

间三联苯类功能分子的合成及应用研究进展

程 格 王跃川*

(四川大学高分子材料科学与工程系 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 间三联苯是具有一定刚性的“角形”分子,在其骨架上引入功能基团后,被用作构筑功能大分子的基本模块。本文对这类功能模块的主要合成方法及其应用进行了综述。

关键词 间三联苯 功能模块 合成 应用

The Synthesis and Application of *m*-Terphenyls as the Building Blocks for Functional Macromolecules

Cheng Ge, Wang Yuechuan

(Department of Polymer, Science and Materials, State Key Laboratory of Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract *m*-Terphenyls are known as angled molecules with rigid structure. The units carrying functional groups have been used as key building blocks for functional macromolecules. The synthesis and application of *m*-terphenyls are reviewed.

Key words *m*-Terphenyls, Functional blocks, Synthesis, Application

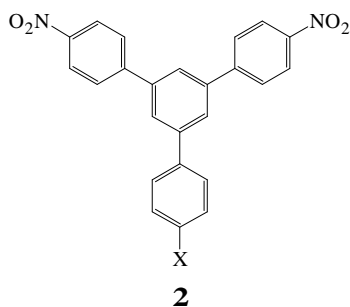
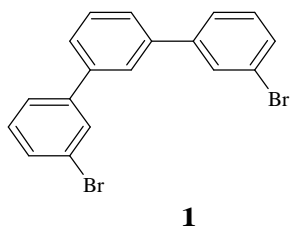
间三联苯及其衍生物外形呈“角形结构”,具有一定的刚性,它是间聚苯撑[Poly(*m*-phenylenes)]的最小结构单元。当间聚苯撑的聚合度 $n \geq 7$ 呈螺旋形,属柔性大分子,溶解性高于棒状结构的聚对苯撑[Poly(*p*-phenylenes)]。在间聚苯撑分子链中存在顺-反和反-反两种构象,相邻苯环间的扭曲角度介于 $34 \sim 53^\circ$ 之间,共轭程度低于聚对苯撑,其紫外光谱的最大吸收波长(λ_{\max})在 $248 \pm 1 \text{ nm}$ 附近,波长不随苯环数增加而增加,吸收强度则随苯环数增加而增大^[1~4]。间三联苯的 5'位经苯基取代后得到 C_{3v} 对称的 1,3,5-间三苯基苯,分子呈三叶形,在气相中苯环平面间的二面角为 $46 \pm 5^\circ$;在结晶状态下,苯环平面间的二面角分别为 $+34^\circ$ 、 -27° 和 $+24^\circ$ ^[5,6]。由于这种独特结构,间三联苯及其衍生物作为功能模块已被应用于:(1)充当共轭聚合物的隔离基;(2)合成树形络合物;(3)构筑二维共轭网络大分子;(4)形成超分子结构;(5)合成树枝状保护基。合成这类功能模块的方法分为前体芳构化的间接合成法和直接合成法两类,直接合成法主要采用强酸催化苯乙酮或取代苯乙酮的三聚反应和过渡金属催化的芳基偶联反应方法。本文就间三联苯功能模块的合成及其应用进行综述。

1 前体芳构化

用由溴代查尔酮经 Michael 缩合、脱酯、还原合成的前体经脱氢芳构化,得到 3,3'-二溴间三联苯(1)^[7]。苯甲醛和苯乙酮在路易斯酸催化下得到的 2,4,6-位芳基三取代的吡喃盐前体,经脱

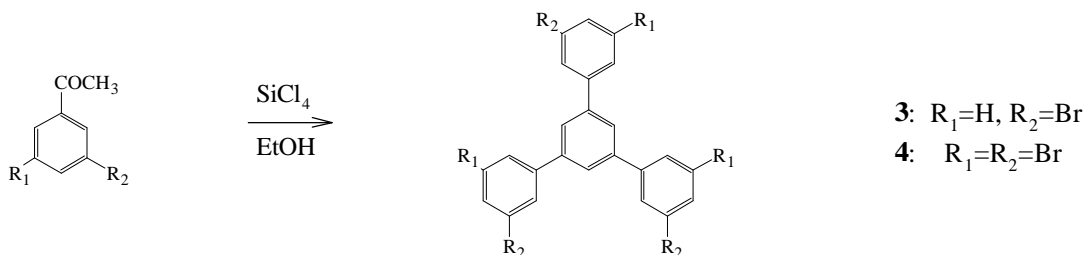
程 格 男, 34 岁, 博士, 从事过渡金属催化芳基偶联的研究与开发。*联系人
国家自然科学基金资助项目(29574169)
2000-11-21 收稿, 2001-11-19 修回

氧芳构化可以得到 5'位芳基取代的间三联苯(2)^[8]。



2 酸催化苯乙酮的三聚反应

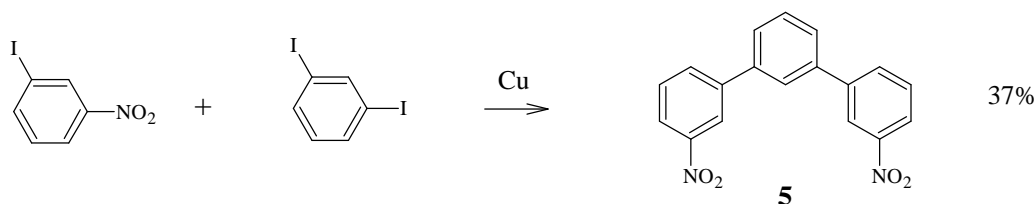
苯乙酮在强酸、全氟树脂磺酸(Nafion-H)或四氯化硅(TCS)催化下的三聚反应直接生成 1,3,5-间三苯基苯, 三聚产率超过 80%^[9]。笔者以间溴苯乙酮和 3,5-二溴苯乙酮为单体, 在四氯化硅催化下合成了 1,3,5-三(3'-溴苯基)苯(3)及六溴取代的 1,3,5-三(3',5'-二溴苯基)苯(4), 三聚反应的产率分别为 74%和 40%^[10]。



3 芳基偶联合成法

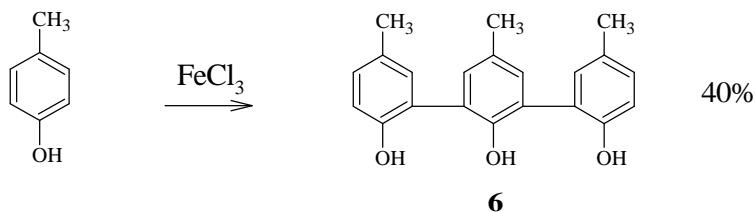
3.1 Ullmann 偶联

在铜粉催化下卤代芳烃偶联生成联芳基化合物的 Ullmann 反应中, 碘代芳烃最为活泼, 当芳环上连有吸电子基如 NO_2 和 CN 时可以促进反应。活性高的间硝基碘苯与间二碘苯经双重 Ullmann 偶联反应得到 3,3"位硝基双取代的间三联苯 **5**^[11]。



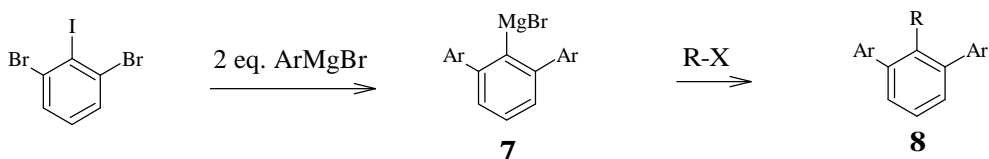
3.2 氧化偶联

对甲苯酚在过渡金属氧化剂(如: FeCl_3 、 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 等)作用下, 先生成被苯环稳定的酚氧自由基, 随后发生偶联反应生成 C—C 键, 得到氧化偶联产物。该反应通常需要化学计量的过渡金属盐, 反应产物以二聚产物为主, 延长反应时间可以得到三聚产物间三联苯酚(6)^[12]:



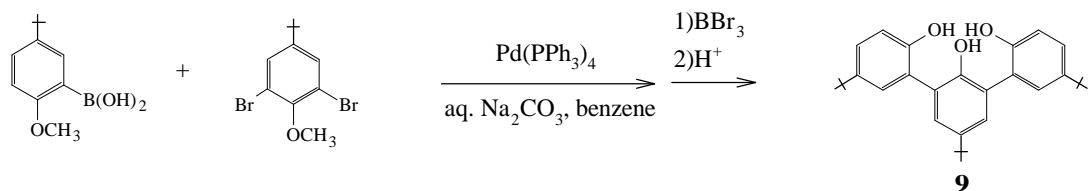
3.3 苯炔中间体与芳基格氏试剂偶联

在无催化剂的反应体系中, 邻二卤苯与芳基格氏试剂原位生成苯炔后, 再与另一当量的芳基格氏试剂亲核加成生成芳基偶联产物。三个当量的芳基格氏试剂与一个当量的 2,6-二溴碘苯“一锅法”可以合成间三联苯中间体 **7**, 中心环的 2'位由格氏试剂转换为其它功能基团后得到间三联苯衍生物 **8**^[13]。

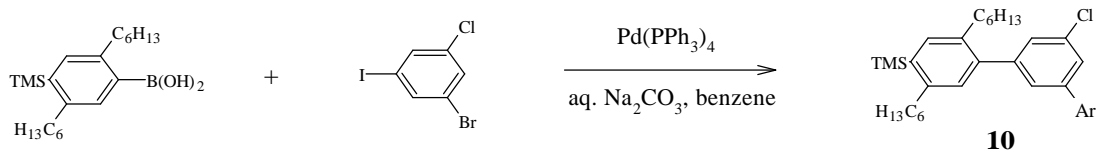


3.4 镍、钯催化的芳基偶联

过渡金属催化镁、硼、锌、锡、锰等元素的芳基有机化合物与芳卤的双重偶联可以合成对称的间三联苯。由于三苯基膦钯络合物 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和碱催化的 Suzuki 芳基偶联反应, 偶联产率高, 反应条件温和, 不需无水条件, 能容忍 CHO 、 COCH_3 、 COOC_2H_5 、 NO_2 等活性基团, 该反应是合成对称间三联苯及其衍生物的经典方法^[14,15]:



在芳基偶联反应中, 卤代芳烃的卤原子反应活性差异为 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, 借助这种差异, 通过选择偶联或位置保护与脱保护, 可以合成在特定位置带功能基团的间三联苯衍生物(**10**)^[16,17]:

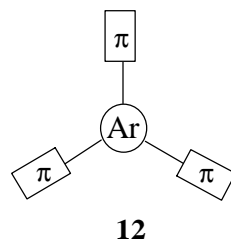
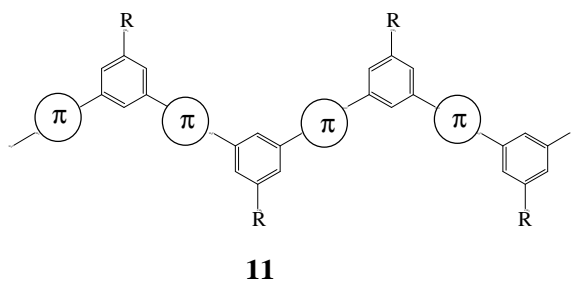


4 应用

4.1 充当共轭聚合物的隔离基

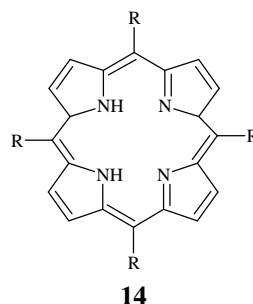
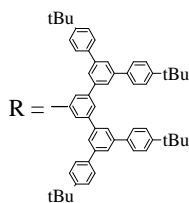
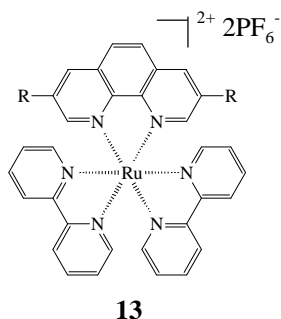
以间三联苯单元为隔离基团, 引入线型共轭聚合物的主链后, 增加了链间距, 阻碍了链的

重叠,使聚合物的结晶性降低,溶解性得到提高,改善了聚合物的加工性^[18,19]。另一方面,间三联苯在结构类似 **11** 的一维线型共轭聚合物中充当隔离基,控制有效共轭长度,调谐电致发光(LED)材料的发光颜色^[20]。以 1,3,5-三苯基苯构筑的星形共轭聚合物 **12** 不存在链间的电子转移或耦合,保证了三维共轭结构的光电性能^[21]。

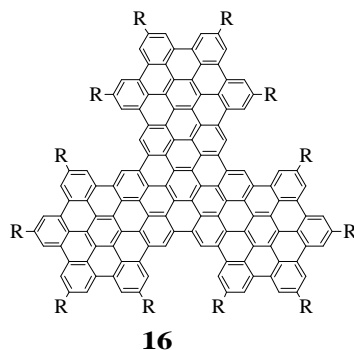
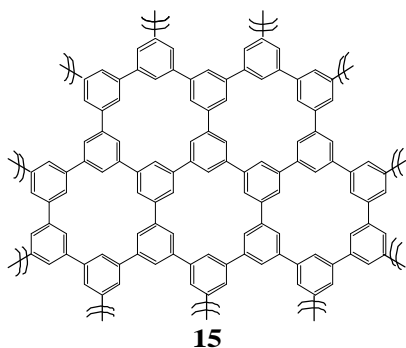


4.2 合成树形络合物

以六溴四苯 **4** 为核, 3,5-二苯基苯硼酸为“臂”, 采用收敛法合成的刚性树形配体, 与钌盐或卟啉环形成具有光、电活性的树形络合物 **13**、**14** 后, 树形配体充当有效的光吸收天线。这类树形络合物具有强烈吸收可见光和紫外光的性能, 在太阳能转换的研究领域中受到关注^[22,23]。



4.3 构筑二维共轭网络大分子

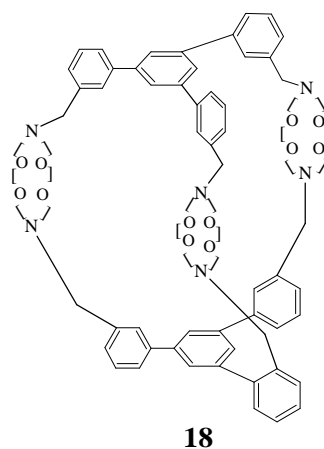
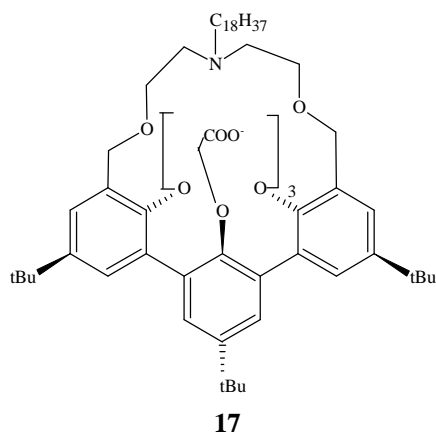


3,3'-二溴间三联苯 **1** 经芳基偶联可以构筑二维共轭网络大分子 **15**。1,3,5-三(3-溴苯基)苯 **3**

经钯催化的芳卤与末端炔偶联反应(Sonogashira coupling)、Diels-Alder 反应及脱氢反应得到分子内具有部分类石墨化结构的多环芳烃 **16**, 这类大分子结构准确, 具有平面离域大 π 体系, 紫外吸收范围较宽, 是纳米分子材料, 在 LED、有机磁性材料、碟状液晶、管束状分子通道、分子识别等领域有潜在的应用^[24,25]。

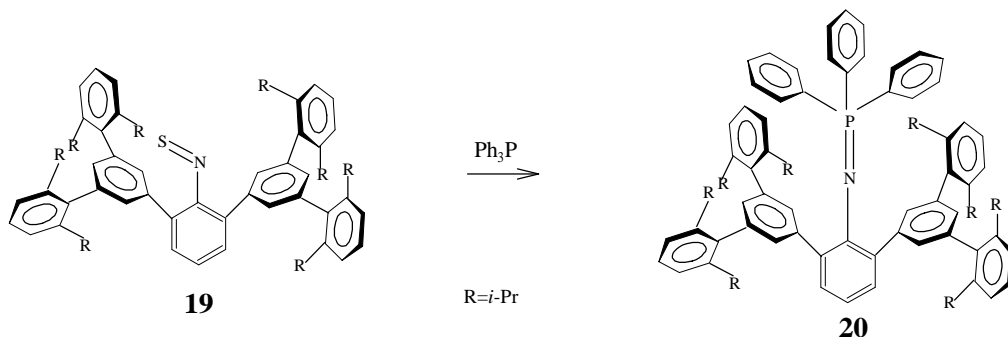
4.4 形成超分子结构

间三联苯 **9** 是合成半球冠 **17**(hemispherands)的母体, 半球冠 **17** 含三个羧氧原子, 五个醚氧原子和一个氮原子, 九个供体原子与球形三价 Eu^{3+} 离子形成配合物, 这种超分子结构屏蔽了溶剂中 O—H 或 N—H 键振动对 Eu^{3+} 的发光猝灭效应。当半球冠 **17** 中氮杂冠醚桥中 C—H 被氘代后, 屏蔽效应更为显著^[15]。



研究发现 1,3,5-三苯基苯衍生物在溶剂中能够与溶剂分子形成晶体复合物。氢键是形成这种超分子结构的作用力, 作用力的强弱与取代基的位置及种类相关。含氧基团在 1,3,5-三苯基苯外围苯环的对位取代后, 包结能力最强。利用这种特性, 以 1,3,5-三苯基苯为骨架构筑的环蕃 **18** 可用于分子识别^[26~28]。

4.5 合成树枝状保护基



以间三联苯 **7** 为母体模拟酶的拓扑结构, 合成树枝状分子 $\text{B}_{\text{pq}}\text{N}=\text{S}=\text{S}$ **19**^[29]。分子内全芳基骨架的树枝状保护基具有大的空间位阻效应, 类似酶一样将高反应活性的硫代亚硝基巧妙地深

嵌于空穴中, 非常完美地保护起来。既避免了杂原子所引起的副反应, 又提供了足够大的空间作为活性基团的反应场所。**19** 与脱硫试剂三苯基膦反应, 几乎定量地给出膦氮烯化合物 **20**, 阻止了硫代亚硝基化合物的二聚反应。

5 结语

在对具有复杂拓扑结构、性质独特的功能大分子的结构分解过程中, 间三联苯及其衍生物被归纳为一类功能模块。通过这种类似的归纳和总结, 我们力求发掘小分子模块在大分子的设计、合成及其应用研究中的潜在功能。

参考文献

- [1] Ozasa S, Fujioka Y, Hashina H et al. Chem. Pharm. Bull., 1983,31 (7):2313.
- [2] Williams D J, Colquhoun H M, O'Mahoney C A. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1994:1643.
- [3] Yamaota Y, Hayshi Y. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1978,51:2091.
- [4] 黄 量, 于德泉. 紫外光谱在有机化学中的应用, 北京:科学出版社, 1988:153.
- [5] Bastiansen O. Acta. Chem. Scand., 1952, 6:205.
- [6] Farag M S. Acta. Crystallogr., 1954,7:117.
- [7] Sunshine N B, Woods G F. J. Org. Chem., 1963,28:2518.
- [8] Spilopoulos I K, Mikroyannidis J A. Macromolecules, 1998,31: 1236.
- [9] Elmorsy S S, Pelter A, Smith K. Tetrahedron. Lett., 1991,32:4175.
- [10] 程 格, 甘 秋, 王跃川 等. 化学世界, 2000,41(3): 130.
- [11] Fujioka Y. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1984,57(12):3494.
- [12] Bowden K, Reece C H. J. Chem. Soc., 1950:2294.
- [13] Du Frank C-H, Hart H, Ng Daniel K-K. J. Org. Chem., 1986,51:3162.
- [14] Stanforth S P. Tetrahedron, 1998,54:263.
- [15] Oude Wolbers M P, van Veggel F C J M, Reinhoudt DV et al. J. Am. Chem. Soc., 1997,119:138.
- [16] Hensel V, Schluter A-D. Eur. J. Org. Chem., 1999,5:451.
- [17] Miller T M, Neenan T X et al. J. Am. Chem. Soc., 1992,114:1018.
- [18] Mikroyannidis J A. Polymer, 1999,40:3107.
- [19] Yamamoto T, Wu B, Kubota K. Chem. Lett., 2000:720.
- [20] Baumgarten M, Caparros D, Rettig W. Polym. Prepr., 2000,41(1):776.
- [21] Cherioux F, Audebert P. Chem. Mater., 1998,10,:1984.
- [22] Kimura M, Shiba T, Shirai H et al. Terahedron Lett., 2000,41:6809.
- [23] Kimura M, Shiba T, Shirai H et al. Macromolecules, 1999,32:8237.
- [24] Hensel V, Lutzow K, Schluter A-D. Polym. Prepr., 1995,36(1):574.
- [25] Berresheim A J, Muller M, Mullen K. Chem. Rev., 1999,99:1747.
- [26] Yamato T, Hideshima C, Tashiro M. J. Chem. Res., (S), 1996:266.
- [27] Thallapally P K, Chakraborty K, Desiraju G R et al. Terahedron Lett. 2000,56:6721.
- [28] Wallon A, Werner U, Vogtle F. Chem. Ber., 1990,123:859.
- [29] 谭 波, 赵玉芬, 后藤敬 等. 中国化学会全国第十届大环化学暨第二届超分子化学学术讨论会论文摘要集. 成都, 2000:295.