

含长链亚烷基桥的芳炔类共轭大环的合成

程晓红¹, Hoeger Sigurd²

(1. 云南大学化学科学与工程学院, 教育部化学自然资源药物化学重点实验室, 昆明 650091;
2. Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe, Engesserstr. 18, 76131 Karlsruhe, Germany)

摘要 采用模板导向法高产率地合成了两个含长链亚烷基桥的芳炔类共轭大环. 通过四碘化合物与单保护双炔化合物的四重 Hagiraha 偶合反应构建了环化所需要的复杂前体. 通过相应的模板四炔衍生物的分子内 Glaser 偶合反应环化得到大环. 大环的结构用 NMR, GPC 及 UV-Vis 表征确证.

关键词 大环; 芳炔基; 模板; 双轴向列相液晶

中图分类号 O625.15 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)01-0065-06

自从理论上预测了液晶双轴向列相(Biaxial Nematic phase, Nb)的存在^[1]以来, 人们为了证明其真实性, 展开了大量研究, 但目前仍未找到一个真实的例子^[2]. 有确定结构的官能团化刚性大环在超分子化学中占有重要的地位^[3], Hoeger 等^[4]合成了带内取向寡聚烷基链的刚性大环, 它们具有向列相的液晶行为, 为碟状液晶提出了一条新的设计原则, 即具有刚性的周边和柔性的核. 关于刚性大环的合成目前主要有以下方法: 单聚体的一步合成法、逐步预聚 α, ω 齐聚物偶联闭环法、半环对接多聚闭环法及模板导向合成法. 前3种方法产率低, 步骤多, 产物难于纯化; 而模板导向法可高产率甚至定量地获得刚性大环. 我们采用模板导向法设计合成含长链亚烷基桥的芳炔类共轭大环, 希望这种双轴形状的芳炔类共轭大环能呈现 Nb 液晶相.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker-WH·250, AM-400 或 DRX-500 核磁共振仪; Finnigan MAT 90 质谱仪; 美国 Merck 公司产的硅胶薄板(5735 silica gel 60 PF₂₅₄); 柱层析用美国 Merck 公司的硅胶 60(230~400目); 旋转层析: Chromatotron(Harrison Research Europe, Muttentz) 采用玻璃薄板上带 4 mm 厚的含石灰的硅胶 60 PF₂₅₄(Merck 公司). 所用试剂均为分析纯. 4-甲基苯酚、 ω -十九碳二酸、二异丙基偶氮二碳酸酯(DIAD)、六氢吡啶 *n*-二十二醇、溴化乙炔基镁、氯化(3-氰基丙基)二甲基硅、BF₃·THF、2-三异丙基硅基乙炔基苯乙炔(**11a**) 均从 Sigma-Aldrich 公司购买; (Ph₃P)₂PdCl₂ 为自制; THF 用 Na 回流干燥并蒸馏, 六氢吡啶和吡啶用 CaH₂ 回流干燥并蒸馏; 所有反应均在氩气保护下进行. 2,6-二碘-4-甲基苯酚(**1**)按文献[5]方法合成. 产率 80.2%, m. p. 59~61 °C(文献值^[5]: 55~58 °C). ω -十九碳二醇(**6**)按文献[6]方法合成. 产率 84.5%, m. p. 100~101 °C(文献值^[6]: 99~100 °C).

1.2 长链亚烷基桥的芳炔类共轭大环(**10a** 和 **10b**)的合成

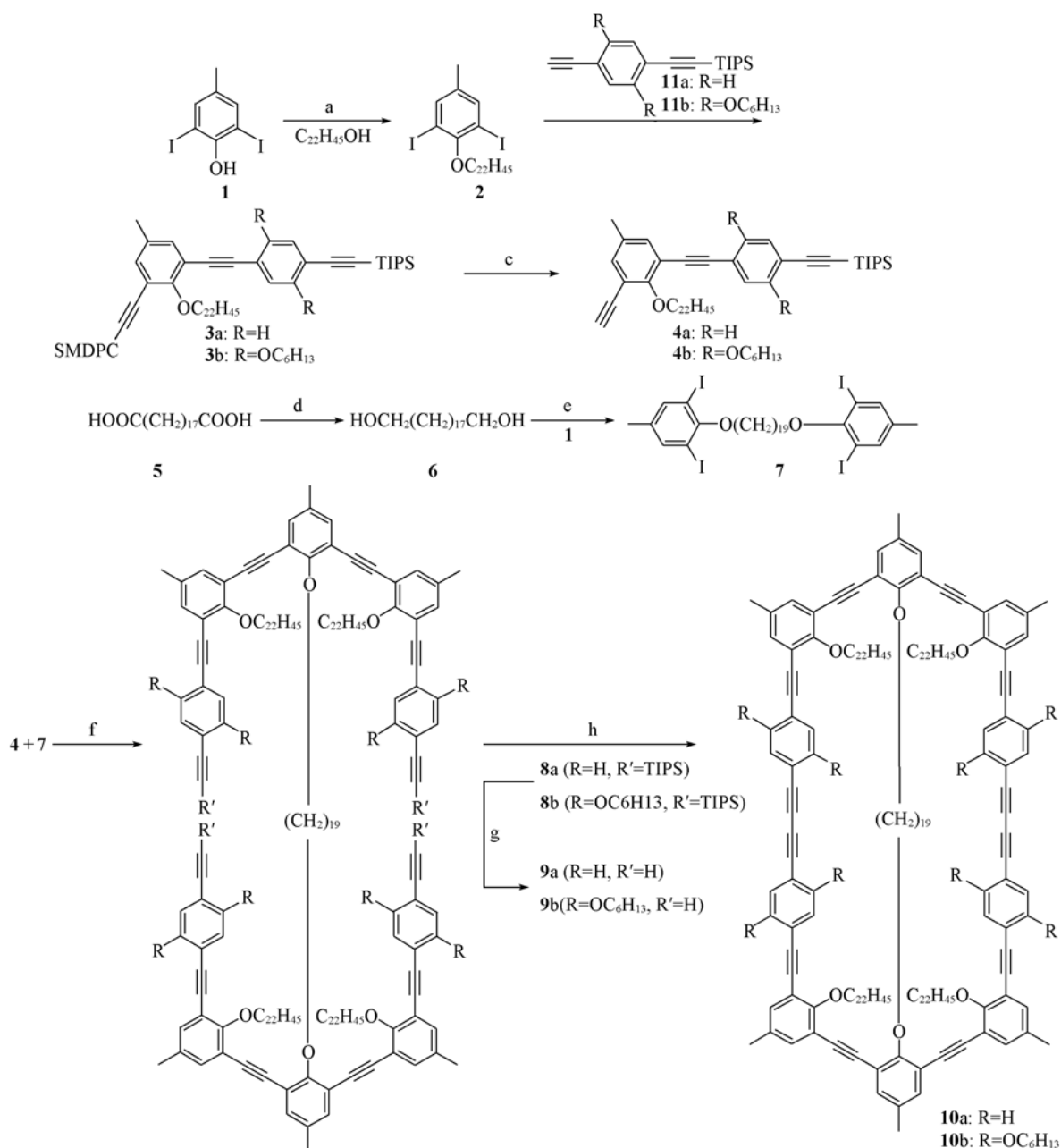
合成路线如 Scheme 1 所示.

1.2.1 ω -十九碳二醇-[4-甲基-2,6-二碘-苯基]二醚(**7**)的合成 将化合物 **1**(997.7 mg, 2.77 mmol) 和 **6**(380 mg, 1.26 mmol) 及 PPh₃(990.36 mg, 3.78 mmol) 溶于 THF(10 mL) 中, 将 DIAD(763.6 mg, 3.7 mmol) 滴入反应液中, 于室温搅拌过夜, 加入 150 mL Et₂O 及 50 mL H₂O, 分出有机相并依次用

收稿日期: 2006-02-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20472070)和云南省自然科学基金(批准号: 2005E008M)、德国 DFG 基金、云南后备人才基金和云南大学学术创新团队基金资助.

联系人简介: 程晓红(1968年出生), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 从事超分子化学研究. E-mail: xhcheng@ynu.edu.cn



a. PPh_3 , DIAD, THF (yield 88.4%); b. (1) tiphenylacetylene (**11a**, **11b** respectively) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI, piperidine, (2) (CPDMS)acetylene, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI, piperidine (**3a** yield 29.9%; **3b** yield 27.1%); c. K_2CO_3 , MeOH, THF (**4a** yield 91.6%; **4b** yield 73.1%); d. $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ (yield 84.5%); e. PPh_3 , DIAD, THF (yield 91.1%); f. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI, piperidine (**8a** yield 87.3%; **8b** yield 36.7.1%); g. Bu_4NF , THF (**9a** yield 89.2%; **9b** yield 72.8%); h. $\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$ (**10a** yield 84.1%; **10b** yield 93.5%).

H_2O (40 mL \times 3) 及饱和食盐水 (20 mL \times 3) 洗涤, MgSO_4 干燥, 蒸去溶剂, 剩余物通过柱层析纯化后得产物 [洗脱液: $V(\text{PE}):V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=4:1$, $R_f=0.44$]. 产量 1.13 g (产率 91.1%), 白色固体, m. p. 77 ~ 79 $^\circ\text{C}$; $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{I}_4\text{O}_2$ (计算值: 984.35); FAB, m/z : 984.9 (M^+ , 100%); HRMS (FAB) $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{I}_4\text{O}_2$ (M^+) 计算值: 984.9867, 实测值: 984.9915. ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.55 (s, 4H, Ar-H), 3.89 ~ 3.84 [t, $J_{(\text{H}, \text{H})}=6.7$ Hz, 4H, 2OCH_2], 2.18 (s, 6H, 2 CH_3), 1.89 ~ 1.76 (m, 4H, 2 CH_2), 1.54 ~ 1.41 (m, 4H, 2 CH_2), 1.34 ~ 1.16 (m, 26H, 13 CH_2). ^{13}C NMR (100.6 MHz; CD_2Cl_2), δ : 155.05, 139.54, 136.95, 89.60, 72.67, 29.24, 28.94, 28.92, 28.88, 28.84, 28.75, 25.19, 18.60.

1.2.2 4-甲基-2,6-二碘苯二十二碳醚 (**2**) 的合成 合成方法同化合物 **7**. 产率 88.4%; 白色晶体;

m. p. 71 ~ 72 °C; $C_{29}H_{50}I_2O$ (计算值: 668.52); EI-MS, m/z : 668.2 (M^+ , 100%); HRMS (EI) $C_{29}H_{50}I_2O(M^+)$ 计算值: 668.1951, 实测值: 668.1956. 1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.57 (s, 2H, Ar—H), 3.95 ~ 3.90 [t, $J_{(H,H)} = 6.7$ Hz, 2H, OCH_2], 2.23 (s, 3H, CH_3), 1.91 ~ 1.83 (m, 2H, CH_2), 1.57 ~ 1.50 (m, 4H, $2CH_2$), 1.32 ~ 1.19 (m, 34H, $17CH_2$), 0.90 ~ 0.85 (m, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (100.6 MHz; CD_2Cl_2), δ : 156.21, 140.70, 138.09, 90.74, 73.82, 32.33, 30.39, 30.09, 30.04, 29.99, 29.91, 29.76, 26.34, 23.09, 19.75, 14.28.

1.2.3 4-甲基-2-[4-(2-三异丙基硅基乙炔基)苯乙炔基]-6-[(3-氰基丙基)-二甲基硅基]乙炔基}-1-苯二十二碳醚(**3a**)的合成 将化合物**2**(2 g, 2.99 mmol)及**11a**(845 mg, 2.99 mmol)溶于15 mL THF及7 mL 六氢吡啶中,加入 PPh_3 (30 mg), CuI (15 mg)及 $(Ph_3P)_2PdCl_2$ (30 mg). 在40 °C 搅拌12 h后,加入1.36 g(8.97 mmol)[(3-氰基丙基)二甲基硅基]乙炔(按文献[7]方法制备),于40 °C 搅拌24 h,冷却至室温,倒入 CH_2Cl_2 (150 mL)及 H_2O (50 mL)的混合液中,分离出有机相并依次用10%乙酸(40 mL \times 3), H_2O (40 mL \times 3), 10% NaOH(40 mL \times 3), H_2O (40 mL \times 3)及饱和食盐水(40 mL \times 3)洗涤, $MgSO_4$ 干燥后,蒸去溶剂. 产物用旋转层析法纯化[洗脱液: $V(PE):V(CH_2Cl_2) = 2:1$, $R_f = 0.34$]. 产量758 mg(产率30.0%);黄色油状物; $C_{56}H_{87}NOSi_2$ (计算值: 846.47); HRMS (EI) $C_{56}H_{87}NOSi_2(M^+)$ 计算值: 846.6360, 实测值: 846.6398. 1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.42 (s, 4H, Ar—H), 7.25 ~ 7.24 [d, $J_{(H,H)} = 2.1$ Hz, 1H, Ar—H], 7.19 ~ 7.18 [d, $J_{(H,H)} = 2.2$ Hz, 1H, Ar—H], 4.17 ~ 4.12 [t, $J_{(H,H)} = 6.7$ Hz, 2H, OCH_2], 2.38 ~ 2.36 [t, $J_{(H,H)} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CN], 2.23 (s, 3H, CH_3), 1.84 ~ 1.71 (m, 4H, $2CH_2$), 1.51 ~ 1.44 (m, 2H, CH_2), 1.26 ~ 1.16 (m, 36H, $18CH_2$), 1.09 ~ 1.07 (m, 21H, $6CH_3$, 3CH), 0.86 ~ 0.77 (m, 5H, CH_2 , CH_3), 0.25 (s, 6H, $2CH_3$). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2), δ : 161.82, 136.85, 136.58, 135.29, 134.11, 133.49, 125.64, 125.38, 121.89, 119.39, 119.22, 108.73, 104.43, 98.87, 95.15, 94.98, 89.64, 76.75, 34.14, 32.73, 31.92, 31.89, 31.85, 31.58, 28.48, 24.91, 22.89, 22.62, 22.26, 20.62, 17.82, 16.10, 13.52.

1.2.4 4-甲基-2-[2,5-二己氧基-4-(2-三异丙基硅基乙炔基)苯乙炔基]-6-[(3-氰基丙基)-二甲基硅基]乙炔基}-1-苯二十二碳醚(**3b**)的合成 合成方法同化合物**3a**. 化合物**11b**按文献[8]方法制备. 化合物**3a**产率28.0%;黄色油状物; $C_{68}H_{111}NO_3Si_2$ (计算值: 1046.76). 1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.24 ~ 7.23 [d, $J_{(H,H)} = 2.1$ Hz, 1H, Ar—H], 7.19 ~ 7.18 [d, $J_{(H,H)} = 2.0$ Hz, 1H, Ar—H], 6.92 (s, 2H, Ar—H), 4.22 ~ 4.17 [t, $J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2], 4.00 ~ 3.90 (m, 4H, $2OCH_2$), 2.42 ~ 2.37 [t, $J_{(H,H)} = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CN], 2.23 (s, 3H, CH_3), 1.83 ~ 1.73 (m, 6H, $3CH_2$), 1.53 ~ 1.33 (m, 6H, $3CH_2$), 1.31 ~ 1.10 (m, 65H, $22CH_2$, $18CH_3$, 3CH), 0.90 ~ 0.79 (m, 9H, $3CH_3$), 0.25 (s, 6H, $2CH_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2), δ : 161.61, 156.41, 155.51, 136.69, 136.61, 135.12, 121.86, 119.63, 118.56, 116.21, 116.07, 105.17, 104.56, 98.74, 96.42, 92.92, 90.28, 76.69, 71.83, 71.54, 34.12, 33.90, 32.72, 31.90, 31.85, 31.64, 31.55, 31.53, 28.39, 28.07, 27.89, 24.88, 24.85, 22.87, 22.66, 22.60, 22.53, 22.21. 1.

1.2.5 4-甲基-2-乙炔基-6-[4-(2-三异丙基硅基乙炔基)苯乙炔基]-1-苯二十二碳醚(**4a**)的合成 将化合物**3a**(651 mg, 0.77 mmol)溶于THF(8 mL)和MeOH(4 mL)中,加入 K_2CO_3 (638 mg, 4.62 mmol),在室温下搅拌24 h,倒入 CH_2Cl_2 (200 mL)和 H_2O (50 mL)的混合液中,分离出有机相,依次用 H_2O (40 mL \times 3)和食盐水(20 mL \times 3)洗涤,用 $MgSO_4$ 干燥后,蒸去溶剂,产物通过柱层析纯化后,将溶剂浓缩,加入MeOH,过滤后得产品. 产量510 mg(产率91.6%);黄色高粘度胶状物; $C_{50}H_{76}OSi$ (计算值: 721.22); HRMS (EI), $C_{50}H_{76}OSi(M^{2+})$ 计算值: 722.5733, 实测值: 722.5812. 1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.42 (s, 4H, Ar—H), 7.27 ~ 7.26 [d, $J_{(H,H)} = 2.1$ Hz, 1H, Ar—H], 7.22 ~ 7.21 [d, $J_{(H,H)} = 2.2$ Hz, 1H, Ar—H], 4.18 ~ 4.15 [t, $J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2], 3.22 (s, 1H, CH), 2.23 (s, 3H, CH_3), 1.80 ~ 1.75 (m, 2H, CH_2), 1.52 ~ 1.45 (m, 2H, CH_2), 1.24 ~ 1.20 (m, 36H, $18CH_2$), 1.13 ~ 1.10 (m, 21H, $6CH_3$, 3CH), 0.86 ~ 0.84 (m, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz,

CD₂Cl₂), δ : 159.03, 134.09, 133.73, 132.37, 131.14, 130.51, 122.67, 122.36, 116.44, 115.56, 105.73, 92.17, 92.07, 86.62, 80.37, 78.91, 73.87, 31.17, 29.64, 29.30, 28.95, 28.89, 28.78, 28.61, 25.38, 21.94, 19.30, 17.65, 13.13, 10.81, 10.53, 10.25.

1.2.6 4-甲基-2-乙炔基-6-[2,5-二己氧基-4-(2-三异丙基硅基乙炔基)苯乙炔基]1-苯二十碳醚(**4b**)的合成 合成方法同化合物**4a**, 产率73.1%; 淡黄色高粘度胶状物; C₆₂H₁₀₀O₃Si(计算值: 921.54); HRMS(EI), C₆₂H₁₀₀O₃Si(M⁺), 计算值: 920.74, 实测值: 920.7434. ¹H NMR(250 MHz, CD₂Cl₂), δ : 7.24~7.23[d, $J_{(H,H)} = 1.9$ Hz, 1H, Ar—H], 7.21~7.20[d, $J_{(H,H)} = 1.5$ Hz, 1H, Ar—H], 6.91(s, 2H, Ar—H), 4.22~4.17[t, $J_{(H,H)} = 6.6$ Hz, 2H, OCH₂], 3.99~3.89(m, 4H, 2 OCH₂), 3.25(s, 1H, CH), 2.23(s, 3H, CH₃), 1.81~1.71(m, 6H, 3CH₂), 1.49~1.35(m, 6H, 3CH₂), 1.41~1.08(m, 44H, 22CH₂), 0.82~0.90(m, 9H, 3CH₃). ¹³C NMR(100 MHz, CD₂Cl₂), δ : 160.03, 154.63, 153.74, 135.55, 135.01, 133.34, 117.73, 116.72, 114.46, 114.27, 103.40, 96.94, 91.11, 90.57, 81.56, 81.37, 80.22, 74.95, 70.03, 69.74, 34.54, 32.35, 32.12, 32.06, 30.83, 30.13, 30.09, 30.03, 29.87, 29.75, 29.44, 26.50, 26.12, 23.11, 23.07, 22.75.

1.2.7 四炔衍生物(**8a**和**8b**)的合成 将化合物**7**(113.6 mg, 0.115 mmol)和**4a**(499.2 mg, 0.692 mmol)溶于THF(10 mL)和六氢吡啶(5 mL)中, 加入PPh₃(5 mg), CuI(2.5 mg)及(Ph₃P)₂PdCl₂(10 mg). 在40 °C搅拌24 h, 冷却到室温, 倒入CH₂Cl₂(150 mL)及H₂O(50 mL)中, 分离出有机相, 并依次用10%乙酸(40 mL×3), H₂O(40 mL×3), 10% NaOH(40 mL×3), H₂O(40 mL×3)及食盐水(40 mL×3)洗涤, 用MgSO₄干燥后, 蒸去溶剂. 产物用旋转层析法纯化[洗脱液: V(PE): V(CH₂Cl₂) = 4:1, R_f=0.23]. 产量335.6 mg(产率87.3%); 淡黄色液体; C₂₃₃H₃₄₈O₆Si₄(计算值: 3357.59). ¹H NMR(250 MHz, CD₂Cl₂), δ : 7.42(s, 16H, Ar—H), 7.26(s, 12H, Ar—H), 4.27~4.21(m, 12H, 6OCH₂), 2.26(s, 18H, 6CH₃), 1.78~1.56(m, 12H, 6CH₂), 1.54~1.49(m, 12H, 6CH₂), 1.20~1.16(m, 170H, 85CH₂), 1.13~1.17(m, 84H, 24CH₃, 12CH), 0.85~0.78(m, 12H, 4CH₃). ¹³C NMR(100 MHz, CD₂Cl₂), δ : 158.40, 158.32, 133.49, 133.37, 133.29, 132.27, 131.13, 130.52, 122.63, 122.50, 116.71, 116.67, 116.42, 105.79, 92.13, 92.01, 88.99, 86.92, 73.96, 31.18, 29.85, 29.05, 28.96, 28.91, 28.62, 25.63, 21.94, 19.39, 17.66, 13.13, 10.55.

用类似方法合成化合物**8b**, 产率36.7%; 淡黄色液体; C₂₈₁H₄₄₄O₁₄Si₄(计算值: 4158.87). ¹H NMR(250 MHz, CD₂Cl₂), δ : 7.27~7.25(m, 12H, Ar—H), 6.93~6.92(m, 8H, Ar—H), 4.30~4.25(m, 12H, 6OCH₂), 3.99~3.90(m, 16H, 8OCH₂), 2.30~2.26(m, 18H, 6CH₃), 1.85~1.71(m, 12H, 6CH₂), 1.60~1.49(m, 12H, 6CH₂), 1.48~1.11(m, 278H, 97CH₂, 24CH₃, 12CH), 0.86~0.80(m, 36H, 12CH₃). ¹³C NMR(100 MHz, CD₂Cl₂), δ : 158.29, 158.20, 153.47, 152.58, 133.41, 133.33, 133.23, 132.12, 116.71, 116.58, 115.61, 113.22, 102.25, 95.73, 90.20, 89.31, 88.94, 88.87, 73.89, 68.88, 68.57, 31.18, 30.96, 30.90, 29.86, 29.09, 28.98, 28.91, 28.71, 28.61, 28.60, 25.67, 25.58, 25.13, 24.96, 21.93, 21.91, 19.36.

1.2.8 四炔衍生物(**9a**和**9b**)的合成 将氟化-*n*-四丁基铵(1 mol/L THF)(1.19 mL, 1.19 mmol)滴入化合物**8a**(326 mg, 0.099 mmol)的THF(15 mL)溶液中, 在室温下搅拌过夜. 加入CH₂Cl₂(150 mL)和H₂O(20 mL), 分离出有机相, 依次用H₂O(25 mL×3), 食盐水(25 mL×2)洗涤, MgSO₄干燥后, 蒸去溶剂. 通过柱层析[洗脱液: V(PE): V(CH₂Cl₂) = 4:1, R_f=0.19]纯化后得产物, 产量240 mg(产率89.2%); 黄色高粘度的胶状物; C₁₉₇H₂₆₈O₆(2732.32); GPC: 单峰, M_w: 3600.57; ¹H NMR(250 MHz, CD₂Cl₂), δ : 7.44(s, 16H, Ar—H), 7.26(s, 12H, Ar—H), 4.29~4.21(m, 12H, 6OCH₂), 3.19(s, 4H, 4CH), 2.26(s, 18H, 6CH₃), 1.84~1.77(m, 12H, 6CH₂), 1.55~1.47(m, 12H, 6CH₂), 1.28~1.10(m, 170H, 85CH₂), 0.85~0.80(m, 12H, 4CH₃). ¹³C NMR(100 MHz, CD₂Cl₂), δ : 159.57, 134.72, 134.53, 133.44, 133.34, 132.46, 131.76, 124.25, 122.35, 117.87, 117.82, 117.49, 92.91, 90.16, 89.94, 88.21, 83.42, 79.27, 75.13, 32.33, 31.00, 30.20, 30.12, 30.06, 29.77, 26.78,

23.09, 20.54, 17.96, 14.28, 13.02, 12.70.

用类似方法合成化合物 **9b**. 产率 72.8%; 黄色高粘度的胶状物; m. p. 68 ~ 70 °C; $C_{245}H_{364}O_{14}$ (3533.50); GPC: 单峰 M_w : 4263.46; 1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2), δ : 7.27 ~ 7.25 (m, 12 H, Ar—H), 6.95 ~ 6.94 (m, 8 H, Ar—H), 4.30 ~ 4.24 (m, 12H, $6OCH_2$), 3.98 ~ 3.91 (m, 16H, $8OCH_2$), 3.33 (s, 2H, CH), 2.27 ~ 2.26 (m, 18H, $6CH_3$), 1.85 ~ 1.71 (m, 12H, $6CH_2$), 1.73 ~ 1.33 (m, 12H, $6CH_2$), 1.32 ~ 1.15 (m, 194H, $97CH_2$), 0.89 ~ 0.80 (m, 36H, $12CH_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2), δ : 159.46, 159.38, 154.50, 153.79, 134.60, 134.48, 133.30, 117.99, 117.89, 117.87, 117.76, 117.19, 114.93, 112.97, 91.53, 90.16, 90.07, 90.05, 82.59, 80.35, 75.11, 75.06, 69.99, 69.97, 68.14, 32.33, 32.05, 31.97, 31.04, 31.01, 30.24, 30.15, 30.12, 30.07, 29.77, 29.70, 29.59, 26.83, 26.74, 26.11, 26.03, 23.10, 23.07.

1.2.9 长链亚烷基桥的芳炔类共轭大环(**10a** 和 **10b**)的合成 在搅拌下, 将化合物 **9a** (111.9 mg, 0.0421 mmol) 的吡啶 (15 mL) 溶液, 在室温下 96 h 内缓慢加到 CuCl (854.3 mg) 和 CuCl₂ (169 mg) 的吡啶 (50 mL) 悬浮液中. 将反应混合液倒入 CH₂Cl₂ (400 mL) 和 H₂O (200 mL) 中, 分出有机层, 依次用 25% NH₄OH, H₂O, 10% CH₃COOH/H₂O, 10% NaOH/H₂O 和饱和食盐水洗涤, MgSO₄ 干燥后, 蒸去大部分溶剂, 加入 MeOH (100 mL), 过滤后得粗产物, 溶以少量的甲苯, 柱层析后 (洗脱液: 甲苯), 将溶剂浓缩, 加入 MeOH, 过滤后的粗产物再用 CHCl₃ 重结晶, 得产物. 产量 94.4 mg (产率 84.1%); 淡黄色固体; m. p. 174 ~ 175 °C; $C_{192}H_{262}O_6$ (计算值: 2666.13); GPC: 单峰 M_w : 2657.22. 1H NMR (250 MHz, THF-*d*₆), δ : 7.52 (s, 16 H, Ar—H), 7.34 ~ 7.30 (m, 12 H, Ar—H), 4.31 ~ 4.30 (m, 12H, $6OCH_2$), 2.33 (s, 18H, $6CH_3$), 1.85 ~ 1.75 (m, 12H, $6CH_2$), 1.59 ~ 1.52 (m, 12H, $6CH_2$), 1.32 ~ 1.07 (m, 170H, $85CH_2$), 0.89 ~ 0.86 (m, 12H, $4CH_3$).

用同法合成化合物 **10b**, 产率 93.5%; 淡黄色固体; m. p. 126 ~ 128 °C; $C_{240}H_{358}O_{14}$ (计算值: 3467.40); GPC: 单峰, M_w : 3243.63. 1H NMR (250 MHz, CDCl₃), δ : 7.21 ~ 7.19 (m, 12H, Ar—H), 6.89 ~ 6.88 (m, 8H, Ar—H), 4.27 ~ 4.19 (m, 12H, $6OCH_2$), 3.93 ~ 3.88 (m, 16H, $8OCH_2$), 2.23 ~ 2.22 (m, 18H, $6CH_3$), 1.79 ~ 0.89 (m, 218H, $109CH_2$), 0.89 ~ 0.80 (m, 36H, $12CH_3$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl₃), δ : 158.60, 158.29, 153.95, 152.27, 133.20, 132.55, 131.42, 131.32, 124.50, 116.55, 116.50, 116.28, 115.91, 114.23, 111.58, 90.85, 89.09, 88.84, 88.70, 68.61, 68.59, 66.96, 52.40, 30.92, 30.61, 30.59, 30.45, 30.35, 30.30, 30.17, 30.14, 29.44, 29.30, 28.82, 28.79, 28.76, 28.74, 28.72, 28.67, 28.36, 28.25, 28.16.

2 结果与讨论

两个含长链亚烷基桥的芳炔类共轭大环合成的关键是单保护双炔化合物 **4** 及对称模板四碘化合物 **7** 的合成. 化合物 **4** 从 2,6-二碘-4-甲基苯酚(**1**)开始制备, 在 Mitsunobu 反应条件下, 化合物 **1** 与 *n*-二十二醇进行醚化, 产物 **2** 先与等摩尔的 4-(2-三异丙基硅基乙炔基)苯乙炔衍生物(**11a** 和 **11b**^[8])反应, 再与 3 倍的 3-氰基丙基二甲基硅基乙炔 [(CPDMS)acetylene]^[7] 进行偶合反应, 得 CPDMS-TIPS 保护的二炔化合物(**3a** 和 **3b**). 加了 3 倍的 (CPDMS)acetylene 是为了使受苯乙炔衍生物(**11a** 和 **11b**)单保护的 **2** 和原料 **2** 均能与 (CPDMS)acetylene 进行偶合, 生成产物(**3a** 和 **3b**)和副产物; 以 3-氰基丙基二甲基硅基 (CPDMS) 为保护基的优点是其含有 CN 基团, 使产物、原料及副产物的极性产生很大的差别, 易于产物通过柱层析分离^[7]. 用 K₂CO₃ 去掉 CPDMS 基后, 几乎得到定量的单保护 TIPS-双乙炔衍生物(**4a** 和 **4b**). ω -十九-二羧酸(**5**)用 BF₃·THF 进行还原, 产物 **6** 与苯酚 **1**^[5] 进行醚化, 得带活性基的模板化合物 **7**. 化合物 **4** 与 **7** 进行四重的 Pd 催化的 Hagihara 偶合反应, 得对称的带内取向 C₂₂ 烷基链的模板四炔衍生物 **8** (TIPS 保护形式). 用氟化四丁铵脱去 TIPS 保护基, 得环化所需的四炔衍生物 **9**. 在假象稀释条件^[9]下, 即将 **9** 的吡啶溶液在室温下缓慢滴加 (4 d) 到 CuCl-CuCl₂ 的吡啶悬浮液中, 进行 Glaser 分子内环化反应, 粗产物经柱层析纯化后得大环 **10a** (产率 84.5%) 及 **10b** (产率 92%).

四炔化合物 **9a** 和 **9b**(半环)与对应的环化产物 **10a** 和 **10b** 的纯度经 GPC 检测均为单峰, 两者的紫外吸收也表现出了极大的差别(图 1). **10a** 和 **10b** 是含长链亚烷基桥的芳炔类共轭大环, 带有两条内取向的 C₂₂ 的烷基链. 根据 Hoeger 等^[4] 提出的反拓扑碟状液晶设计的原则, 化合物 **10** 应呈现液晶性能, 但在偏光显微镜下没有观察到其液晶行为, **10a** 和 **10b** 的熔点分别为 174 ~ 175 和 126 ~ 128 °C, 与 **10a** 相比 **10b** 环上虽然多带 4 个己氧基链, 但仅仅是熔点降低了, 仍然没有液晶性能. 可能的原因是模板使环内部变得刚硬或发生了扭曲, 大环不再具有柔软的核, 也就不符合反拓扑盘状液晶设计的原则(柔软的核和刚硬的周边).

总之, 本文设计的合成含长链亚烷基桥的芳炔类共轭大环的路线所需的前体仅需几步就可获得. 由于采用分子内环化反应, 产物易于提纯且产率高, 这比报道过的其它大环合成法都有较大优势.

参 考 文 献

- [1] Freiser M. J. . Phys. Rev. Lett. [J], 1970, **24**: 1041—1043
- [2] Artal M. C. , Toyne K. J. , Goodby J. W. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 2001, **11**: 2801—2807
- [3] XIE Zheng(谢政), ZHANG Wei(张炜), HUANG Peng-Cheng(黄鹏程). Chinese J. Org. Chem. (有机化学)[J], 2002, **22**(8): 543—554
- [4] Hoeger S. , Cheng X. H. , Ramminger A. D. , *et al.* . Angew. Chem. [J], 2005, **44**: 2801—2805
- [5] Bell N. V. , Bowman W. R. , Coe P. F. , *et al.* . Can. J. Chem. [J], 1997, **6**: 873—883
- [6] Percec V. , Tsuda Y. . Macromolecules [J], 1990, **23**: 3509—3520
- [7] Hoeger S. , Bonrad K. . J. Org. Chem. [J], 2000, **65**: 2243—2245
- [8] Hoeger S. , Bonrad K. , Mourran A. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2001, **123**: 5651—5659
- [9] Galli C. , Mandolini L. . J. Chem. Soc. Chem. Commun. [J], 1982: 251—253

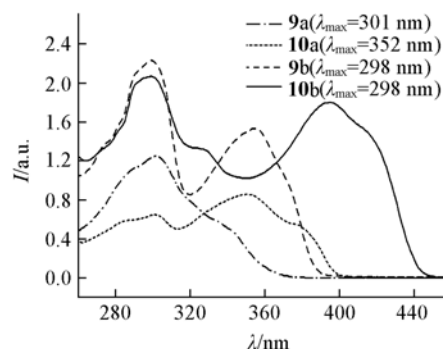


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of compounds **9a**, **10a** (shoulder at 301 nm), **9b** (shoulder at 353 nm) and **10b** (shoulder at 396 nm) in THF

Synthesis of Arylenealkyne Conjugated Macrocycles Containing Long Alkylene Bridge

CHENG Xiao-Hong^{1*}, Hoeger Sigurd²

(1. Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource of Ministry of Education, School of Chemistry Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe, Engesserstr. 18, 76131 Karlsruhe, Germany)

Abstract The synthesis of the first two arylenealkyne conjugated macrocycles containing long alkylene bridge *via* Glaser coupling of template-directed tetraacetylenes was reported. Tetraacetylenes intermediates with complex structures were constructed rapidly *via* quadruple Hagihara coupling of monoprotected bisacetylenes to appropriate tetraiodides and subsequent desilylation. The characterization of such compounds was carried out by NMR, GPC and UV-Vis spectra. Unfortunately the two compounds were not liquid crystals, without biaxial nematic mesophase character as expected.

Keywords Macrocycles; Arylenealkyne; Template; Biaxial nematic phase liquid crystal

(Ed.: H, J, Z)