

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520061151946

UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

苯取代呋喃寡聚物的合成和表征
及从 *D*-葡萄糖合成 2-脱氧-*D*-葡萄糖

Synthesis and Characterization of Benzene-furan
Oligomers And Synthesis of 2-Deoxy-*D*-Glucose from
D-Glucose

郑 飞 剑

指导教师姓名: 詹 庄 平 教 授

专 业 名 称: 有 机 化 学

论文提交日期: 2 0 0 9 年 月

论文答辩日期: 2 0 0 9 年 月

学位授予日期: 2 0 0 9 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 7 月

苯取代呋喃寡聚物的合成和表征及从 *D*-葡萄糖合成 2-脱氧-*D*-葡萄糖

郑飞剑

指导教师 詹庄平教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	IV
第一章 苯取代呋喃寡聚物的合成及表征.....	1
1.1 有机发光材料的发光原理	1
1.1.1 有机发光材料的发光原理	1
1.1.2 荧光与化学结构的关系	3
1.2 有机发光材料的研究	3
1.2.1 有机高分子发光材料	4
1.2.2 金属配合物发光材料	5
1.2.3 有机小分子发光材料	5
1.3 苯取代呋喃寡聚物的合成及光性能表征	10
1.3.1 苯取代呋喃寡聚物的设计与合成.....	10
1.3.2 苯取代呋喃寡聚物的光物理性质	12
1.3.3 结论	15
1.4 实验步骤	16
1.4.1 合成步骤.....	16
1.4.2 荧光性质检测.....	20
1.5 参考文献.....	22
第二章 从 <i>D</i> -葡萄糖合成 2-脱氧- <i>D</i> -葡萄糖.....	25
2.1 文献回顾: 2-脱氧- <i>D</i> -葡萄糖的合成	25
2.1.1 以单糖为原料合成	25
2.1.2 以 <i>D</i> -氨基葡萄糖及其衍生物为原料合成	29
2.1.3 酶催化葡萄糖烯加成反应.....	31
2.2 从 <i>D</i> -葡萄糖合成 2-脱氧- <i>D</i> -葡萄糖.....	33

2.2.1 合成路线的设计.....	33
2.2.2 结果与讨论.....	34
2.2.3 结论.....	44
2.3 实验部分.....	47
2.3.1 原料来源与规格.....	47
2.3.2 主要仪器及设备.....	48
2.3.3 实验步骤.....	48
2.4 参考文献	53
已发表章	55
化合物的¹H-NMR和¹³C-NMR.....	56
致谢.....	66

CONTENTS

Abstract (In Chinese)	I
Abstract (In English)	IV
Chapter 1 Synthesis and Characterization of Benzene-furan Oligomers	1
1.1 The Principle Luminescent of the Organic Material and its Development	1
1.1.1 The Mechanism Luminescent of the Organic Material.....	1
1.1.2 The Relationships between Molecular Structure and Its Fluorescence.....	3
1.2 Study on the Organic Luminescent Materials	3
1.2.1 Polymer Luminescent Materials.....	4
1.2.2 Metal-organic Luminescent Materials.....	5
1.2.3 Oligomers Luminescent Materials.....	5
1.3 Synthesis and Characterization of Benzene-furan Oligomers	10
1.3.1 Devise and Synthesis of the Benzene-furan Oligomers.....	10
1.3.2 Photophysical Properties of the Benzene-furan Oligomers.....	12
1.3.3 Conclusion.....	15
1.4 Experimental Section	16
1.4.1 Synthesis Procedure.....	16
1.4.2 Photophysical Properties of the Benzene-furan Oligomers.....	20
1.5 References	22
Chapter 2 Synthesis of 2-Deoxy-D-Glucose from D-Glucose	25
2.1 Reviews on the Synthesis of 2-Deoxy-D-Glucose	25
2.1.1 The Methods Synthesis from Monosaccharide.....	25
2.1.2 The Methods Synthesis from D-aminoglucose and Its Derivatives.....	29
2.1.3 Enzyme Catalysis on the Glucal Addition Reaction.....	31

2.2 Synthesis of the 2-Deoxy- <i>D</i> -Glucose from <i>D</i> -Glucose.....	33
2.2.1 Devise of the Synthesis Processes.....	33
2.2.2 Results and Discussion.....	34
2.2.3 Conclusion.....	44
2.3 Experimental Section.....	47
2.3.1 Reagent Specifications.....	47
2.3.2 Apparatus.....	48
2.3.3 Synthesis Procedure	48
2.4 References.....	53
Paper Published and Received.....	55
¹H NMR and ¹³C NMR Spectra Data of Compounds.....	56
Acknowledgements.....	66

摘要

由于共轭芳环寡聚物具有优良的光电性能，因此研究合成这类化合物，就显得非常重要，并已经成为当前研究的热点之一。如果将芳香杂环引入芳环寡聚中，形成苯并取代杂环化合物，其电光性能和荧光量子产率均会有很大的提高。但目前对这五元环作为核心构件，进一步合成各种芳香环，双键或叁键交替相连的共轭寡聚物却鲜有报道。最近，我们实验室在“Lewis acid催化下，炔丙基醇类化合物的亲核取代反应及其后续的成环反应”这一领域，开展了系统性的研究。首先在催化量的 FeCl_3 或者 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 作用下，生成呋喃前体，再经过PTSA催化，一锅法进行串联反应合成呋喃环，该法具有简便和经济的特点，特别是五元杂环结构具有多样性和可塑性，为各种结构新颖的共轭芳环寡聚物的设计与合成，奠定了基础。该反应具有条件温和，产率高，操作简单等优点（图1）。

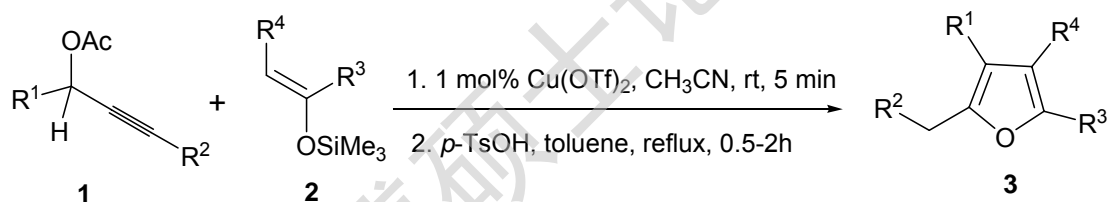
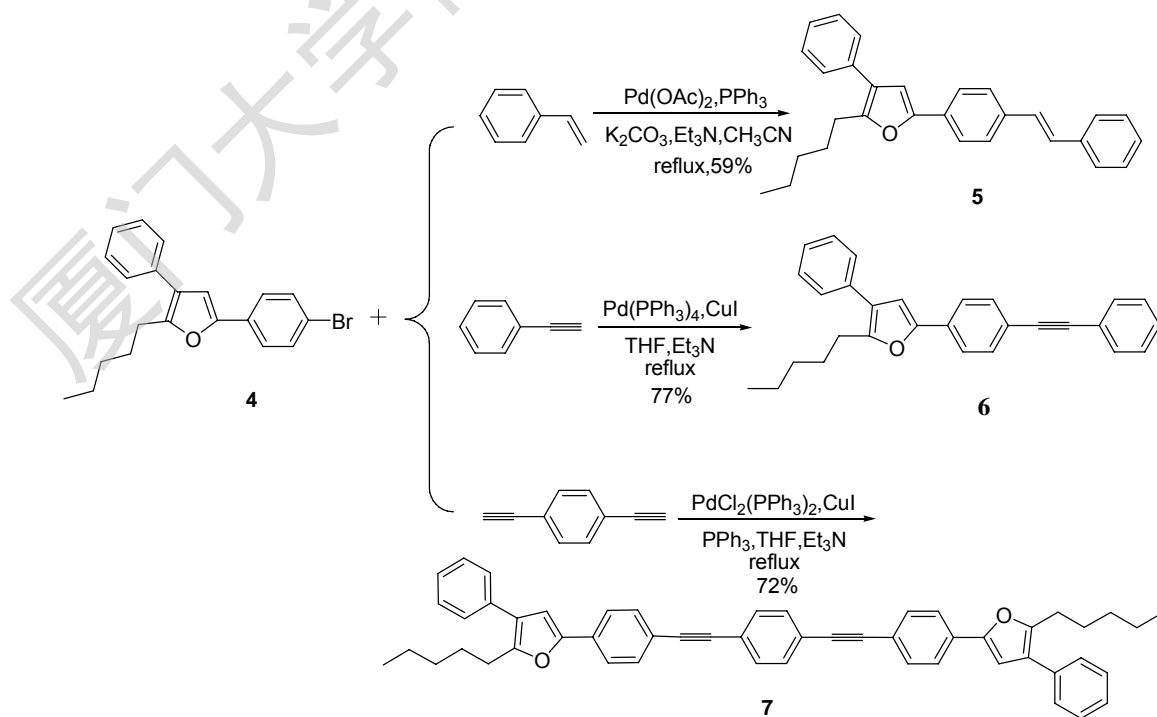
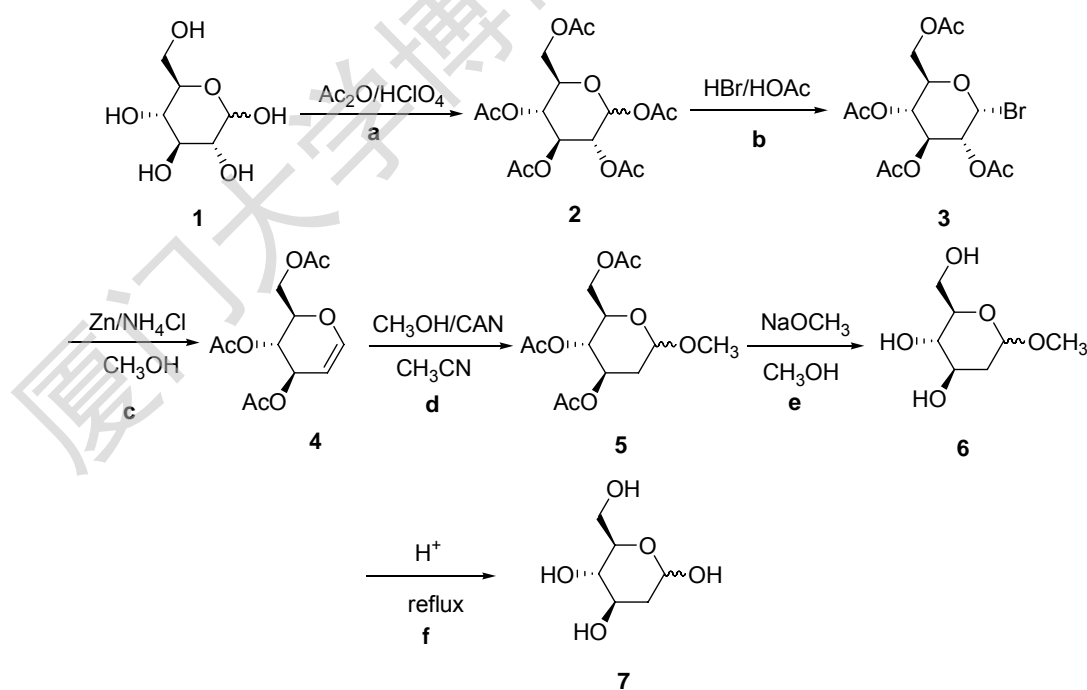
图1 多取代呋喃 **3** 的合成

图 2 苯取代呋喃寡聚物的合成

由于所合成的呋喃环 **3**，热稳定性好，应用上述反应我们成功地将双键和参键通过 Heck 反应及 Sonogashira 反应引入呋喃环 **3** 中，设计并合成苯取代呋喃寡聚物 **5**, **6**, **7**(图 2)，并对产物的光学性质做了简单测试，它在溶剂中呈蓝色荧光，有较高的量子产率并有很好的电子振动结构，最重要的是，该结构含有长的脂肪链，可以增加其在溶剂中的溶解度，这给其应用于光电器材提供极大的便利。

2-脱氧-D-葡萄糖是一种内酯抗生素和抗代谢物的重要组成部分，并且可以干扰病毒特异性蛋白的合成。因此开发新的或改进现有 2-脱氧-D-葡萄糖的合成方法引起了人们的极大兴趣，成为一个在有机合成中富有挑战性的课题。我们利用天然易得的 D-葡萄糖，在路易斯酸催化下与乙酸酐反应，得到全乙酰化葡萄糖 **2**；以溴化氢的醋酸溶液作为溴化试剂，制备溴代乙酰葡萄糖 **3**；经过消除后生成 3, 4, 6-三乙酰葡萄糖烯 **4**；在催化剂 CAN 的作用下，与甲醇加成反应生成 2-脱氧甲基乙酰葡萄糖 **5**；最后在甲醇钠的甲醇溶液中去保护的乙酰基，酸溶液中水解甲基糖苷后得最终产物 **7**，总收率为 48%。路线简单，易操作且产率高。



试剂与条件: a. Ac_2O , HClO_4 , 96%; b. 30% HBr , HOAc , CHCl_3 , 96%; c. Zn , NH_4Cl , CH_3OH , 96%; d. CH_3OH , CAN , CH_3CN , 70%; e. NaOCH_3 , CH_3OH , 98%; f. HCl , reflux., 82%.

图 3 2-脱氧-D-葡萄糖的合成

关键词: 烯醇硅醚, 炔丙酯, 多取代呋喃; *D*-葡萄糖, 2-脱氧-*D*-葡萄糖。

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Oligoaryls are an important class of heterocyclic compounds and there have been ever burgeoning study on the design and synthesis of benzene–furan oligomers for their potential optoelectronic applications. Incorporation of heteroaromatic compounds into these systems will occasionally increase fluorescence quantum yields and the optoelectronic properties of the oligomers can be tuned. We recently reported a convenient one-pot synthesis of polysubstituted furans, which were obtained by substitution reaction of propargylic acetates with enoxysilanes in the presence of a catalytic amount of Copper(II) triflate or iron(III) chloride, followed by a TsOH-accelerated cyclization without purification of the intermediates, offering a straightforward synthetic method to polysubstituted furans(**Figure. 1**).

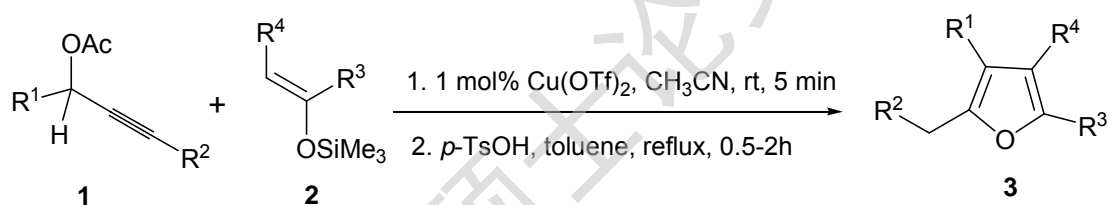


Figure. 1 Synthesis of the Polysubstituted Furans

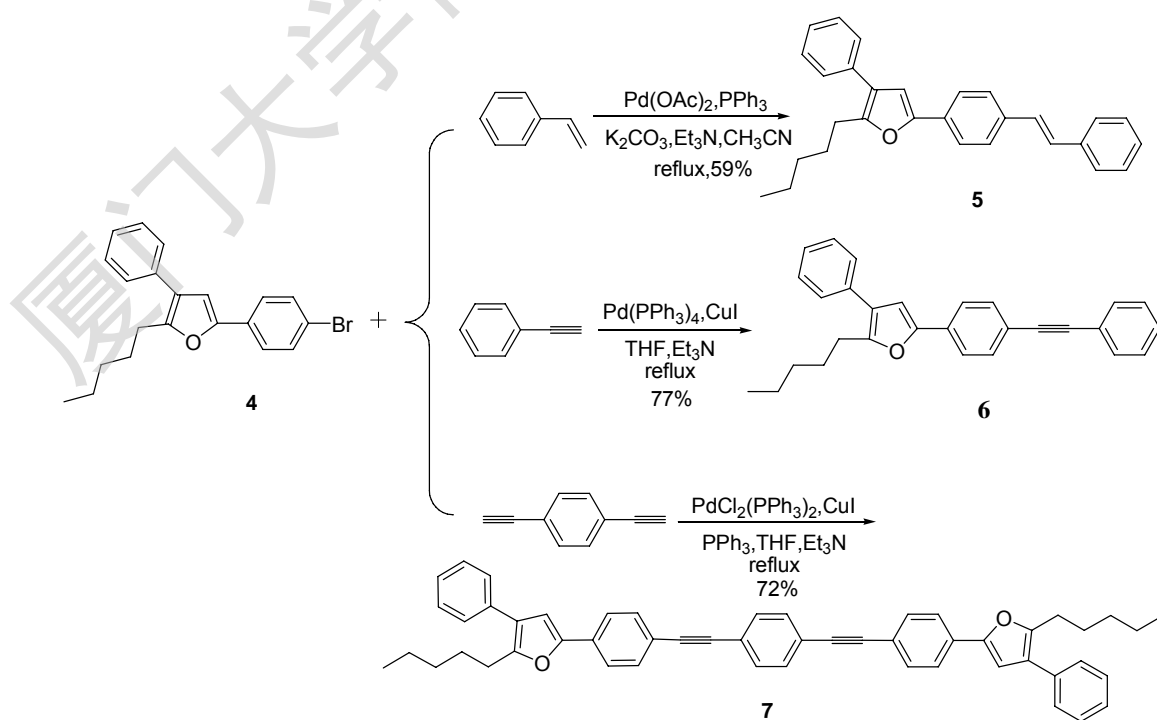
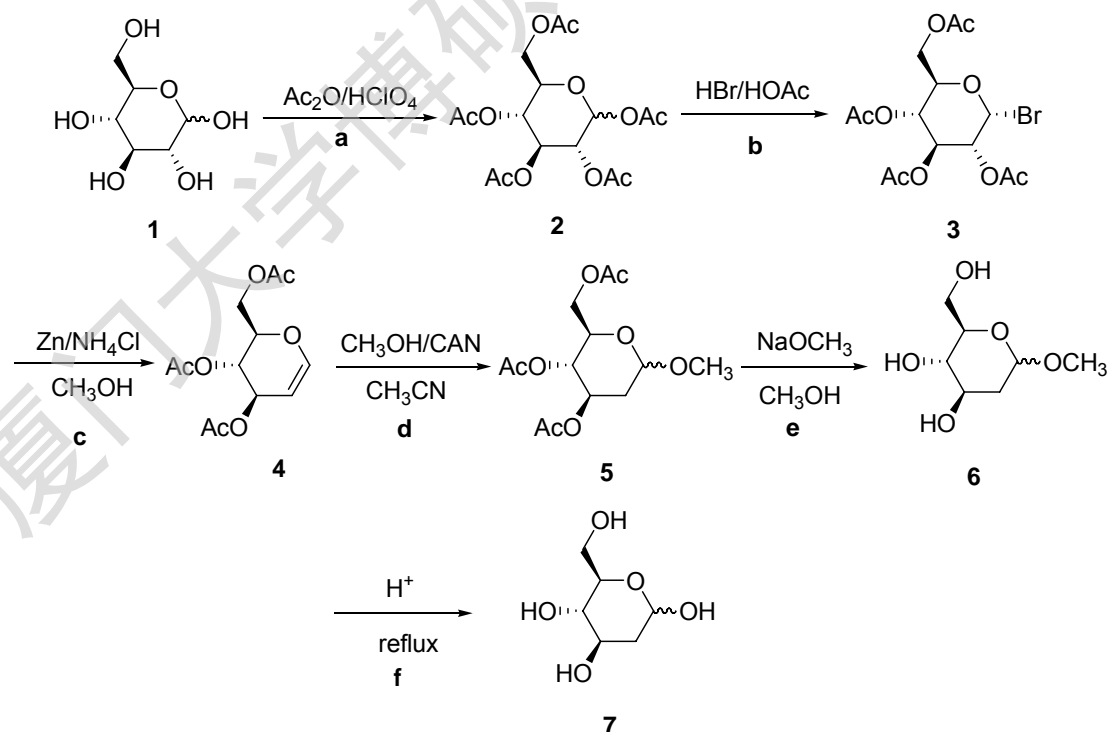


Figure. 2 Synthesis of Benzene–furan-containing oligoaryls

The furans are air stable and these do not decompose under atmospheric conditions. To the protocol, we felt that it could be applied for synthesis of benzene–furan-containing oligoaryls of different conjugation lengths. Hence, we reported a convenient iterative synthesis of benzene–furan-containing oligoaryls by Pd-mediated Heck reaction and Sonogashira coupling reaction(**Figure. 2**). The emission spectrum in the solvents shows vibronic fine structure. Importantly, this oligomer bears a long chain aliphatic moiety which increases the solubility for the convenience of processing leading to devices for optoelectronic investigations.

2-deoxy-*D*-Glucose, the component of of antibiotic and antimetabolite, is very important. It has been attracted widely attention in biology, medicine and other fields. Therefore the synthesis of 2-deoxy-*D*-Glucose has been a very interesting subject for the synthetic chemists.



a. Ac_2O , HClO_4 , 96.5%; b. 30% HBr , HOAc , CH_2Cl_2 , 95.8%; c. Zn , NH_4Cl , CH_3OH , 96%; d. CH_3OH , CAN , CH_3CN , 70%; e. NaOCH_3 , CH_3OH , 98%; f. HCl , reflux., 82%.

图 3 Synthesis of 2-deoxy-*D*-Glucose

Recently, we developed a simple method to synthesize 2-deoxy-*D*-Glucose from *D*-Glucose. The *D*-Glucose reacted with acetic anhydride to form **2**, after the compound **2** reacted with HBr/HOAc to form acetobromo- *D*-Glucose **3**, then was converted into *D*-Glucal **4** by reduction, then reacted with MeOH by CAN obtained **5**, Finally, deprotection of the acetyl group and the methyl resulted in the production of 2-deoxy-*D*-Glucal **7** in 48% overall yield (Figure. 3).

Keywords: Propargylic acetates, Enoxysilane, Polysubstituted furans; *D*-Glucose. 2-Deoxy-*D*-Glucose.

第一章 苯取代呋喃寡聚物的合成及表征

第一节 有机发光材料的发光原理

进入 21 世纪以来,随着信息技术的发展,使得信息系统输出端的显示技术尤为重要。到目前为止,实际应用的显示器件主要包括:阴极显像管(Cathode Ray Tube, CRT)、液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)和等离子体显示器(Plasma Display Panel, PDP)等。上述显示器件的应用均存在不同程度的缺陷,如: CRT 体积大,驱动电压高,存在射线污染; LCD 响应速度慢,视角窄,对比度小,制作工艺复杂,属于被动发光; PDP 以三维空间结构向各个方向发光而形成像素交叉效应,造价昂贵。相比之下,有机电致发光器件具有低电压、低电流驱动、平板型、主动发光以及容易得到各种发光颜色、可全彩色大面积显示、发光亮度和发光效率高、可与集成电路驱动电压相匹配等优点,在平板显示领域具有广阔的应用前景。因此,通过对有机分子材料的“组装”和“裁剪”,设计出能够提供各种发光颜色且有较高荧光量子效率的有机分子,已成为当前国际上的研究热点之一。

1.1.1 有机发光材料的发光原理

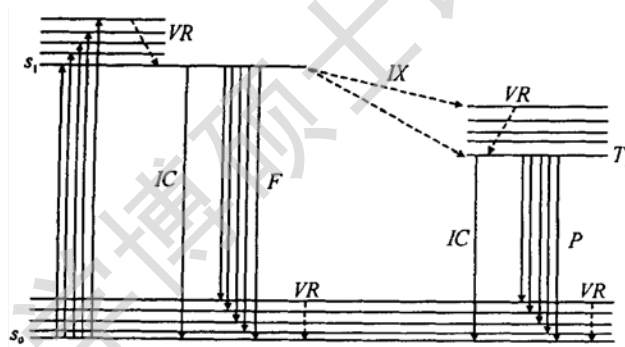
分子发光包括分子荧光、分子磷光、化学发光等。荧光产生时,电子自旋没有改变,但荧光的寿命较短,一般小于 10^{-5} s。发射磷光时伴随电子自旋改变,在辐射停止几秒或更长一段时间仍能检测到磷光。在大多数情况下,光致发光所发射的光波长比激发波长要长。而化学发光则是在化学反应中生成了能发射光谱的激发态物质^[1]。目前有机发光材料OLED(Organic light emitting devices)是运用较为广泛^[2-5]。

选择发光材料分子的荧光光谱主要分布在400~700nm的可见光区域内,且有较高的量子产率等荧光特性,需满足以下条件^[6]:

- (1) 良好的导电性,能传导电子,或空穴,或两者兼有;
- (2) 具有良好的成膜性,镀层厚度均匀;
- (3) 具有良好的热稳定性及光稳定性。

有机物的发光是分子从激发态回到基态产生的辐射跃迁现象。根据Pauli不相容原理, 同一轨道上的两个电子自旋相反。分子中总的电子自旋为零(ΔS), 电子所处能态称为单重态($2S + 1 = 0$)。当分子中的一个电子吸收能量被激发时, 通常它的自旋不变, 则激发态是单重态。如果激发过程中电子发生自旋反转, 则激发态为三重态。三重态的能量常常较单重态低。在室温下, 大多数分子均处在基态的最低振动能级, 当其吸收了和它所具有特征频率相一致的电磁辐射后, 可以跃迁至第一(或第二)激发单重态(S_1)中各个不同振动能级和各个不同的转动能级, 产生对光的吸收。能通过无辐射跃迁, 它们急剧降落至第一激发单重态的最低振动能级(S_1)后, 再回到基态振动能级时 S_0 , 以光的形式弛豫, 所发出的光称为荧光。

显然, 荧光的产生是由第一电子激发态的最低振动能级开始, 而与荧光分子被激发至哪一个能级无光, 因此, 荧光光谱的形状和激发光的波长无关。即于激发能量无光。



S_0 :基本单重态 S_1 :激发单重态
 T_1 :激发三重成 F :荧光
 P :磷光 IC :非辐射跃迁
 VR :振动弛豫 IX :系间跨跃

图 1-1-1 有机分子能级与电子跃迁过程

在不同轨道上含有两个自旋相同电子的分子能量低于同一轨道上有着两个自旋相反电子的分子能量。因此在同样的分子轨道上, 处于三重态分子的能量低于相应单重态分子。但是, 通常第一激发三重态的一个振动能级几乎与第一激发单重态的最低振动能级的能量相同。因此, 由第一激发单重态的最低振动能级, 有可能通过系间窜跃跃迁至第一激发三重态($S_1 \rightarrow T_1$)。由此激发态跃迁过程是自

旋禁阻的，其发光速率较慢，约为 $10^{-4} - 10$ s。因此，在光照停止后，磷光仍可持续一段时间。具体过程如图1-1-1所示。若此发光过程中的激发源是电场，就称之为电致发光^[7]。表 1-1-1总结了发光的主要过程

表 1-1-1 发光的主要过程

过程	表示式	一级反应速率常数
吸收	$S_0 + h\nu_a \longrightarrow S_2(\text{或}S_1)$	k_a
内部转移/振动弛豫	$S_2 \longrightarrow S_1$	K_{IC}
荧光	$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu_f$	K_f
系间窜跃	$S_1 \longrightarrow T_1$	K_{ISC}
磷光	$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu_p$	K_p
S_1 的碰撞猝灭	$S_1 + Q \longrightarrow S_0 + Q + \text{热量}$	$K_Q[Q]$ (准一级)

1.1.2 荧光与化学结构的关系

1. 荧光量子产率(ϕ)也称作荧光效率，通常用下式表示：

$$\phi = \frac{\text{发射荧光的分子数}}{\text{激发分子总数}} = \frac{\text{发射光子数}}{\text{吸收光子数}}$$

2. 荧光与有机化合物结构的关系

荧光通常发生在具有刚性平面和 π 电子共轭体系的分子中，随着 π 电子共轭度和分子平面度的增大，其荧光效率增大，荧光光谱向长波长方向移动。任何有利于提高 π 电子共轭度和平面度的结构改变都将提高荧光效率^[6,7]，其影响因素主要有以下几种：

- (1) 共轭链长度：共轭链越长，荧光效率越高，荧光波长越长；
- (2) 空间效应：刚性平面空间构型的分子能稳定 π 电子共轭体系；
- (3) 取代基：取代基团上的孤对电子可以参与共轭，改变共轭体系能级；
- (4) 溶液pH值：不同的pH值能影响化合物的电离度，使结构发生变化，影响 π 电子共轭度；
- (5) 其它因素的影响如温度，溶剂等。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库