

文章编号: 0529-6579 (1999) 04-0129-02

喹啉端基硫醚化合物的合成及其与 Cu(II) 的作用^{*}

杨小平¹, 张文军², 苏成勇¹, 周耀君¹, 康北笙¹

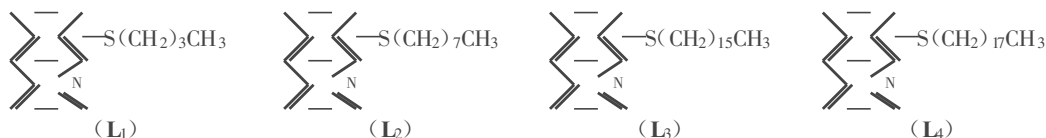
(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275;

2. 广西北海市政府, 广西 北海 536000)

关键词: 喹啉; 卤代烷; 硫醚; 铜配合物

中图分类号: O 612 3 文献标识码: A

在润滑油的多效添加剂系列中, 有机含硫化物以其特有的性能得到广泛应用^[1]. 随着对此类添加剂研究的进一步开发, 对含 N 杂环的苯酚硫醚化合物发生兴趣^[2], 以期改善添加剂的抗氧化和抗腐蚀等性能. 本文合成了 4 个带喹啉配位端基的硫醚化合物 (L_1 , L_2 , L_3 , L_4), 作为润滑油多效添加剂的应用研究, 初步探讨了它们与铜离子的配位作用.



(1) 仪器和试剂: Bruker AM400 核磁共振仪; Finnigan MAT8460 质谱仪; Perkin-Elmer 240 C 型元素分析仪; 170SX FT-IR 红外光谱仪. 1-溴丁烷, 1-溴辛烷, 1-氯十六烷, 1-溴十八烷, 分别由相应的醇卤代制得, 其余试剂均为 AR, 直接使用.

(2) 配体的合成: 8-巯基喹啉钠盐的制备按文献 [3] 方法进行合成.

L_1 的制备: 将 100 mL 含 15 g (0.08 mol) 8-巯基喹啉钠的无水乙醇溶液与 50 mL 含 3.67 g (0.09 mol) NaOH 的无水乙醇溶液混合于 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 11.2 g (0.08 mol) 1-溴丁烷, 在氮气气氛中回流 5 h, 冷却过滤, 旋转蒸发除去溶剂. 所得残渣用氯仿萃取, 蒸去氯仿得橙红色液体, 进一步用硅胶柱色谱分离, 洗脱剂为 V (石油醚, 60~90 °C): V (丙酮)为 15:1, 最终得到橙红色液体, $Y=50.28\%$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.01 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.20~2.01 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.80~3.20 (t, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 7.11~7.52 (m, 4H), 7.80~8.13 (d, d, 1H), 8.61~8.92 (d, d, 1H). MS (FAB) m/z : 215 ($M-2$)⁺, 174 ($M-\text{C}_3\text{H}_7$)⁺, 160 ($M-\text{C}_4\text{H}_9$)⁺, 128 ($M-\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$)⁺, 89 ($M-\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$)⁺.

L_2 的制备: 与 L_1 类似, 将 15 g (0.08 mol) 8-巯基喹啉钠盐与 16 g (0.08 mol) 1-溴辛烷反应得橙红色液体产物, $Y=76.6\%$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.76~1.00 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.21~2.15 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 2.87~3.51 (t, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 7.12~7.55 (m, 4H), 7.83~8.14 (d, d, 1H), 8.72~8.93 (d, d, 1H). MS (FAB) m/z : 272 ($M-1$)⁺, 244 ($M-\text{C}_2\text{H}_5$)⁺, 160

* 基金项目: 国家自然科学基金 (29671035); 中国科学院兰州化学物理所基金 (9704) 资助项目

收稿日期: 1999-04-06 作者简介: 杨小平, 男, 1969 年生, 博士生 通讯联系人: 苏成勇.

$(M-C_8H_{17})^+$, $128(M-C_8H_{17}S)^+$.

L₃ 的制备: 与 **L₁** 类似, 将 15 g (0.08 mol) 8-巯基喹啉钠盐与 20.8 g (0.08 mol) 1-氯十六烷反应, 残渣用 $V(\text{水}):V(\text{乙醇})=1:1$ 的重结晶, 得黄色针状晶体产物, $Y=41.0\%$. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$: 0.95(t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.16~1.27(m, 28H, $-\text{CH}_2-$), 3.09(t, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 7.20~7.42(m, 4H), 7.90~8.20(d, d, 1H), 8.90~8.98(d, d, 1H). MS (FAB) m/z : 385(M^+), 257($M-C_9H_6N$) $^+$, 128($M-C_{16}H_{33}S$) $^+$.

L₄ 的制备: 与 **L₁** 类似, 将 15 g (0.08 mol) 8-巯基喹啉钠盐与 27 g (0.08 mol) 1-溴十八烷反应得淡黄色液体产物, $Y=76.6\%$. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$: 0.8~0.9(t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.2~1.9(m, 32H, $-\text{CH}_2-$), 3.06(t, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 7.27~7.40(m, 4H), 7.89~8.10(d, d, 1H), 8.78~8.90(d, d, 1H). MS (FAB) m/z : 413(M^+), 384($M-C_2H_5$) $^+$, 285($M-C_9H_6N$) $^+$, 160($M-C_{18}H_{37}$) $^+$, 128($M-C_{18}H_{37}S$) $^+$.

(3) 铜配合物的制备: 将 $n(\text{L}_1):n[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2]$ 按 2:1 投料, 分别溶于丙酮中, 二者缓慢混合静置, 溶液为墨绿色. 数日后产生墨绿色沉淀. 过滤, 洗涤, 真空干燥, 得配合物 $\text{Cu}(\text{L}_1)_2(\text{ClO}_4)_2$, $Y=78.0\%$. 元素分析(w/% , 括号内为理论值): C 44.48(44.89), H 4.22(4.35), N 3.85(4.03). IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3444(w), 2917(s), 2853(m), 1700(w), 1651(w), 1567(w), 1503(m), 1468(m), 1377(w), 1117(s), 1039(s), 920(w), 828(w), 779(m), 625(m), 456(w).

用相似的方法合成了下面系列配合物(括号内为溶剂): $\text{Cu}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2$ (丙酮和甲醇), $\text{Cu}(\text{L}_2)_2(\text{ClO}_4)_2$ (丙酮), CuL_2Cl_2 (丙酮和甲醇), $\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ (丙酮和甲醇), $\text{Cu}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2$ (丙酮和甲醇), $\text{Cu}(\text{L}_4)_2(\text{ClO}_4)_2$ (丙酮), $\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2$ (丙酮和甲醇).

(4) 结果与讨论. 8-巯基喹啉钠盐与卤代烷反应, 可以很方便地得到相应的带喹啉杂环端基的不对称长链烷基硫醚化合物. 所有化合物在空气中稳定, 而且易溶于石油醚. 苯等非极性溶剂, 具备良好的油溶性特点. 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 作用, 生成稳定配合物. 配合物中既含有活性 S 原子, 又含有长的烷烃链. 结构上的特点使其具有内亲水外亲油的特点. 长链烷烃的亲油性可使得烷链插入油中, 从而使配合物在油中形成乳化微粒, 将化合物拖入油中. 而且, 随着烷烃链碳数的增加, 配合物的油溶性会增大. 这些都使解决含 N, S 端基的润滑油高温多效添加剂油溶性的问题成为可能. 而且, 通过进一步的基团修饰, 可以提高其各种功能. 进一步的磨擦性能测试正在进行中.

参考文献:

- [1] 董仲. 汽车润滑油料 [M]. 北京: 烃加工出版社, 1986.
- [2] 水天德, 龙显烈. 现代润滑油生产工艺 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [3] 苏成勇, 李代柯, 曾望珍, 等. 杂环端基开链化合物的合成及其与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的作用 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37(3): 122.

Synthesis and Characterization of Thioether Ligands Bearing Quinoline as Terminal Group and $\text{Cu}(\text{II})$ Complexes

YANG Xiao-ping, ZHANG Weng-jun, SU Cheng-yong^{*}, ZHOU Yao-jun, KANG Bei-sheng

Abstract: Four thioether ligands bearing quinoline as terminal group were prepared by the reaction of the sodium salt of 8-mercaptoquinoline with halohydrocarbons. The reactions with copper (II) salts were preliminarily investigated.

Keywords: 8-mercaptoquinoline; halohydrocarbon; thioether; copper complex

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China