

文章编号: 1007- 2985(2006) 06- 0107- 03

四芳基苯衍生物及三苯基吡啶的合成

鞠秀萍, 程晓红

(云南大学化学科学与工程学院, 教育部自然资源化学重点实验室, 云南 昆明 650091)

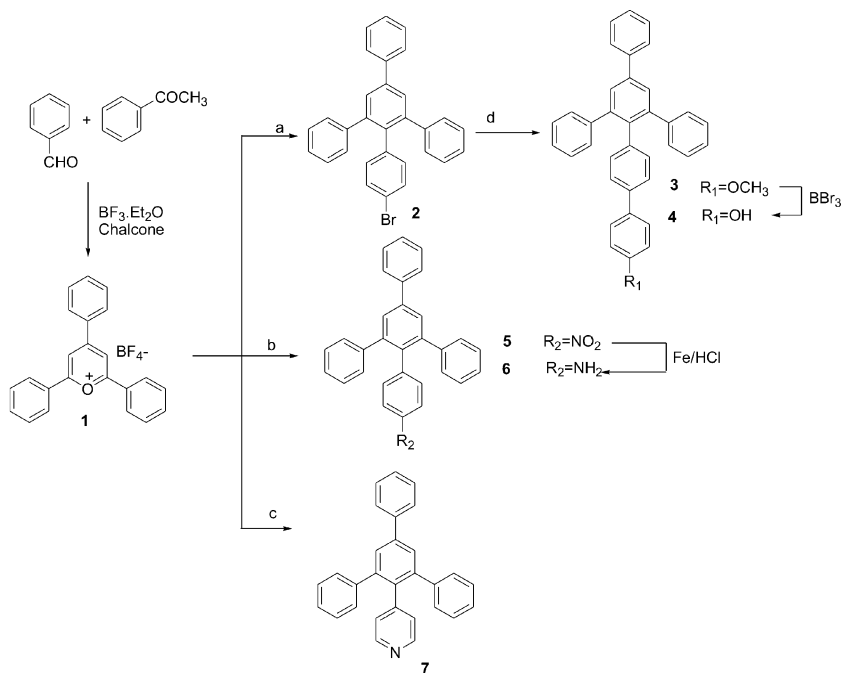
摘要: 从 2, 4, 6- 三苯基吡喃鎓盐出发, 通过与相应的芳基乙酸钠盐缩合及后续的 Pd(0) 催化的 Suzuki 偶合反应及硝基的还原反应等得到 5 个官能团化(四芳基苯衍生物: 溴代四苯基苯 2、对甲氧基四苯基苯 3、硝基四苯基苯 5、胺基四苯基苯 6 及 1, 3, 5- 三苯基- 2- 吡啶基苯 7. 采用 $^1\text{H-NMR}$ 、EA、MS 对化合物的结构进行了表征. 对此类化合物用于构建复杂大分子体系及用于光电材料的潜力作了预测.

关键词: 稠环芳香烃; 吡喃鎓盐; Suzuki 偶合反应; 缩合

中图分类号: O625. 15

文献标识码: B

稠环芳香烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 简称 PAH) 具有突出的光电性能, 在有机化工方面起着越来越重要的作用. 随着 C60(Fullerene) 的发现及对 PAH 致癌机理的研究, PAH 赢得了更广泛的重视^[1]. 最近报道的一种从吡喃鎓盐出发合成 PAH 的方法^[2]. 而吡喃鎓盐本身也是合成许多碳环或杂环体系的重要中间体, 而且它们本身具有独特的光、电物理化学性能^[3]. 笔者从醛酮出发采用一步法高产率地合成了 2, 4, 6- 三苯基吡喃鎓盐 1, 1 与相应的芳基乙酸钠盐缩合后得到溴代四苯基苯 2、硝基四苯基苯 5 及 1, 3, 5- 三苯基- 2- 吡啶基苯 7. 2 与对甲氧基苯硼酸发生 Suzuki 偶合反应得到对甲氧基四苯基苯衍生物 3; 3 脱甲基后得到对苯酚四苯基苯衍生物 4; 5 的硝基还原后得到胺基四苯基苯衍生物 6. 2, 3, 4, 6, 7 的结构尚未见文献报道, 而且它们均可作为合成官能团化 PAH 的前体^[4]. 合成路线如图 1 所示.



a - sodium *p*-bromophenylacetate; b - sodium *p*-nitrophenylacetate; c - sodium pyridinium acetate; d - Pd(PPh₃)₄, NaHCO₃, H₂O, CH₃O(CH₂)₂OCH₃

图 1 2, 4, 6- 三苯基吡喃鎓盐及其衍生物的合成

* 收稿日期: 2006- 11- 01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20472070); 云南省自然科学基金资助项目(2005E008M)

作者简介: 鞠秀萍(1978-), 女, 山东人, 云南大学化学科学与工程学院硕士生, 主要从事超分子化学研究; 程晓红(1968-), 女, 云南昆明人, 云南大学化学科学与工程学院教授, 德国理学博士, 博导, 主要从事超分子化学研究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR 谱用 Bruker-WH-250, -AM-400 或 -DRX-500 核磁共振仪. 德国 Vario EL 有机元素分析仪. Hewlett-Packard LD-TOF-system G2025A 质谱仪. 苯乙酮, 4-甲氧基苯乙酸, 对溴苯乙酸, 吡啶乙酸, BBr_3 均购自百灵威化学试剂公司. 其他药品为普通分析纯, 对甲氧基苯硼酸为自制.

1.2 2,4,6-三苯基吡喃 HCl 盐 1 的合成

在氮气保护下, 将苯乙酮 (24.0 g, 0.2 mol)、苯甲醛 (10.6, 0.1 mol) 及 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (3.0 mL) 的混合物加热至 100°C 下反应 2 h. 冷却至室温, 加入适量乙醚, 沉淀过滤并用乙醚洗涤, 干燥后得黄色晶体. 产率 65%; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.64 (s, 2H, ArH), 8.35~8.20 (m, 6H, ArH), 7.66~7.80 (m, 6H, ArH), 7.63~7.65 (m, 3H, ArH). calc. for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{O}$ (396.1309): C 69.73, H 4.32; found: C 69.09, H 4.25. MS (MALDI-TOF, DHB): m/z : 418.7[M+Na] $^+$, 436.2[M+K] $^+$.

1.3 四芳基苯衍生物及三苯基吡啶的合成通法

1 (0.5 mol)、芳基乙酸钠盐 (1.2 mol) [由芳基乙酸和甲醇钠的甲醇溶液 (0.5 mol/L) 制备] 溶解在 4 mL 乙酸酐中, 150°C 下搅拌反应 2 h. 反应完毕, 真空除去乙酸酐, 剩余物溶解在 15 mL 乙醚中, 依次用 10% NaOH、水、饱和食盐水 (各 3×10 mL) 洗涤, 无水硫酸镁干燥. 蒸去溶剂后, 粗产物上硅胶柱提纯 ($R_f = 0.38$, $\text{PE}/\text{CHCl}_3 = 5/1$).

溴代四苯基苯衍生物 2: 白色晶体, 产率 55.61%, m. p. $216\sim 218^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.69~7.71 (d, J=7.09 Hz, 2H, ArH), 7.68 (s, 2H, ArH), 7.45~7.48 (t, J=7.09 Hz, 2H, ArH), 7.3~7.40 (t, J=7.80 Hz, 1H, ArH), 7.20~7.22 (m, 6H, ArH), 7.12~7.13 (d, J=5.91 Hz, 6H, ArH), 6.73~6.75 (d, J=7.59 Hz, 2H, ArH). Elemental anal. (%) calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Br}$ (461.3917): C 78.17, H 4.54; found: C 78.09, H 4.59. MS (MALDI-TOF, DHB): m/z : 482.6[M+Na] $^+$, 500.1[M+K] $^+$.

硝基四苯基苯 5: 黄色晶体, 产率 55.61%; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.89~7.91 (d, J=7.78 Hz, 2H, ArH), 7.74 (s, 4H, ArH), 7.50~7.53 (t, J=6.90 Hz, 2H, ArH), 7.43~7.45 (t, J=7.78 Hz, 1H, ArH), 7.30 (s, 6H, ArH), 7.24 (s, 4H, ArH). Elemental anal. (%) calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (427.4932): C 84.29, H 4.95, N 3.28; found: C 84.31, H 4.65, N 3.48. MS (MALDI-TOF, DHB): m/z : 449.8[M+Na] $^+$, 467.3[M+K] $^+$.

1,3,5-三苯基-2-吡啶基苯 7: 白色晶体, 产率 30.6%. m. p. $179\sim 182^\circ\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.22 (d, J=5.75 Hz, 2H), 7.70~7.69 (d, 4H, J=6.45 Hz), 7.47~7.35 (m, 3H, ArH), 7.20~7.19 (t, 6H, J=6.45 Hz), 7.12~7.10 (q, 4H, ArH), 6.80 (d, J=5.45 Hz, 2H, ArH). ^{13}C NMR (500 M in CHCl_3): 149.0, 148.5, 142.7, 141.4, 140.4, 135.7, 130.2, 129.3, 128.3, 128.2, 127.6, 127.2, 127.1. Elemental anal. (%) calc. for $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}$ (383.4837): C 90.83, H 5.52, N 3.65; found: C 90.77, H 5.48, N 3.59. MS (MALDI-TOF, DHB): m/z : 405.8[M+Na] $^+$, 423.3[M+K] $^+$.

1.4 对甲氧基四苯基苯衍生物 3 的合成

在氮气保护下, 将 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mg) 加入到 2 (46 mg, 0.1 mmol)、甲氧基苯硼酸 (76 mg, 0.5 mmol)、乙二醇二甲醚 (2 mL) 和饱和碳酸氢钠溶液 (0.5 mL) 的混合物中, 将混合液放入油浴中加热回流反应 6 h. 停止反应, 冷却至室温, 隔夜放置. 过滤, 固体用氯仿溶解, 无水 MgSO_4 干燥, 上硅胶柱提纯. ($R_f = 0.45$, $\text{PE}/\text{CHCl}_3 = 1/1$), 即得化合物 3. 白色针状晶体, 产率 35.14%. m. p. $219\sim 222^\circ\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.70~7.72 (d, J=7.27 Hz, 2H, ArH), 7.69 (s, 2H, ArH), 7.44~7.47 (t, J=9.08 Hz, 4H, ArH), 7.35~7.38 (t, J=7.26 Hz, 2H, ArH), 7.19~7.22 (d, J=8.18 Hz, 2H, ArH), 7.17 (m, 9H, ArH), 6.88~6.91 (t, J=8.28 Hz, 4H, ArH), 3.81 (s, 3H, OCH_3). Elemental anal. (%) calc. for $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{O}$ (488.6176): C 90.95, H 5.78; found: C 90.88, H 5.83. MS (MALDI-TOF, DHB): m/z : 510.8[M+Na] $^+$, 528.3[M+K] $^+$.

1.5 对苯酚四苯基苯衍生物 4 的合成

3 (40 mg, 0.09 mmol) 溶解在 2 mL 干燥的二氯甲烷中, 溶液冷却到 -5°C 以下, 加入 BBr_3 (0.1 mL), 低温反应 1 h 后, 升至室温, 反应 20 h. 然后在冰浴下, 小心加入水至不再有剧烈沸腾现象, 再加入稍过量水, 搅拌使之充分水解. 向反应液中加入 10 mL 乙醚, 分出有机层, 并用饱和 NaHCO_3 溶液洗涤, 无水 MgSO_4 干燥. 除去溶剂, 粗产物上硅胶柱提纯. 产物 (无色针状晶体, 熔点大于 352°C) 干燥后得到白色得固体 ($R_f = 0.1$, $\text{PE}/\text{CHCl}_3 = 1/1$), 产率大于 90%, 初产物无需提纯直接用于下一步反应.

1.6 胺基四苯基苯衍生物 6 的合成

将 5 (66 mg, 0.15 mmol) 溶于适量苯中, 加入 Fe 粉 (30 mg, 0.53 mmol), 在剧烈搅拌下缓慢加入 5 滴浓盐酸至铁粉完全溶解, 常温搅拌 1 h 后升温到 90°C 继续反应 2 h. 冷却, 小心向其中加入 NaOH 溶液 (45 mg NaOH + 6 mL H_2O), 过滤不溶物用乙酸乙酯洗涤. 滤液分出有机层, 水层用乙酸乙酯萃取, 合并有机层, 加入适量水, 然后用浓盐酸酸化, 有固体析出, 过滤, 用乙酸乙酯洗涤, 即得产物, 白色固体, 产率 34.25%, m. p. $230\sim 232^\circ\text{C}$ (温度计未校正). ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.69~7.71 (d, J=6.78 Hz, 2H, ArH), 7.66 (s, 2H, ArH), 7.44~7.47 (t, J=6.78 Hz, 2H, ArH), 7.37 (t, J=6.78 Hz, 1H, ArH), 7.18~7.21 (m,

8H, ArH), 6.64(d, J= 6.78 Hz, 2H, ArH), 6.35(d, J= 6.78 Hz, 2H, ArH), 1.59(b, -NH₂). Elemental anal. (%) calc. for C₃₀H₂₃N (397.5103): C 90.64, H 5.83, N 3.52; found: C 90.57, H 5.77, N 3.46. MS (MALDI-TOF, DHB): m/z: 419.8[M+Na]⁺, 437.3[M+K]⁺.

2 结果与讨论

本实验非官能团的三芳基吡喃盐 1 的一步合成法与文献[5]报道相比, 1 的收率高, 提纯简便; 化合物 4 由于在空气中容易氧化, 在大多数有机溶剂中难溶, 其纯度仅用薄层检测, 没有进行核磁鉴定。

所合成的芳香卤代物、烷氧基化合物、酚羟基化合物是一类重要的中间体, 可通过官能团的转化, 如重金属催化的偶合反应进一步构建复杂的大分子体系^[6], 3, 5, 6, 7 还可进一步通过脱氢环化反应来获得官能团化的 PAH 衍生物^[4], 并可用作光电材料, 有关的工作正在进行之中。

参考文献:

- [1] DUONG H M, BENDIKOV M, STEIGER D, et al. Efficient Synthesis of a Novel, Twisted and Stable, Electroluminescent "Twistacene" [J]. *Org. Lett.*, 2003, 5(23): 4433-4436.
- [2] CHENG X H, HOEGER S, FENSKE D. Facile Synthesis and X-Ray Structure of Alkoxy-Functionalized [J]. *Org. Lett.*, 2003, 5(15), 2587-2589.
- [3] NIKOLOV P, METZOV S. Peculiarities in the Photophysical Properties of some 6-Styryl-2,4-Disubstituted Pyrylium Salts [J]. *J. Photochem Photobiol A: Chem.*, 2000, 135: 13-25.
- [4] SIMPSON C D, BRAND J D, BERRESHEIM A J, et al. Synthesis of a Giant 222 Carbon Graphite Sheet [J]. *Chem. Eur. J.*, 2002, 8(6): 1424-1429.
- [5] THOMA E J. *Science of Synthesis, Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations* [M]. New York: Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2003.
- [6] CHENG X H, JESTER S S, HOEGER S. Synthesis and Aggregates of Phenylene-Ethynylene Substituted Polycyclic Aromatic Compounds [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(19): 7065-7068.

Synthesis and Characterization of Functional Tetraarylbenzene Derivatives and Triphenylpyridine

JU Xiaping, CHENG Xiaohong

(Key Laboratory of Medical Chemistry for Natural Resource, Ministry of Education, College of Chemistry and Material Engineering, Yunan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Tetraarylbenzene derivatives and triphenylpyridine are readily available by condensation of phenylacetates with 2,4,6-triphenylpyrylium salts and undergo suzuki coupling with boronic acid or reduction the nitro group with Fe/HCl. The application of these compounds to construction of complicate architecture and as electrooptical materials are expected.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; pyrylium salt; suzuki reaction; condensation

(责任编辑 易必武)