

微波辐射促进四烷基二锡氧烷的合成

兰支利 吕妍 刘准 李靖 谢庆兰*

(南开大学元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 利用 R_2SnO 与 R'_2SnCl_2 的反应合成了系列不同烷基的四烷基二锡氧烷, 对比了常规加热回流与微波辐射条件下的反应时间与产物得率, 比较了固相反应与液相反应, 微波功率与使用溶剂间的关系。结果表明微波对这类化合物的合成有较好的促进作用。

关键词 微波辐射 四烷基二锡氧烷 金属有机化合物 微波功率

Application of microwave irradiation for the synthesis of tetraorganodistannoxane

Lan Zhili, Lv Yan, Liu Zhun, Li Jing, Xie Qinglan

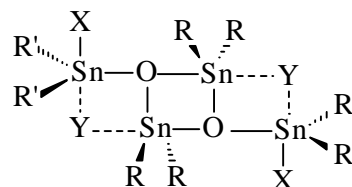
(Institute of Elemento-Organic Chemistry, Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract A series of tetraorganodistannoxane have been synthesized from the reaction of R_2SnO and R'_2SnX_2 by microwave. Results of conventional heating and microwave activation have been presented. Microwave irradiation reaction in the presence of solvent and in the absence of solvent has been compared, influence of microwave power and solvent has been studied. Microwave irradiation has significant rate enhancements to the synthesis of distannoxane.

Key words Microwave irradiation, Tetraorganodistannoxane, Organometallic compounds, Microwave power

四烷基二锡氧烷类化合物是具有如下结构的金属有机化合物, 在空间上是由二锡氧烷单体形成的二聚层状结构, 内环与外环上有两种五配位的锡原子。

近年来报道了这类化合物在酯化、酯交换、氨基甲酸酯的合成及羰基缩合等反应中有良好的催化活性, 而且与多数金属有机化合物不同, 它具有对空气、水分不敏感与结构稳定的特点, 是一种性能稳定的中性催化剂^[1,2]。对于四烷基二锡氧烷的合成, 有两种常用的合成方式:



其一, 由 R_2SnO 与 R'_2SnX_2 反应制备。通过此方法可以制备内环及外环锡上键连相同或不同烷基的二锡氧烷, 可以制备以卤素、异硫氰基及羧酸酯等多种配体为桥基和端基的四烷基二锡氧烷。

其二, 由 R_2SnX_2 部分水解反应制备。 R_2SnX_2 在等物质的量的碱存在下进行部分水解反应, 可以得到相同烷基和桥基的四烷基二锡氧烷。四烷基二锡氧烷可以继续另一 mol 碱的作用下

兰支利 男, 31 岁, 博士, 副教授, 从事有机催化及金属有机合成研究。*联系人 E-mail: xieql@public.tpt.tj.cn
国家自然科学基金资助项目(29972025)和加拿大国际开发署资助项目
2001-06-30 收稿, 2001-10-24 修回

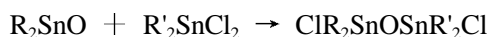
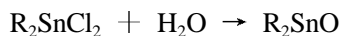
选择性地水解一个桥基 Y 得到羟基桥的四烷基二锡氧烷, 或者与 RO·作用得到烷氧基桥联的四烷基二锡氧烷。

这些合成方法都是采用常规的加热合成方式进行, 而微波辐射促进有机化合物的合成, 是 80 年代后期兴起的一项有机合成新技术, 它具有反应快速、产率高的特点^[3]。微波在金属有机化合物合成中的促进作用有少量的文献报道, 但一般是金属化合物与有机配体间的反应^[4]。在四烷基二锡氧烷类化合物的合成中, 未见相关文献报道, 特别是对这类金属有机化合物间的反应鲜见报道。本文采用第一种合成方法, 首次试探了微波对此类化合物合成的促进作用, 研究了可行的进行方式, 得到了很好的实验效果, 同时也为微波在金属有机化合物反应中的作用提供了一个很好的例证。

1 实验部分

1.1 四烷基二锡氧烷合成方法如下

四烷基二锡氧烷的合成方法如下:



1.2 微波反应的操作

微波反应在法国 Prolabo 公司的 Soxwave 100 型微波反应仪中进行, 2450MHz 频率, 250mL 石英反应器, 上接回流冷凝水。固相合成是在反应器中加入经充分研磨混合的等物质的量的 R_2SnO 与 $\text{R}'_2\text{SnCl}_2$, 再在微波辐射下反应一定时间。而液相合成是在反应器中加入 50mL 溶剂, 等物质的量的反应物, 在回流情况下反应一定时间, 过滤, 在溶剂下重结晶, 称重。

2 结果与讨论

2.1 微波辐射的固相反应与液相反应比较

微波辐射下的有机反应, 有两种反应方式, 即固相反应与液相反应。其中固相反应, 即有机干反应可以在家用的微波炉中用敞口容器进行, 具有反应装置简单, 操作方便, 反应速度快的优点。而且没有有机溶剂的参与, 易于纯化, 但其适用范围较小。而液相反应适用于大多数常规有机合成反应, 它有两种操作方式, 即密闭容器中的带压反应方式, 与常压下的回流反应方式。前者一般是在带密封盖子的聚四氟乙烯反应器中进行, 可以在家用微波炉中进行。而后者要有回流冷凝系统, 且不能引入微波炉内, 因此反应只能在经过改装的家微波炉中或专门的微波反应仪中进行(见图 1)。

表 1 对比了 Bu_2SnO 与 Me_2SnCl_2 反应中常规方法及微波辐射下的固相反应与常压回流的液相反应的情况。数据表明, 微波辐射对这一反应有显著的加速作用, 在常规回流反应下要 150min 的反应; 在微波回流下, 在微波功率为 30W 时只要

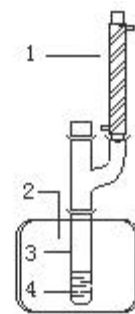


图 1 反应装置示意图

Fig.1 View of device

- 1 回流冷凝管; 2 微波反应器;
3 反应器; 4 反应物

15min, 而在 100W 只要 8min 就可以达到相似的产物得率。但在固相反应时, 在微波功率为 200W 时, 2min 后反应器中反应物大部分溶解成溶液, 有少量白色不溶物, 说明反应没有完全, 产率只有 43.2%; 而 3min 后反应物中只有很少量白色不溶物, 但同时出现黑色沉淀, 这说明此时有极少量反应物没反应, 但同时产物或反应物发生了分解现象, 有黑色的 Sn 生成; 在反应 4min 后, 全部变成溶液, 但出现了更多的黑色沉淀, 产率也比 3min 时有下降, 说明产物发生进一步的分解反应。而四烷基二锡氧烷发生分解反应, 其温度要远远超过 300℃。由此可见, 在这么短的时间内温度升到这么高, 无论是反应物还是产物, 对微波的吸收是明显的, 就是其在微波场中的介电损耗是很大的, 也就是说微波对此类有机锡化合物的分子运动有极大的促进作用, 从而加快了反应进行。由表 1 也可以看出, 相对于固相反应的易于发生分解反应, 液相反应是更好的合成方式。

表 1 在 Bu_2SnO 与 Me_2SnCl_2 反应中固相法与液相法的比较Fig.1 Comparison of reaction of Bu_2SnO and Me_2SnCl_2 in solid phase and liquid phase

No.	溶剂	微波功率/W	反应时间/min	产率/%
1	丙酮	无	150	90.2
2	丙酮	30	15	92.5
3	丙酮	100	8	91.8
4	无	200	2	43.2
5	无	200	3	67.9
6	无	200	4	52.4

2.2 微波回流反应中功率与反应溶剂的影响

极性溶剂与微波能有效结合, 因此微波辐射的反应中一般选用极性溶剂作为微波反应的溶剂。非极性溶剂由于其对微波的损失系数小, 难与微波进行有效结合, 但在其中加入少量的极性分子或金属盐类, 可以大大提高其与微波的结合作用。提高微波的功率, 也可以大大加快反应进行。笔者以 Ph_2SnO 与 Ph_2SnCl_2 的反应, 来研究微波功率及使用溶剂对此反应的影响。

表 2 在 Ph_2SnO 与 Ph_2SnCl_2 反应中微波功率与溶剂的影响Fig.2 Influence of microwave power and solvent in the reaction of Ph_2SnO and Ph_2SnCl_2

No.	溶剂	微波功率/W	反应时间/min	产率
1	苯	无	1200	80.9
2	丙酮	100	20	58.7
3	苯	150	20	71.3
4	甲苯	300	20	81.4

实验中发现, 此反应以丙酮为溶剂时, 微波的最大功率可以提高到 100W, 再升高功率时, 由于溶剂不能及时回流冷凝, 全部暴沸在冷凝器中, 溶剂易于外冲; 而用苯作溶剂时, 最大功率只可以升到 150W, 而用甲苯作溶剂时可以使用此微波仪的最大功率档 300W。在三种溶剂的使用中, 都可以在 1~2min 内达到回流状态, 说明即使对非极性溶剂, 由于有机锡化合物的存在, 大大的促进了反应体系与微波的结合作用。由表 2 可看出, 相对于常规的加热回流反应, 微波可以大大加快反应的进行。但与常规回流反应相比, 微波反应并不能提高产物得率。

2.3 微波促进的四烷基二锡氧烷类化合物的合成

为了更进一步的考察微波对四烷基二锡氧烷类化合物合成的促进作用, 在下面对比研究了更多的此类化合物的合成 (表 3)。

表 3 四烷基二锡氧烷的常规合成与微波合成的比较

Fig.3 Comparison of custom synthesis and microwave synthesis of tetraorganodistannoxane

反应	溶剂	微波 功率/W	反应时间/min		产率/%	
			微波	常规	微波回流	常规回流
$\text{Bu}_2\text{SnO} + \text{Bu}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClBu}_2\text{SnOSnBu}_2\text{Cl}$	丙酮	100	8	120	90.1	89.4
$\text{Bu}_2\text{SnO} + \text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClBu}_2\text{SnOSnPh}_2\text{Cl}$	丙酮	100	8	120	95.7	94.3
$\text{Bu}_2\text{SnO} + \text{Cy}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClBu}_2\text{SnOSnCy}_2\text{Cl}$	丙酮	100	8	150	73.2	75.8
$\text{Bu}_2\text{SnO} + \text{Oct}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClBu}_2\text{SnOSnOct}_2\text{Cl}$	丙酮	100	8	150	72.4	75.6
$\text{Me}_2\text{SnO} + \text{Bu}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClMe}_2\text{SnOSnBu}_2\text{Cl}$	苯	150	20	600	90.3	92.5
$\text{Me}_2\text{SnO} + \text{Cy}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClMe}_2\text{SnOSnBu}_2\text{Cl}$	苯	150	20	960	94.2	96.1
$\text{Me}_2\text{SnO} + \text{Me}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClMe}_2\text{SnOSnMe}_2\text{Cl}$	苯	150	20	960	50.7	43.8
$\text{Me}_2\text{SnO} + \text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClMe}_2\text{SnOSnPh}_2\text{Cl}$	苯	150	20	720	73.4	77.2
$\text{Ph}_2\text{SnO} + \text{Cy}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClPh}_2\text{SnOSnCy}_2\text{Cl}$	苯	150	30	1200	54.8	56.8
$\text{Cy}_2\text{SnO} + \text{Cy}_2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{ClCy}_2\text{SnOSnCy}_2\text{Cl}$	苯	150	30	1200	28.8	22.4

*Cy 指环己基, Oct 指辛基

从表 3 中微波和常规反应的反应时间比较可以看出: 常规合成中, 以 Bu_2SnO 为原料的化合物合成容易进行; 而以 Me_2SnO , Ph_2SnO 及 Cy_2SnO 为原料时, 反应需要时间大大加长, 而且由于丙酮溶剂沸点过低, 反应更难进行, 以苯为溶剂可以加快反应的完成。为了与常规反应相比较, 微波反应中, 以与常规反应相同的溶剂进行。

从以上实验结果可以看出, 微波辐射对四烷基二锡氧烷的固相和常压液相合成反应都有促进作用, 而且常规反应越难进行的反应其促进效果越明显, 微波回流反应可以大大提高反应速度。但总体来看, 微波反应不能提高产物得率, 只可以加快反应速度, 这与其他许多工作的报道是相一致的。

参考文献

- [1] Otera J, Dan-oh N, Nozaki H. J. Org. Chem., 1991, 56(18): 5307~5311.
- [2] Houghton R P, Mulvaney A W. J. Organomet. Chem., 1996, 517: 107~113.
- [3] Gedye R, Smith F, Westaway K et al. Tetra. Lett., 1986, 27(3): 279~282.
- [4] Baghurst D R, Mingos D M P, Watson M J. J. Organomet. Chem., 1989, 368: C43~C45.