

· 快递论文 ·

新型杯[6]芳烃活化 KOH 催化合成 (Z)-1,2-二芳硒基烯

谭 平¹, 李宁波^{2*}, 陈锦杨³, 许新华^{3*}

(1. 湖南机电职业技术学院 机械工程学院, 湖南 长沙 410151; 2. 山西医科大学
基础医学院, 山西 太原 030001; 3. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 以对叔丁基苯酚为原料, 经一步法制得对叔丁基杯[6]芳烃。通过逆傅克反应、亲核取代反应制得二烷基化杯[6]芳烃。最后通过碘化、亲核取代等反应, 合成了下缘含喹啉基长链的新型夹状醚杯[6]芳烃化合物(2a~2c), 其结构经¹H NMR, ¹³C NMR 和 HR-MS(ESI-QTOF)表征。以 10.0 mol% 杯[6]芳烃化合物(2b)为相转移催化剂, 20.0 mol% KOH 为催化剂, THF 为溶剂, 较高产率和高选择性地合成了一系列 (Z)-1,2-二芳硒基烯化合物, 其结构经¹H NMR 和 NOESY 确证。2b 重复使用 6 次, 催化活性无明显降低。

关键词: 杯[6]芳烃; 相转移催化剂; 二芳基二硒醚; 合成; (Z)-1,2-二芳硒基烯

中图分类号: O626

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.18111

KOH-Catalyzed Synthesis of (Z)-1,2-bis(arylseleno)-1-alkene Activated by Novel Calix[6]arenes

TAN Ping¹, LI Ning-bo^{2*}, CHEN Jin-yang³, XU Xin-hua^{3*}

(1. School of Mechanical Engineering, Hunan Mechanical & Electrical Polytechnic, Changsha 410151, China;
2. Basic Medical College, Shanxi Medical University, Taiyuan 030001, China;
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: *p*-Tert-butylcalix[6]arene was obtained by a one step reaction of *p*-tert-butylphenol with formaldehyde. 1,4-Dialkoxycalix[6]arene was prepared by reverse Friedel-Crafts reaction and nucleophilic substitution. Three novel calixarenes(2a~2c) containing quinolinyl in the lower rims were synthesized by sulfonation reaction and nucleophilic substitution. The structures were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and HR-MS(ESI-QTOF). Furthermore, using 10 mol% calix[6]arene(2b) as phase transfer catalyst and 20 mol% KOH as catalyst, the reactions of terminal alkyne with diselenides proceed efficiently in THF to obtain a series of (Z)-1,2-bis(arylseleno)-1-alkenes. The structure was confirmed by ¹H NMR and NOESY. The catalytic activity of 2b remains stable after recycle for six times.

Keywords: calix[6]arene; phase transfer catalyst; diaryldiselenide; synthesis; (Z)-1,2-bis(arylseleno)-1-alkene

杯芳烃与金属离子之间有很强的络合作用。
影响这种络合作用的主要因素为杯芳烃内部空腔

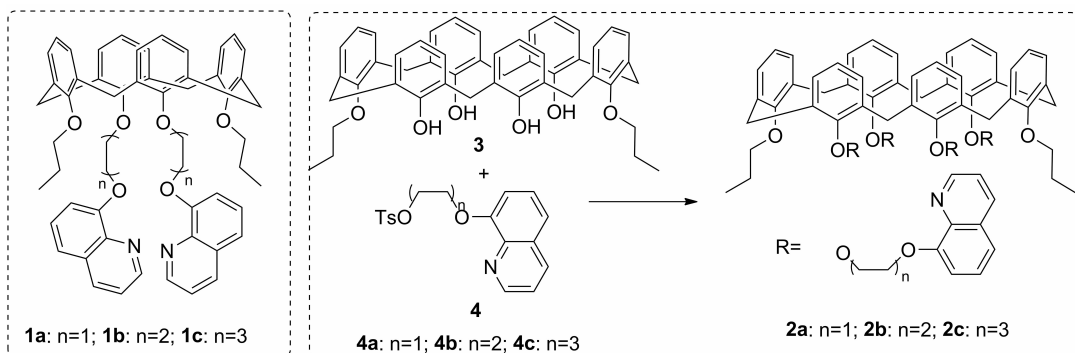
与金属离子直径的匹配性:匹配度越高,络合能力
越强。杯芳烃衍生物的预组织性也对络合能力有

收稿日期: 2018-04-21; 修订日期: 2018-05-22

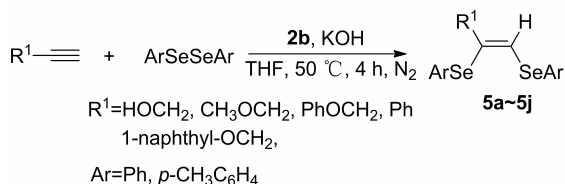
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21273068); 湖南省教育厅科学研究项目(14C0405)

作者简介: 谭平(1968-), 男, 汉族, 湖南澧县人, 教授, 主要从事催化反应的研究。E-mail: tan_xiting@126.com

通信联系人: 李宁波, 副教授, E-mail: ningboli@sxmu.edu.cn; 许新华, 教授, E-mail: xhx1581@sxmu.edu.cn



Scheme 1



Scheme 2

一定影响,金属阳离子与杯芳烃衍生物络合时,杯芳烃衍生物的刚性骨架不会发生构型改变。因此,杯芳烃衍生物较冠醚的络合作用更强。金属离子与杯芳烃络合后,它与阴离子间距离增大,作用减弱,从而使阴离子的碱性和亲核性增强^[1-2]。杯芳烃作为阴离子活化剂,在有机合成中有重要的应用^[3-9]。

二芳硒基烯不仅具有良好的生物活性,而且是重要的化工中间体。二芳硒基烯结构中的碳碳双键,既具有亲电性,又具有亲核性。对二芳硒基烯合成方法的研究一直是有机合成领域的研究热点^[10]。目前,二芳硒基烯的合成方法主要有:在乙醇钠作用下,二硒醚与端炔反应^[11];在光照条件下,苯乙炔与二苯基二硒醚发生自由基加成反应^[12];过渡金属 Pd 或 Ni 催化的合成反应等^[13-16]。此类方法的缺点在于:反应产物的专一性较差;反应是通过光或热引发的自由基加成,产物通常包含 *E* 式和 *Z* 式两种构型;反应涉及昂贵的贵金属催化剂,成本较高,不利于工业生产。

本课题组曾利用 CsOH 催化二硒醚与炔烃反应,合成了二芳硒基烯,产物具有良好的选择性^[17]。最近,本课题组设计并合成了下缘带有喹啉基的夹状醚杯[4]芳烃化合物(1a~1c, Scheme 1),发现它们作为相转移催化剂能够活化 KOH 催化的 *O,O*-二烷基亚磷酸酯与二芳(烷)基二硫醚(或二硒醚)的反应,进而合成磷酸硫(硒)酯^[18-19]。基于前期经验,我们将该体系应用于催

化端炔与二硒醚的反应,期望高效合成二芳硒基烯,但效果不太理想。可能原因是由于杯[4]芳烃化合物的空腔与 K^+ 的直径不匹配,影响了催化效果。

鉴于此,本文根据文献方法依次合成了二烷基化杯[6]芳烃化合物(3)^[20-21]和 2-氧喹啉基-对甲苯磺酸乙(丁、己)酯化合物(4a~4c)^[22];然后在 $CaCO_3$ 存在下,3 分别与 4a~4c 发生亲核取代反应合成了空腔较大的杯[6]芳烃化合物(2a~2c, Scheme 1),其结构经 1H NMR, ^{13}C NMR 和 HR-MS (ESI-QTOF) 表征。以 10.0 mol% 杯[6]芳烃化合物(2b)为相转移催化剂,20.0 mol% KOH 为催化剂,THF 为溶剂,考察了 2b 对端炔与二芳基二硒醚反应合成(*Z*)-1,2-二芳硒基烯化合物的催化效果(Scheme 2)。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker 400 MHz Advance 型核磁共振仪(TMS 为内标);CMS-QP2010 GC-2010 型质谱仪。

参考文献方法合成 $ArSeH$ ^[23], $ArSeSeAr$ ^[24-25]和 1-(炔丙基氧)萘^[25-26]; THF 在金属钠中回流干燥;丙酮经 $KMnO_4$ 回流后,用无水 K_2CO_3 干燥;其余所用试剂均为分析纯或化学纯。

1.2 合成

(1) 2a~2c 的合成(以 2a 为例)

在干燥三口瓶中加入化合物 4a 412 mg (1.2 mmol)、化合物 3 86.4 mg (0.12 mmol)、无水 K_2CO_3 13.8 mg (1.0 mmol) 和干燥乙腈 40 mL,氮气保护下回流反应 24 h。去除溶剂,加入去离子水 5 mL,用氯仿(3×5 mL)萃取,合并有机相,用无水 Na_2SO_4 干燥后经硅胶柱层析(洗脱剂:乙酸乙酯/石油醚=1/5, V/V)纯化得产物 2a。

用类似的方法合成化合物 **2b** 和 **2c**。

2a: 白色固体, 产率 67%; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.95 (d, $J = 4.2$ Hz, 4H), 8.13 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, ArH), 7.44 ~ 7.41 (m, 4H), 7.36 (d, $J = 4.4$ Hz, 8H), 7.14 ~ 7.10 (m, 8H, ArH), 7.09 ~ 7.07 (m, 4H), 6.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, ArH), 6.07 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, ArH), 4.62 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H, Ar-CH₂-Ar), 4.61 (d, $J = 15.8$ Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar), 4.28 (t, $J = 12.2$ Hz, 8H, OCH₂CH₂O), 4.22 (t, $J = 12.2$ Hz, 8H, OCH₂CH₂O), 3.63 (d, $J = 16.2$ Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar), 3.55 ~ 3.37 (m, 6H, Ar-CH₂-Ar, OCH₂), 1.52 ~ 1.48 (m, 4H, CH₂), 0.86 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H, CH₃); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 155.02, 154.23, 147.74, 134.53, 132.15, 127.92, 125.44, 120.67, 120.21, 118.43, 108.21, 71.22, 68.31, 67.71, 67.12, 66.42, 66.20, 66.04, 35.42, 28.02, 27.76, 27.50, 21.45, 21.23, 21.21, 12.56, 8.64; HR-MS (ESI-QTOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Na}$ $\{[\text{M} + \text{Na}]^+\}$ 1 491.588 2, found 1 491.587 1。

化合物 **2b**: 白色固体, 产率 60%; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.92 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.11 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.57 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, ArH), 7.45 ~ 7.43 (m, 4H), 7.34 (d, $J = 7.6$ Hz, 8H), 7.16 ~ 7.12 (m, 8H, ArH), 7.10 ~ 7.05 (m, 4H, ArH), 6.35 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, ArH), 6.03 (d, $J = 7.4$ Hz, 4H, ArH), 4.65 (d, $J = 13.4$ Hz, 2H, Ar-CH₂-Ar), 4.62 (d, $J = 15.6$ Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar), 4.26 [t, $J = 12.4$ Hz, 16H, O(CH₂)₄O], 4.23 [d, $J = 12.4$ Hz, 16H, O(CH₂)₄O], 3.64 (d, $J = 16.1$ Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar), 3.55 ~ 3.36 (m, 6H, Ar-CH₂-Ar and OCH₂), 1.51 ~ 1.46 (m, 4H, CH₂), 0.84 (t, $J = 8.3$ Hz, 6H, CH₃); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 155.07, 154.26, 147.71, 134.57, 132.13, 127.93, 125.46, 120.64, 120.24, 118.45, 108.24, 71.32, 68.32, 67.72, 67.22, 66.42, 66.21, 66.11, 35.43, 28.12, 27.71, 27.53, 21.42, 21.26, 21.24, 12.53, 8.61; HR-MS (ESI-QTOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Na}$ $\{[\text{M} + \text{Na}]^+\}$ 1 603.713 4, found 1 603.712 0。

化合物 **2c**: 白色固体, 产率 58%; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 8.96 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 8.14 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.57 ~ 7.52 (m, 4H, ArH), 7.44 ~ 7.41 (m, 4H), 7.33 (d, $J = 6.8$ Hz, 8H), 7.17 ~ 7.11 (m, 8H, ArH), 7.10 ~ 7.05 (m, 4H), 6.35 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, ArH), 6.03 (d, $J = 7.4$ Hz, 4H, ArH), 4.64 (d, $J = 13.2$ Hz, 2H, Ar-CH₂-Ar), 4.62 (d, $J = 15.3$ Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar), 4.28 ~ 4.23 [m, 32H, O(CH₂)₆O], 4.22 ~ 4.18 [m, 32H, O(CH₂)₆O], 3.64 (d, $J = 16.3$ Hz, 4H, Ar-CH₂-Ar), 3.53 ~ 3.36 (m, 6H, Ar-CH₂-Ar and OCH₂), 1.52 ~ 1.46 (m, 4H, CH₂), 0.83 (t, $J = 8.3$ Hz, 6H, CH₃); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 155.08, 154.25, 147.73, 134.57, 132.12, 127.94, 125.46, 120.68, 120.23, 118.46, 108.25, 71.34, 68.36, 67.73, 67.22, 66.43, 66.22, 66.17, 35.44, 28.17, 27.75, 27.58, 21.44, 21.25, 21.24, 12.50, 8.65; HR-MS (ESI-QTOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{108}\text{H}_{116}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Na}$ $\{[\text{M} + \text{Na}]^+\}$ 1 715.838 6, found 1 715.837 4。

(2) **5a** ~ **5j** 的合成(以 **5a** 为例)

向 100 mL 三口瓶中加入 1-(炔丙基氧)萘 218 mg (1.2 mmol)、ArSeSeAr 314 mg (1.0 mmol)、KOH 11.2 mg, **2b** 149 mg 和 THF 1 mL, 氮气保护下, 于 50 °C 反应 4 h。去除 THF, 加入水 20 mL, 用二氯甲烷 (3 × 15 mL) 萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥后经硅胶柱层析纯化得目标产物 **5a**。

用类似的方法合成 **5b** ~ **5j**。

(Z)-2,3-二苯硒基-2-丙烯醇 (**5a**)^[16]: 黄色油状液体, 收率 89%; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.72 ~ 7.50 (m, 4H, ArH), 7.38 (t, $J = 1.2$ Hz, 1H, CH), 7.31 ~ 7.31 (m, 6H, ArH), 4.15 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H, CH₂); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 Hz) δ : 137.83, 137.66, 133.38, 132.87, 132.15, 130.16, 130.12, 126.55, 124.61, 67.37; MS (EI) m/z : 370.1 $[\text{M}^+]$ 。

(Z)-2,3-二对甲苯硒基-2-丙烯醇 (**5b**)^[16]: 黄色油状液体, 产率 87%; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.45 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, ArH), 7.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, ArH), 7.29 (s, 1H, CH), 7.11 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, ArH), 7.08 (d, $J = 7.8$

Hz, 2H, ArH), 4.08 (s, 2H, CH₂), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 137.84, 137.68, 133.40, 132.91, 132.14, 130.17, 130.08, 126.56, 124.62, 67.38, 21.10; MS (EI) *m/z*: 398.1 [M⁺].

(*Z*)-1,2-苯硒基-3-甲氧基-1-丙烯(**5c**)^[16]: 黄色油状液体, 产率 92%; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.57 ~ 7.49 (m, 4H, ArH), 7.33 (t, *J* = 1.2 Hz, 1H, CH), 7.30 ~ 7.24 (m, 6H, ArH), 3.92 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H, CH₂), 3.26 (s, 3H, OCH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 133.34, 133.12, 132.68, 130.55, 129.33, 129.24, 129.12, 128.89, 127.71, 127.43, 76.71, 57.92; MS (EI) *m/z*: 384.1 [M⁺].

(*Z*)-1,2-对甲苯硒基-3-甲氧基-1-丙烯(**5d**)^[16]: 黄色油状液体, 产率 90%; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, ArH), 7.48 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.28 (s, 1H, CH), 7.14 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, ArH), 7.12 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH), 3.94 (s, 2H, CH₂), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 2.37 (s, 3H, CH₃), 2.34 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 137.54, 133.34, 133.12, 132.96, 131.75, 130.08, 130.01, 129.08, 126.78, 124.95, 76.47, 57.81, 21.12; MS (EI) *m/z*: 412.1 [M⁺].

(*Z*)-1,2-苯硒基-3-苯氧基-1-丙烯(**5e**)^[16]: 黄色油状液体, 产率 93%; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.58 ~ 7.55 (m, 2H, ArH), 7.51 ~ 7.48 (m, 2H, ArH), 7.45 (s, 1H, CH), 7.28 ~ 7.24 (m, 6H, ArH), 7.18 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH), 6.89 ~ 6.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H, ArH), 6.77 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH), 4.55 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H, CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 157.93, 134.12, 132.71, 132.60, 130.42, 129.36, 129.32, 129.30, 128.54, 127.62, 127.17, 121.13, 114.80, 72.04; MS (EI) *m/z*: 446.1 [M⁺].

(*Z*)-1,2-对甲苯硒基-3-苯氧基-1-丙烯(**5f**)^[16]: 黄色油状液体, 产率 92%; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.45 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, ArH), 7.36 (m, 2H, ArH), 7.27 (s, 1H, CH),

7.23 ~ 7.19 (m, 2H, ArH), 7.08 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, ArH), 6.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H, ArH), 6.75 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH), 4.51 (d, *J* = 1.2 Hz, CH₂), 2.31 (s, 6H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 158.33, 138.14, 138.04, 133.82, 133.56, 133.37, 130.45, 130.44, 129.66, 127.44, 127.08, 125.02, 121.37, 115.23, 72.32, 21.47; MS (EI) *m/z*: 474.1 [M⁺].

(*Z*)-1,2-苯硒基苯乙烯(**5g**)^[16]: 黄色油状液体, 产率 92%; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.48 ~ 7.40 (m, 6H, ArH), 7.32 ~ 7.19 (m, 9H, ArH), 7.05 (s, 1H, CH); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 133.04, 131.97, 129.22, 129.13, 128.56, 128.27, 128.23, 127.42, 126.04; MS (EI) *m/z*: 416.1 [M⁺].

(*Z*)-1,2-苯硒基-3-α-萘氧基-1-丙烯(**5h**)^[16]: 黄色油状液体, 产率 94%; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.76 ~ 7.69 (m, 2H, ArH), 7.64 ~ 7.62 (m, 3H, ArH), 7.51 ~ 7.47 (m, 3H, ArH, CH), 7.42 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H, ArH), 7.35 ~ 7.23 (m, 5H, ArH), 7.25 ~ 7.21 (m, 2H, ArH), 7.10 ~ 7.07 (m, 1H, ArH), 6.97 ~ 6.96 (m, 1H, ArH), 4.70 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H, CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 155.90, 134.39, 134.35, 132.85, 130.51, 129.35, 127.68, 127.63, 127.10, 126.77, 126.38, 123.83, 118.80, 107.51, 72.24; MS (EI) *m/z*: 496.1 [M⁺].

2 结果与讨论

2.1 合成

以**5h**的合成反应为例,研究了相转移催化剂、碱、反应时间和反应温度等对**5h**产率的影响。

(1) 相转移催化剂

表1为相转移催化剂对**5h**产率的影响。由表1可知,**2b**作相转移催化剂时,产率最高。这主要是由于**2b**的空腔尺寸与K⁺直径匹配较好。**2b**用量对**5h**产率也有一定影响,**2b**的用量为10.0 mol%时,产率最高(94%)。此外,我们也考察了**2b**在空气下催化反应的效果,发现有大量副产物呋喃醚生成,其可能原因为芳硒负离子在空

表 1 相转移催化剂对 1-(炔丙基氧)萘与二苯基二硒醚反应的影响

Table 1 Effect of phase transfer catalysts on the reaction of 1-(propargyloxy) naphthalene with diphenyl diselenide									
Cat.	TBAB	TBAI	18-冠-6	1a	1b	1c	2a	2b	2c
Yield/%	11	23	47	59	63	65	72	77	69

表 2 碱对 1-(炔丙基氧)萘与二苯基二硒醚反应的影响

Table 2 Effect of alkali hydroxides on the reaction of 1-(propargyloxy) naphthalene with diphenyl diselenide			
Base	LiOH	NaOH	KOH
Yield/%	trace	51	80

气中更容易氧化成二芳基二硒醚,难以再进攻 1-芳硒基炔烃生成目标产物。

(2) 碱

表 2 为碱对 5h 产率的影响。由表 2 可知, KOH 为碱时,反应产率最高。

(3) 反应时间和反应温度

表 3 为反应时间和反应温度对 5h 产率的影响。由表 3 可知,反应温度相同,产率随反应时间延长而提高,反应时间超过 4 h,产率基本不变。由此确定最佳反应时间为 4 h。当反应时间为 4 h 时,随着反应温度升高,产率逐渐提高,反应温度达到 50 ℃,产率保持不变。因此,最佳反应温度为 50 ℃。

(4) 溶剂

表 4 为溶剂对 5h 产率的影响。由表 4 可知,以甲苯和丙酮作为反应溶剂时,反应基本无法进行,这可能与杯芳烃衍生物在丙酮和甲苯中的溶解性较差有关。以 THF、DMF 和乙腈作为反应溶剂时,产物产率均达 90% 以上。但乙腈毒性较大,DMF 沸点较高。因此选用 THF 为反应溶剂。

2.2 底物拓展

在最佳反应条件下进行了底物拓展实验。结果表明,炔烃中含有羟基或烷(芳)氧基对反应收率影响不大。由 ¹H NMR 谱图可知,双键氢原子与 HOCH₂的亚甲基氢原子存在远程偶合,偶合常数为 1.2 Hz(图 1a),可推测出产物结构为 Z 构型。NOESY 谱图(图 1b)证明双键相连的氢原子与 CH₂的氢原子也存在偶合。然而,当炔烃中含有羧酸酯基和磺酸酯基的时候,没有生成对应产物,反而生成产物 5a。这可能是羧酸酯基和磺酸酯基被水解所致。

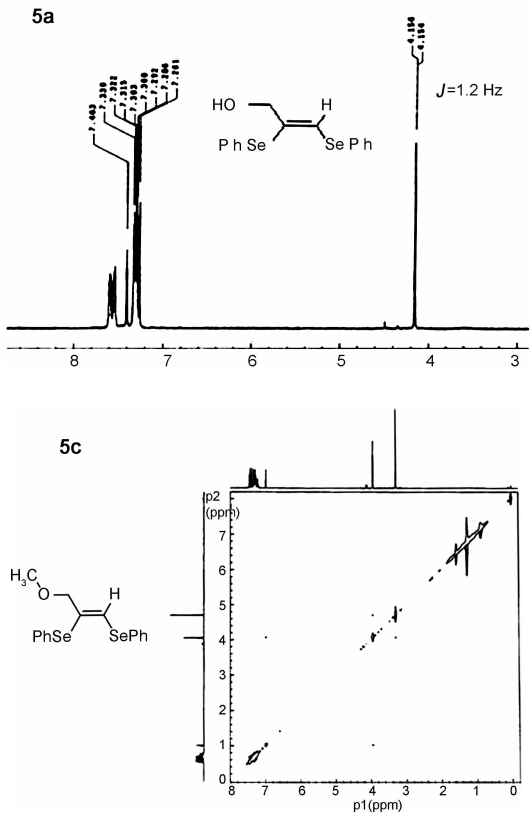


图 1 5a 的 ¹H NMR 谱图和 5c 的 NOESY 谱图

Figure 1 ¹H NMR spectrum of 5a and NOESY spectrum of 5c

2.3 相转移催化剂重复利用性

表 5 为 2b 的重复利用情况。由表 5 可知,2b 具有良好的重复利用性,重复使用 6 次后,反应产率没有明显降低。

2.4 反应机理

2b 催化端炔与二硒醚的可能反应机理为 (Scheme 3):溶剂中加入 2b 和氢氧化钾后,2b 与 K⁺ 络合形成络合物。由于电中性,络合物的抗衡离子 OH⁻ 易被溶解于有机溶剂的络合物“携带”到有机相中。2b 对 K⁺ 的包裹作用使得 K⁺ 与 OH⁻ 之间的相互作用被削弱,裸露的 OH⁻ 的亲核性增强,使 OH⁻ 很好地进攻端炔氢生成杯芳烃衍生物-端炔负离子络合物,裸露的端炔负离子对二硒醚进行亲核进攻而得到炔硒醚中间体同时产生亲核的负离子,随后又亲核进攻炔硒醚发生亲核

表 3 反应温度和反应时间对 1-(炔丙基氧) 萘与二苯基二硒醚反应的影响

Table 3 Effect of reaction temperature and time on the reaction of 1-(propargyloxy) naphthalene with diphenyl diselenide

T/℃	25	25	25	40	40	40	50	50	50	60	60
t/h	3	4	5	3	4	5	3	4	5	3	4
Yield/%	28	61	61	49	86	86	81	94	94	81	94

表 4 溶剂对 1-(炔丙基氧) 萘与二苯基二硒醚反应的影响

Table 4 Effect of different solvents on the reaction of 1-(propargyloxy) naphthalene with diphenyl diselenide

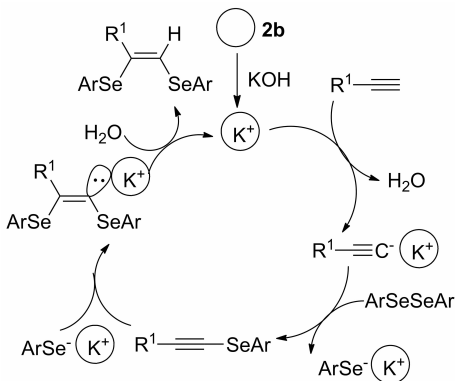
Solvent	CH ₂ Cl ₂	THF	DMF	MeCN	DMSO	Acetone	Toluene
Yield/%	78	94	90	90	69	Trace	Trace

表 5 2b 的重复利用性

Table 5 Reusability of 2b

次数	1	2	3	4	5	6
产率/%	94	92	90	87	85	83

加成反应,得到 (Z)-1,2-二芳硒基-1-烯烃,同时生成杯芳烃-钾离子络合物。



Scheme 3

3 结 论

以杯[6]芳烃为相转移催化剂,高产率的合成了一系列的二芳硒基烯烃。该反应具有条件温和、操作简单、原料价格低廉、产率高等优点。

参考文献

[1] IWAMOTO K, ARAKI K, SHINKAI S. Syntheses of all possible conformational isomers of *O*-alkyl-*p*-*t*-butylcalix [4]arenes[J]. Tetrahedron,1991,**47**(25):4325–4342.
 [2] VERBOOM W, DATTA S, ASFARI Z. Tetra-*O*-alkylated calix[4]arenes in the 1,3-alternate conformation [J]. J Org Chem,1992,**57**(20):5394–5398.
 [3] TANIGUCHI H, NOMURA E. Catalytic activity of an

octopus-type calixarene on the formation of ethers[J]. Chem Lett,1988,**17**(10):1773–1776.
 [4] NOMURA E, TANIGUCHI H, KAWAGUCHI K, *et al.* Catalytic ability of a flexible octopus-type calix[6] arene in ester-forming reactions and its structural properties[J]. J Org Chem,1993,**58**(17):4709–4715.
 [5] SHINKAI S, MORI S, KOREISHI H, *et al.* Hexasulfonated calix[6]arene derivatives;A new class of catalysts,surfactants,and host molecules[J]. J Am Chem Soc,1986,**108**(9):2409–2416.
 [6] CACCIAPAGLIA R, CANATI A, MANDOLINI L, *et al.* The barium (II) complex of *p*-tert-butylcalix[4] arene-crown-5: A novel nucleophilic catalyst with transacylase activity[J]. J Am Chem Soc,1992,**114**(27):10956–10958.
 [7] HAY B P, FIRMAN T K, MOYER B A. Structuraldesign criteria for anion hosts;Strategies for achieving anion shape recognition through the complementary placement of urea donor groups[J]. J Am Chem Soc, 2005,**127**(6):1810–1819.
 [8] PENDÁS A M, BLANCO M A, FRANCIAO E. The nature of the hydrogen bond;A synthesis from the interacting quantum atoms picture [J]. J Chem Phys, 2006,**125**(18):184112–184120.
 [9] 王晓梅,陈平. 杯芳烃磺酸催化合成环氧化物[J]. 合成化学,2018,**26**(1):36–41.
 [10] MIN B S, PARK Y C, YOO J C, *et al.* Triazole crosslinked polymer formed by the cycloaddition of azide end-capped polymer with dipolarophile acetylenic curative[J]. Macromol Res,2012,**20**(4):429–432.
 [11] JOHANNSEN I, HENRIKSEN L, EGGERT H. Selenium-77 NMR. 2. The basis for application of JSe-Se and JSe-H in structure assignments of mono-, di-, and triseleno-substituted alkenes [J]. J Org Chem, 1986,**51**(10):1657–1663.
 [12] OGAWA A, YOKOYAMA H, YOKOYAMA K, *et*

- al. Photoinitiated addition of diphenyl diselenide to acetylenes[J]. *J Org Chem*, 1991, **56**(19): 5721 – 5723.
- [13] KUNIVASU H, OGAWA A, MIYAZAKI S I, *et al.* Palladium-catalyzed addition and carbonylative addition of diaryl disulfides and diselenides to terminal acetylenes[J]. *J Am Chem Soc*, 1991, **113**(26): 9796 – 9803.
- [14] WANG M Y, CHENG L, WANG J P, *et al.* Mechanism of methylacetylene bisselelation catalyzed by palladium complex from density functional study [J]. *J Comput Chem*, 2011, **32**(6): 1170 – 1177.
- [15] ANANIKOV V P, KABESHOV M A, BELETSKAYA I P, *et al.* New catalytic system for S—S and Se—Se bond addition to alkynes based on phosphite ligands [J]. *Organometallics*, 2005, **24**(6): 1275 – 1283.
- [16] ANANIKOV V P, ORLOV N V, KABESHOV M A, *et al.* Stereodefined synthesis of a new type of 1,3-dienes by ligand-controlled carbon carbon and carbon heteroatom bond formation in nickel-catalyzed reaction of diaryldichalcogenides with alkynes [J]. *Organometallics*, 2008, **27**(16): 4056 – 4061.
- [17] 曾纪朝, 卢锐亮, 许新华等. 氢氧化铯催化下二芳基二硒醚对端炔的加成: 高选择性合成(*Z*)-1,2-二芳硒基烯[J]. *有机化学*, 2004, **24**(11): 1482 – 1484.
- [18] 欧阳跃军, 邱仁华, 陈四海, 等. 新型杯[4]芳烃活化 KOH 催化合成 *O, O*-二烷基-S-芳(烷)基磷酸酯[J]. *有机化学*, 2015, **35**(12): 2636 – 2641.
- [19] CHEN S H, CHEN J Y, XU X H, *et al.* Calix[4]arene-assisted KOH-catalyzed synthesis of *O, O*-dialkyl-Se-aryl phosphoroselenoates [J]. *J Organomet Chem*, 2016, **818**(1): 123 – 127.
- [20] KOJI A, KOJI I, SEIJI S, *et al.* On the conformational isomers in tetra-*O*-alkylcalix[4]arenes [J]. *Chem Lett*, 1989, **18**(10): 1747 – 1750.
- [21] RATHORE R, ABDELWAHEB S H, GUZEI I A. Synthesis of a calix[4]arene derivative for isolation of a stable cation radical salt for use as a colorimetric sensor of nitric oxide[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(42): 13582 – 13583.
- [22] CHAWLA H M, SANTRA A. Convenient one pot procedure for synthesis of calyx[n]arenes [J]. *Synth Commun*, 2001, **31**(17): 2605 – 2611.
- [23] SUN J T, YANG M H, YUAN F, *et al.* Catalytic asymmetric ring-opening reaction of *meso*-epoxides with aryl selenols and thiols catalyzed by a heterobimetallic gallium-titanium-salen complex [J]. *Adv Synth Catal*, 2009, **351**(6): 920 – 930.
- [24] BACK T G, KERR R G. The metathesis of *N*-silylamines and benzeneselenenylchloride: An efficient selenenamide synthesis [J]. *Can J Chem*, 1986, **64**(2): 308 – 310.
- [25] 李媛媛. 氢氧化铯催化芳杂基磷酸酯合成及炔杂醚磷氢化反应[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [26] WU Y X, PAN M B, DAI Y X, *et al.* Design, synthesis and biological evaluation of LBM-A5 derivatives as potent *p*-glycoprotein-mediated multidrug resistance inhibitors [J]. *Bioorgan Med Chem*, 2016, **24**(10): 2287 – 2297.