

(3S, 4S) -1-苄基 -3, 4-二羟基吡咯 的合成表征和电化行为*

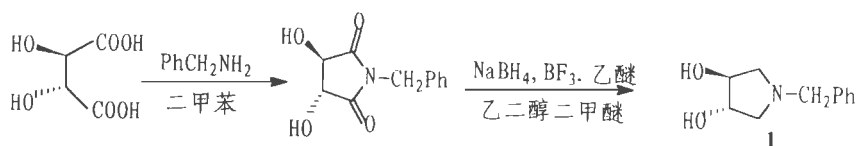
童叶翔 崔建国 曾陇梅 苏镜媛 康北笙
(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要 合成了手性 (3S, 4S) -1-苄基 -3, 4-二羟基吡咯 (1), 通过元素分析、红外光谱、核磁共振光谱和旋光测定对其进行了表征, 并通过循环伏安法研究其氧化还原性质. 结果表明 1 的比旋光度为 $[\alpha]_D^{20} = +30.4$ ($c = 4.3$ mol/L, 甲醇), 在 DMF 中可电氧化为 1-苄基 -3, 4-二羰基吡咯.

关键词 (3S, 4S) -1-苄基 -3, 4-二羟基吡咯, 旋光性, 循环伏安法

分类号 O641.4

(3S, 4S) -1-苄基 -3, 4-二羟基吡咯 (1) 是 1 种具有光学活性的手性叔胺, 它可进一步烃基化而生成手性季胺盐, 其手性季胺盐是 1 种手性相转移催化剂, 已成功地应用于不同类型化合物的相转移催化烷基化反应中^[1,2], 此化合物可从价廉易得的天然 D-(+)-酒石酸出发, 经过酰胺化, 还原反应进行制取, 因此是一种较为方便易得的手性源 (反应式 1). 本文合成了手性化合物 1, 通过元素分析、红外光谱、核磁共振光谱和旋光测定对其进行了表征, 并通过电化学方法研究其氧化还原性质.



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

合成所用试剂均为 AR 试剂. Et_4NClO_4 为 Aldrich 试剂, DMF (AR) 使用前经活化的 40 nm 分子筛干燥数日.

PE 240-C 元素分析仪. 美国 Nicolet 205 FT-IR 红外光谱仪, KBr 压片. JEOL FX-90Q 核磁共振光谱仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 作内标. PE-343 型旋光仪. X4 显微熔点测定仪, 温度计未经校正. HDV-7 恒电位仪, DCD-1 型低频-超低频信号发生器, 3086 X-Y 函数记录

* 国家自然科学基金 (29671035) 资助项目

收稿日期: 1997-06-07 童叶翔, 男, 34 岁, 副教授

仪和自制电解池.

1.2 循环伏安图的测定

经干燥的 DMF (AR), 使用前在+ 1.5 - 2.0 V 之间扫描, 以确认不含水分. 循环伏安图在绝氧条件下测定, 测定前通氩气 20 min 并在氩气保护下进行. 以铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 铂丝为工作电极, Et_4NClO_4 (0.1 mol/L) 为支持电解质. 样品的浓度均为 1.0×10^{-4} mol/L.

2 结果与讨论

2.1 1 的合成和表征

1 的合成参照文献 [2] 进行, 但在还原反应过程中, 采用较为廉价的溶剂乙二醇二甲醚代替二乙二醇二甲醚, 得到同样的反应结果, 反应产率与文献 [2] 一致. 产物为浅黄色晶状固体, 经 2 次重结晶后, 得到白色晶体, 产物的 θ_{mp} 为 98~99 $^{\circ}\text{C}$ (文献 [2] 为 100~101 $^{\circ}\text{C}$); 比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +30.4$ ($c = 4.3$ mol/L, 甲醇). 元素分析 (w %): C 68.23, H 8.00, N 7.26 (理论值: C 68.37, H 7.83, N 7.25); IR ν/cm^{-1} : 3437 [V(O-H)], 3070 [V(Ph-H)], 2945 和 2804 [V(C-H)], 1602 和 1496 [苯环 V(C=C)], 1440 和 1377 [烷烃 W(C-H)], 1328 和 1082 [二级醇 V(C-O)], 776 和 737 [单取代苯 W(=C-H)]; 1 的 ^1H 核磁共振光谱见图 1, 经过重水交换后的 ^1H 核磁共振光谱见图 2.

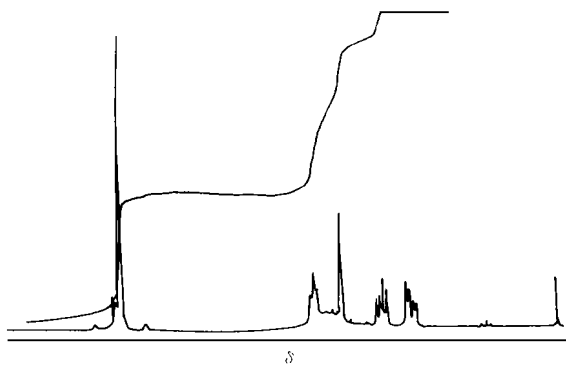


图 1 1 的 ^1H NMR 图

Fig. 1 The ^1H NMR spectrum of 1

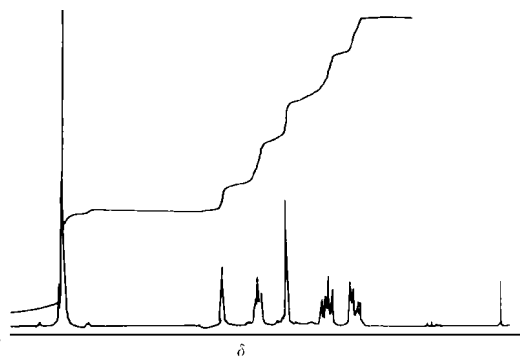


图 2 1 的重水交换 ^1H NMR 图

Fig. 2 The deuterated ^1H NMR spectrum of 1

由于分子中 3, 4 位手性碳的影响, 因此, 2-C 及 5-C 上的各 2 个氢是不等同的, 在谱图上显示出明显的 ABX 型裂分. 计算结果表明, $J_{\text{ab}} = 9.0$ Hz, $J_{\text{ax}} = 5.7$ Hz, $J_{\text{bx}} = 4.1$ Hz, $\nu_{\text{a}} = 2.91$, $\nu_{\text{b}} = 2.45$. 同时, 因为 2-C 上的 H_{b} 与 5-C 上的 H_{b} , 2-C 上的 H_{a} 与 5-C 上的 H_{a} 分别是磁等价的, 因此在 ν_{a} 及 ν_{b} 处分别显示出 2 个氢原子的积分. 而 3, 4 位上的 H 也是磁等价的, 由于裂分时四重峰中的 X_2 与 X_3 峰重叠, 显示出三重峰, 但中间的峰高明显要比另 2 个峰要高得多, 3-C 与 4-C 上氢的 ν_{c} 值位于 4.05. 通过重水交换谱图与原谱图对照, 可以看到羟基上氢的吸收峰大约在 3.86, 而 $\delta 3.60$ 的单峰是 6-C 上 2 个氢原子的吸收峰.

由于氮原子及苯环的影响, 位移值移向低场. 至于 W7. 28 的单峰是单取代苯上 5 个 H 原子的吸收峰. 至此, 通过元素分析, IR, $^1\text{H NMR}$, 对 **1** 进行了表征, 确证了 **1** 的结构 (其 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 的数据与文献 [2] 不完全一致).

2.2 **1** 的电化学行为

1 在 DMF 溶液中的循环伏安曲线如图 3 所示. 可观察到 1 个准可逆氧化还原过程, 其还原峰出现在 -1.30 V 处, 氧化峰出现在 -0.75 V 处, 分别对应于 **1** 中羟基的还原, 由于这 2 个羟基是非共平面的, 所以此处还原峰和氧化峰的峰形较宽. 图 3 (a) 为 **1** 从静止电位 $+0.15\text{ V}$ 先进行氧化的循环伏安曲线. 图 3 (b) 为 **1** 从静止电位 $+0.15\text{ V}$ 先进行还原的循环伏安曲线. 很明显, **1** 在先进行还原时没有还原峰 I, 说明还原峰 I 相应的反应物是由于在氧化峰 II 处氧化 **1** 产生的 (3S, 4S) -1-苄基 -3, 4-二羰基吡咯, 此反应为准可逆氧化还原过程.

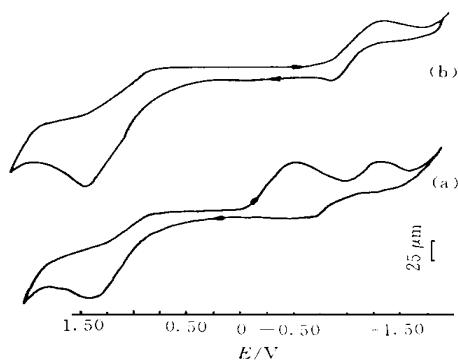


图 3 **1** 在 Et_4NClO_4 的 DMF 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Voltammetry of **1** in a DMF solution of Et_4NClO_4 on Pt electrode
 $c = 0.1\text{ mol/L}$, $A = 0.0314\text{ cm}^2$,
 vs SCE, $\nu = 100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

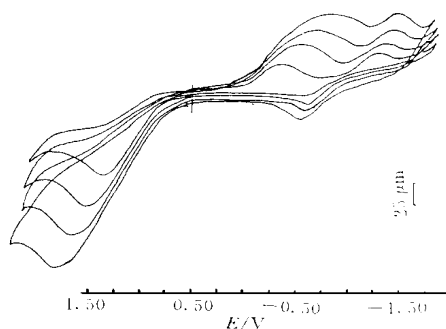
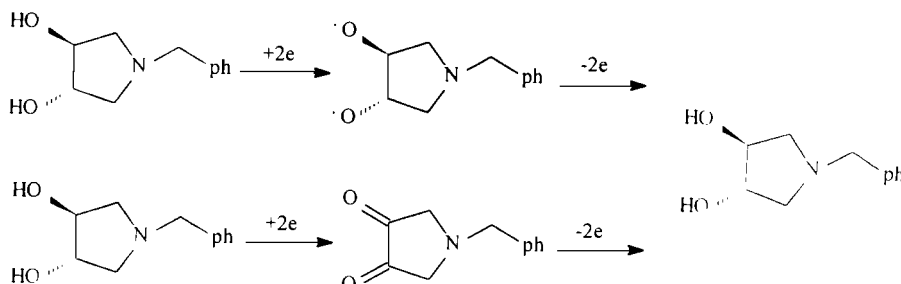


图 4 **1** 在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig. 4 Voltammetry of **1** at different scanning speed on Pt electrode
 $\nu_1 = 50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $\nu_2 = 100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,
 $\nu_3 = 200\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $\nu_4 = 400\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 4 是 **1** 在不同扫描速度下测得的循环伏安曲线, 各个氧化还原峰的峰电位 (E_p) 则随扫描速度 (ν) 的增大而移动, 还原峰 E_p 负移, 氧化峰 E_p 正移, 此过程是典型的准可逆氧化还原过程^[3].

因此可认为 **1** 在 DMF 中可以进行如下准可逆氧化还原过程:



参 考 文 献

- 1 Valli V L K, Sarma G V M, Choudary B M. Synthesis of a new chiral phase transfer catalyst. Indian J of Chem (B), 1990, 29: 481
- 2 曾和平. 手性相转移催化烷基化研究. 化学通报, 1995 (4): 22
- 3 Bard A J, Faulker L R. Electrochemical Methods. New York: John Wiley & Sons, 1980

Studies on Synthesis and Electrochemistry of Chiral (3S, 4S) -1-Benzyl-3, 4-Dihydroxyl Pyrrole

Tong Yexiang* Cui Jianguo Zheng Longmei Su Jingyu Kang Beisheng

Abstract The chiral compound (3S, 4S)-1-benzyl-3,4-dihydroxyl pyrrole was synthesized and characterized by IR, $^1\text{H NMR}$, optical rotation and cyclic voltammetry, showing that the optical activity is $[\alpha]_D^{20} = +30.4$ ($c = 4.3$ mol/L, methanol), and it can be converted into 1-benzyl-3,4-dicarbonyl pyrrole in DMF by electrochemical oxidation.

Keywords (3S, 4S)-1-benzyl-3,4-dihydroxyl pyrrole, optical rotation, cyclic voltammetry

· 简 讯 ·

1997年《中国学术期刊 (光盘版)》收录我校理科论文情况

《中国学术期刊 (光盘版)》是我国第一个大规模全文现刊集成化学学术电子期刊. 它遴选我国正式出版的中英文自然科学、工程技术、人文和社会科学核心和专业特色期刊 3500 种, 分为理工 A B C 农业、医药卫生、文史哲、政治经济法律、教育与社科综合 8 个专辑按月与印刷版同步出版, 并向国内外公开发行. 从《中国学术期刊 (光盘版)》中, 可检索到我校理科作者发表论文的情况. 据统计, 该光盘版 1997 年收录我校理科论文 554 篇, 其中, 数学、力学、计算机科学为 106 篇, 物理学、无线电电子学为 88 篇, 化学、化学工程、材料科学为 158 篇, 生命科学为 134 篇, 地球科学、环境科学为 68 篇. 在中山大学学报 (自然科学版) 共发表 250 篇, 其他期刊发表 304 篇.

(芊 子)