

该反应条件温和, 得率极高, 一般都在96%以上。立体选择性亦很好, 尤其当 $R=H$, $P-Cl$, $P-Br$, $m-Br$, $P-CH_3$ 时, 反应可以立体专一性地合成结构为 I 的产物。

导师: 沈延昌

连二亚硫酸钠的亚磺化脱卤反应研究

王 巍 (中国科学院上海有机化学研究所)

本论文分两个部分, 第一部分“全氟及多氟烷基卤化物的亚磺化脱卤反应”对连二亚硫酸钠与全氟烷基碘化物的作用进行考察, 在碘化物S-碘-3-氧杂-八氟磺酸钠进行亚磺化脱碘反应并得到验证后, 将反应用于其他带极性基团的全氟烷基碘化物上, 随即采用相转移催化及共溶剂技术将反应推广到一般的全氟碘代烷上, 证明连二亚硫酸钠对广谱的全氟烷基碘化物都是一个有效的便利的亚磺化脱碘试剂。在亚磺化脱碘研究的同时, 还进行了亚磺化脱溴研究, 得到了相应的全氟烷基亚磺酸及1,1-二卤亚磺酸盐。将全氟碘代烷与电化学体系中连续产生的二氧化硫阴离子基反应, 得到了预期的全氟烷基亚磺酸盐, 从而证实了二氧化硫阴离子基确实是作为亚磺化反应主体的亲核试剂, 电化学亚磺化脱碘反应将异相反应转化为均相反应, 是一种很有前途的合成方法。仲全氟卤代烷与连二亚硫酸钠反应只能得到脱卤氢化产物, 这和伯全氟碘代烷亚磺化的副产物一起, 都说明了在这还原性体系中全氟烷基自由基形成全氟烷基阴离子的可能性。

第二部分“连二亚硫酸钠引发的全氟和多氟烷基自由基对双键的加成”提出了连二亚硫酸钠的亚磺化脱卤反应的机理。

为了证明全氟烷基自由基作为中间体存在于亚磺化脱卤反应过程中, 用烯烃作为自由基捕获剂, 研究在亚磺化反应体系中加入不同烯烃时的反应产物, 结果表明, 在足量烯烃存在下, 除了正常的亚磺化脱卤产物外, 还能得到全氟碘代烷与双键的1:1加成产物或调聚物, 作为受体的烯烃可以是一取代、二取代和三取代的包括萜类和甾体化合物。

为了证明全氟烷基自由基也存在于仲全氟碘代烷与连二亚硫酸钠的反应中, 在这一体系中加入烯烃, 同样得到了仲全氟碘代烷与烯烃的1:1的加成物。

全氟溴代烷由于碳溴键较强, 在连二亚硫酸钠的引发下与烯烃反应只得到低聚物, 而多氟卤代烷在此条件下均生成较好产率的1:1加成物。

导师: 黄维垣 • 博士生

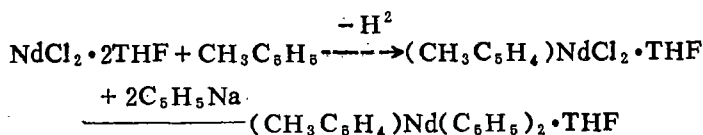
低价镨、钕有机化合物的合成、结构的测定及其反应性能的研究

孙益民 (中国科学院长春应用化学研究所)

本文以甲基萘钠作还原剂, 在四氢呋喃溶剂中还原无水 $LnCl_3$ ($Ln=Pr, Nd$), 制备了 $LnCl_2 \cdot 2THF$ ($Ln=Pr, Nd$)。与萘锂还原法比较, 此法不仅收率有了很大提高, 产品纯度也

得到了改善。

利用 $\text{NdCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 的强还原性,通过下列路线合成了一种新



型络合物,经元素分析、红外光谱分析、水解产物的色谱分析,确定该络合物是第一个含混合配位体的络合物。

在 $\text{LnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ 的交换反应中,分离得到了两种新络合物,它们热力学稳定,分解温度约 90°C 。但是,它们对空气和水汽极为敏感,遇水剧烈反应,并生成氢气,经元素、红外以及水解产物的色谱分析,确定其分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ln}_2\text{Na} \cdot 8\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)。由于这两种络合物极不稳定,给结构分析带来了困难,因此x-线分析至今只测得它们属单斜晶系、 $\text{P2}_1/\text{n}$ 空间群及 $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Nd}_2\text{Na} \cdot 8\text{THF}$ 的晶胞常数。

此外,还详细研究了 $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ln}_2\text{Na} \cdot 8\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)与环戊二烯、甲基环戊二烯、二氯甲烷、苄基氯及环氧丙烷的反应。结果表明 $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Nd}_2\text{Na} \cdot 8\text{THF}$ 具有与 $\text{NdCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 相似的还原性,可直接与环戊二烯、甲基环戊二烯发生形式上的氧化加成反应,已确证这种氧化加成反应发生在 $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Nd}_2\text{Na} \cdot 8\text{THF}$ 中的钕原子与甲基环戊二烯之间,同时得到了 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{THF}$ 络合物。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Nd}_2\text{Na} \cdot 8\text{THF}$ 与卤化物的反应说明它与典型的+2价稀土有机络合物 $(\text{C}_6\text{Me}_5)_2\text{Yb}$ 性质相似,可使 $\text{C}-\text{Cl}$ 键断裂,使苄基氯发生偶联,生成 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 。 $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ln}_2\text{Na} \cdot 8\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)与环氧丙烷的反应速度远大于 $(\text{C}_6\text{Me}_5)_2\text{Sm} \cdot 2\text{THF}$,这说明 $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Ln}_2\text{Na} \cdot 8\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)比典型的+2价稀土有机化合物 $(\text{C}_6\text{Me}_5)_2\text{Sm} \cdot 2\text{THF}$ 具有更强的还原性。

导师:沈琪 刘国智

烯丙基稀土化合物的研究

李毅 (中国科学院长春应用化学研究所)

本文以 $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{LiCl}$ 的四氢呋喃溶液为原料,与等摩尔数的环戊二烯基钠反应,分离出尚未见文献报道的双金属络合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NdCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 5\text{THF}$ 。并把这一结果推广到其它稀土元素,分离出 $\text{C}_5\text{H}_5\text{LaCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 5\text{THF}$ 络合物。元素分析、红外光谱等方面的研究证实了上述络合物的存在。以 $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{LiCl}$ 的四氢呋喃溶液为原料,与二倍于钕的环戊二烯基钠反应,通过溶液的组成分析等证明了二环戊二烯基钕的氯化物能稳定存在于四氢呋喃溶液中。讨论了环戊二烯氯化轻稀土形成的影响因素,在合成这些化合物时,除了与稀土离子的配位半径和反应物间摩尔比有关外,更主要与反应物和产物在四氢呋喃中的溶解度有关。

对烯丙基锂四氢呋喃络合物进行了深入研究,发现反应时丁基锂浓度对收率的影响远大于丙烯跟丁基锂的摩尔比对收率的影响。适当提高反应时丁基锂浓度,收率可提高近文献的一倍。处理后的烯丙基锂的水解产物中无丁烷存在。活性烯丙基和锂的摩尔比为1:1.11,证