

苯并环丁烯类化合物的合成

徐婷婷^{1,2*}, 梁国正^{1*}, 卢婷利², 陈 涛²

(1. 西北工业大学理学院; 2. 西北工业大学生命科学院, 西安 710072)

摘要: 苯并环丁烯类化合物是一类具有优异特性的聚合物材料, 它具有极其广泛的用途和商业开发前景。本文给出了当前苯并环丁烯单体、衍生物和聚合物的合成方法, 并简要介绍了苯并环丁烯类化合物在合成研究和工程中的应用。

关键词: 苯并环丁烯; 单体; 聚合物; 合成

引言

苯并环丁烯(Benzocyclobutene, 简称 BCB)的结构式如图 1 所示, 系统命名法为双环[4, 2, 0]-1, 3, 5-三烯。它是一族新型的聚合物材料, 既可形成热塑性聚合物, 又可形成热固性聚合物。苯并环丁烯聚合物具有优异的耐高温性能、介电性能和憎水性能。它可以应用在微电子封装、复合材料等许多方面。国内外从 20 世纪 80 年代已经有不少合成和工业应用的报道^[1~7]。综合各种资料, 本文给出了苯并环丁烯单体、衍生物和聚合物的合成方法, 并简要介绍苯并环丁烯类化合物的合成研究及其在工程中的应用。

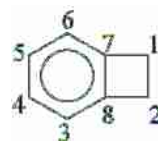


图 1 苯并环丁烯的结构式

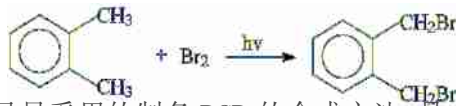
Figure 1 Structure of Benzocyclobutene

1 苯并环丁烯单体的合成

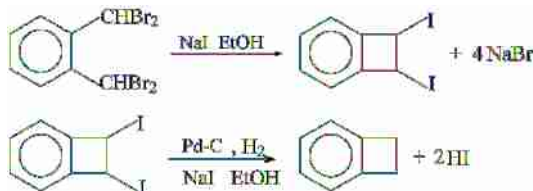
苯并环丁烯单体的合成方法很多, 本文将根据合成的初始原材料的不同介绍几种典型合成方法。

1.1 以 1, 2-二(二溴甲基)苯为反应原材料制备 BCB

1, 2-二(二溴甲基)苯可以通过实验室制备而得。在装有回流冷凝管、滴液漏斗和温度计的 1000mL 三口烧瓶中, 加入 500mL CCl_4 和 10.6g 的邻二甲苯, 加热回流; 在 500W 紫外光照射下, 滴入 67.2g 干燥的液溴, 反应于 2~4h 内完成; 从反应液中蒸出 450mL CCl_4 , 将残余物移入结晶皿冷却, 析出的粗品用氯仿重结晶, 即得到 1, 2-二(二溴甲基)苯, 产率为 92%^[8]。

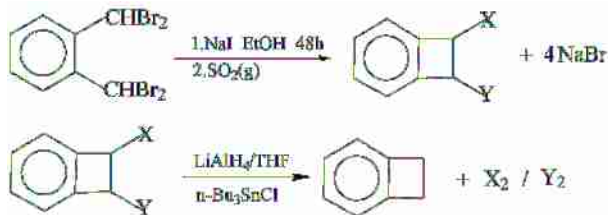


1.1.1 脱卤法制备 BCB 最早采用的制备 BCB 的合成方法, 是由 Finkelstein 在 1909 年报道的^[1]。其主要步骤为: 在乙醇的碱性溶液中, 1, 2-二(二溴甲基)苯以 NaI 催化转化为 1, 2-二碘苯并环丁烯, 然后在钯-碳催化剂和氢氧化钠存在下, 在氢气氛中发生还原反应, 生成 BCB, 反应如下所示:

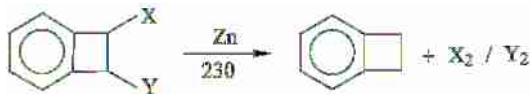


* 通讯联系人: 徐婷婷, 女, 主要从事有机合成与生物化学方面研究。

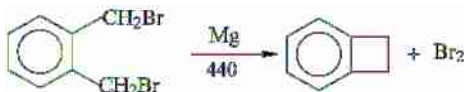
这种早期的合成方法存在着很多缺点,如反应周期长,约需 80 h,并且最终的反应体系中很难分离出高纯的 BCB。上述反应的改进反应,是由 Tan 和 Arnold 于 1987 年的专利中所报道的方法^[2]。此方法以氯化三丁基锡和氢化铝代替钨-碳及氢气,但产率也不高(20%~30%)。(式中 X, Y 为卤素原子,可为 Br、I。)



1.1.2 邻二甲苯二溴取代物的还原法制备 BCB BCB 是高度活泼的化合物,容易分解或二聚,可以通过二取代苯并环丁烯的消除反应来制得。最初采用 Zn 粉从 1, 2-二卤代苯并环丁烯中消除卤素。(式中 X, Y 为卤素原子,可为 Br、I。)



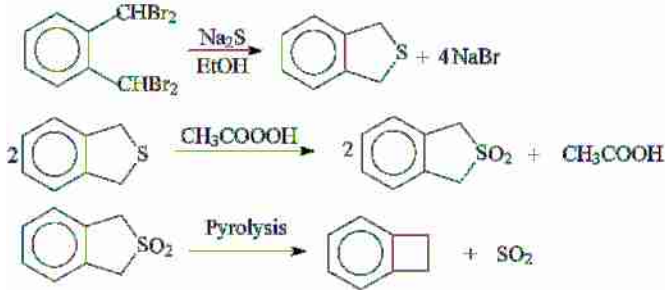
后来 Chapman 等将上述方法作了改进,温度 440 °C 时在金属 Mg 作用下,1, 2-二(二溴甲基)苯脱去溴生成苯并环丁烯。



上述两种方法均为一步反应,但需在紫外光及氩气氛中反应。镁的熔点为 660 °C,在干燥的空气中稳定;铝的熔点为 650 °C,但需要制备 1,2-卤代苯并环丁烯^[9]。

1.1.3 砜类热解法制备 BCB 此反应方法为:在乙醇溶液中,1, 2-二(二溴甲基)苯与无水硫化钠反应生成苯并环硫醚,再在过醋酸的作用下,将苯并环硫醚氧化成苯并环丁烯砜;然后,在高温高真空度下,将苯并环丁烯砜裂解成苯并环丁烯、二氧化硫及其它副产物。副产物主要有甲苯、二甲苯、苯乙烯、苯乙炔、BCB 的二聚体等。

将反应产物用氢氧化钠溶液、高锰酸钾溶液进行处理,再经过分离提纯,得到较高的混合物体系,然后减压蒸馏,即可得到高纯度的 BCB。

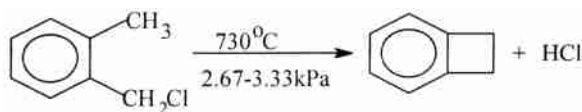


此方法产率高,操作简单,但是要求高温高真空度,又给实验室合成带来一定的困难。据报道,张富新已初步用此法成功地合成出 BCB 和双苯并环丁烯(BBCB)^[10]。

1.2 初始原料中带有苄基的邻甲基苄基氯热解法^[11]制备 BCB

邻甲基苄基氯在 730 °C 及 2.67~3.33 kPa 下可以直接脱去氯化氢,而后闭环生成 BCB。反应得到的 BCB 的混合物中含有苯乙烯和苯乙炔等化合物,苯乙烯和苯乙炔与 BCB 的沸点十分接近,用一般的物理方法(如精馏)很难将其分离除去,所以反应后处理较为困难。并且,该反应要求高温和高压,反应中有气

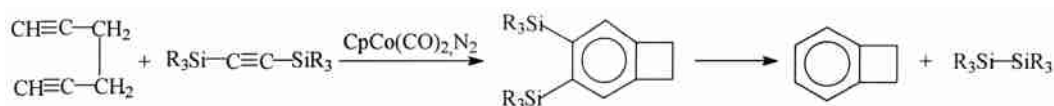
体放出,因此需要有特殊的反应设备,又给实验室操作增加了难度。



据报道,张英强等用该方法合成出了粗制 BCB,并采用硫酸提纯工艺,得到的 BCB 的产率为76%^[12]。

1.3 初始原料为炔类化合物制备 BCB

通过炔类的 Diels-Alder 反应,可以得到苯并环丁烯的衍生物,然后脱去取代基,即可得到 BCB 单体^[13]。



但是这种方法较危险,因为乙炔易形成爆炸性气体,其在空气中的体积含量为 3 %时就能发生爆炸,所以制备 1,2-二烷基硅乙炔就很困难。同时,1, 5-己二炔是易燃性气体,其蒸气与空气也会形成爆炸性混合物,这样就给实验室合成带来很大的危险。

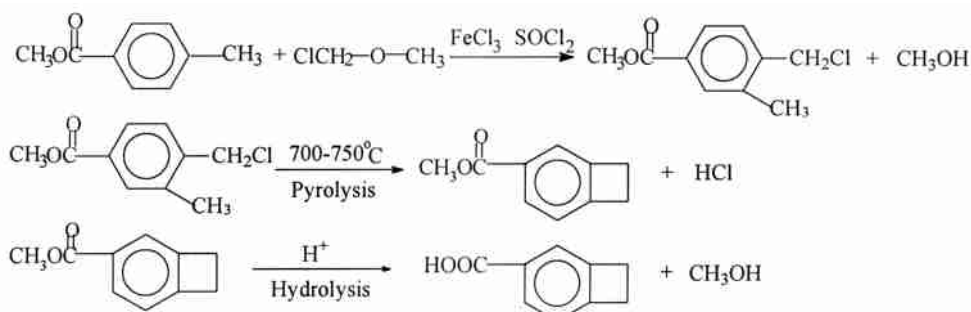
2 BCB 衍生物的合成

2.1 含卤素的 BCB 衍生物^[14]

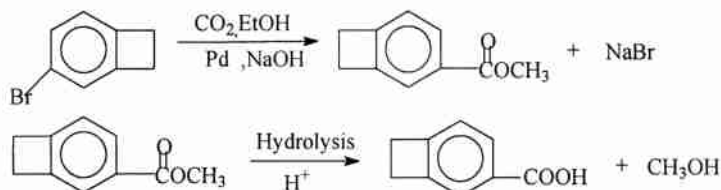
在 BCB 单体上,采用直接取代的方法,即可得到卤代的 BCB 衍生物。

2.2 含-COOH 的 BCB 衍生物

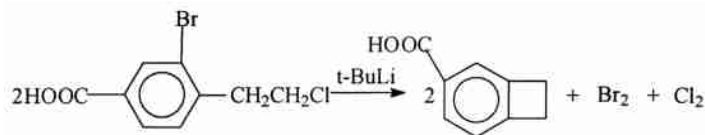
含-COOH 的 BCB 衍生物的合成,可以以对甲基苯甲酸甲酯为原料,与氯甲基甲醚进行氯甲基化反应,得到氯甲基化产物。然后,在 700~730°C 及 3.3 kPa 真空下裂解,得到 BCB 的酯类衍生物,再在酸性条件下,水解得到 BCB 的羧基衍生物^[15]。



另一种合成方法为:以溴代 BCB 为原料,在乙醇溶液中,有 Pd 催化剂和酸接受体存在的情况下,利用压缩 CO₂ 使 4-溴苯并环丁烯发生羧化反应,生成 4-甲基甲酯基苯并环丁烯,经水解后最终获得 4-CBCB^[14]。

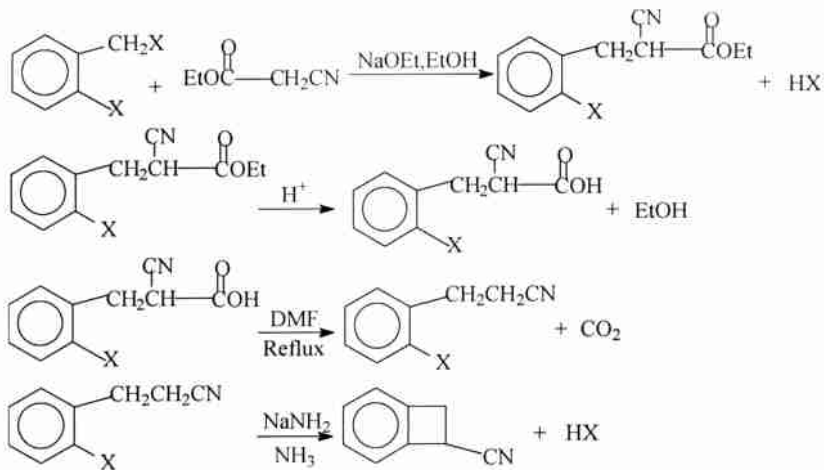


还可以采用卤素和苄基的成环反应,在 *t*-BuLi 的催化作用下,生成 4-CBCB^[16,17]。



2.3 含-CN 的 BCB 衍生物

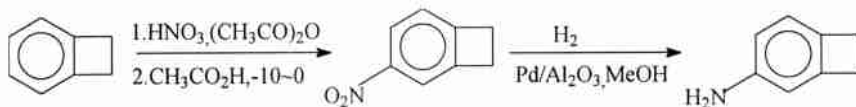
合成的方法为:邻苄基卤素和氰基丙酸乙酯在乙醇和乙醇钠的溶液中进行反应,苄基上的卤原子被取代。在酸性条件下,酯基脱去转化为羧酸。再在 DMF 中回流,得到邻卤代苯丙腈,然后以氨基钠为催化剂,在液氨的条件下,反应生成 1-氰基苯并环丁烯^[1]。



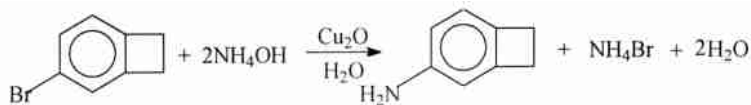
该反应为多步反应,中间产物不易提纯,给最终的合成增加了困难,在最后一步的反应中,需要在液氨条件下,实际操作有一定的难度。

2.4 含-NH₂ 的 BCB 衍生物

有以下两种方法可以制备含氨基的 BCB,第一种方法采用 BCB 单体为原料,先硝化,再转化为氨基^[18]。

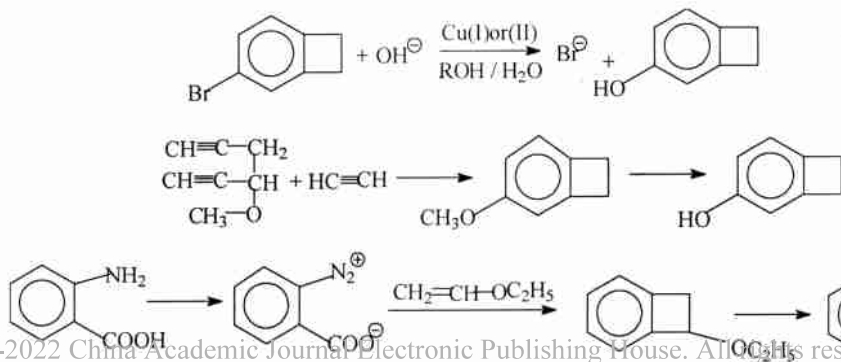


另一种方法为 4-溴代苯并环丁烯在氨水作用下,以过氧化铜为催化剂,在 150°C 下,一步合成 4-氨基苯并环丁烯,产率可达 88% ^[4]。



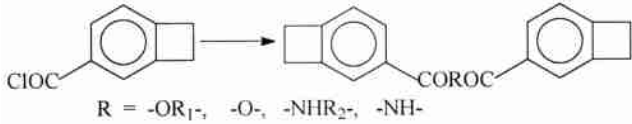
2.5 含-OH 的 BCB 衍生物

含-OH 的 BCB 衍生物包括 1-羟基苯并环丁烯和 4-羟基苯并环丁烯两种。可以将溴代的 BCB 直接用羟基取代,也可以采用炔类的成环反应,合成 4-羟基苯并环丁烯^[4]。制备 1-羟基苯并环丁烯可用苯环与带不饱和基团的化物发生 Diels-Alder 反应^[1]。

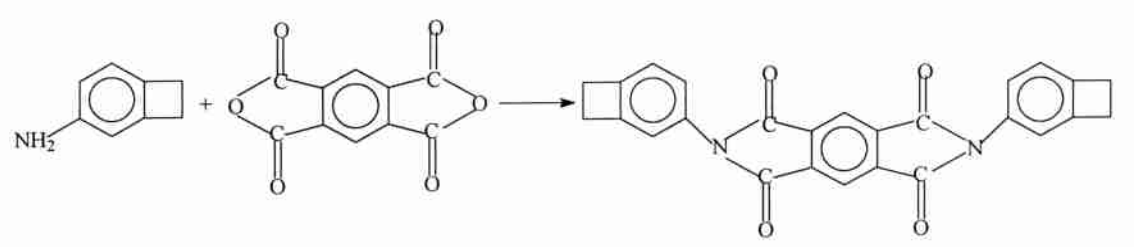


2.6 双苯并环丁烯的合成^[19]

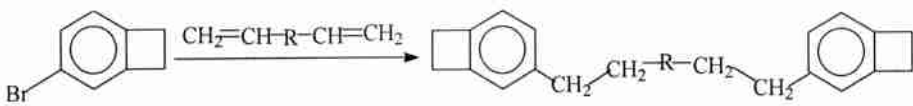
双苯并环丁烯(Bisbenzocyclobutene, BBCB)的合成有多种方法,可以分为以下几种:(1) BCB 的衍生物的基团直接与其它单体发生缩合反应,如苯并环丁烯酰氯与醇或胺反应:



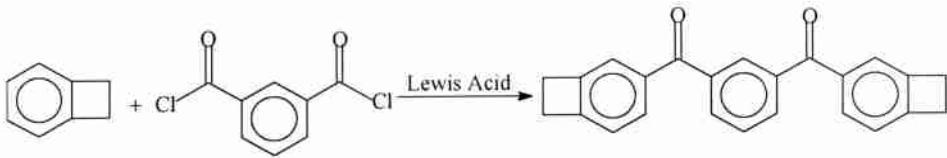
又如 4-氨基苯并环丁烯与二酸酐反应可生成苯并环丁烯聚酰亚胺:



(2) BCB 的衍生物与一些化合物发生取代反应,如 4-溴苯并环丁烯与烯烃化合物反应,可生成 BBCB:



(3) BCB 可在 Friedel-Crafts 催化剂的作用下发生取代反应:



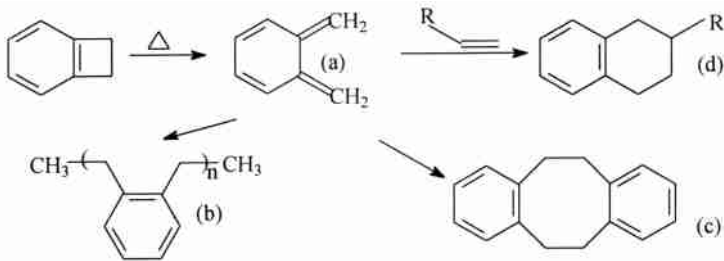
3 BCB 类聚合物的合成

3.1 BCB 的反应性^[1,20]

BCB 在合适的热条件下,张紧的四元环会发生开环反应,将生成邻喹诺并二甲烷(a)(*o*-QDM),*o*-QDM 又可以发生分子间的聚合反应,生成(b)和(c);还可以发生 Diels-Alder 反应,再次成环生成(d)。非取代 BCB 的开环反应常数 k_f 及逆反应的反应常数 k_r 分别满足下面等式:

$$k_f = 2.8 \times 10^{14} \exp(-166.78 \text{ kJ/RT}) \text{ sec}^{-1}$$
$$k_r = 2.2 \times 10^{13} \exp(-122.47 \text{ kJ/RT}) \text{ sec}^{-1}$$

通过上面的结果,可以求得开环反应的半衰期, $t_{1/2} = 0.693/k_f$;非取代 BCB 的开环反应温度一般为 200℃ 以上。



基于上述理论,可以合成各种具有储存稳定性、反应活性及高性能的热固性的 BCB 类的化合物。

3.2 由 4-羧基苯并环丁烯(4-CBCB)可以合成的 BCB 聚合物

利用 4-CBCB 可以合成与酯或酰胺链段桥接的 BCB 聚合物,结构简式如图 2 所示:

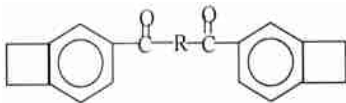
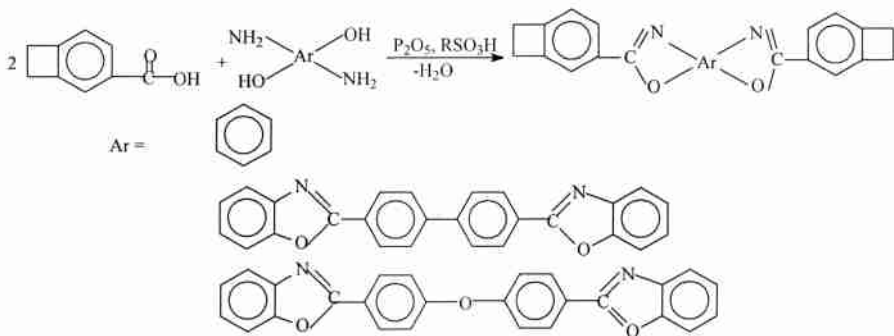


图 2 与酯或酰胺链段桥接的 BCB 聚合物

Figure 2 Polymer of BCB bridged with ester or amide

其中 R 可为 $\text{—NH—(CH}_2\text{)}_n\text{—NH—}$ 和 $\text{—O—}\langle\text{—}\text{C—}\rangle_{\text{R}'}\text{—O—}$ 等基团。

通过 4-CBCB 和二对羟基苯胺化合物反应,还可以合成和刚性链段桥接的 BCB 聚合物。如和苯并咪唑桥接的 BBCB 聚合物,可通过 4-CBCB 和 1,3-二氨基-4,6-二羟基苯化合物在适量的一定浓度的五氧化二磷磷酸溶液中反应获得。在反应过程中,其反应混合物应在保持反应温度 $100^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 氮气保护下,并不断搅拌。这一聚合物的合成过程如反应 22 所示^[21,22]:



3.3 由 4-氨基苯并环丁烯(ABCB)可以合成的 BCB 聚合物

利用 ABCB 和对应的二酰基氯化物可以合成 BCB-酰胺树脂,结构简式如图 3 所示:

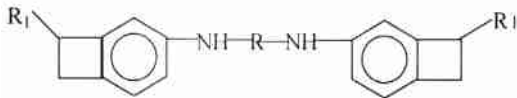


图 3 BCB-酰胺树脂的结构简式

Figure 3 Structure of BCB combined with amide

其中 R 可为 $\text{—C(=O)—(CH}_2\text{)}_n\text{—C(=O)—}$ 和 $\text{—C(=O)—}\langle\text{—}\text{C—}\rangle_{\text{R}'}\text{—C(=O)—}$ 基团, R_1 可为 H 原子和 CN 基。

ABCB 还可以和酸酐封端预聚体反应合成桥接酰亚胺的 BBCB 树脂,如下所示^[2,18]:

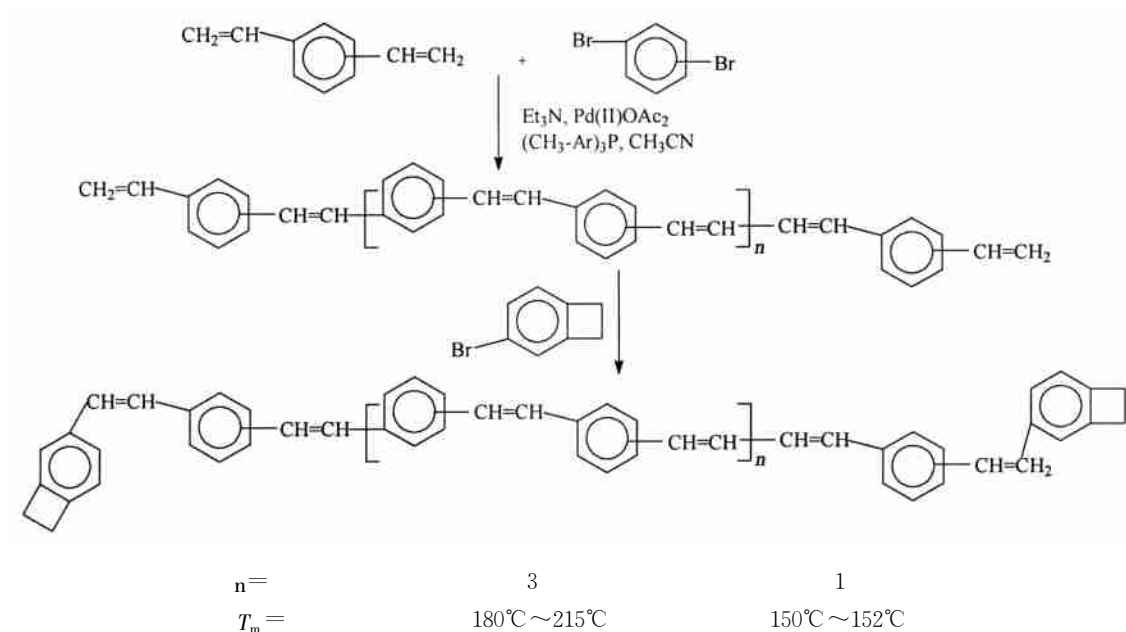
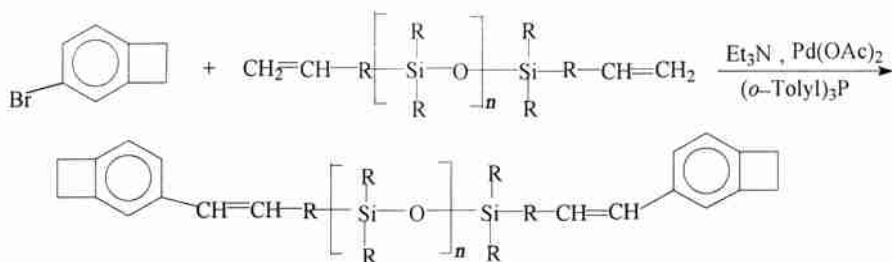
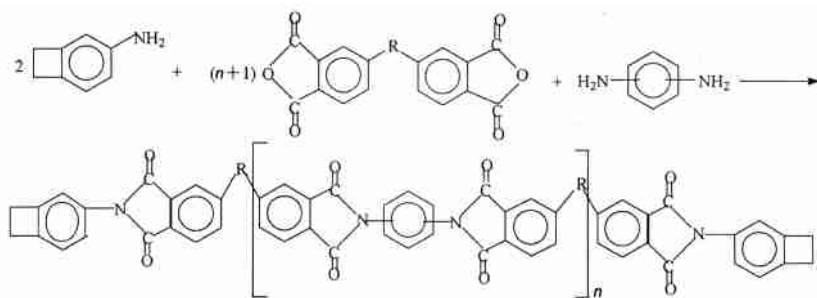
3.4 由卤代 BCB 合成的有机硅桥接的 BCB 聚合物^[22]

通过溴化 BCB 和对应的以二乙烯或二丙烯基封端聚有机硅,在乙酸钡盐、三邻甲基苯磷化氢(*o*-Tolyl)₃P 和三乙胺混合催化剂存在下进行反应,即可获得有机硅桥接 BCB 聚合物。

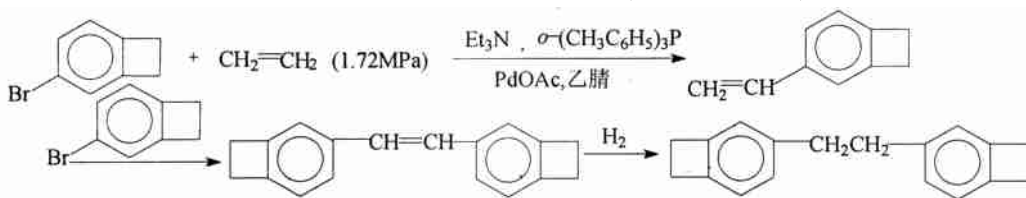
3.5 其它类型的 BCB 聚合物

(1) 全碳氢键 BBCB 聚合物^[1] 全碳氢键 BBCB 聚合物可利用二乙烯苯和二溴代苯反应,首先形成一个烯烃预聚体,然后再和 4-溴苯并环丁烯反应获得。

另一种全碳氢键 BBCB 聚合物,1,2-二(4-苯并环丁烯)乙烷可通过如下所示反应途径合成得到,在由

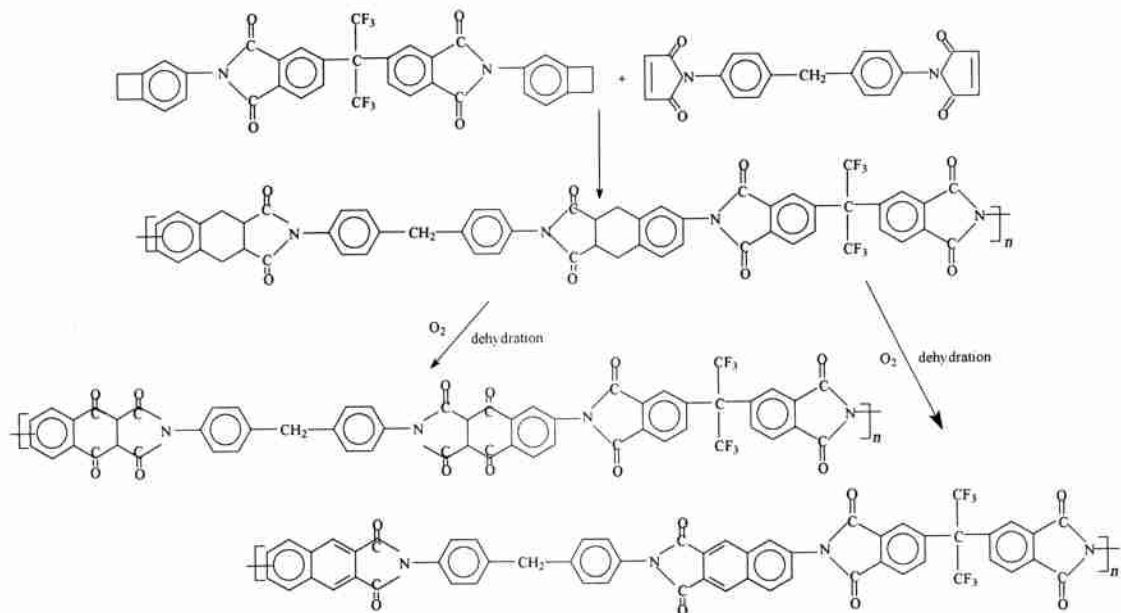


Pd-C 催化剂存在的条件下,这种聚合物脱氢后转化成 1, 2-二(4-苯并环丁烯)乙炔。



(2) BBCB 与亲二烯化合物的加成反应^[23,24] BBCB 可与具有不饱和基团的亲二烯化合物反应,按配比的不同,可形成热塑性或热固性聚合物材料。最早研究的是 BBCB 和双马来酰亚胺(BMI)的反应。合成过程如下所示:

BBCB 化合物还能与双乙炔基化合物、二氰酸酯化合物等反应,得到的共聚物的性能比上述化合物均聚的性能好。



4 BCB 类化合物在合成方面的应用^[4]

因为 BCB 在热的作用下可以转化成邻喹诺并二甲烷(σ -QDM), 这种中间体具有很高的分子内部和外部环加成反应活性, 因此, BCB 类化合物可以应用于有机合成方面。1971 年, Oppolzer 在他的重要的同喹啉生物碱复杂合成过程中使用了 BCB 类化合物。随后, 许多研究组织都大量的采用 BCB 类化合物作为反应原材料, 合成了多种多样的在生物和理论方面具有重大意义的聚环构架的高分子。

以 BCB 为中间体可以合成甾类化合物、生物碱, BCB 类化合物还可以和非循环式炭疽和 C_{60} 有机衍生物发生反应。

5 BCB 类化合物在工程方面的应用

BCB 类聚合物是一种具有优异的耐高温性能、介电性能和憎水性能的新型高分子材料。它可以用在印刷线路板上, 还可作为集成电路层间绝缘材料。此外, 在复合材料方面和生物医用等领域也有大量的应用。

6 结语

苯并环丁烯类化合物是一类具有高反应活性的化合物。通过共聚、共混等方法对其进行改性, 可以合成各种高性能的高分子材料。因此, 苯并环丁烯类化合物无论是在合成方面还是在工程应用方面均具有广阔的前景。随着研究和开发的深入开展, 其应用将越来越广泛。

参考文献:

- [1] Kirchhoff R A. USP, 4540763. 1985—9—10.
- [2] Tan L S, Arnold F E. USP, 4711964, 1987—11—8.
- [3] Goverdhan M, Sambasivarao K. Tetrahedron, 2001, 57: 625~659.
- [4] Farona M F. Prog Polym Sci, 1996, 21: 505~555.
- [5] 黄发荣. 航空材料学报, 1998, 18(2): 53~62.
- [6] 王靖, 张富新. 玻璃钢/复合材料, 2002, 3: 50~53.
- [7] 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1998. 227~236.

- [8] 樊能廷. 有机合成事典. 北京: 北京理工大学出版社, 1992.107~108.
- [9] 吴世杰, 吴玉华. 化学试剂, 1994, 16(5): 289~292.
- [10] 张富新. 精细石油化工, 2002, (4): 53~56.
- [11] Peter S, Rutschmann S, Toan V V. Tetrahedron Lett, 1982, 23(36): 3669~3672.
- [12] 张英强, 沈学林. 精细石油化工, 2004, (4): 40~43.
- [13] Srinivasan R, Farona M F. J Mol Cat, 1989, (53): 203~208.
- [14] Kirchhoff R A, Bruza K J. Progress in Polymer Science, 1993, (18): 85~185.
- [15] So Y H. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(5): 952~954.
- [16] Dean B D. J Appl Polym Sci, 1993, (47): 2013~2017.
- [17] Dean B D. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, (32): 567~572.
- [18] Tan L S, Arnold F E. J. Polym Sci: Polym Chem Ed, 1988, 261819~261821.
- [19] Oppolzer W. Synthesis, 1978, 793~802.
- [20] Denny L R, Soloski E J. Polym Prep, Am Chem Soc, 1988, 29(1): 194~201.
- [21] Schrock A K, Harris W J. USP, 4864010, 1989—9—5.
- [22] Schrock A K. USP, 4812588, 1989—3—14.
- [23] Kirchhoff R A, Bruza K J. Adv Polym Sci, 1994, 117: 1~66.
- [24] Denny L R, Goldfarb I J, Farr M P. ACSSymp Ser, 1987: 366, 367. A.

Syntheses of Benzocyclobutenes

XU Ting-ting^{1,2}, LIANG Guo-zheng^{1*}, LU Ting-Li², CHEN Tao²

(1. School of Sciences, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Faculty of life Science, Northwest Polytechnical University Xi'an 710072, China)

Abstract: Benzocyclobutenes is a high performance polymer material. It can be widely used in many fields and has the benefits for commercial development. The methods to syntheses the monomer, derivate and polymers of benzocyclobutene were introduced in this paper, meanwhile, the application in the research and engineer were also presented briefly.

Key words: Benzocyclobutene; Synthesis; Monomer; Polymer