

铜胺络合物催化 2-萘酚的仿生氧化-偶合反应研究^{*}

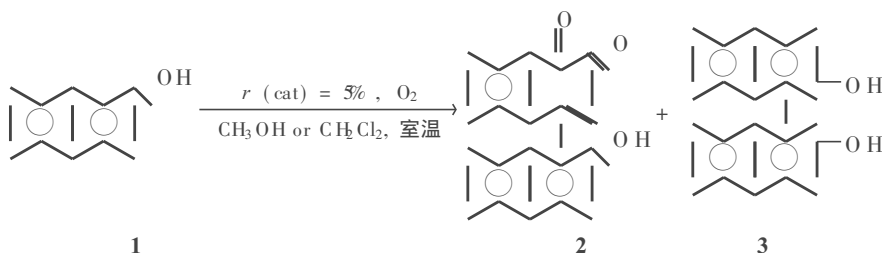
赵佩瑜 谭端明 许遵乐

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

关键词 铜胺络合物, 氧化偶合反应, 仿生合成, 4-(2-羟基-1-萘基)-1,2-萘醌, 1,1'-联-2-萘酚

分类号 O 621.3

仿生化学是一门新兴的边缘学科. 寻找某些具有类似生物酶功能的催化剂, 在温和的条件下用简易的合成方法, 以高立体选择或位置选择效果合成具有复杂结构的有机化合物是有机合成化学的一项新课题^[1]. 我们在使用铜胺络合物催化剂对 2-萘酚 (1) 进行氧化偶合反应研究过程中, 发现由不同的胺与 Cu_2Cl_2 或 CuCl_2 形成的络合物对 1 的氧化偶合反应具有不同的催化功能, 可以分别生成两种产物, 4-(2-羟基-1-萘基)-1,2-萘醌 (2) 和 1,1'-联-2-萘酚 (3).



催化剂: A 为 Cu_2Cl_2 -E-1, 2-环己二胺; B 为 Cu_2Cl_2 -N-二甲氨基乙基-ψ麻黄碱;
C 为 Cu_2Cl_2 -二乙胺; D 为 Cu_2Cl_2 -N, N'-双-β-苯丙基六氢吡嗪;
E 为 Cu_2Cl_2 -三乙胺; F CuCl_2 -二乙胺

部分反应条件和结果见表 1. 在 Cu_2Cl_2 -胺络合物催化下生成 3 已见报道^[2].

从表 1 结果可见, 当分别使用 E-1, 2-环己二胺, 二乙胺及三乙胺分别与 Cu_2Cl_2 或 CuCl_2 形成的络合物作催化剂时, 几乎只得到 2, 且生成产物的比例与溶剂有关. 用 CH_2Cl_2 作反应介质时较有利于生成 3, 而使用 MeOH (或 EtOH) 作介质时则有利于生成 2. 产物结构已经 NMR, MS, IR, UV 和元素分析结果证实.

从 2 的结构特征可初步推测这一反应机理. 首先是 1 在铜胺络合物催化剂和氧气作用下氧化成萘二醌, 然后与另一个 1 分子发生 Michael 加成及氧化脱氢. 这一反应机制与苯酚类

^{*} 国家自然科学基金 (29772057), 广东省自然科学基金和中山大学前沿课题基金资助项目

收稿日期: 1998-04-13 赵佩瑜, 女, 26 岁, 硕士研究生

表 1 2-萘酚在铜胺络合物催化下生成 2 和 3 的反应条件和结果¹⁾

Tab. 1 Conditions and results of the oxidative coupling of 2-naphthol catalyzed by copper-amine complexes

催化剂	溶剂	<i>t</i> /h	<i>Y</i> /%		催化剂	溶剂	<i>t</i> /h	<i>Y</i> /%	
			2	3				2	3
A	MeOH	71	93	4	E	CH ₂ Cl ₂	13	65	15
B	CH ₂ Cl ₂	22	85	11	E	MeOH	85	82	7
C	CH ₂ Cl ₂	13	41	45	F	CH ₂ Cl ₂	70	10	50
C	MeOH	85	96	0	F	MeOH	70	75	0
D	CH ₂ Cl ₂	120	84	11	F	EtOH	70	90	0

1) *r* (cat)= 5% , 室温反应

在生物氧化酶作用下的氧化机理^①相似,由此可见,本文报道的这些铜胺络合物具有仿生酶的功能. 进一步的构效研究工作进行中.

参 考 文 献

- 1 张滂. 有机合成进展. 北京: 科学出版社, 1992. 451
- 2 Masahiro N, Makoto N, Kenji K. A new catalytic system for aerobic oxidative coupling of 2-naphthol derivatives by the use of CuCl-amine complex: a practical synthesis of binaphthol derivatives. Tetrahedron Lett, 1994, 35 (43): 7983

Biomimetic Oxidative Coupling of 2-Naphthol Catalyzed by Copper-Amine Complexes

Zhao Peiyu Tan Duanming Xu Zunle^{**}

Abstract Oxidative coupling of 2-naphthol by the use of *r* (cat) = 5% Cu₂Cl₂ or CuCl₂-amine complexes in MeOH at room temperature in open air afforded 4-(2-hydroxy-1-naphthyl)-1, 2-naphthoquinone in good yields (82%~96%). It shows that these kinds of copper-amine complexes have the zymoid function of catalytical oxidation.

Keywords oxidative coupling, biomimetic organic synthesis, copper-amine complex, 4-(2-hydroxy-1-naphthyl)-1, 2-naphthoquinone, 1, 1'-bi-2-naphthol

① 张小春, 黄志纾, 王植材, 等. 一步法合成 4, 5-二芳胺基-1, 2-萘醌类化合物: 生物氧化-迈克尔加成在有机合成中的应用. 有机化学, 1998. 待发表