

以三蝶烯为骨架的三氟甲磺酸芳香酯的合成

石曼, 肖义*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116000)

摘要: 以廉价易得的 1,8-二羟基蒽醌和 1,4-二羟基蒽醌为起始原料, 制备了关键中间产物 1,8,13,16-四羟基三蝶烯和 1,4,5,8-四羟基三蝶烯, 然后分别与三氟甲磺酸酐发生酯化反应, 得到了 1,8,13,16-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯和 1,4,5,8-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯, 收率分别为 46.2%和 70.5%。产物结构通过 HRMS、¹HNMR、¹⁹FNMR 确认。

关键词: 蒽醌; 三蝶烯; 三氟甲磺酸酐; 三氟甲磺酸芳香酯; 精细化工中间体

中图分类号: TQ245.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1507-06

Synthesis of aromatic triflate with triptycene as skeleton

SHI Man, XIAO Yi*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116000, Liaoning, China)

Abstract: Key intermediates 1,8,13,16-tetrahydroxytritycene and 1,4,5,8-tetrahydroxytritycene, prepared from cheap and readily available raw materials 1,8-dihydroxyanthraquinone and 1,4-dihydroxyanthraquinone, were esterified respectively with trifluoromethanesulfonic anhydride to obtain 1,8,13,16-tetra[(trifluoromethanesulfonyl)oxy]tritycene and 1,4,5,8-tetra[(trifluoromethanesulfonyl)oxy]tritycene with an individual yield of 46.2% and 70.5%. The structure of synthesized products were further confirmed by HRMS, ¹HNMR and ¹⁹FNMR.

Key words: anthraquinone; triptycene; trifluoromethane anhydride; aromatic triflate; fine chemicals intermediates

三蝶烯是一种具有双环[2,2,2]辛三烯结构的空
间桥联化合物^[1], 由 3 个苯环组成, 具有 D_{3h} 点群对
称、独特的三维刚性结构和开放式富电子空腔^[2]。
由于其独特的结构特点和丰富的反应性能, 在过去
几十年里, 以三蝶烯为骨架的衍生物被广泛应用于
超分子化学^[3]、分子识别^[4]、分子机器^[5]、多孔材料^[6]
和有机荧光材料^[7]等领域。目前, 三蝶烯衍生物制
备的方法通常有两种: 一种是用修饰的蒽或苯炔作
为反应前体来构建三蝶烯衍生物^[8]; 另一种是直接
对三蝶烯进行溴化^[9]、硝化^[10]等亲电取代, 来获取
制备其他三蝶烯衍生物的前体原料。由于前者合成方
法简单且产物实用性强, 研究相对较为成熟。

三氟甲磺酰基是一种良好的离去基团, 可用来
参与 Suzuki 交叉偶联反应、亲核取代反应和 Heck

反应等^[11]。将多个三氟甲磺酰基引入三蝶烯中来制
备重要的中间体, 可为三蝶烯衍生物的发展提供坚
实的基础, 但近些年关于此方面的研究报道相对较
少。LEUNG 等^[12]将三氟甲磺酰基引入到三蝶烯的
1、8 号位, 设计合成出一种空间体积大且刚性强的
手性单膦配体, 且与 Pd(II) 构成的催化体系能有效
地用于芳基溴和芳基硼酸之间的交叉偶联反应。
2018 年, SCHWARTZEN 等^[13]将多个三氟甲磺酰基
引入到三蝶烯中制备出 1,8,13,16-四[(三氟甲磺酰基)
氧基]三蝶烯, 总收率为 11.3%。具体合成路线如图
1 所示, 该法以 1,8-二[(三氟甲磺酰基)氧基]蒽^[14]为
反应物, 采用分步法进行酯化反应, 原子利用率低、
制备成本高, 且中间产物芳香三氟甲磺酸酯具有不
稳定性, 不利于后续工业化生产。

收稿日期: 2022-01-13; 定用日期: 2022-03-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220048

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21776037)

作者简介: 石曼 (1995—), 女, 硕士生, E-mail: 1920467492@mail.dlut.edu.cn。联系人: 肖义 (1973—), 男, 教授, E-mail: xiaoyi@dlut.edu.cn。

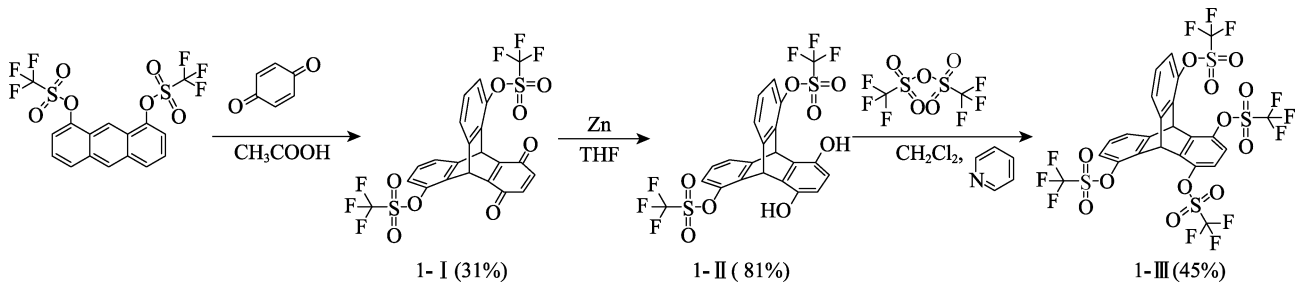


图 1 文献报道 1,8,13,16-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯的合成路线^[13]

Fig. 1 Synthetic route of 1,8,13,16-tetra[(trifluoromethanesulfonyl)oxy]tritycene^[13]

为了解决上述方法存在的问题,本文拟用合成成本低、稳定性强的 1,8-二甲氧基萘^[15-16]为反应物,先合成出 1,8,13,16-四羟基三蝶烯,再在吡啶催化下进行酯化反应,并得到最佳反应条件。本文设计的路线旨在提高中间产物的稳定性和制备 1,8,13,16-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯的总收率,为其工业化生产提供借鉴和参考。为了进一步扩展制备三氟甲磺酰芳香酯的底物,以 1,4-二羟基萘醌为原料,合成化合物 1,4,5,8-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯。期望利用三蝶烯不同活性位点制备出不同的中间体,来满足三蝶烯衍生物功能化的需求。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

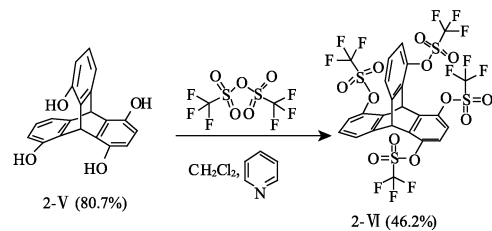
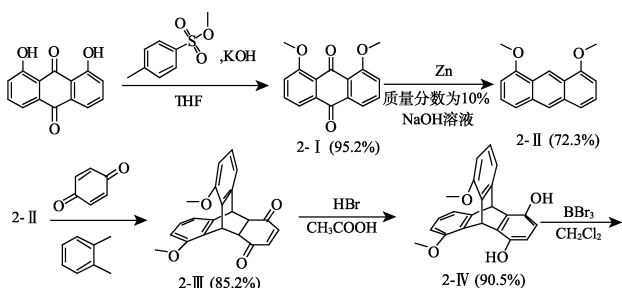
丙酮、无水二甲苯、正己烷、冰醋酸、二氯甲烷、吡啶、甲醇、四氢呋喃(THF)、乙腈、1,4-二氧六环、乙酸乙酯,AR,国药集团化学试剂有限公司;1,8-二羟基萘醌、1,4-二羟基萘醌、对甲苯磺酸甲酯、锌粉、氢氧化钾、硼氢化钠、浓盐酸、碳酸氢钠、无水硫酸钠、氯化亚锡、氢溴酸、硝酸铈铵(CAN)、硫酸铜、对苯醌、三溴化硼(BBr₃)、保险粉(Na₂S₂O₄),AR,阿拉丁生化科技股份有限公司。

Bruker Avance II 400 型核磁共振波谱仪、Ultraflex extreme 型基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪(MALDI-TOF),德国 Bruker 公司。

1.2 方法

1.2.1 1,8,13,16-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯(2-VI)的合成

合成路线如下所示。



1.2.1.1 1,8-二甲氧基萘(2-II)的合成

参考文献[15-16],以 1,8-二羟基萘醌 6.00 g (24.98 mmol) 为原料,制备得到 4.61 g 淡黄绿色固体 2-II,收率 72.3%。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 9.24 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 7.57 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.42~7.34 (m, 2H), 6.73 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 4.09 (s, 6H)。

1.2.1.2 1,8-二甲氧基-9,10-二氢-9,10[1',2']-苯桥萘-13,16-二酮(2-III)的合成

在氩气保护下,将化合物 2-II 3.20 g (13.43 mmol)、对苯醌 7.26 g (67.15 mmol) 及无水二甲苯(20 mL)加入到 50 mL 反应瓶中,加热回流 8 h。反应结束后,冷却至室温,减压除去溶剂,粗产品依次用冷二甲苯(0 °C)、正己烷、甲醇洗涤,去除黑色杂质,得到 3.98 g 亮绿色固体 2-III,收率 85.2%。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 7.12 (dd, *J* = 8.2、7.4 Hz, 1H), 7.04~6.98 (m, 2H), 6.81 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.74 (dd, *J* = 8.3、0.7 Hz, 1H), 6.68~6.63 (m, 1H), 6.28 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 5.82 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 4.79 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.06 (dd, *J* = 6.8、2.5 Hz, 2H)。

1.2.1.3 1,8-二甲氧基-13,16-二羟基三蝶烯(2-IV)的合成

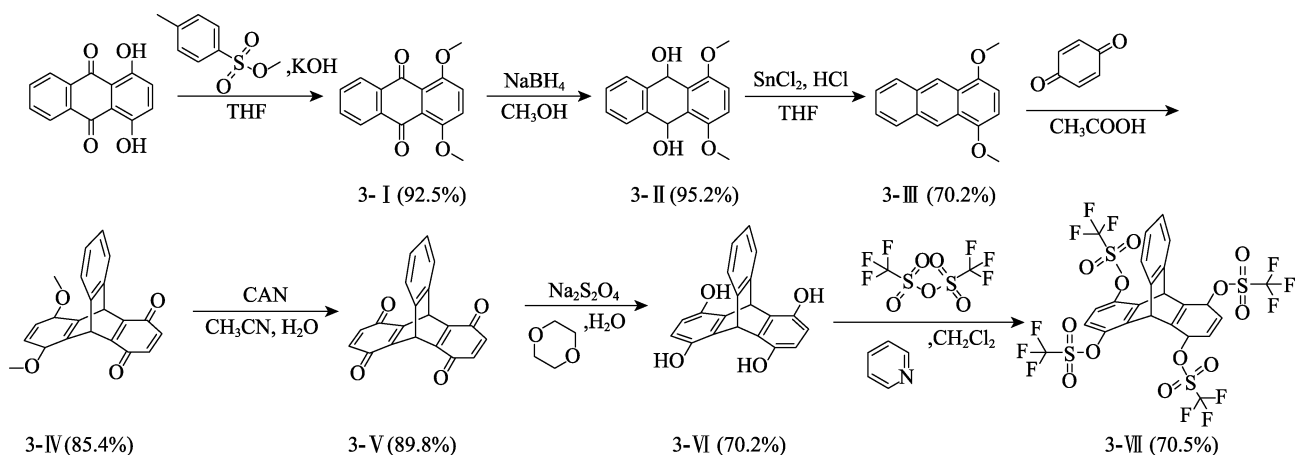
在氩气保护下,将化合物 2-III 3.50 g (10.10 mmol) 加入到冰醋酸(30 mL)中加热回流。将质量分数 48% 的氢溴酸(0.04 mL)缓慢滴入反应液,继续加热回流 1 h。反应完成后,冷却至室温,过滤得粗产品。粗产品用柱色谱分离,流动相为: *V*(二氯甲烷): *V*(甲醇)=50:1,得到 3.18 g 灰色固体 2-IV,收率 90.5%。¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 8.74 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.95~6.88 (m, 2H), 6.69~6.61 (m, 2H), 6.55 (s, 1H), 6.28 (s, 2H), 5.76 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 3.80 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H)。

1.2.1.4 1,8,13,16-四羟基三蝶烯(2-V)的合成

在氩气保护下,将化合物2-IV 3.00 g(8.66 mmol)及干燥的二氯甲烷(30 mL)加入到100 mL反应瓶中。0 °C下,将 BBr_3 3.8 mL(38.97 mmol)缓慢滴加到反应瓶中,反应液在20 °C下反应14 h。反应完成后,冷却至0 °C,将水缓慢滴入反应液淬灭多余的 BBr_3 。向反应液中加入碳酸氢钠调pH至中性。反应液浓缩,用乙酸乙酯萃取,有机相水洗,无水硫酸钠干燥,得到2.23 g浅棕色固体2-V,收率80.7%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 9.26 (s, 2H), 8.64 (d, $J = 15.1$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 6.74~6.68 (m, 2H), 6.47 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H), 6.46~6.42 (m, 2H), 6.29~6.22 (m, 2H), 5.63 (s, 1H)。ESI-HRMS, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, m/z : $[\text{M}+\text{Cl}]$ 理论值 353.0586, 实测值 353.0575。

1.2.1.5 1,8,13,16-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯(2-VI)的合成

在氩气保护下,将化合物2-V 2.00 g(6.28 mmol),



1.2.2.1 1,4-二甲氧基蒽醌(3-I)的合成

参考文献[15]方法,以1,4-二羟基蒽醌 8.00 g(33.30 mmol)为原料,制备得到8.26 g亮黄色固体3-I,收率92.5%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 8.17 (m, 2H), 7.71 (m, 2H), 7.35 (s, 2H), 4.00 (s, 6H)。

1.2.2.2 9,10-二氢-1,4-二甲氧基-9,10-蒽二酚(3-II)的合成

在氩气保护下,将化合物3-I 6.00 g(22.37 mmol)溶于THF(200 mL)和甲醇(200 mL)的混合液中。0 °C下,缓慢地分批加入硼氢化钠4.23 g(111.83 mmol),此温度下反应2 h。反应完成后,缓慢滴加冰醋酸调pH至中性。减压旋蒸除去溶剂,加入水中,抽滤,水洗,得到5.79 g淡黄色固体3-II,收率95.2%,无需进一步纯化。

1.2.2.3 1,4-二甲氧基蒽(3-III)的合成

在250 mL反应瓶中,将化合物3-II 5.00 g(18.36 mmol)、氯化亚锡10.44 g(55.09 mmol)加

吡啶 5.08 mL(62.83 mmol)及干燥二氯甲烷(30 mL)加入到100 mL反应瓶中。0 °C下,将三氟甲磺酸酐10.55 mL(62.83 mmol)缓慢滴加到反应瓶中,然后缓慢升至20 °C,继续反应10 h。反应完成后,反应液加水稀释,用二氯甲烷萃取。有机相用饱和硫酸铜洗、无水 Na_2SO_4 干燥,过滤,减压旋蒸除去溶剂得粗产品。粗产品用柱色谱分离,流动相为 V (石油醚): V (乙酸乙酯)=50:1,得2.44 g白色固体2-VI,收率46.2%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.52 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.23 (dd, $J = 8.3$ 、7.5 Hz, 2H), 7.18 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H), 7.11 (s, 1H), 6.55 (s, 1H), 5.95 (s, 1H)。 $^{19}\text{F NMR}$ (377 MHz, CDCl_3), δ : -72.62 (s), -72.99 (s), -73.10 (s)。ESI-HRMS, $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_4$, m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 理论值 868.8756, 实测值 868.8790。

1.2.2 1,4,5,8-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯(3-VII)的合成

合成路线如下所示。

入THF(100 mL)中,缓慢滴加浓盐酸9.18 mL(110.17 mmol),室温下反应1.5 h。反应完成后,反应液过滤,依次用1 mol/L盐酸、甲醇洗,得到3.17 g绿色固体3-III,收率70.2%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 8.77 (s, 2H), 8.04 (dd, $J = 6.4$ 、3.3 Hz, 2H), 7.47 (dd, $J = 6.5$ 、3.2 Hz, 2H), 6.61 (s, 2H), 4.04 (s, 6H)。

1.2.2.4 5,8-二甲氧基-9,10-二氢-9,10[1',2']-苯桥蒽-1,4-二酮(3-IV)的合成

参考文献[15]方法,制备得到3.88 g红色固体3-IV,收率85.4%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.43 (m, 2H), 7.01 (m, 2H), 6.58 (s, 2H), 6.53 (s, 2H), 3.79 (s, 6H)。

1.2.2.5 9,10[1',2']-苯桥蒽-1,4,5,8-四酮(3-V)的合成

参考文献[15]方法,得到3.11 g黄色固体3-V,收率89.8%。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.48 (dd, $J = 5.3$ 、3.2 Hz, 2H), 7.08 (dd, $J = 5.4$ 、3.1 Hz, 2H), 6.65

(s, 4H), 6.18 (s, 2H)。

1.2.2.6 1,4,5,8-四羟基三蝶烯 (3-VI) 的合成

在氩气保护下, 将化合物 3-V 3.00 g (9.55 mmol)、保险粉 11.63 g (11.63 mmol) 加入到 1,4-二氧六环 (50 mL) 和水 (50 mL) 组成的混合液中, 室温下搅拌 8 h。反应完成后, 将反应液倒入水中, 过滤收集滤饼。粗产品用水清洗, 真空干燥, 得到 2.14 g 粉色固体 3-VI, 收率 70.2%。¹HNMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 8.67 (s, 4H), 7.31 (s, 2H), 6.94 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 6.27 (s, 4H), 6.07 (s, 2H)。

1.2.2.7 1,4,5,8-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯(3-VII)的合成

在氩气保护下, 将化合物 3-VI 2.00 g (6.28 mmol)、吡啶 5.08 mL (62.83 mmol) 及干燥的二氯甲烷 (50 mL) 加入到 100 mL 反应瓶中。0 °C 下, 将三氟甲磺酸酐 10.55 mL (62.83 mmol) 缓慢滴加到反应瓶中, 反应液在 20 °C 下搅拌 10 h。反应完成后, 反应液加水稀释, 用二氯甲烷萃取, 有机相用饱和硫酸铜洗、无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压旋蒸除去溶剂得粗产品。粗产品用柱色谱分离, 流动相为 *V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=40:1, 得到 3.75 g 白色固体 3-VII, 收率 70.5%。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 7.53 (dd, $J = 5.4, 3.2$ Hz, 2H), 7.17 (dd, $J = 5.5, 3.2$ Hz, 2H), 7.15 (s, 4H), 6.20 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H)。¹⁹FNMR (377 MHz, CDCl₃), δ : 72.93 (d, $J = 36.2$ Hz)。ESI-HRMS, C₂₄H₁₀F₁₂O₁₂S₄, m/z : [M+Na]⁺ 理论值 868.8756, 实测值 868.8794。

2 结果与讨论

在合成两种以三蝶烯为骨架的三氟甲磺酸芳香酯时, 采用一步酯化方法。在制备 1,8,13,16-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯 (2-VI) 时, 以 1,8-二甲氧基萘 (2-II) 为原料, 经多步反应得到稳定性强、纯度高的 1,8,13,16-四羟基三蝶烯 (2-V), 后与三氟甲磺酸酐发生酯化反应, 反应的总收率为 28.7%, 工艺路线和收率均优于文献[13], 更适用于后续的工业化生产。在制备 1,4,5,8-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯 (3-VII) 时, 首先以 1,4-二羟基萘醌为原料制备 1,4-二甲氧基萘, 3 步总收率为 61.8%, 然后经几步简单、高效的反应得到高纯度 1,4,5,8-四羟基三蝶烯 (3-VI), 最后与三氟甲磺酸酐发生酯化得到 3-VII, 反应总收率为 23.5%, 且产物结构通过 NMR 和 ESI-HRMS 表征。

虽然合成 2-VI、3-VII 的路线有所不同, 但都涉及到要先得到关键中间体, 含 4 个酚羟基的三蝶烯 (2-V、3-VI), 再与三氟甲磺酸酐进行酯化反应, 两个步骤对目标产物的总收率起到决定性作用。

2.1 不同脱甲基试剂对制备四羟基三蝶烯的影响

2.1.1 酸性脱甲基化试剂对 2-V 合成的影响

脱甲基化反应常用的酸性试剂有氢溴酸-乙酸、BBr₃、三氯化铝等。TIAN 等^[17]在含有酚羟基的三蝶烯衍生物脱甲基化过程中, 使用三溴化硼脱甲基效果优于三氯化铝。此外, 在实验过程中发现, 用氢溴酸-乙酸对 1,8-二甲氧基-13,16-二羟基三蝶烯 (2-IV) 进行脱甲基, 收率不到 10%。因此, 最终选用 BBr₃ 对 2-IV 进行脱甲基化反应。

温度是 BBr₃ 脱甲基的重要影响因素。在 1.2.1.4 节条件下, 固定反应时间为 14 h, 考察了反应温度对 1,8,13,16-四羟基三蝶烯 (2-V) 收率的影响, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 当温度达到 20 °C, 2-V 的收率最佳, 为 81%。继续升温, 2-V 收率降低, 可能是 BBr₃ 受热分解, 部分失效, 导致脱甲基不彻底, 产生副产物。因此, 选择反应温度为 20 °C。

表 1 反应温度对 1,8,13,16-四羟基三蝶烯收率的影响
Table 1 Effect of reaction temperature on yield of 1,8,13,16-tetrahydroxytryptcene

序号	反应温度/°C	收率/%
1	0	50
2	10	60
3	20	81
4	30	78
5	45	42

注: $n(2-IV): n(BBr_3)=1:4.5$, 2-IV 8.66 mmol, 二氯甲烷 10 mL, 反应时间 14 h。

2.1.2 氧化脱甲基试剂对 3-VI 合成的影响

用 BBr₃ 脱甲基来制备 1,8,13,16-四羟基三蝶烯虽能获得较高收率, 但 BBr₃ 对空气敏感, 后处理加水可能会出现大量络合物, 为后续的工业化生产增加一定难度。

对苯二酚及其甲基醚在硝酸铈铵作用下室温就能被氧化为醌。在以 3-IV 为反应物制备 1,4,5,8-四羟基三蝶烯^[18]的过程中, 设计了绿色环保、操作简单的合成路线。先用硝酸铈铵在室温下将甲氧基氧化为醌, 再用保险粉还原为酚羟基, 反应液倒入水中产物直接析出。该法耗时短, 中间产物无需进一步分离纯化, 易于实现工业化生产。

2.2 多三氟甲磺酰基取代三蝶烯制备的探究

在含酚羟基反应物与三氟甲磺酸酐发生磺酰化反应中, 常添加一些有机碱 (如吡啶、三乙胺)。一方面, 有机碱可与三氟甲磺酸酐发生亲核反应生成活性中间体; 另一方面, 有机碱可中和产生的三氟甲磺酸。对于催化位阻大的反应物进行此反应, 如文献[17]中, 选择添加亲核性更强的吡啶, 产物收

率高达 85%。本实验以 1,8,13,16-四羟基三蝶烯为反应物与三氟甲磺酸酐进行磺酰化反应时, 选用吡啶

作为亲核催化剂及缚酸剂。其反应机理示意图如图 2 所示。

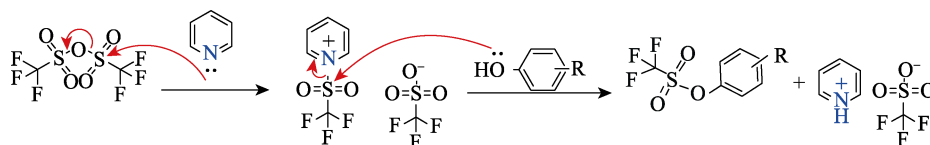


图 2 酚羟基与三氟甲磺酸酐反应机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the reaction mechanism of phenolic hydroxyl group with trifluoromethanesulfonic anhydride

为了确保 4 个酚羟基完全被酯化, 要严格控制三氟甲磺酸酐和吡啶的投料比。按 1.2.1.5 节实验方法, 先在 0 °C 下缓慢滴加三氟甲磺酸酐, 后在 20 °C 下反应 10 h, 考察 $n(1,8,13,16\text{-四羟基三蝶烯}) : n(\text{三氟甲磺酸酐}) : n(\text{吡啶})$ 对 2-VI 收率的影响, 结果见表 2。

表 2 $n(1,8,13,16\text{-四羟基三蝶烯}) : n(\text{三氟甲磺酸酐}) : n(\text{吡啶})$ 对 2-VI 收率的影响

Table 2 Effect of $n(1,8,13,16\text{-tetrahydroxytritycene}) : n(\text{anhydride}) : n(\text{pyridine})$ on yield of compound 2-VI

序号	$n(1,8,13,16\text{-四羟基三蝶烯}) : n(\text{三氟甲磺酸酐}) : n(\text{吡啶})$	2-VI 收率/%
1	1 : 6 : 8	13.7
2	1 : 6 : 10	32.1
3	1 : 10 : 10	46.2
4	1 : 10 : 15	42.3

注: 1,8,13,16-四羟基三蝶烯 0.63 mmol, 二氯甲烷 10 mL, 反应温度 20 °C, 反应时间 10 h。

由表 2 可知, 随着 $n(1,8,13,16\text{-四羟基三蝶烯}) : n(\text{三氟甲磺酸酐}) : n(\text{吡啶})$ 的增大, 2-VI 收率逐渐增加, 当三者物质的量比为 1 : 10 : 10 时, 2-VI 收率最佳, 为 46.2%, 副产物较少且后处理简单。

当以 1,4,5,8-四羟基三蝶烯为反应物时, $n(1,4,5,8\text{-四羟基三蝶烯}) : n(\text{三氟甲磺酸酐}) : n(\text{吡啶}) = 1 : 10 : 10$, 其他反应条件不变, 1,4,5,8-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯收率为 70.5%, 且无副产物产生。

本文制备的两种以三蝶烯为骨架的三氟甲磺酸芳香酯, 可作为一种通用的中间体, 用于构成不同杂化轨道的 C—C 键^[19-20], 在三蝶烯衍生物的制备中具有广阔的应用前景。

3 结论

(1) 以 1,8-二甲氧基萘为原料, 经多步合成得到 1,8,13,16-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯, 总收率为 28.7%, 可为后续工业化生产提供参考。

(2) 选择用三溴化硼对 1,8-二甲氧基-13,16-二羟基三蝶烯进行脱甲基化反应, 在 20 °C 下反应 14 h, 得到 1,8,13,16-四羟基三蝶烯的收率达 80.7%。

(3) 在 $n(1,4,5,8\text{-四羟基三蝶烯}) : n(\text{三氟甲磺酸酐}) : n(\text{吡啶}) = 1 : 10 : 10$ 投料时, 得到 1,4,5,8-四[(三氟甲磺酰基)氧基]三蝶烯的收率为 70.5%。此外, 要避免体系温度升高造成反应液黏稠、后处理难度增大等问题。

参考文献:

- [1] LEI P Y (雷普一), CHEN P K (陈普宽). Synthesis and characterization of novel triptycene derivative room-temperature phosphorescence material[J]. Journal of Xi'an University of Technology (西安理工大学学报), 2021, 37(3): 386-396.
- [2] CHEN C F (陈传峰), HAN T (韩涛), JIANG Y (江一). Research progress on the synthesis and application of triptycene and its derivatives[J]. Chinese Science Bulletin (科学通报), 2007, (12): 1349-1361.
- [3] HAN Y (韩莹), MENG Z (孟征), CHEN C F (陈传峰). Complexation of triptycene-derived macrotricyclic host with π -extended viologens[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2015, 73(11): 1147-1152.
- [4] TANG L L (唐琳俐), TAN Y Z (谭英芝), DING M H (订满花). The selective complexation process between tweezers-linked-derived bis (crown ether) host and guests[J]. Journal of Molecular Science (分子科学学报), 2018, 34(3): 195-198.
- [5] RAPENNE G. Synthesis of technomimetic molecules: Towards rotation control in single-molecular machines and motors[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2005, 3(7): 1165-1169.
- [6] REINHARD D, ZHANG W S, ROMINGER F, *et al.* Discrete triptycene-based hexakis (metalsalphen)s: Extrinsic soluble porous molecules of isostructural constitution[J]. Chemistry-A European Journal, 2018, 24(44): 11433-11437.
- [7] LIAO Y, ZHANG Y, CUI L, *et al.* Pentipytcenyl substituents in insertion polymerization with α -diimine nickel and palladium species[J]. Organometallics, 2019, 38(9): 2075-2083.
- [8] JIANG X Q (蒋晓乾), GUAN X (管鑫), ZHANG H (张红). New progress of researches in triptycene derivatives[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学), 2011, 31(7): 949-963.
- [9] LI H, CHEN F, GUAN X, *et al.* Three-dimensional triptycene-based covalent organic frameworks with ceq or acs topology[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(7): 2654-2659.
- [10] SAKATA Y, FURUKAWA Y, AKINE S. Functionalized metallonanobelt derivatives having quinoxaline scaffold prepared from a common precursor[J]. Tetrahedron Letters, 2019, 60(31): 2049-2053.
- [11] CAI Y (蔡援), SHI S L (施世良). Palladium-catalyzed asymmetric check coupling of aryl triflates and alkynes[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学), 2020, 40(3): 810-811.

- [12] LEUNG F K C, ISHIWARI F, SHOJI Y, *et al.* Synthesis and catalytic applications of a triptycene-based monophosphine ligand for palladium-mediated organic transformations[J]. ACS Omega, 2017, 2(5): 1930-1937.
- [13] SCHWARTZEN A, ROVERS M, NEUMANN B, *et al.* Syntheses and structures of 1,8,13,16-substituted triptycenes[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2018, 2018(38): 5323-5333.
- [14] SERVALLI M, TRAPP N, WÖRLE M, *et al.* Anthraphane: An anthracene-based, propeller-shaped D_{3h} -symmetric hydrocarbon cyclophane and its layered single crystal structures[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2016, 81(6): 2572-2580.
- [15] SHI B, LI Z, LIU Y, *et al.* Clip [5] arenes: A new family of molecular clips[J]. Tetrahedron Letters, 2018, 59(38): 3477-3480.
- [16] TIAN X H, HAO X, LIANG T L, *et al.* Triptycene-derived calix [6] arenes: Synthesis, structure and tubular assemblies in the solid state[J]. Chemical Communications, 2009, (44): 6771-6773.
- [17] TIAN X H, CHEN C F. Triptycene-derived calix [6] arenes: Synthesis, structures, and their complexation with fullerenes C60 and C70[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(27): 8072-8079.
- [18] SEREDA G A, VAN HEUKELOM J, RAMREDDY S. Synthesis of bicyclic quinones *via* 1,4-diacetoxyanthracene[J]. Tetrahedron Letters, 2006, 47(50): 8901-8903.
- [19] IWATA T, HYODO M, FUKAMI T, *et al.* Anthranoxides as highly reactive aryneophiles for the synthesis of triptycenes[J]. Chemistry-A European Journal, 2020, 26(39): 8506-8510.
- [20] ISHIWARI F, NASCIBENI G, SAUTER E, *et al.* Triptycene tripods for the formation of highly uniform and densely packed self-assembled monolayers with controlled molecular orientation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(14): 5995-6005.

(上接第 1472 页)

- [24] XU X Y, WANG B, TANG H, *et al.* Removal of phosphate from wastewater by modified bentonite entrapped in Ca-alginate beads[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 260: 110130.
- [25] HU P L (胡佩雷), XU H L (徐华龙), SHEN W (沈伟). Modified Zr-Na/Zeolite dual-function zeolite dehydration solution in ammonia nitrogen and phosphorus properties[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(9): 1601-1608.
- [26] CHEN L (陈龙), ZHAO J Q (赵剑强), ZHANG Y (张渝), *et al.* Etiochemical precipitation method to recover bird manure from wastewater[J]. Journal of Environmental Engineering(环境工程学报), 2014, 8(12): 5264-5270.
- [27] WONGPHUDPHAD P, KEMACHEEVAKUL P. Development of phosphorus recovery reactor for size enlargement of struvite crystals using seawater as magnesium source[J]. Water Science & Technology, 2019, 79(3): 1376-1386.
- [28] CHENG H M, ZHU Q, XING Z P. Adsorption of ammonia nitrogen in low temperature domestic wastewater by modification bentonite[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 233: 720-730.
- [29] ZHANG M K (仇铭坤), YANG H W (杨红薇), DU M Y (杜明阳), *et al.* The adsorption characteristics of modified zeolite to ammonia nitrogen in secondary biochemically produced water[J]. Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2020, 14 (4): 896-905.
- [30] CHEN Y Q, TANG J J, LI W L, *et al.* Thermal decomposition of magnesium ammonium phosphate and adsorption properties of its pyrolysis products toward ammonia nitrogen[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(2): 497-503.
- [31] PIDCHAYA W, PATIYA K. Development of phosphorus recovery reactor for enlargement of struvite crystals using seawater as the magnesium source[J]. Water Science & Technology, 2019, 79(7): 1376-1386.

(上接第 1485 页)

- [14] GAO L Z (高丽枝). Research on modification of silk and preparation of functional silk fabric based on nano-SiO₂[D]. Chongqing: Southwest University (西南大学), 2020: 50-59.
- [15] CHEN L (陈垒), GUO R (郭容), LI F (李菲), *et al.* Dyeing and anti-UV performance of silk fabrics with schizonepeta pigment[J]. Dyeing & Finishing (印染), 2018, 44(22): 26-29, 51.
- [16] FANG J (方婧), CAI X B (蔡小斌), GAO X H (高晓红), *et al.* UV protection of silk fabric modified with reduced graphene oxide[J]. Dyeing & Finishing (印染), 2020, 46(9): 45-48.
- [17] WANG S D (王曙东). Preparation and properties of the silk/graphene oxide blended functional materials[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2016: 54-58.
- [18] REN J S, WANG C X, ZHANG X, *et al.* Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide[J]. Carbon, 2017, 111: 622-630.
- [19] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095-14107.

(上接第 1500 页)

- [22] JIA H M (贾宏敏), TIAN Z H (田正华), ZHAO G L (赵桂利), *et al.* Shape-selective isopropylation of refined naphthalene over mordenite[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2006, 23(2): 205-208.
- [23] WANG D J (王德举), LIU Z N (刘仲能), YANG W M (杨为民). Catalytic amination of ethanolamine to ethylenediamine over binderless H-mordenite [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(6): 601-606.
- [24] NIU T Y (牛田瑛), LI Y X (李英霞), LI J W (李建伟), *et al.* Synthesis of zeolite beta by the vapour-phase transport method using tetraethylammonium bromide as the organic template[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2009, 30(3): 191-195.
- [25] GUO C X (郭灿雄), LUO C D (雒纯丹), ZHANG Q (张强). Catalytic activity of zeolite beta for NO₂ selective nitrification of toluene[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学学报), 2004, 31(6): 74-78.
- [26] LI W (李伟), GUAN N J (关乃佳), SONG B X (宋丙戌), *et al.* Effect of pretreatment on the catalytic hydration of propylene over zeolite beta catalyst[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis (南开大学学报: 自然科学版), 2000, 33(4): 120-121.
- [27] TANG T D, ZHANG L, FU W Q. Design and synthesis of metal sulfide catalysts supported on zeolite nanofiber bundles with unprecedented hydrodesulfurization activities[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(32): 11437-11440.
- [28] POLY S S, SIDDIKI S M A H, TOUCHY A S, *et al.* High-silica H β zeolites for catalytic hydration of hydrophobic epoxides and alkynes in water[J]. Journal of Catalysis, 2018, 368: 145-154.