M + 542$ ；主要碎片 M/e ：498, 379, 320, 258, 199。

红外： $1590, 1475\text{ cm}^{-1}$ (苯环)； 1100 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$)； 1240 cm^{-1} ($\text{Ar}-\text{O}-\text{C}-$)； 1430 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{Ar}$)。

核磁： 7.56 ppm (Ph_3Si , 15H)； 6.84 ppm (Ph, 3H)； $4.0 \sim 3.75\text{ ppm}$ (王冠环, 16H)。

6. 有机硅王冠化合物热稳定性的研究：

本实验采用 4.1 型示差精密热天平分析，升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

几种化合物分析结果列表如下：

化 合 物	Si 在化合物 中数百分数	开始热失 重 温 度	失重达 90% 的 温 度
4-叔丁基 MB 1525	0	223°	382°
4-甲基 MB 1525	0	212°	373°
化 合 物 V	8.24	246°	624°
化 合 物 VII	5.16	191°	452°

从表中看出硅原子不通过氧桥而直接与王冠相连时热稳定性较高。

7. 冠醚络合容量的测定：

光密度法测定冠醚的络合容量是按 M. Bourgion 的所述方法进行⁽⁴⁾。测试结果列于表 1。（表 1 见第 8 页）

从表中可以看出，线型冠醚 V 的络合能力最大。我们认为含冠醚侧基的线型聚硅氧烷在络合金属离子时具有较强的协同效应。另一方面可能是此含硅氧烷化合物的柔顺性使之能更好地配位所致。而同一类型化合物变成网状结构时则络合能力下降。这也说明键的柔顺性对络合能力是有影响的。化合物 V 对阳离子的络合能力比单体高，也比苯乙烯型冠醚聚合物高⁽⁵⁾。

8. 冠醚对亲核取代反应的相转移催化活性的测定：

正溴代辛烷 1 毫升，碘化钠 1.8 克，甲苯 5 毫升，冠醚 0.125 克。在迴流温度下反应 5 小时。反应后过滤，滤液在 10 毫升容量瓶中用甲苯稀释到刻度。用气相色谱分析滤液中正碘辛烷的含量。实验结果列于表 2。（表 2 见第 9 页）

从表中看出，几种冠醚催化 $C_8H_{17}Br$ 和 NaI 的亲核取代反应产率以线型冠醚 V 为好。正如前面所述它对阳离子络合能力较高一样活化了阴离子而使得催化效率增大。网状聚合物经简单的后处理便可以重复使用而活性基本不变。