

文章编号:1671-6833(2012)04-0108-03

1,2-二[4-(2-溴乙氧基)-1-萘氧基]乙烷的结构 及其卡宾前体的合成

邹如意,徐志龙,叶 勇,张腾飞,张 运,张高兵,赵玉芬

(郑州大学 化学与分子工程学院河南省磷化工工程技术研究中心,河南 郑州 450052)

摘 要:以1,4-萘醌为原料采用 Schlenk 技术合成了非预期产物1,2-二[4-(2-溴乙氧基)-1-萘氧基]乙烷,利用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR,尤其是借助 DEPT 和 HSQC 谱对其进行了结构确证.该化合物与1-甲基咪唑反应,得到一个新型卡宾前体1,2-双[4-(1-甲基-3-咪唑乙氧基)-1-萘氧基]乙烷六氟合磷酸盐,并利用 ^1H NMR 和 ESI-MS 进行了结构表征,进一步确证了1,2-二[4-(2-溴乙氧基)-1-萘氧基]乙烷的结构.

关键词:DEPT;HSQC;1,2-二[4-(2-溴乙氧基)-1-萘氧基]乙烷;NMR;卡宾

中图分类号:O621.3

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.04.025

0 引言

1,3-二烷基取代咪唑类卡宾前体与金属形成的络合物在催化领域应用广泛^[1-2],其在发光、医药和功能材料应用等方面的研究也已引起人们的关注^[3-4].此外,这类卡宾前体又可用作离子液体,用于萃取分离^[5],电化学领域^[6].

为了探寻荧光团桥联双咪唑卡宾金属络合物在光物理性能上的潜在应用,笔者在合成1,4-二(2-溴乙氧基)萘的过程中,意外分离得到了1,2-二[4-(2-溴乙氧基)-1-萘氧基]乙烷,进而合成了该双荧光团桥联双咪唑卡宾前体.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NMR 谱采用 400 MHz NMR (德国 Bruker 公司)测定;熔点采用 XT-4A 型显微熔点仪(巩义裕华)测定,温度计未经校正;反应使用 KQ5200E 型超声仪(160 W,浙江昆山);所有对空气敏感的反应均采用了 Schlenk 技术,对应试剂做无水无氧处理.

1.2 合成

1.2.1 1,2-二[4-(2-溴乙氧基)-1-萘氧基]乙烷的合成

Ar 气保护下,在 500 mL 烧瓶中加入 1,4-萘醌(7.95 g, 50 mmol)和冰醋酸(80 mL, 1.40 mol),在室温条件下置于超声浴,分四批次加入 Zn 粉(10 g, 150 mmol). 12 h 后,往体系中加入 200 mL 脱氧乙酸乙酯,通过真空转移管将液相过滤至另一烧瓶,剩余物用乙酸乙酯(3 × 20 mL)洗涤,液相减压蒸馏脱除乙酸乙酯,所得产物直接用于下一步反应反应如图 1 所示.

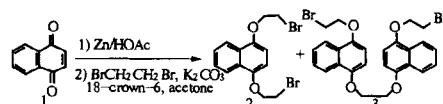


图 1 化合物 3 的合成

Fig. 1 Synthesis of compound 3

Ar 气保护下,向烧瓶中加入无水碳酸钾(20.73 g, 150 mmol)、18-冠-6(1 g, 3.8 mmol)、1,2-二溴乙烷(37.58 g, 200 mmol)与丙酮(80 mL),该体系搅拌加热回流 36 h. 向冷却至室温的反应体系中加入 400 mL 二氯甲烷,过滤,

收稿日期:2012-01-06;修回日期:2012-04-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20602032)

作者简介:邹如意(1972-),男,郑州大学讲师,博士,主要从事有机磷与超分子化学及新能源材料基础研究,

E-mail:ryzou@zzu.edu.cn.

所得滤液加活性炭脱色,然后在旋蒸仪上脱去溶剂,得到黑色粘稠物.用柱色谱进行分离(洗脱剂:石油醚/乙酸乙酯 = 10/1, V/V),前洗脱物2为浅黄色固体 3.70 g(二氯甲烷和乙醇重结晶),收率 19.8%;后洗脱物3为浅蓝色的粉末状固体 1.07 g(乙醇和乙醚重结晶),收率 9.6%. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 8.29 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Naph5 or 8-H) (Naph: naphthyl), 7.52 (m, 4H, Naph6 or 7-H), 6.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Naph2 or 3-H), 6.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Naph2 or 3-H), 4.58 (s, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.45 (t, $J = 6.0$ Hz, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3.79 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, BrCH_2). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 149.24, 148.32, 126.71, 126.58, 126.19, 126.12, 125.05, 121.81, 105.17, 104.88, 68.62, 67.58, 29.51.

1.2.2 卡宾前体 1,2-双{4-[2-(1-甲基咪唑)乙氧基]萘-1-氧基}乙烷六氟合磷酸盐的合成

在 50 mL 烧瓶中投入 0.20 g (0.36 mmol) 1,2-二[4-(2-溴乙氧基)-1-萘氧基]乙烷、0.22 g (2.68 mmol) 1-甲基咪唑和 20 mL 二氧六环,避光搅拌、加热回流反应 24 h.将析出的固体滤出,用少量乙醚洗涤,再用约 5 mL 甲醇溶解,边搅拌边向反应体系中加入溶解在 5 mL 甲醇中的 0.12 g (0.74 mmol) NH_4PF_6 ,加毕搅拌、加热回流 2 h,过滤,固体依次用少量甲醇和乙醚洗涤,得到淡蓝色固体 0.29 g,收率 94.8%,反应如图 2 所示.熔点 103 ~ 105 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 9.25 (s, 2H, Imi2-H) (Imi: imidazolyl), 8.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Naph5 or 8-H), 8.04 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Naph5 or 8-H), 7.89 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, Imi4 or 5-H), 7.69 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, Imi4 or 5-H), 7.53-7.45 (m, 4H, Naph6 or 7-H), 6.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Naph2 or 3-H), 6.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Naph2 or 3-H), 4.72 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.53 (s, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.45 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.86 (s, 6H, NCH_3). ESI-MS: m/z 609 [$\text{M} - \text{PF}_6$] $^+$, 563 [$\text{M} - 2\text{PF}_6 - \text{H}$] $^+$

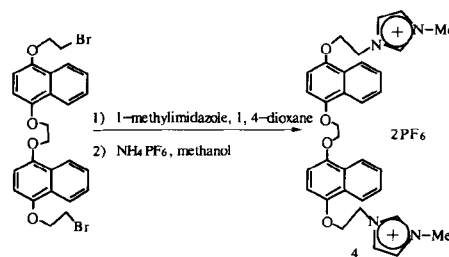


图2 化合物4的合成

Fig. 2 Synthesis of compound 4

2 结果与讨论

化合物 2~4 的合成均采用 Schlenk 技术.根据类似文献报道,1,4-萘酚与 1,2-二溴乙烷反应应该得到较高收率单一产物 2,但分离得到的化合物 2 收率只有 19.8%,可见该反应很复杂;上述反应中分离得到的化合物 3 是一个非预期产物,下文对照 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 借助 DEPT 135、DEPT 90 和 HSQC 谱进行结构解析.

化合物 3 的 ^1H NMR 谱与其磁不等价 H 核的种类与比例相一致.如图 3 所示, ^{13}C NMR 上有 13 个信号峰,与化合物 3 的 13 种不等性的碳核个数相吻合.由于 DEPT 135 谱的正相(向上)峰为伯碳和叔碳信号,反相(向下)峰为仲碳信号,季碳不出峰,如图 4 所示,反相峰 68.62, 67.58 和 29.51 为三组亚甲基的峰,根据去屏蔽效应分别对应 CH_2O , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 和 CH_2Br , HSQC 谱上的 C-H 相关(4.45 与 68.62 相关, 4.58 与 67.58 相关, 3.79 与 29.51 相关)也证实了这种对应关系;在 DEPT 135 谱上不出峰的 ^{13}C NMR 的化学位移值 149.24, 148.32, 126.71 和 126.58 对应于化合物 3 两个萘环上的 4 组 8 个季碳,而萘环上 1,4-位 C 原子由于受到相连氧原子去屏蔽效应影响,化学位移出现在较低场,所以上述化学位移值分别与 Naph 1-C, Naph 4-C, Naph 9-C, Naph 10-C 相对应;在 DEPT 90 谱上只有叔碳出信号峰,因此 DEPT 135 谱上的 6 个正相峰全部为叔碳峰,与两个萘环上的 6 组 12 个叔碳相对应,结合 HSQC 谱可知化学位移 126.12 (与 ^1H NMR 谱 7.52 相关)和 126.19 (与 ^1H NMR 谱 7.52 相关)对应萘环上 Naph 6-C 和 Naph 7-C,化学位移 121.81 (与 ^1H NMR 谱 8.29 相关)和 122.05 (与 ^1H NMR 谱 8.29 相关)对应萘环上的 Naph 5-C 和 Naph 8-C,化学位移 105.17 (与 ^1H NMR 谱

6.81 相关) 和 104.88 (与 ^1H NMR 谱 6.74 相关) 与萘环上的叔碳 Naph 2 - C 和 Naph 3 - C 相对应。

3 结论

在合成化合物 2 的过程中意外分离得到未见报道的化合物 3, 通过 NMR 信息, 尤其是借助

DEPT 和 HSQC 谱图, 最终确证了化合物 3 的结构。通过化合物 3 合成了卡宾前体 1,2-双{4-[2-(1-甲基咪唑)乙氧基]-1-萘氧基}乙烷六氟合磷酸盐, 并利用 ^1H NMR 和 ESI-MS 进行了结构表征。有关这种双萘荧光团桥联双咪唑卡宾金属络合物的光物理性能正在进一步研究中。

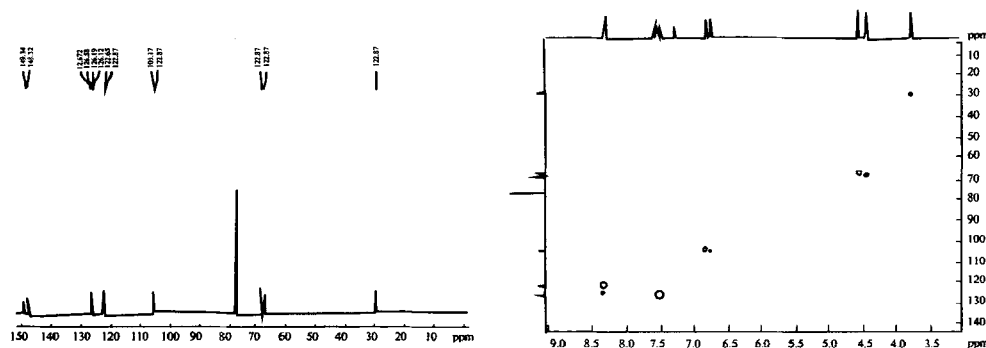


图 3 化合物 3 的 ^{13}C NMR 和 HSQC 谱
Fig. 3 ^{13}C NMR and HSQC of compound 3

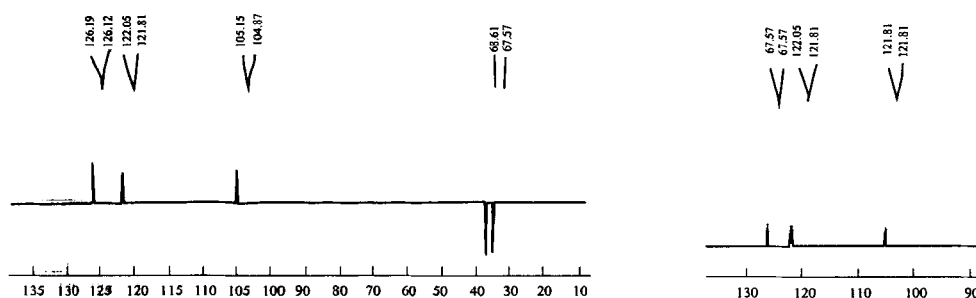


图 4 化合物 3 的 DEPT 135 和 DEPT 90 谱
Fig. 4 DEPT 135 and 90 of compound 3

参考文献:

- [1] BIJU A T, KUHLE, GLORIUS F. Extending NHC-Catalysis: coupling aldehydes with unconventional reaction partners [J]. Accounts Chem Res, 2011, 44 (11): 1182 - 1195.
- [2] DOBEREINER G E, CRABTREE R H. Dehydrogenation as a substrate-activating strategy in homogeneous transition-metal catalysis [J]. Chem Rev, 2010 (110): 681 - 703.
- [3] QIN Da-bin, ZENG Xian-shun, LI Qing-shan, et al. Silver(I) N-heterocyclic carbene-bridged calix[4]arene analogues as efficient [60] fullerene receptors [J]. Chem Commun, 2007(2): 147 - 149.
- [4] BAKER M V, BRAYSHAW, SIMON K, et al. Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications [J]. Chem Soc Rev, 2010, 39 (6): 1903 - 1912.
- [5] SARA L, HÉCTOR R, ANA S, et al. Deterpenation of citrus essential oil by liquid-liquid extraction with 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquids [J]. J Chem Eng Data, 2011, 56 (4): 1273 - 1281.
- [6] TAMÁS Pajkossy, DIETER M K. The interfacial capacitance of Au(100) in an ionic liquid, 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate [J]. Electrochem Commun, 2011, 13(3): 284 - 286.

(下转第 115 页)

Theoretical Analysis of Influence for Equivalence Ratio/EGR on the Biodiesel PAHs

LI li-lin^{1,2}, WANG Zhong², XU Guang-ju², LI Rui-na²

(1. Department of Mechanical Engineering, Henan institute of Engineering, Zhengzhou 450000, China; 2. School of Automobile and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The reflected shock using CHEMKIN model to simulate biodiesel combustion, analyze the effects of different equivalence ratio and EGR rate on the biodiesel soot precursor polycyclic aromatic hydrocarbons on benzene, naphthalene, phenanthrene and pyrene. The results showed that: benzene, naphthalene, phenanthrene, pyrene mole fraction decreased with the increase of equivalence ratio from 1.0, 1.7 to 2.1, inhibited the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons, decreased the soot, EGR rate of 0, 0.5%, 10%, 20% and 40% benzene curves almost coincide in the prophase, 40% EGR rate higher after 4 μ s, naphthalene, phenanthrene, pyrene increased with the increase of EGR rate.

Keywords: biodiesel, equivalence ratio, EGR rate, PAHs, theoretical analysis

(上接第 110 页)

Structure of 1,2-bis((4-(2-bromoethoxy)naphthalen-1-yl)oxy)ethane and Synthesis of Its Diimidazolium

ZOU Ru-yi, XU Zhi-long, YE Yong, ZHANG Teng-fei, ZHANG Yun, ZHANG Gao-bing, ZHAO Yu-fen

(Phosphorus Chemical Engineering Research Center of Henan Province, College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: An unexpected compound 1,2-bis((4-(2-bromoethoxy)naphthalen-1-yl)oxy)ethane was synthesized by the Schlenk line skill with 1,4-naphthoquinone as starting reactant and its structure was characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR based on its DEPT and HSQC spectra. Then the diimidazolium as a novel precursor of N-heterocyclic carbene was synthesized by the title compound with 1-methylimidazole and characterized by ¹H NMR and ESI-MS, which further confirmed the title compound structure.

Key words: DEPT; HSQC; 1,2-bis((4-(2-bromoethoxy)naphthalen-1-yl)oxy)ethane; NMR; carbene