

文章编号: 1000-5013(2010)06 0645-04

# 三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸二酐的合成与表征

汪家喜, 荆彬, 侯晓伟, 李晓燕, 石慧英, 熊兴泉, 程琳

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 首先, 以邻二甲苯和邻苯二甲酸酐为起始原料, 经 Friedel-Crafts 反应、环化和还原反应合成 2, 3-二甲基蒽; 其次, 将 2, 3-二甲基蒽和原位生成的 4, 5-二甲基苯炔经 Diels-Alder 反应生成 2, 3, 6, 7-四甲基三蝶烯. 最后, 经氧化、脱水得到具有独特三维刚性芳香结构的化合物——三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸二酐. 通过红外光谱和<sup>1</sup>H NMR 谱对产品的结构进行表征, 结果表明所得谱图与产品结构相符合.

**关键词:** 三蝶烯; 二酐; 合成; Diels-Alder 反应

**中图分类号:** O 625.52<sup>+</sup> 2

**文献标识码:** A

芳香聚酰亚胺(PI)是一种极好的高性能聚合物, 具有优良的耐热性能、介电性能和力学性能, 广泛应用于航空航天和微电子等领域. 然而, 大部分全芳香聚酰亚胺既难熔融也难溶解, 使得它们难以被加工, 严重影响了其应用价值. 因此, 通过合成具有新颖结构的二酐或二胺单体, 对现有聚酰亚胺进行改性和合成新型的可溶性聚酰亚胺一直是人们研究的热点. 三蝶烯具有 D<sub>3h</sub> 对称性、独特的三维刚性结构和易官能团化的特点, 已应用于合成研究分子马达<sup>[1]</sup>、分子陀螺仪<sup>[2]</sup>和主客体化学<sup>[3]</sup>. Swager<sup>[4]</sup>合成的共轭聚合物可以检测 TNT, 也可作为各向异性的液晶材料、低介电常数材料和能同时加强韧性和模量的材料. Ghanem 等<sup>[5]</sup>报道了用于储氢的网状聚合物. Zhang 等<sup>[6]</sup>合成了含三蝶烯结构的, 具有良好的溶解性、良好的热氧化稳定性的聚酰亚胺. 最近, Xu 等<sup>[7]</sup>合成了具有良好溶解性和高分子量的超支化聚酰亚胺. 三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸是合成金属有机框架的潜在配体. 本文以邻二甲苯和邻苯二甲酸酐为起始原料, 经 Friedel-Crafts、环化、还原、Diels-Alder、氧化和脱水等 6 步反应, 合成具有独特三维刚性芳香结构的三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸二酐.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

(1) 仪器. Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司), DMX-400NMR 型核磁共振仪(TMS 为内标, 德国 Bruker 公司).

(2) 试剂. 4, 5-二甲基邻氨基苯甲酸(根据文[8]方法合成); 邻苯二甲酸酐、无水三氯化铝、浓硫酸、甲苯、锌粉、1, 2-二氯乙烷、高锰酸钾(分析纯, 上海国药集团试剂有限公司); 乙二醇二甲醚(化学纯, 上海国药集团试剂有限公司); 氨水、甲醇、氢氧化钠、乙酸酐、吡啶(分析纯, 广东汕头西陇化工厂); 邻二甲苯(分析纯, 辽宁沈阳化学试剂五厂); 亚硝酸异戊酯(分析纯, 上海科丰化学试剂有限公司).

### 1.2 合成步骤

以邻二甲苯和邻苯二甲酸酐为起始原料, 经 Friedel-Crafts、环化、还原、Diels-Alder、氧化和脱水等 6 步反应, 合成具有独特三维刚性芳香结构的三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸二酐. 反应式如图 1 所示.

1.2.1 2-(3, 4-二甲基苯甲酰基)苯甲酸的合成 在烧瓶中加入 45.0 g 无水三氯化铝, 113.0 mL 邻二

收稿日期: 2010-02-12

通信作者: 程琳(1964), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能与功能高分子材料的研究. E-mail: cheng@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50673031, 50973036); 福建省自然科学基金资助项目(2010J01041)

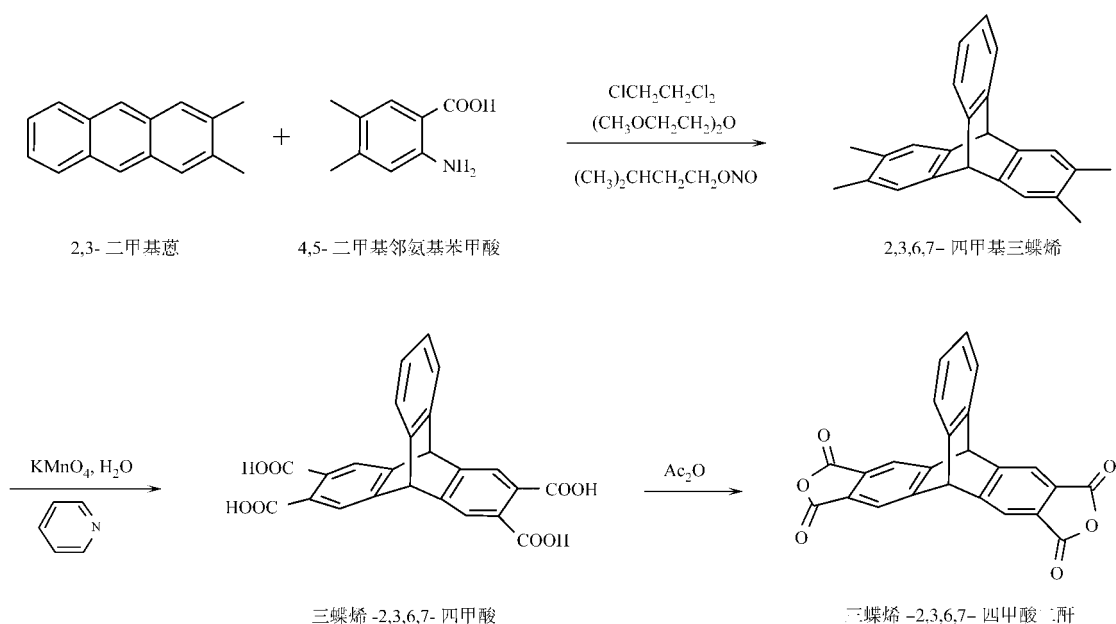


图 1 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐的合成

Fig. 1 Synthesis of triptycene-2,3,6,7-tetracarboxylic dianhydride

甲苯, 搅拌, 温度为  $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$  每隔 0.5 h, 平均分 3 次加入 22.5 g 邻苯二甲酸酐, 反应 0.5 h. 然后, 于室温下反应 2 h 及  $55 \sim 60^{\circ}\text{C}$  下反应 3 h. 边搅拌边将混合物倾入体积比为 5:1 的冰水-浓盐酸中, 可得白色沉降物. 抽滤后, 将滤饼溶于 375.0 mL, 质量分数为 6.0% 氢氧化钠水溶液中, 静置分层; 分出的水相再稀释, 用稀盐酸酸化至  $\text{pH} < 7$ , 抽滤, 干燥得 133.6 g 的白色固体, 测定其收率为 87.0%.

1.2.2 2,3-二甲基茚醌的合成 在烧瓶中加入 74.0 mL 浓硫酸, 搅拌下缓缓加入 33.6 g 的 2-(3,4-二甲基苯甲酰基)苯甲酸, 在  $85^{\circ}\text{C}$  下反应 1.5 h. 搅拌下, 将混合物倾入冰水混合物中可得黄绿色固体. 过滤后, 滤饼依次用水、氨水、乙醇洗涤; 然后干燥, 用邻二甲苯重结晶并干燥, 可得 218.1 g 得黄色针状晶体. 测定其收率为 58.0%, 熔点为  $217 \sim 218^{\circ}\text{C}$ .

1.2.3 2,3-二甲基茚的合成<sup>[9]</sup> 在烧瓶中加入 4.8 g 的 2-(3,4-二甲基苯甲酰基)苯甲酸, 15.0 g 活化锌粉, 200.0 mL 的  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氢氧化钠水溶液和 50.0 mL 甲苯, 搅拌回流 48 h. 冷却至室温, 抽滤, 未反应的锌粉用盐酸除去. 滤饼用甲苯重结晶, 干燥后可得 32.6 g 白色固体. 测定其收率为 63.4%, 熔点为  $261 \sim 262^{\circ}\text{C}$ .

1.2.4 2,3,6,7-四甲基三蝶烯的合成 在烧瓶中加入 3.0 g 的 2,3-二甲基茚, 160.0 mL 的 1,2-二氯乙烷, 40.0 mL 二乙二醇二甲醚, 加热到回流. 在 4 h 内同时滴入 7.5 g 的 4,5-二甲基邻氨基苯甲酸, 溶于 110.0 mL 二乙二醇二甲醚, 12.0 mL 亚硝酸异戊酯和 60.0 mL 的 1,2-二氯乙烷的混合液. 继续反应 3 h, 蒸出溶剂, 直至蒸气温度达  $160^{\circ}\text{C}$  为止. 待溶液稍冷后, 加入 3.0 g 顺丁烯二酸酐, 回流 15 min. 冷却到室温, 加入 8 g 氢氧化钠溶于 60.0 mL 甲醇和 60.0 mL 水的溶液, 振摇后回流 10 min. 冷却, 过滤, 滤饼用体积比为 1:1 的甲醇-水混合液洗涤, 干燥; 然后, 采用体积比为 1:9 的二氯甲烷-石油醚混合液为洗脱剂, 经硅胶柱色谱分离, 可得到 52.5 g 高纯度的白色固体. 测定其收率为 53.8%, 熔点为  $240 \sim 241^{\circ}\text{C}$ .

1.2.5 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸的合成 在烧瓶中加入 1.5 g 的 2,3,6,7-四甲基三蝶烯, 75.0 mL 吡啶和 12.0 mL 水, 搅拌, 回流. 在 30 h 内分批加入 30 g 高锰酸钾溶于 120.0 mL 水的溶液, 加毕, 继续反应 15 h. 过滤, 滤饼用 200.0 mL, 质量分数为 1.0% 的氢氧化钠水溶液洗涤. 滤液浓缩到 30 mL, 再加 20 mL 水, 用  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸酸化至  $\text{pH} = 1$ ; 过滤, 滤饼用丙酮和水重结晶, 干燥后可得 61.74 g 白色固体. 测定其收率为 83.7%, 熔点大于  $360^{\circ}\text{C}$ .

1.2.6 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐的合成 在烧瓶中加入 0.5 g 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸和 30.0 mL 乙酸酐, 搅拌, 在回流温度下反应 6 h. 冷却, 过滤, 滤饼用无水乙醚洗涤, 真空干燥后可得 70.39 g 白色

固体. 测定其收率为 84.8%, 熔点大于 300 °C.

## 2 结果与讨论

产品的结构通过红外光谱(IR)和<sup>1</sup>H NMR 谱进行表征, 三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸二酐的<sup>1</sup>H NMR 谱, 如图 2 所示.

2, 3-二甲基蒽的<sup>1</sup>H NMR 谱图(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)的 $\delta$ 值: 2.45(s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.39~7.42(m, 2H, H-6, 7), 7.75(s, 2H, H-1, 4), 7.94~7.98(m, 2H, H-5, 8), 8.28(s, 2H, H-9, 10).

2, 3, 6, 7-四甲基三蝶烯的 IR 谱图: -CH<sub>3</sub> 为 2 953, 2 856, 1 380 cm<sup>-1</sup>, 芳香基为 1 460 cm<sup>-1</sup>; 而其<sup>1</sup>H NMR 谱图(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)的 $\delta$ 值: 2.12(s, 12H, CH<sub>3</sub>), 5.26(s, 2H, H-9, 10), 6.91~6.93(m, 2H, H-12, 13), 7.14(s, 4H, H-1, 4, 5, 8), 7.29~7.31(m, 2H, H-11, 14).

三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸的 IR 谱图: -COOH 为 3 676~2 386 cm<sup>-1</sup>, C=O 为 1 713 cm<sup>-1</sup>; 而其<sup>1</sup>H NMR 谱图(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)的 $\delta$ 值: 5.98(s, 2H, H-9, 10), 7.05~7.07(m, 2H, H-12, 13), 7.48~7.51(m, 2H, H-11, 14), 7.76(s, 4H, H-1, 4, 5, 8), 13.07(br, s, COOH).

三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸二酐的 IR 谱: C=O 为 1 841, 1 780 cm<sup>-1</sup>, C-O 为 1 271 cm<sup>-1</sup>; 而其<sup>1</sup>H NMR 谱图(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)的 $\delta$ 值: 6.36(s, 2H, H-9, 10), 7.11~7.14(m, 2H, H-12, 13), 7.57~7.59(m, 2H, H-11, 14), 8.17(s, 4H, H-1, 4, 5, 8).

测试结果表明, 所得谱图与产品结构相符合.

以邻二甲苯和邻苯二甲酸酐为起始原料, AlCl<sub>3</sub> 为催化剂, 经 Friedel-Crafts 反应生成 2-(3, 4-二甲基苯甲酰基)苯甲酸; 在浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的作用下, 将 2-(3, 4-二甲基苯甲酰基)苯甲酸关环生成 2, 3-二甲基蒽醌, 然后, 通过改进的 Clemensen 还原, 即在 Zn 粉和 NaOH 溶液条件下, 将 2, 3-二甲基蒽醌还原成 2, 3-二甲基蒽.

2, 3-二甲基蒽和由 4, 5-二甲基邻氨基苯甲酸与亚硝酸异戊酯原位生成的 4, 5-二甲基苯炔; 然后, 经 Diels-Alder 反应得到 2, 3, 6, 7-四甲基三蝶烯. 该步反应很剧烈, 有 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 生成. 为了保证此反应的平

稳进行, 4, 5-二甲基邻氨基苯甲酸和亚硝酸异戊酯应慢慢地滴加到反应体系中. 在最优化研究中, 2, 3-二甲基蒽, 4, 5-二甲基邻氨基苯甲酸和亚硝酸异戊酯的最佳摩尔比是 1:3:6.

以体积比为 1:9 的二氯甲烷-石油醚为洗脱剂, 经硅胶柱色谱分离可以得到高纯度的 2, 3, 6, 7-四甲基三蝶烯. 据文[2, 10]报道, 取代的蒽和苯炔间的 Diels-Alder 反应不仅发生在蒽的 9, 10 位生成取代的三蝶烯, 而且还会发生在 1, 4 或 5, 8 位生成异构体, 并且区域选择性加成受到取代基的电子效应和空间效应的综合影响.

2, 3, 6, 7-四甲基三蝶烯中的甲基经 KMnO<sub>4</sub> 氧化、再酸化得到三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸<sup>[10]</sup>. 高锰酸钾的用量和加入方式是该步反应的关键因素. 因此, 加入了过量的高锰酸钾, 并以水溶液的形式加入. 2, 3, 6, 7-四甲基三蝶烯的 9, 10 位并没有像开始设想的一样被氧化, 而此结果已被文[10]证实. 三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸在乙酸酐中回流脱水就高产率的得到了三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸二酐.

## 3 结束语

以邻二甲苯和邻苯二甲酸酐为起始原料, 经 Friedel-Crafts、环化、还原、Diels-Alder、氧化和脱水共

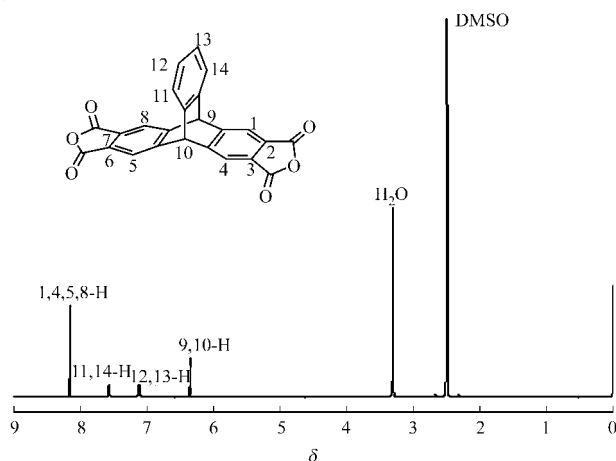


图 2 三蝶烯-2, 3, 6, 7-四甲酸二酐的<sup>1</sup>H NMR 谱

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of triptycene-2, 3, 6, 7-tetracarboxylic dianhydride

6步反应合成了具有独特三维刚性芳香结构的三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐,结构经IR和 $^1\text{H}$  NMR谱表征. 由于具有独特的结构,三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐将是合成新型聚酰亚胺的理想单体,而关于聚酰亚胺的合成将进行进一步的研究.

#### 参考文献:

- [1] KELLY T R, CAI X, DAMKACI F, et al. Progress toward a rationally designed, chemically powered rotary molecular motor[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(2): 376-386.
- [2] GODINEZ C E, ZEPEDA G, MORTKO C J, et al. Molecular crystals with moving parts: Synthesis, characterization, and crystal packing of molecular gyroscopes with methyl-substituted triptycyl frames[J]. *J Org Chem*, 2004, 69(5): 1652-1662.
- [3] 陈传峰, 韩涛, 江一. 三蝶烯及其衍生物的合成与应用研究进展[J]. *科学通报*, 2007, 52(12): 1349-1361.
- [4] SWAGER T M. Iptycenes in the design of high performance polymers[J]. *Acc Chem Res*, 2008, 41(9): 1181-1189.
- [5] GHANEM B S, MSAYIB K J, MCKEOWN N B, et al. A triptycene-based polymer of intrinsic microporosity that displays enhanced surface area and hydrogen adsorption[J]. *Chem Commun*, 2007(1): 67-69.
- [6] ZHANG Quan-yuan, LI Sheng-hai, LI Wen-mu, et al. Synthesis and properties of novel organosoluble polyimides derived from 1,4-bis[4-(3,4-dicarboxylphenoxy)] triptycene dianhydride and various aromatic diamines[J]. *Polymer*, 2007, 48(21): 6246-6253.
- [7] XU Zhen, XIONG Xing-quan, CHENG Lin. Novel hyperbranched polyimides from 2,6,12-triaminotriptycene[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19(9): 1127-1130.
- [8] BAKER B R, SCHAUB R E, JOSEPH J P, et al. An antimalarial alkaloid from hydrangea (XV): Synthesis of 5-, 6-, 7-, and 8-derivatives with two identical substituents[J]. *J Org Chem*, 1952, 17(1): 149-156.
- [9] MARTIN E L. A modification of the Clemmensen method of reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 1936, 58(8): 1438-1442.
- [10] RYBACKOVA M, BELOHRADSKY M, HOLY P, et al. Synthesis of highly symmetrical triptycene tetra- and hexacarboxylates[J]. *Synthesis*, 2007(10): 1554-1558.

## Characterization and Synthesis of Triptycene- 2,3,6,7-Tetracarboxylic Dianhydride

WANG Jia-xi, JING Bin, HOU Xiao-wei, LI Xiao-yan,  
SHI Hui-ying, XIONG Xing-quan, CHENG Lin

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** Firstly, *o*-xylene and phthalic anhydride underwent Friedel-Crafts reaction, cyclization and deoxidization reaction to afford 2,3-dimethylantracene. Then, 2,3-dimethylantracene and 4,5-dimethylbenzynes generated in situ underwent a Diels-Alder reaction to get 2,3,6,7-tetramethyltriptycene, followed by oxidation reaction and dehydration to get a compound with unique three-dimensional rigid aromatic structure, triptycene-2,3,6,7-tetracarboxylic dianhydride. The structures of the products were characterized by IR and  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

**Keywords:** triptycene; dianhydride; synthesis; diels-alder reaction

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)