

化有关。这种晶粒在低于 310℃ 的热处理过程中增大增多，因此，经热处理后这种小晶粒的熔融就可以为 DSC 所检测到。上述模型与软硬嵌段共聚物的准液晶态模型相似，并可解释 FEP 共聚物形成非球晶形态的机制。

导师：史观一

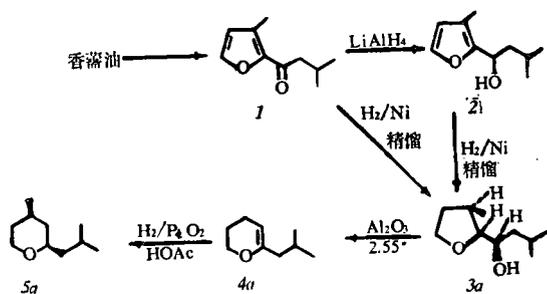
顺式二氢玫瑰醚的合成及有关的立体化学

周祖良

(中国科学院上海有机化学研究所)

本文介绍一种从天然产物香薷油合成顺式二氢玫瑰醚 (5a) (名贵香料玫瑰醚的类似物) 的新方法, 并讨论香薷醇 (2)、香薷酮 (1) 催化氢化及两种四氢香薷醇 (3a) 和 (3b) 催化脱水的立体化学。

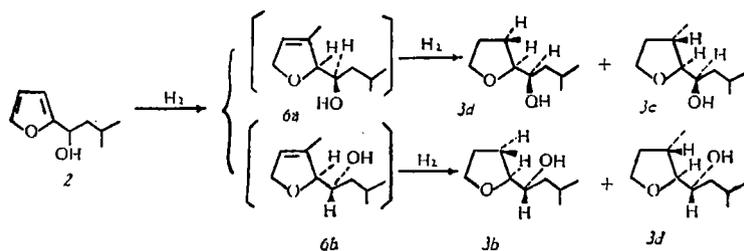
顺式二氢玫瑰醚的新合成路线如下:



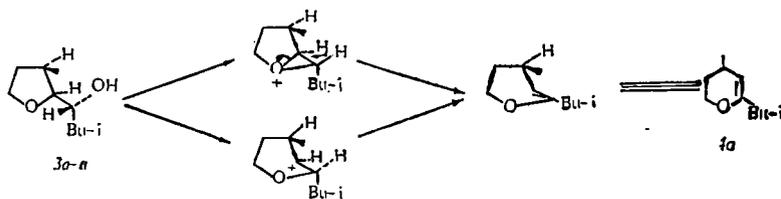
图式 1

2 催化氢化的可能机理及立体化学如图式 1 所示。四氢香薷醇的四种非对映异构体 3a、3b、3c 和 3d 的构型用气相色谱、红外光谱及构象分析等方法确定。

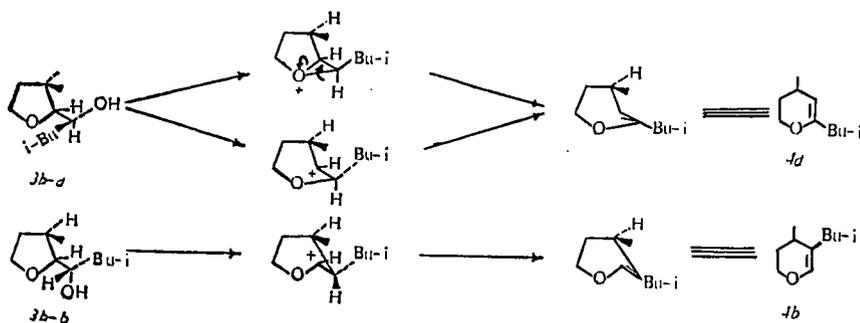
3a 和 3b 催化脱水重排为二氢吡喃体系的立体化学研究证实, 这些反应遵循反式消除过程。3a 和 3b 催化脱水的反式消除机理可分别用图式 2 和 3 表示。



图式 2



图式 3



导师：刘铸晋 张及贤

氟氯代 β -二酮的合成

张龙庆

(中国科学院上海有机化学研究所)

为了研究从氟氯代 β -二酮制得的NMR位移试剂的性能,我们以1-氯-2-碘四氟乙烷(1)为原料,制得二氟氯乙酸乙酯(2)。在乙醇钠存在下,化合物2与甲基酮在无水乙醚中进行Claisen酯缩合反应,制得氟氯代 β -二羧基化合物(3)(3a, R=C(CH₃)₃, 3b, R=C₆H₅, 3c, R=C₆F₅, 3d, R=OC₂H₅, 3e, R=m-C₆F₄Cl, 3f, R=CF₂Cl),其中3a, 3b, 3c和3d经铜螯合物(4)纯化。化合物3和化合物4都经元素分析及光谱加以确证。

用Claisen酯缩合反应合成 β -二羧基化合物,多数产率都比较低,可能主要有下面几个原因:

(1) α -氟代羧酸酯在乙醇钠存在下分解成氟碳负离子和碳酸二乙酯。Talov等报导的(C₇F₁₅CO₂)CH₂的产率仅8%。我们曾企图合成[CF₃(CF₂)₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CO]₂CH₂,但发现,当反应温度高于-30℃时, β -二酮的收率极低。用3,3-二甲基丁酮-(2)与CF₃(CF₂)₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CO₂C₂H₅反应的主要产物经IR证明是碳酸二乙酯,产率50%以上。(2)氟碳负离子进一步反应消耗试剂,例如,氟碳负离子和羧酸酯反应生成酮,或发生卡宾断裂,再和原料酮反应生成叔醇。实验结果证明,降低反应温度可以减少副反应,提高 β -二酮的产率。(3)氟代 β -二酮在乙醇钠存在下发生分解。

为了提供Claisen酯缩合反应中所用的一些多氟烃基甲基酮(R_FCOCH₃),我们选用了下面几种合成方法:

(一) 金属化合物对酰氯或羧酸酯的加成

1. 甲基格氏试剂在低温下与二氟氯乙酸乙酯进行加成,制得1,1,1-二氟氯丙酮(CF₂ClCOCH₃)(5),溶剂为丁醚。
2. 氟氯苯用1,2-二溴乙烷活化,在无水乙醚中与镁反应,再转变成镉化合物,在无喹吩苯中与乙醚氯反应得间氯四氟苯乙酮(6)及五氟苯乙酮。

(二) 氟氯代 β -酮酸酯水解脱羧

1. 二氟氯乙酸乙酯与乙酸乙酯缩合,经铜螯合物纯化制得3d,然后在酸性条件下水解脱羧得