

3种新型聚苯基醚喹啉的合成

赵秋堂* 陈 慧 花 慧

(无锡卫生高等职业技术学校药学系 无锡 214111)

摘 要 用4,4'-二氟代二苯甲酰与双酚A的溶液缩聚制得聚醚苯偶酰(PEB),经邻苯二胺改性后,通过两步法得到聚苯基醚喹啉(PEQ-1)。在PEB的改性反应中加入质量分数分别为1.0%和1.3%的3,3',4,4'-四胺基二苯醚,可有效增加聚苯基醚喹啉的相对分子质量,得到PEQ-2和PEQ-3(总收率 $\geq 90\%$),其质均相对分子质量分别为 7.492×10^4 和 1.486×10^5 。并用IR、NMR等对这些聚合物进行了表征。该法操作简便,具有潜在的应用价值。

关键词 聚苯基醚喹啉,聚醚苯偶酰,合成,表征

中图分类号:O632

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)07-0745-05

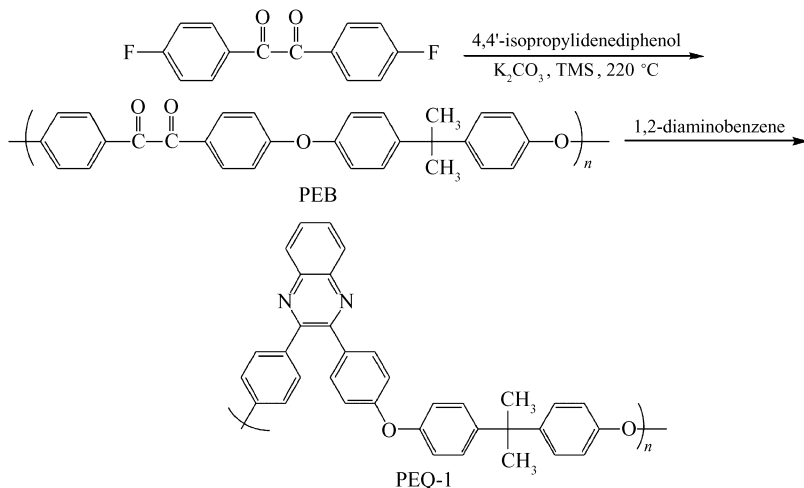
DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20397

芳族聚喹啉(PQs)具有很高的耐热性能和机械性能,良好的抗水解和耐酸碱腐蚀性,广泛应用于航空、航天和电子等行业。同时它可用作催化剂载体、渗透汽化膜。因此,开发不同种类的PQs材料和扩展其应用范围极具研究价值^[1-3]。

聚喹啉通常由以下方法得到:1)通过芳族四胺与芳族四酮或芳族二醛酮水合物缩聚制得^[4-5];2)通过喹啉单体的自聚或共聚形成聚喹啉^[6-7];3)通过邻苯二胺及其衍生物对含有1,2-二羰基单元的聚合物进行改性制得^[8]。

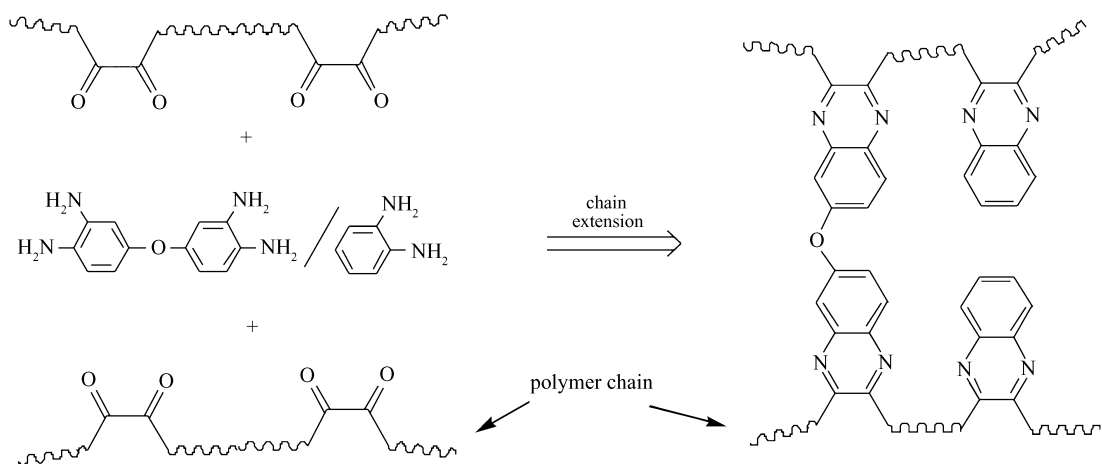
Baek^[6-7]报道了苯基喹啉单体和一种新型的含有超支化聚醚结构的苯基喹啉单体的合成。但这种合成方法非常繁琐;卢凤才等^[4]以1,4-对苯二甲腈为起始原料,与氯苄或4-氯代氯苄反应,再进行氧化制得芳族四酮。但是,Grignard试剂不易操作,且1,4-对苯二甲腈有毒。因此,如何价廉有效地得到聚喹啉单体已成为目前聚喹啉材料发展应用的瓶颈。

据报道^[9-10],喹啉化合物可以由1,2-二羰基化合物和芳族二胺在温和的条件下合成,且收率很高。本文首次通过4,4'-二氟代二苯甲酰与双酚A的溶液缩聚制得聚醚苯偶酰(PEB),然后与邻苯二胺反应,通过两步法合成得到新型聚苯基醚喹啉(PEQ-1)。其合成步骤如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthesis of PEB and PEQ-1

在合成过程中加入少量扩链剂 3,3',4,4'-四胺基二苯醚(OBDA)可以控制聚苯基醚喹啉分子链增长的程度,由此分别得到了 PEQ-2 和 PEQ-3。合成方法如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Chain extension reaction of PEB to increase the molecular mass of the PEQs (eg: PEQ-2 and PEQ-3)

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

4,4'-二氟代二苯甲酰、双酚 A、邻苯二胺、四甲基硅烷、二甲苯等均购自上海化学试剂公司,以上试剂均为化学纯;3,3',4,4'-四胺基二苯醚(OBDA),自制^[11]。

Avance-400 型核磁共振仪(Switzerland Bruker 公司),温度 25 °C,400 MHz;Paragon 1000 型红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司),透明膜状聚合物采用反射红外法,扫描范围 4000 ~ 400 cm⁻¹;Ubbelohde 粘度计(上海司乐仪器有限公司)在 25 °C,0.5 g/dL NMP 溶液中测定;RJY-1P 型 TMA 分析仪(上海精密科学仪器有限公司),加热速率为 10 °C/min,DAWN Heleos 18-angle 型动态激光散射仪(美国怀亚特科技有限公司),四氢呋喃为溶剂;配备聚苯乙烯柱的 Shimadzu LC-10AVP GPC 和 RID-10A 折射率探测仪的 LC-10AVP 型凝胶渗透色谱仪(日本岛津 SHIMADZU 公司),四氢呋喃为淋洗液,20 °C 下测定。

1.2 PEB 的合成

将 3.693 g(15 mmol)4,4'-二氟代二苯甲酰和 3.425 g(15 mmol)双酚 A 溶解在 50 mL TMS 中,加入 20 mL 二甲苯和 2.1 g 碳酸钾。通 N₂气,油浴回流 2 h,通过二甲苯共沸的方法除去反应过程中产生的水。然后升温至 220 °C,保温 6 h,形成粘稠液体。冷却至室温后,将体系倒入水中析出固体,抽滤,用适量热水和乙醇冲洗。将产物在 120 °C 干燥 10 h,得到 6.201 g 浅灰色固体,产率 95%,特性粘度 0.51 dL/g,玻璃化转变温度(*T_g*)182 °C。

1.3 通过邻苯二胺对 PEB 进行化学改性合成 PEQ-1

将 1.670 g PEB 和 0.440 g(4 mmol)邻苯二胺溶解在 25 mL 间甲酚中。通 N₂气,室温下搅拌 16 h,然后升温至 50 °C,反应 3 h。在搅拌下,将反应液倒入乙醇中,析出浅黄色沉淀,80 °C 真空干燥过夜得产物 1.831 g,产率 94%。特性粘度为 0.53 dL/g,玻璃化转变温度为 211 °C。

1.4 通过加入邻苯二胺和 OBDA 的混合物对 PEB 进行化学改性,合成 PEQ-2 和 PEQ-3

将 1.670 g PEB、0.425 g(4 mmol)邻苯二胺、0.021 g(0.093 mmol) OBDA 和 25 mL 间甲酚加入反应瓶中,通 N₂气,室温下搅拌 16 h,然后升温至 50 °C,反应 3 h。在搅拌下将反应液倒入乙醇中,析出浅黄色沉淀,80 °C 真空干燥过夜得 1.870 g 产物 PEQ-2,产率 96%。其特性粘度为 0.75 dL/g,玻璃化转变温度 213 °C。

PEQ-3 的合成过程同上,各试剂用量为:1.670 g PEB,0.421 g(4 mmol)邻苯二胺,0.027 g(0.116 mmol) OBDA,得产物 1.872 g,产率 96%。特性粘度为 1.05 dL/g,玻璃化转变温度 216 °C。

2 结果与讨论

2.1 PEB、PEQ-1、PEQ-2、PEQ-3 的结构表征

PED 数均相对分子质量(M_n): 1.198×10^4 。相对分子质量分布系数(M_w/M_n):2.07。紫外吸收(在四氢呋喃溶液中):300 nm。FTIR(KBr), σ/cm^{-1} :3062,3032,2968,1670,1594,1500,1423,1364,1253,1212,1160,1012; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ :1.67(s,6H),7.08(s,8H),7.31(s,4H),7.88(s,4H); ^{13}C NMR(400 MHz,DMSO- d_6), δ :31.0,42.4,117.4,119.9,127.5,128.4,132.3,152.8,163.6,193.1。

PEQ-1 质均相对分子质量(M_w): 2.647×10^4 ;紫外吸收(在四氢呋喃溶液中,nm):250,280,360;FTIR(KBr), σ/cm^{-1} :3057,3040,2963,1594,1500,1394,1241,1171,1012; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ :1.67(s,6H),6.92~9.98(m,8H),7.18~7.21(d,4H),7.49~7.52(d,4H),7.72(s,2H),8.13(s,2H); ^{13}C NMR(400 MHz,DMSO- d_6), δ :31.0,42.2,118.2,118.8,128.1,129.1,129.9,131.4,133.7,141.1,146.0,152.7,154.3,158.3。

PEQ-2 质均相对分子质量(M_w): 7.492×10^4 ;紫外吸收(在四氢呋喃溶液中,nm):250,280,360;FTIR(KBr), σ/cm^{-1} :3057,3040,2963,1594,1500,1341,1394,1241,1171,1012; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ :1.67(s,6H),6.92~9.98(m,8H),7.18~7.21(d,4H),7.49~7.52(d,4H),7.72(s,2H),8.13(s,2H)。

PEQ-3 质均相对分子质量(M_w): 1.486×10^5 ;紫外吸收(在四氢呋喃溶液中,nm):250,280,360;FTIR(KBr), σ/cm^{-1} :3057,3040,2963,1594,1500,1341,1394,1241,1171,1012; ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ :1.67(s,6H),6.92~9.98(m,8H),7.18~7.21(d,4H),7.49~7.52(d,4H),7.72(s,2H),8.13(s,2H)。

2.2 PEB 和 PEQ-1 的红外光谱分析

图1为PEB和PEQ-1的红外吸收光谱。2个样品在1594和1500 cm^{-1} 处均有芳香环的特征吸收峰,在PEB的图谱上,1670 cm^{-1} 周围有吸收带,由羰基的伸缩振动所引起。而在PEQ-1的谱图中则没有此吸收带,说明PEB中的羰基已经完全发生了反应。

2.3 PEB 和 PEQ-1 的核磁共振谱分析

图2为PEB(A)和PEQ-1(B)的核磁氢谱(400 MHz, CDCl_3)。从图2可以看出,2个图中均有 δ 1.67的共振峰,这归属为甲基中的氢;在PEB中, δ 7.08~7.88范围内的峰属于聚合物主链中芳环上的氢(该共振峰与溶剂 CDCl_3 中的氢重叠);而在PEQ-1的谱线中出现了2个新峰(δ 7.72和 δ 8.13),它们对应于喹啉环上的氢。

图3为PEB(A)和PEQ-1(B)的 ^{13}C NMR(400 MHz, CDCl_3)。从图3可以看出,1,2-二羰基的碳原子的化学位移出现在 δ 193.1,在PEQ-1的谱图中没有此峰,而在 δ 131.4和 δ 133.7处有2个与喹啉环对应的峰,说明1,2-二羰基已与邻苯二胺发生了反应,形成了相应的喹啉环。

2.4 PEQ-2 和 PEQ-3 相对分子质量的测定

在PEB的改性反应中加入少量的OBDA可以有效的增加PEQs的相对分子质量。它可由OBDA与PEB的摩尔比 n ,用下式估算得到:

$$M_{\text{PEQ}} = M_{\text{PEB}} \times \frac{n}{n-1}$$

式中, M_{PEQ} 和 M_{PEB} 分别为PEQ与PEB的数均相对分子质量, n 可以通过调整OBDA的量予以控制, M_{PEB}

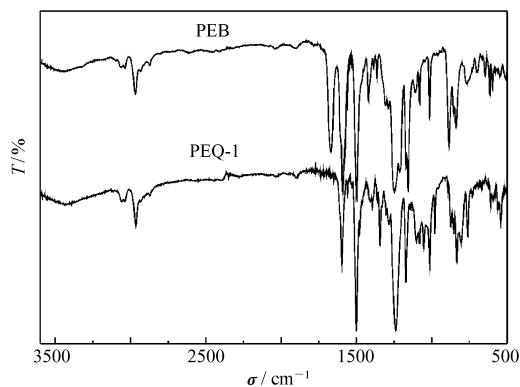


图1 PEB 和 PEQ-1 的红外光谱
Fig. 1 IR spectra of PEB and PEQ-1

- [3] Huo L J, Tan Z A, Zhou Y, *et al.* Poly(quinoxaline vinylene) with Conjugated Phenylenevinylene Side Chain: A Potential Polymer Acceptor with Broad Absorption Band[J]. *Macromol Chem Phys*, 2007, **208**(12):1294-1300.
- [4] Lu F C. Some Heterocyclic Polymers and Polysiloxanes[J]. *J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys*, 1998, **38**:143-205.
- [5] Jung S H, Kim D Y, Cho H N, *et al.* Synthesis and Properties of New Fluorene-based Polyquinoxalines with an Ether Linkage in the Main Chain for Light-emitting Diodes[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, **44**(3):1189-1198.
- [6] Baek J B. Hyperbranched Polyphenylquinoxalines from Self-polymerizable AB₂ and A₂B Monomers[J]. *Macromolecules*, 2005, **38**:297-306.
- [7] Baek J B, Harris F W. Synthesis and Polymerization of New Self-polymerizable Quinoxaline Monomers[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, **43**(1):78-91.
- [8] Fukuda T, Kanbara T, Yamamoto T, *et al.* Polyquinoxaline as an Electron Injecting Material for Electroluminescent Device [J]. *Synth Met*, 1997, **85**:1195-1196.
- [9] HUANG Runqiu, WANG Huilin, ZHOU Jia. Preparation of Organic Intermediates[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1977:141 (in Chinese).
黄润秋, 王惠林, 周嘉. 有机中间体制备[M]. 北京: 化学工业出版社, 1977:141.
- [10] Stanley K, Freeman Paule. The Quinoxalols Lcorrelation Between Antibacterial Activity and Chelating Ability[J]. *J Chem Soc*, 1951, **16**(1):438-442.
- [11] YU Xinhai. Synthesis of 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl Ether and Polymerization of Polybenzimidazole Resin[J]. *New Chem Mater*, 2003, **31**(1):8-11 (in Chinese).
虞鑫海. 3,3',4,4'-四氨基二苯醚的合成及聚苯并咪唑树脂的制备[J]. 化工新型材料, 2003, **31**(1):8-11.
- [12] Mansfield M L. Molecular Weight Distributions of Imperfect Dendrimers[J]. *Macromolecules*, 1993, **26**(15):3811-3814.

Synthesis of Three Novel Poly(aryl ether quinoxaline) s

ZHAO Qiutang^{*}, CHEN Hui, HUA Hui

(Department of Pharmacy, Wuxi Higher Health Vocational Technical School, Wuxi 214111, China)

Abstract Novel poly(aryl ether quinoxaline)s (PEQs) were prepared *via* a new two-step procedure. First, poly(ether benzil) (PEB) was synthesized by the polycondensation of 4,4'-difluorobenzil and 4,4'-isopropylidenediphenol. Then, PEQ-1 was synthesized through chemical modification of PEB by 1,2-diaminobenzene. The mass average relative molecular mass of the PEQs could be adjusted easily as 7.492×10^4 and 1.486×10^5 by the addition of 1.0% and 1.3% mass fraction of 4,4'-oxydibenzene-1,2-diamine, respectively. The total yield of this two-step method is above 90%. The polymers were characterized by IR, NMR and other measurements. The method is simple and has a potential application value.

Keywords poly(aryl ether quinoxaline), poly(ether benzil), synthesis, characterization