

一种基于 Friedel-Crafts 亲电取代反应的缩聚方法

纪 石¹ 全一武^{1**} 张晓默¹ 陈庆民¹ 丁建夫²

(¹ 南京大学化学化工学院高分子科学与工程系 南京 210093)

(² 加拿大国家研究院化学过程与环境技术研究所 渥太华 K1A 0R6)

摘 要 研究了一种基于 Friedel-Crafts 亲电取代的新型缩聚反应,反应基团是氮原子的苯对位氢原子和苄醇上的羟基,氮原子的富电子效应活化了苯对位氢原子的亲电取代能力,同时苄醇(似三苯甲醇结构)是高活性的烷基化试剂,使得小分子亲电取代反应可扩展为高分子缩聚反应.探索了两种缩合途径,“A-A,B-B”型共缩聚和“A-B”型自缩聚.4,4'-双(苯基-对甲苯基氨基)联苯(TPD)与苄醇共缩聚,得到数均分子量为 $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ 的共聚物,而苄醇的自缩聚,可得到单分散、立体环状结构的 3 聚体.

关键词 Friedel-Crafts 反应, 亲电取代, 三苯胺, 缩聚

三苯胺及其衍生物(TPAS)作为优异的导“空穴”材料广泛应用于光电器件中.低分子量的 TPAS 主要通过掺杂到其他聚合物中或者利用气相沉积法成膜,然而低分子量 TPAS 的机械强度和热稳定性不佳.利用合成含 TPAS 衍生物结构的聚合物可以弥补低分子量 TPAS 的不足,合成途径有 Suzuki 反应^[1,2]、硝基消去反应^[3], Wittig-Horner 缩聚^[4]等,而 Son 等^[5-8]直接利用缩聚反应,将 TPA 衍生物直接与多聚甲醛、苯甲醛或 1,4-二氯甲基苯缩合,得到了含有 TPAS 的聚合物.

在有机合成中,Friedel-Crafts 反应是最常用反应之一^[9,10],其中 RX 的烷基化反应活性,与基团 R 的结构密切相关.假如取代基结构可以增大 RX 的极化作用,使得该结构更接近于 R^+X^- ,则可以提高烷基化的活性,例如含有叔碳基和苯基结构的取代基就有利于烷基化进行.Gibson 等^[11]选择三苯甲醇在苯酚中反应产生酚型四苯甲烷结构,产率达 85%.Wong 等^[12]利用这类反应制备 9,9-二芳基苄作为新型有机光电材料.热稳定性非常好的 9,9-螺旋苄制备也基于此类反应^[13].

本文将上述 Friedel-Crafts 的有机小分子取代反应拓展为高分子缩聚反应,利用苄醇与 TPAS 反应,获得具有新颖空间结构的苄和 TPAS 共聚物.在这个缩聚反应中,反应基团是氮原子的苯对位氢原子和苄醇上的羟基,氮原子的富电子效应活化了苯对位氢原子的亲电取代能力,同时苄醇(似三苯甲醇结构)是高活性的烷基化试剂,这使

小分子反应扩展为高分子缩聚反应成为可能.

1 实验部分

1.1 试剂

四氢呋喃(THF)、甲苯、甲磺酸、1,3,5-三甲苯,分析纯.其中 THF 和甲苯使用前用 Na 回流干燥 3 h.4-叔丁基-N,N-二苯基苯胺(TPA)和 4,4'-双(苯基-对甲苯基氨基)联苯(TPD)参照 Ullmann 反应合成^[14],2-溴苄醇、单体 1 参照文献^[12]合成(合成另文报道)、Pd(PPh₃)₄、低聚苄硼酸自制^[15].

1.2 合成

1.2.1 2-溴苄醇的合成 将 1.58 g (9.24 mmol) 4-溴甲苯溶解在干燥的 20 mL THF 中,在 -78℃,氮气保护下滴加 3.89 mL 的 2.5 mol/L 正丁基锂溶液(9.37 mmol).滴加完毕后,体系在 -50℃ 下继续反应 1 h,而后滴加溶解了 2.00 g (7.72 mmol) 2-溴苄酮的 20 mL THF 溶液.滴完后,体系缓慢升温至室温,继续搅拌反应 4 h.反应完毕后,体系在搅拌下滴加 30 mL 水,分液,水相以 30 mL 乙醚萃取 3 次,合并有机相,用硫酸镁干燥,蒸去溶剂,粗产品用硅胶柱分离(乙酸乙酯/石油醚为展开液),得到 1.90 g 淡黄色固体,产率 70%.¹H-NMR 表征(CDCl₃, δ): 7.66(d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.55(d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.50(d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.48(s, 1H), 7.28 ~ 7.42(m, 3H), 7.27(d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.12(d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.34(s, 3H).

1.2.2 化合物 1 的合成 将 1.0 g (2.85 mmol)

2-溴茚醇与 0.41 g (1.36 mmol) TPA 溶解于 10 mL 三甲苯中, 滴加 0.05 g 甲磺酸. 氮气保护下, 体系在 80 ~ 90℃ 搅拌反应 1 h. 反应完毕后, 蒸去溶剂, 粗产品用硅胶柱分离(二氯甲烷/石油醚为展开液), 得到 1.05 g 白色固体, 产率 80%. $^1\text{H-NMR}$ 表征(CDCl_3 , δ): 7.72 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.61 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.48 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.28 ~ 7.41 (m, 6H), 7.24 ~ 7.26 (m, 2H), 7.04 ~ 7.10 (m, 8H), 6.85 ~ 7.02 (m, 10H), 2.31 (s, 6H), 1.33 (s, 9H).

1.2.3 TPAF₃ 的合成 将 1.0 g (0.83 mmol) 单体 1 溶解在 100 mL 三甲苯中, 滴加 0.05 g 甲磺酸. 氮气保护下, 体系在 80 ~ 90℃ 搅拌反应 3 h. 反应完毕后, 蒸去溶剂, 粗产品用硅胶柱分离(二氯甲烷/石油醚为展开液), 得到 0.75 g 淡黄色固体, 产率 75%. $^1\text{H-NMR}$ 表征(CDCl_3 , δ): 7.87 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.70 ~ 7.78 (m, 8H), 7.56 ~ 7.59 (m, 4H), 7.31 ~ 7.36 (m, 6H), 7.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.05 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 6.85 ~ 6.91 (m, 4H), 2.16 (s, 3H), 1.90 ~ 2.03 (m, 8H), 1.01 ~ 1.21 (m, 40H), 0.78 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 0.65 ~ 0.73 (m, 8H). MS (AutoflexTOF/TOF): m/z 3593.5.

1.2.4 低聚物 a 和低聚物 b 的合成 在 100 mL 烧瓶中加入 1.68 g (1.40 mmol) 2-溴茚醇, 低聚茚酮(0.60 mmol, 0.27 g 9,9-dioctylfluorene-2,7-diboric acid 或 0.752 g 7,7''-bis(dihydroxyboranyl)-2,2',7',7''-ter(9,9-dioctylfluorene)), 20 mL 甲苯和 12 mL 的 2 mol/L Na_2CO_3 水溶液. 在手套箱内, 氮气保护下体系加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.5 mmol/% ~ 2 mmol%), 而后体系在氮气保护下回流反应 24 h. 反应完毕后, 冷却, 分液, 有机相用硫酸镁干燥, 蒸去溶剂, 粗产品用硅胶柱分离(乙酸乙酯/石油醚为展开液), 得到淡黄色固体. 低聚物 a: 产率 86%, $^1\text{H-NMR}$ 表征(CDCl_3 , δ): 7.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.62 ~ 7.72 (m, 8H), 7.50 ~ 7.56 (m, 4H),

7.32 ~ 7.40 (m, 4H), 7.34 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.22 ~ 7.28 (m, 2H), 7.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 2.30 (s, 6H), 2.0 (m, 4H), 0.98 ~ 1.24 (m, 20H), 0.78 (m, 6H), 0.6 (m, 4H). 低聚物 b: 产率 80%, $^1\text{H-NMR}$ 表征(CDCl_3 , δ): 7.61 ~ 7.83 (m, 22H), 7.53 ~ 7.59 (m, 4H), 7.34 ~ 7.41 (m, 4H), 7.36 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.24 ~ 7.29 (m, 2H), 7.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 2.30 (s, 6H), 2.07 (m, 12H), 1.02 ~ 1.24 (m, 60H), 0.64 ~ 0.90 (m, 30H).

1.2.5 聚合物 a 和聚合物 b 的合成 在 50 mL 烧瓶中加入 0.051 g (0.1 mmol) TPD, 0.0932 g (0.1 mmol) 低聚物 a 或 0.1708 g (0.1 mmol) 低聚物 b, 2 mL 三甲苯和 0.02 g 甲磺酸. 氮气保护下, 体系在 80℃ 搅拌反应 1 h (或 60℃ 5 h). 反应完毕后, 冷却, 反应液通过小硅胶柱(除甲磺酸), 而后在丙酮中沉淀, 得到淡黄色固体. 聚合物 a: 产率 80%, $^1\text{H-NMR}$ 表征(CDCl_3 , δ): 6.80 ~ 7.82 (m, 52H, aryl H), 2.27 (m, 12H), 2.00 (m, 4H), 0.9 ~ 1.2 (m, 20H), 0.6 ~ 0.80 (m, 10H). 聚合物 b: 产率 70%, $^1\text{H-NMR}$ 表征(CDCl_3 , δ): 6.80 ~ 7.82 (m, 64H, aryl H), 2.29 (m, 12H), 2.07 (m, 12H), 1.02 ~ 1.24 (m, 60H), 0.64 ~ 0.90 (m, 30H).

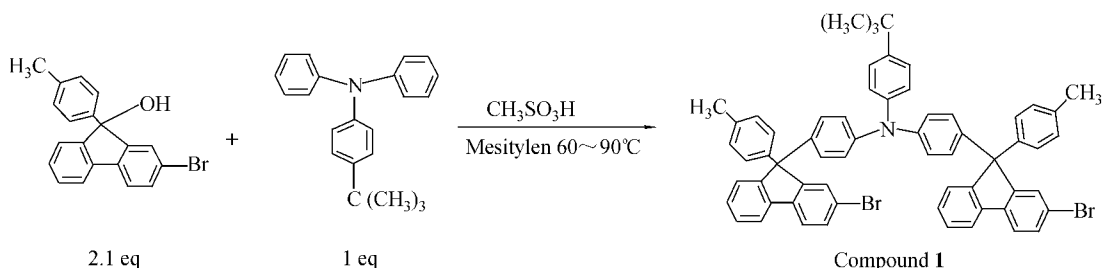
1.3 表征

核磁分析采用 Bruker DRX500 仪器, 500 MHz, 23℃ 测试. 相对分子量测试 (GPC) 采用 Waters Model 515 HPLC 仪器, 聚苯乙烯为标样, 柱温 25℃, 流动相 THF. 质谱分析采用 Bruker Daitonics flexAnalysis AutoflexTOF/TOF 仪器, 肉桂酸为基质.

2 结果与讨论

2.1 小分子模型反应

小分子模型反应见反应式 1. 2-溴茚醇与三苯胺的摩尔比为 2.1:1. 由于茚醇是高活性的烷基化试剂, 当催化剂甲磺酸滴入茚醇的三甲苯溶液中, 溶液即显蓝色. 文献[12]制备二芳基时, 利用



Scheme 1 The model reaction of triphenylamine and fluoreneol

茚醇与甲苯、苯在室温或 50℃ 下反应数小时,产率即超过 50%。在本文中,由于氮原子的富电子效应强活化了苯对位氢原子的亲电取代能力,在 50℃ 下反应 2 h 后薄层色谱检测三苯胺即完全消失。80 ~ 90℃ 反应 1 h,产物经硅胶色谱柱分离后,产率达到 80%。

2-溴茚醇、三苯胺和产物的氢核磁谱图见图 1。2-溴茚醇的苯环区谱图很典型,7.66 (d, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.28 ~

7.41 (m, 3H), 7.27 (d, 2H), 7.12 (d, 2H)。反应后,茚的氢谱峰型和位置变化不大,其中羟基被取代后, C9-位上对甲苯基的氢 (6-位) 从 7.27 移到 7.08 左右; TPA 对位氢 (a 位) 的三重峰 (7.0, 2H) 在产物中消失, 同时氢 (5-位) 从 7.25 移到 6.9。产物核磁表明, TPA 的叔丁基峰 (1.30) 与茚的 C9-位苯甲基峰 (2.31) 比为 9H:6H, 证明两个茚醇分子与一个 TPA 分子缩合。

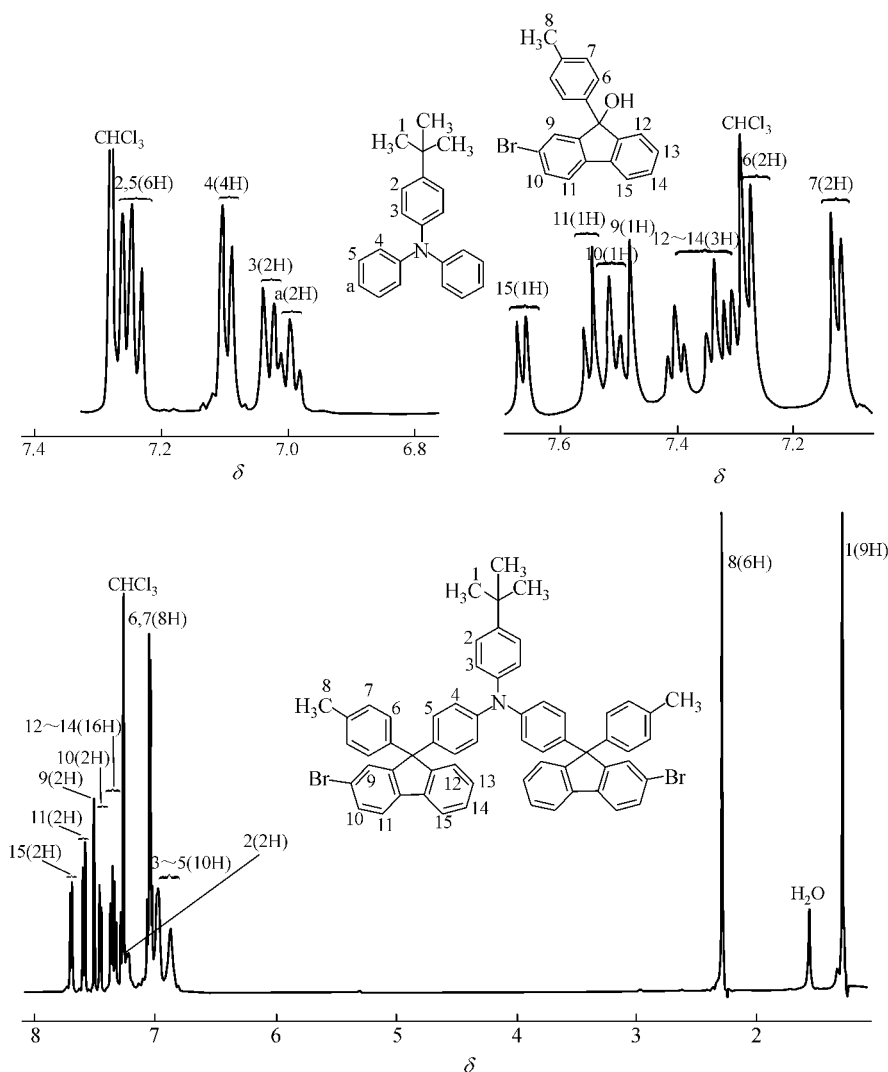


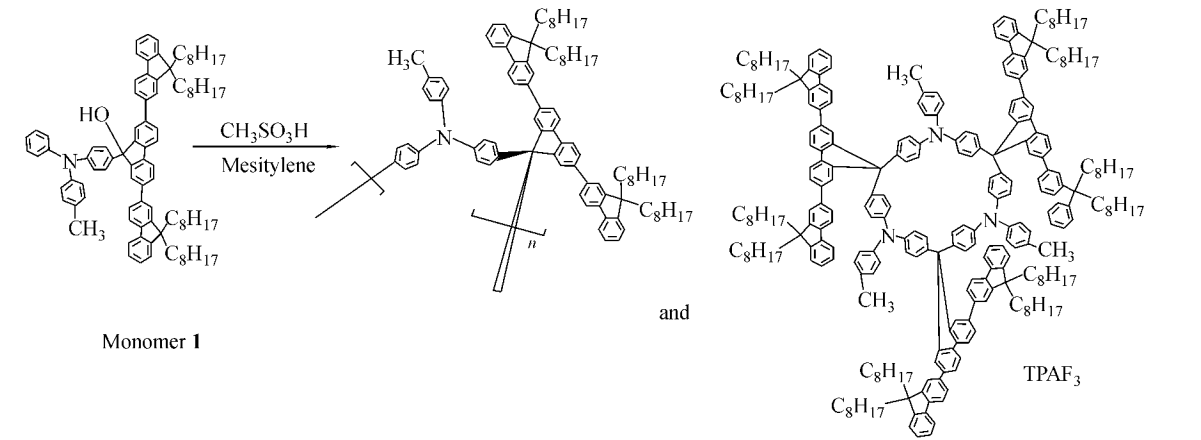
Fig. 1 The ^1H -NMR spectra of TPA, fluorene and compound 1

2.2 “A-B”型缩聚反应

“A-B”型缩聚反应见反应式 2。单体 1 ($M_n = 1215.8$), 有两个反应官能团, 氮对位的氢原子有强亲电取代性, 茚上 C9-位的羟基, 是高活性的烷基化基团, 这使 Friedel-Crafts 的小分子取代反应拓展为纳发子缩聚反应成为可能。将单体 1 溶于

三甲苯中, 配成 10% 质量浓度的溶液, 90℃ 反应 3 h 后, 得到数千分子量的聚合物。

薄层色谱检测聚合物, 发现有一特殊的浓点, 分离后, 得到 30% 产率的单分散三聚体 (TPAF_3), 质谱分析见图 2。假设这是线型三聚体, 则分子量为 3611.4 ($3 \times 1215.8 - 2 \times 18$), 而质谱检测表明,



Scheme 2 Synthesis of novel steric oligofluorene containing triphenylamine

三聚体的分子量为 3593.4,比 3611.4 少 18,证明得到了环状三聚体(分子结构中比线型三聚体的少 1 个 H₂O). 将三聚体溶于三甲苯后,滴入催化剂甲磺酸,溶液不变蓝,表明没有茚醇的存在,佐证了产物为环状三聚体,非线型三聚体(含茚醇结构). 另将反应初始浓度降为 1%,硅胶色谱柱分离后,可提高产率至 75%(符合环状聚合物的制备规律). 因此,利用‘A-B’型缩聚反应,制备了立体空间结构的环状低聚茚,由于 TPA 接枝于茚的 C9-位,使得 3 个低聚茚链处于三维立体方向,这种空间结构性将可有效避免分子链 π - π 聚集,应是理想的电致发光候选材料.

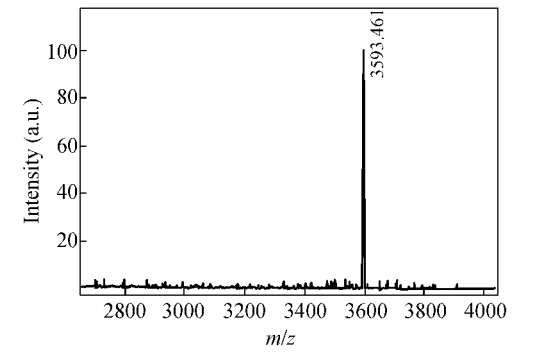


Fig. 2 Mass spectrometry analysis of macrocyclic oligofluorene

单体 1 和环状 3 聚体的氢核磁谱见图 3,其中插图为放大的芳环区. 由于是自缩聚反应,反应前后 TPA 甲基峰(3H)与茚正辛基(68H)的核磁谱图基本没有变化,数目、位置、比例完全吻合. 茚的 8~10 位特征峰(6H)在 7.3~7.4. TPA 对位氢与茚 C9-位羟基缩合后,TPA 中氢(7 位)的特征三重峰(6.92,1H)在产物中消失,同时氢(6-位)的多重峰也消失,在产物中与氢(4-位)合并.

2.3 “A-A,B-B’型缩聚反应

“A-A,B-B’型缩聚反应合成路线见反应式 3. 由 2-溴茚醇与低聚茚硼酸通过 Suzuki 偶合反应,得到低聚物 a 和 b,然后 TPD 与低聚物 a 和 b 进行 Friedel-Craft 亲电取代缩合反应,得到聚合物 a 和 b,分子量温度结果总结在表 1.

Table 1 GPC analysis of polymers

Polymers	Reaction condition	Yield	M_n	M_w	M_w/M_n
Polymer a	80℃, 1 h	80%	2.01×10^4	5.06×10^4	2.52
Polymer b	80℃, 1 h	65%	1.51×10^4	3.01×10^4	1.99
Polymer b	60℃, 5 h	70%	1.46×10^4	2.95×10^4	2.04

聚合在甲磺酸催化下,三甲苯溶剂中进行. 反应基团是 TPD 中氮对位苯环上氢原子与茚醇上的羟基,单体检脱水缩聚成聚合物. 同 Suzuki 反应制备其他茚类聚合物相比(需反应 24 h 以上),这个缩聚反应非常迅速,仅需数小时. TPD 与低聚物 b 在 80℃反应 1 h,得到聚合物的 b 的 M_n 为 1.51×10^4 ,聚合分散度为 1.99,在 60℃反应 5 h 也得到类似结果. TPD 与低聚物 a 在 80℃反应 1 h,得到聚合物的 M_n 为 2.01×10^4 ,聚合分散度为 2.52. 聚合物纯化时,将聚合溶液通过少量硅胶除去催化剂后,沉淀在丙酮中,即得到白色或微黄色粉末聚合物固体,产率为 65%~80%. 由于茚的平面结构,在茚 C9-位上的 TPD 基团扭曲于茚平面,通过 TPD 基团发生的聚合反应,使聚茚具有空间扭曲结构. 空间结构使得聚合物在普通溶剂(如 THF,二氯甲烷、甲苯等)中就有很好的溶解性.

综上所述,利用一种基于 Friedel-Crafts 亲电取代的新型缩聚反应,制备了具有新颖空间立体结构的 TPAS 和茚共聚物. 在这个缩聚反应中,反

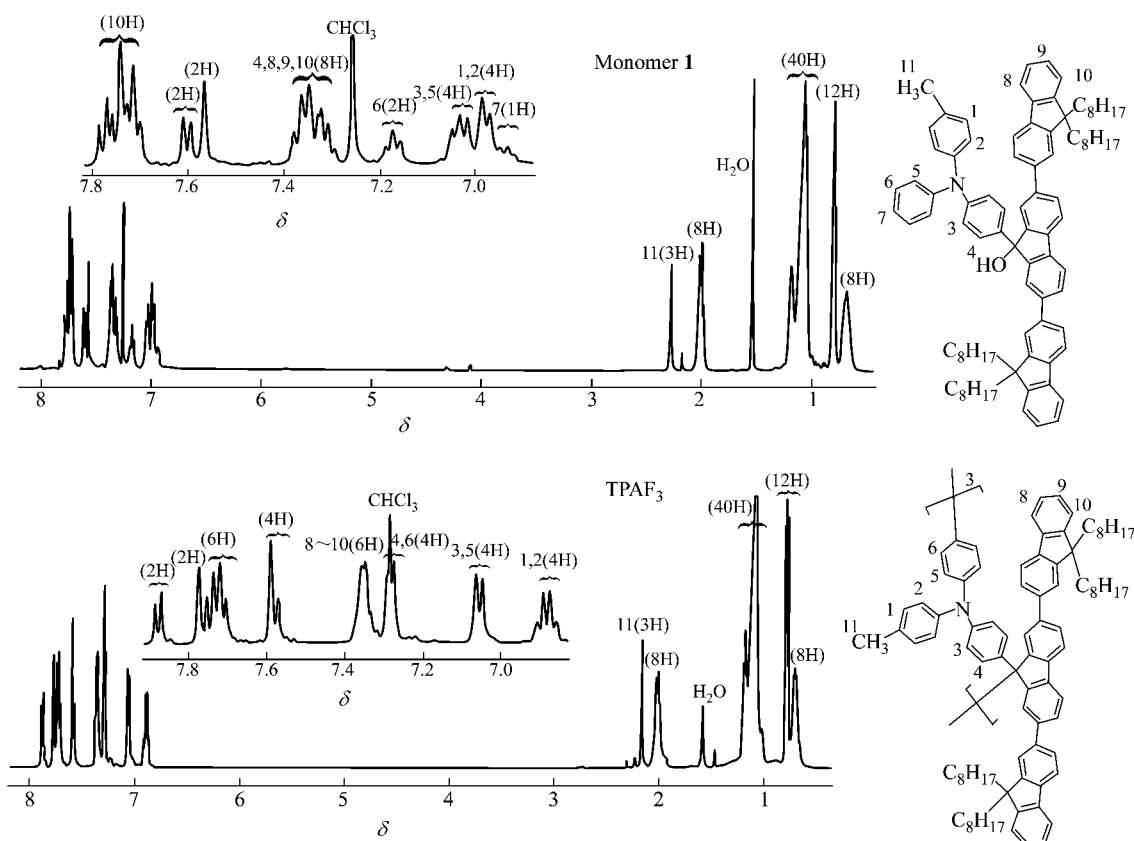
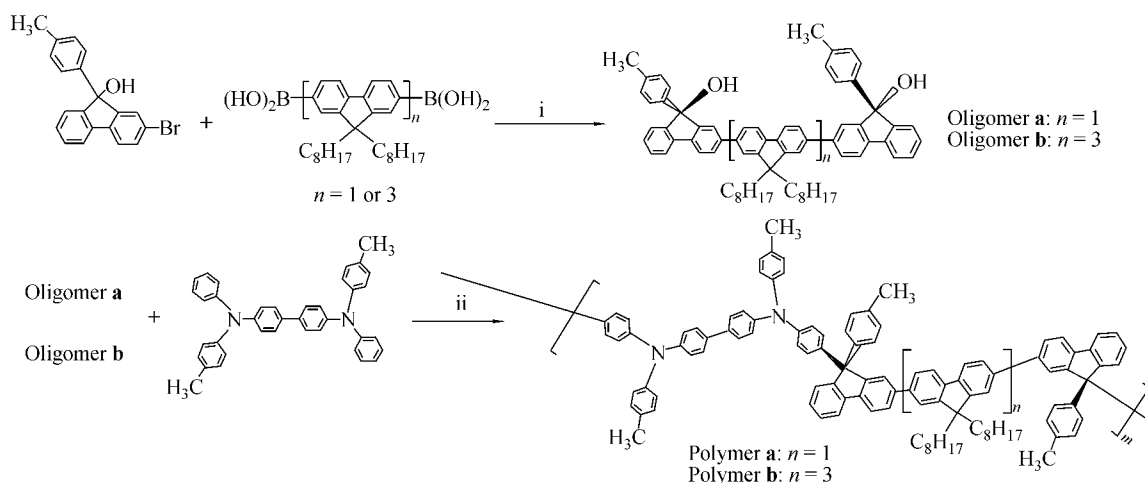


Fig. 3 The ^1H -NMR spectra of monomer 1 and macrocyclic oligofluorene



Scheme 3 Synthesis of TPD linked oligofluorene

Agents and conditions: i) Toluene/sodium carbonate aqueous solution (2 mol/L), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 100°C , 24 h; ii) Methanesulfonic acid, mesitylene, 80°C , 1 h

应基团是氮原子的苯对位氢原子和苄醇上的羟基. 该缩聚条件简单, 反应仅需 1 ~ 3 h, 后处理简便, 产率达到 65% ~ 80%. 由于苄的平面结构, 在苄 C9-位上的 TPAS 基团扭曲于苄平面, 通过 TPAS

基团间发生的聚合反应, 就像被一根根硬棒支开的分子, 使聚苄或具有空间扭曲结构, 或具有立体三维结构.

致谢 本文的设计与结果讨论得益于作者与南京大学高分子科学与工程系余学海教授的探讨 ;质谱分析得到南京大学配位化学国家重点实验室梅毓华高工的帮助 .

REFERENCES

- 1 Miyaura N, Suzuki A. *Chem Rev*, 1995, 95 : 2457 ~ 2483
- 2 Redecker M, Bradley D D C, Inbasekaran M, Wu W W, Woo E P. *Adv Mater*, 1999, 11 (3) : 241 ~ 244
- 3 Lee M S, Kim S Y. *Macromolecules*, 2005, 38 : 5844 ~ 5845
- 4 Pu Y J, Soma M, Tsuchida E, Nishide H. *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, 2000, 38 : 4119 ~ 4127
- 5 Son J M, Nakao M, Ogino K, Sato H. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200 (1) : 65 ~ 70
- 6 Son J M, Mori T, Ogino K, Sato H. *Macromolecules*, 1999, 32 : 4849 ~ 4854
- 7 Sato H, Ogino K, Hira H. *Macromol Symp*, 2001, 175 : 159 ~ 168
- 8 Mori T, Strzelec K, Sato H. *Synthetic Metals*, 2002, 126 : 165 ~ 171
- 9 Geneste P, Finiels A. *Aromatic Benzoylation, Catalysts for Fine Chemical Synthesis*. New York : Wiley-Interscience, 2006. 95 ~ 104
- 10 Moodie R B. *Electrophilic Aromatic Substitution, Organic Reaction Mechanisms*. New York : Wiley-Interscience, 2007. 323 ~ 334
- 11 Gibson H W, Lee S H, Engen P T. *J Org Chem*, 1993, 58 : 3748 ~ 3756
- 12 Wong K T, Wang Z J, Chien Y Y, Wang C L. *Organic Letter*, 2001, 3 (15) : 2285 ~ 2288
- 13 Yu W L, Pei J, Huang W, Heeger A J. *Adv Mater*, 2000, 12 (11) : 828 ~ 831
- 14 Yu W L, Liu B, Pei J, Zeng G, Huang W. *Chinese J Polym Sci*, 2001, 19 (6) : 603 ~ 613
- 15 Li Y N, Ding J F, Day M, Tao Y, Lu J P, Diorio M. *Chem Mater*, 2004, 16 : 2165 ~ 2173

A POLYCONDENSATION BASED ON FRIEDEL-CRAFTS ELECTROPHILIC REACTION

JI Shi¹, QUAN Yiwu¹, ZHANG Xiaomo¹, CHEN Qingmin¹, DING Jianfu²

(¹ Department of Polymer Science & Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Institute for Chemical Process and Environmental Technology, National Research Council Canada,
1200 Montreal Road, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0R6)

Abstract A new polycondensation based on Friedel-Crafts electrophilic substitution reaction was studied. Triphenylamine is a very reactive aromatic compound for the electron-donating substituent of amion group, while fluorenol is an alkylating agent of high reactivity, which makes polycondensation by the Friedel-Crafts procedure feasible. Two synthetic routes for polycondensation are explored, one is “A-A, B-B” polymerization, and the other is “A-B” polymerization. As a result, the steric 4,4'-bis(phenyl-*p*-tolylamino) biphenyl (TPD)-linked oligofluorene is synthesized with the M_n of $1.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ by “A-A, B-B” polymerization, and “A-B” polymerization gives the monodisperse steric macrocyclic oligofluorene. The studies on optoelectronic properties of these sertic copolymers are under going.

Key words Friedel-Crafts reaction, Electrophilic substitution, Triphenylamine, Polycondensation