

研究生论文摘要

关于亚磺化脱卤反应的若干新探索

全氟和 α,α -二氯多氟烷基亚磺酸盐及磺酰溴的反应研究

陈俭龙* (中国科学院上海有机化学研究所)

本论文由两部分组成。第一部分“关于亚磺化脱卤反应的若干新探索”。作者发现,1,1,1-三氯多氟烷烃在温和条件下与连二亚硫酸钠发生亚磺化脱氯反应,生成 α,α -二氯多氟烷基亚磺酸盐。多卤甲烷(CCl_3X , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)在类似条件下发生亚磺化脱卤反应,生成三氯甲亚磺酸钠。碘代全氟烷与 $\text{Ce}^{4+}\text{-NaHSO}_3$ 体系形成的 SO_3^- 反应,生成全氟烷基亚磺酸,即 $\text{Ce}^{4+}\text{-NaHSO}_3$ 成为一类新的亚磺化脱碘试剂。但是,在碘代全氟烷, $\text{Ce}^{4+}\text{-NaHSO}_3$ 这一亚磺化脱碘反应体系中加入烯烃, $\text{Ce}^{4+}\text{-NaHSO}_3$ 体系形成的 SO_3^- 可以引发碘代全氟烷对烯烃的加成。 $\text{Fe}^{3+}\text{-NaHSO}_3$ 也有类似情况。

第二部分“全氟和 α,α -二氯多氟烷基亚磺酸盐及磺酰溴的反应研究。”作者合成了一系列全氟烷基亚磺酸钠和 α,α -二氯多氟烷基亚磺酸钠,发现全氟和 α,α -二氯多氟烷基亚磺酸钠易与氯、溴、碘等卤素反应。

通过全氟烷基亚磺酸钠与溴水反应,高收率地合成了一系列全氟磺酰溴,后者易对碳碳双键或炔键加成,尤其与较高电子密度的烯烃在低温下即可迅速自发加成。全氟磺酰溴与杂原子取代烯烃化合物反应,得到全氟烷基化或溴化产物。全氟磺酰溴与碱、醇、胺等亲核试剂反应,不是生成磺酸盐,磺酸酯,磺酰胺等产物,而主要得到相应的亚磺酸及其盐,这是亲核试剂对磺酰溴的“亲溴”反应所致。

* 博士生。 导师: 黄维垣

计算机辅助的羧肽酶法测定多肽羧端顺序的研究

孙小俭 (中国科学院上海有机化学研究所)

作者建立了计算机辅助的羧肽酶法,它能测定蛋白质和多肽的羧端顺序,包括含有重复释放氨基酸的羧端顺序。

用天然肽的酶解动力学曲线以及拟合动力学曲线进行研究而编制成DPS程序,它能够根据酶解动力学曲线以及所包含的信息,排列出各种可能的羧端顺序,并从中挑选出更有可能的羧端顺序作为进一步拟合的候选顺序。

用合成小肽作为模型实验进行研究而编制成CPAI程序,该程序能够比较正确地、真实地拟合出实验酶解动力学曲线,并根据拟合曲线与实验曲线重合性来判断由DPS程序给出

的候选顺序中哪一个是最可能的羧端顺序。

由肽的酶解动力学曲线, DPS 程序和 CPAI 程序组成的计算机辅助的羧肽酶法经几个已知肽验证是有用的。运用这个方法, 我们对天花粉蛋白的溴化氰降解片段肽, CB 3、的羧端顺序进行了测定。先用 DPS 程序处理 CB 3 的羧肽酶 A 酶解动力学曲线, 得到三个候选顺序: -SerAlaAlaSerAlaleuHserOH、SerAlaSerAlaAlaLeuHserOH 和 -SerSerAlaAlaAlaLeuHserOH。然后用 CPAI 程序对三种候选顺序进行拟合, 并检出 CB 3 最有可能的羧端顺序为 -SerAlaAlaSerAlaLeuHserOH。CB-3 的这一顺序已经经其它方法测定证实是正确的。计算机辅助的羧肽酶法可以测定羧端含有重复释放氨基酸肽的羧端顺序, 并使羧端顺序测定延长至七个氨基酸残基。

• 博士生。 导师: 汪 猷

稀 土 酞 菁 电 致 变 色 性 质 的 研 究

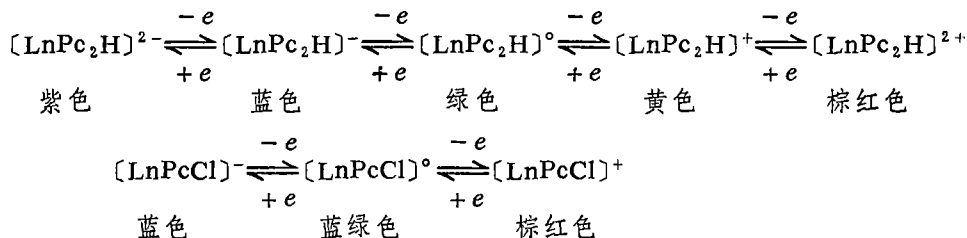
尹 绍 明 (中国科学院长春应用化学研究所)

本文用循环伏安法对十三种稀土双酞菁 (LnPc_2H) 在邻二氯代苯中进行了研究, 测定了全部氧化还原反应的半波电位($E_{1/2}$)。由循环伏安曲线上的电化学参数及电子转移数测定结果来判断, 四个氧化还原反应均为可逆(准可逆)的单电子转移过程。各种稀土双酞菁的四个反应半波电位变化规律是: 随稀土离子的原子序数增大, 其中二个氧化反应, $E_{1/2}$ 往负电位方向移动分别约为 110 和 170mV, 而对二个还原反应, 轻稀土双酞菁和重稀土双酞菁的 $E_{1/2}$ 各为一定值, 由此可认为轻、重稀双酞菁之间存在一定的差别。还测定了十三种稀土双酞菁在 CH_2Cl_2 和 DMF 中氧化还原反应的半波电位, 结果表明, 溶剂供体数 (Donor Number) 的增大, 溶剂化作用的加强, 使得稀土双酞菁二个氧化反应的半波电位往正电位方向移动。而对二个还原反应的半波电位无显著的影响。

对几种稀土单酞菁和纯酞菁 H_2Pc 进行顺磁共振研究, 表明它们具有与自由电子近乎相等的 g 值 (2.003) 和共振磁场 ($3360 \pm 5 \text{ G}$)。作者认为稀土单酞菁的顺磁信号主要是由酞菁大环所引起。

用光谱电化学方法研究了镧单酞菁和镧双酞菁在 DMF 中的电致变色现象, 发现随电解电压的变化, 二者能发生紫色 (对双酞菁)、蓝色、绿色、黄色、棕红色等一系列颜色的连续变化。实验结果表明, 两者的还原产物在空气中不稳定。镧单酞菁 LuPcCl 的电氧化产物在空气中能稳定 10 分钟左右, 60 分钟之后, 颜色和光谱完全复原。

稀土双酞菁和单酞菁电氧化或电还原产物的颜色、电子转移间存在如下关系:



导师: 倪嘉缙 朱天培