

·研究简报·

末端含三甲基硅基树枝状低聚苯的合成与表征*

程格** 赵凌 王跃川

(四川大学高分子材料科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

关键词 三甲基硅基, 无膦配体氯化钯, Suzuki 芳基偶联, 树形聚苯

树枝状聚合物是一类结构有序、有特定分子量、末端可带活性官能团的多功能聚合物,其应用研究涉及信息贮存材料、高级催化剂、非线性光学材料、液晶材料、纳米材料、缓释药物载体、传感器材料、污水处理剂、分离膜及流变学改性剂等领域^[1].以含多功能团的低聚苯为中心核,通过过渡金属催化的芳基偶联反应或 Diels-Alder 环加成反应,经“收敛法”或“发散法”可以制得结构准确、尺寸可控的树枝状聚苯纳米材料^[2,3];另一方面,由于核心分子结构的多样性,可以设计、合成拓扑形态各异的树枝状聚苯应用于有机发光材料、有机磁性体、碟状液晶、管束状分子通道、分子识别、储氢材料及锂电池等领域,从而丰富其结构与性能关系的研究内容^[4,5].因此,树枝状聚苯中心核的设计与合成在这类材料的应用研究中显得尤为重要.本工作设计与合成了一类树枝状聚苯的中心核 **12** 和 **13**,其分子末端的生长点被三甲基硅基(TMS-)所保护;采用凝胶渗透色谱(GPC)和粉末 X 射线衍射等分析手段,以及与其母体结构,即末端不含三甲基硅基的模型化合物 1,3,5-三(3',5'-二苯基苯基)苯 **11** 进行比较,探讨了分子末端的三甲基硅基及其取代位置对树枝状低聚苯的凝胶渗透色谱行为和结晶性的影响.

1 仪器与单体

Shimadzu FT-IR 红外分光光度计;Unity Varian INOVA-400/54 核磁共振仪(CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标);基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱分析(MALDI-TOF, matrix assisted laser desorption/ionization time of flight)采用 Bruker 公司 Biflex IIMALDI-TOF-MS 质谱分析仪,将 4-羟基- α -肉桂酸基质和样品溶于含 1% 三氟乙酸的乙腈溶液(1:1)中,取 0.5 μ L 点样于金属样品靶上,自然风干

后将制备好的点样板置于 MALDI-TOF-MS 仪上进行分析,氮激光器波长为 337 nm,以标准肽质量峰作内标,采用线性检测方式进行检测;凝胶渗透色谱(GPC)采用 Agilent1100 系列高效液相色谱仪(美国)测定,固定相柱为两根串联的高度交联球形聚苯乙烯/二乙烯基苯 Plgel 柱,内径为 7.5 mm,长度为 300 mm,粒径为 10 μ m,孔径分别为 500 nm, 1 $\times$ 10⁴ nm,溶剂为四氢呋喃(THF),流速为 1 mL/min,温度为 35 $^{\circ}$ C,以聚苯乙烯为标样,采用示差折光指数检测器检测;粉末 X 射线衍射分析在 X'Pert Pro X 射线衍射仪上测定.

单体 4-溴-三甲基硅基苯 **3** 和 5-甲基-3-溴-三甲基硅基苯 **4** 按文献[6]制备,4-三甲基硅基苯硼酸 **5** 和 3-三甲基硅基-5-甲基苯硼酸 **6** 分别以 **3** 和 **4** 为原料按文献[7]制备.1,3,5-三(3',5'-二溴苯基)苯 **9** 按文献[8]合成.

在 250 mL 三口瓶中,加入 3,5-二溴苯乙酮(2.0 g, 7.2 mmol)和 10 mL 无水乙醇,室温下剧烈搅拌 15 min 待完全溶解后,用注射器缓慢注入 1.4 mL (11.7 mmol) 四氯化硅,混合物逐渐变黄,继续搅拌反应 12 h,然后将混合物倒入 20 mL 冰水中,搅拌 20 min,抽滤,滤液保留待用,灰色固体物用 10% NaOH 溶液、水、丙酮依次洗涤,抽干,烘干,在 CHCl₃ 中结晶两次得 600 mg 白色粉末(**9**),产率 32%, mp 307.2 $^{\circ}$ C (DSC) (文献^[2] mp 313 ~ 315 $^{\circ}$ C; MS (EI) m/z : 780(M^{+}); IR (KBr, cm⁻¹): 3098, 3062, 1579, 1548, 1456, 1378, 1101, 845, 747, 675; UV-Vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}$ (nm): 258; ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 7.72 (bs, 9H), 7.65 (bs, 3H); C₂₄H₁₂Br₆. 元素分析,理论值(%): C 36.97, H 1.55; 实测值(%): C 36.54, H 1.50.

该反应中的双分子缩合产物 **10** 的分离是将

滤液用 CHCl_3 提取后合并、水洗,无水硫酸镁干燥,减压蒸除溶剂后,在乙醇中结晶两次得黄色晶体 465 mg (**10**),产率 24%. mp 166 ~ 168 °C; MS (EI) m/z : 538 (M^+); IR (KBr, cm^{-1}): 3005, 1655, 1547, 1410, 1201, 847, 742; UV-Vis (EtOH) λ_{max} (nm): 296; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 7.25 ~ 8.1 (m, 6H), 6.93 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 2.51 (d, $J = 1.2$ Hz, 3H); $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{OBr}_4$ 元素分析理论值 (%): C 35.73, H 1.87; 实测值 (%): C 35.61; H 1.95.

2 树枝状低聚苯 12 和 13 的合成

在 50 mL 三口瓶中,加入 0.8 mmol 1,3,5-三(3,5-二溴苯基)苯 **9**、0.38 mmol PdCl_2 、5.7 mmol 四正丁基溴化铵(TBAB)、24.4 mmol K_2CO_3 和 7 mmol 芳基硼酸,抽真空、充氮气,反复 3 次后,在氮气下,用注射器通过密封的乳胶管注入经氮气鼓泡脱氧 40 min 的混合溶液(6 mL 蒸馏水/20 mL THF/5 mL Toluene),升温至 90 °C,搅拌、回流 3 天,冷至室温,抽滤,用 CHCl_3 洗涤滤渣,收集滤液,分出有机层,水层用 CHCl_3 提取,合并有机层,减压浓缩后在甲醇中沉淀,抽滤、烘干,柱层析(CCl_4 为淋洗剂),减压浓缩后在甲醇中沉淀,抽滤、烘干,得白色粉末.

树枝状低聚苯(**12**),430 mg 白色粉末,产率 45%; IR (KBr, cm^{-1}): 2953, 1545, 1379, 1248, 1113, 847, 816, 756; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 7.98 ~ 7.45 (m, 36H), 0.29 (s, 54H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 142.58, 142.11, 141.43, 139.70, 133.93, 129.17, 126.76, 126.59, 125.96, 125.62, -1.08; GPC: $M_n = 1456$, $M_w = 1539$, $D = 1.05$; MS (MALDI-TOF)理论值(m/e): 1302.4 ($[\text{M} + \text{Ag}]^+$), 1229.4 ($[\text{M} + \text{Ag-TMS}]^+$); 实测值(m/e): 1301.5 ($[\text{M} + \text{Ag}]^+$), 1229.4 ($[\text{M} + \text{Ag} -$

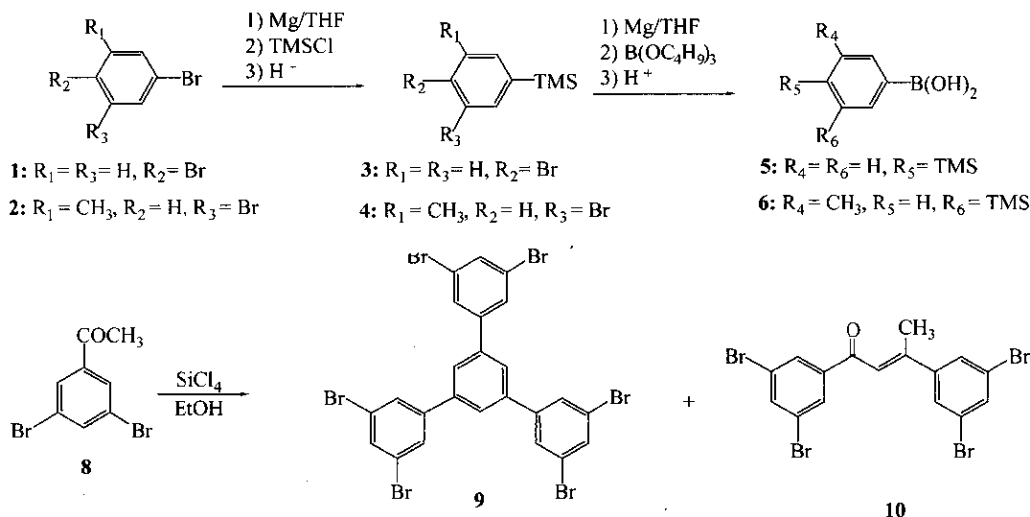
$\text{TMS}]^+$).

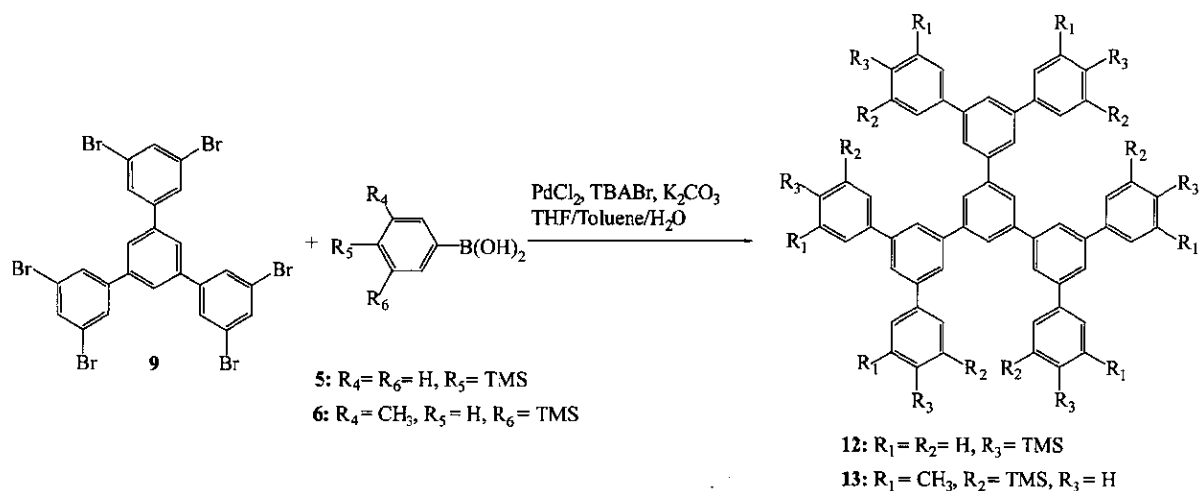
树枝状低聚苯(**13**),440 mg 白色粉末,产率 43%; IR (KBr, cm^{-1}): 3061, 2953, 1584, 1377, 1247, 1140, 879, 835, 754; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.02 ~ 7.36 (m, 30H), 2.44 (s, 18H), 0.27 (s, 54H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 143.15, 142.77, 141.13, 140.54, 137.64, 133.31, 129.49, 128.88, 126.09, 125.94, 125.49, 21.53, -1.05; GPC: $M_n = 1423$, $M_w = 1454$, $D = 1.02$; MS (MALDI-TOF)理论值(m/e): 1301.6 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 1278.6 ($[\text{M}]^+$); 1205.6 ($[\text{M-TMS}]^+$); 实测值(m/e): 1302.1 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 1279.0 ($[\text{M}]^+$), 1206.9 ($[\text{M-TMS}]^+$).

3 讨论

由二溴取代芳烃 **1** 和 **2** 分别制得的芳基格氏试剂与三甲基硅烷反应得到对位和间位分别被三甲基硅基(-TMS)保护的单体 **3** 和 **4**,由 **3** 和 **4** 分别制得的芳基格氏试剂与三正丁基硼酸酯反应得到芳基硼酸 **5** 和 **6**;以无水乙醇为溶剂、四氯化硅催化 3,5-二溴苯乙酮 **8** 三聚反应得到 1,3,5-三(3',5'-二溴苯基)苯 **9**,产率为 32%,在同一反应体系中 3,5-二溴苯乙酮 **8** 的双分子缩合产物 **10** 的产率为 24%.

由于在经典的 Suzuki 芳基偶联反应中,存在三苯基膦(PPh_3)配体带来一系列副反应,如三苯基膦配体的苯基与单体卤代芳烃的芳基之间的交换反应,以及三苯基膦配体与卤代芳烃生成鏻盐的反应^[9,10].本工作采用无膦配体氯化钯催化芳基硼酸 **3** 和 **4** 分别与 1,3,5-三(3',5'-二溴苯基)苯 **9** 偶联合成树枝状低聚苯 **12** 和 **13**,合成路线如下:





在树枝状低聚苯 **12** 和 **13** 的红外光谱中,芳碳—溴键(Aromatic C—Br)在 1101 cm^{-1} 处的强吸收峰均已消失,除在 $1600 \sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 内观察到大分子中苯环 C=C 骨架振动吸收外,分子末端的三甲基硅基(—TMS)有 3 个特征吸收峰, 1248 cm^{-1} 处是甲基的 C—H 面外弯曲振动吸收峰, 1140 cm^{-1} 处是芳碳—硅键(Aromatic C—Si)的振动吸收峰,甲基—硅键(C—Si)伸缩振动吸收峰出现在 836 cm^{-1} 处(图 1)。

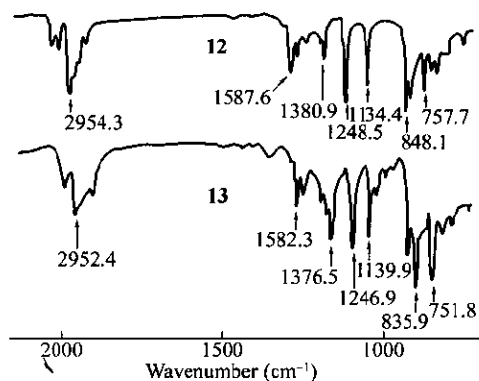


Fig. 1 FT-IR spectra of spectra of **12** and **13**

在核磁共振氢谱中,树枝状低聚苯 **12** 的芳氢和三甲基硅基甲基质子峰分别在 $7.62 \sim 7.89$ 和 0.29 , 积分强度比为 $2:3$; 树枝状低聚苯 **13** 的芳氢在 $7.36 \sim 8.02$ 范围, 甲基的化学位移在 2.44 , 三甲基硅基甲基质子的化学位移在 0.30 , 其积分强度比为 $9:5:3$ (图 2)。

在树枝状低聚苯 **12** 的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)中,得到两组峰,分别为 $1301.5 ([M + \text{Ag}]^+)$ 和 $1229.4 ([M + \text{Ag} - \text{TMS}]^+)$, 其理论计算值分别为 $1302.4 ([M +$

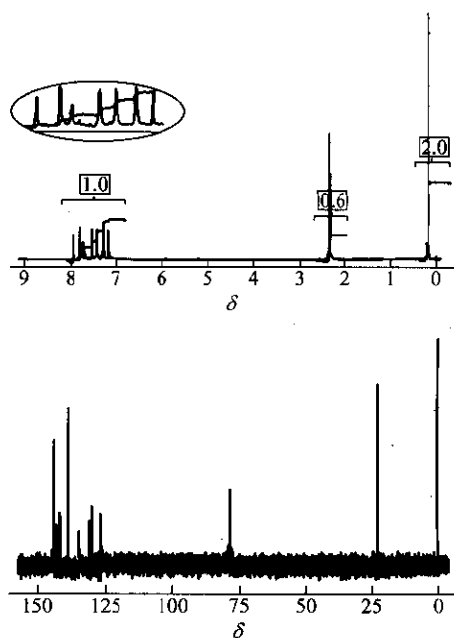


Fig. 2 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of **13**

$\text{Ag}]^+)$, $1229.4 ([M + \text{Ag} - \text{TMS}]^+)$; 在 **13** 的谱图中存在 3 组峰, 分别为 $1302.1 ([M + \text{Na}]^+)$, $1279.0 ([M]^+)$, $1206.9 [M - \text{TMS}]^+$, 其理论计算值分别为 $1301.6 ([M + \text{Na}]^+)$, $1278.6 ([M]^+)$, $1205.6 ([M - \text{TMS}]^+)$ (图 3)。

凝胶渗透色谱(GPC)对 1,3,5-三(3',5'-二溴苯基)苯 **9**, 母体分子 1,3,5-三(3',5'-二苯基苯基)苯 **11**^[8], **12** 和 **13** 进行对比分析, 其流出时间分别为 17.47 , 16.91 , 16.08 和 16.23 min , 分子末端的三甲基硅基增大了树枝状低聚苯 **12** 和 **13** 的流体力学体积, 且三甲基硅基在分子末端苯基的对位取代后, **12** 的流体力学体积大于 **13**(图 4)。

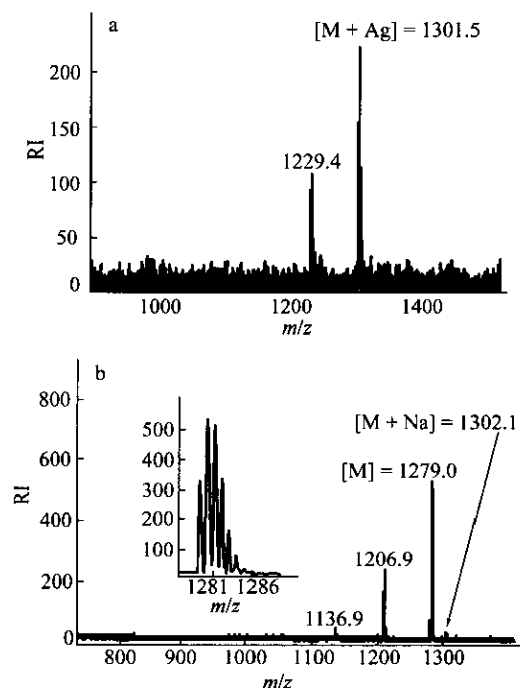


Fig. 3 MALDI-TOF spectra: **12** (a); **13** (b) (Inset: expanded region at $[M] = 1279$)

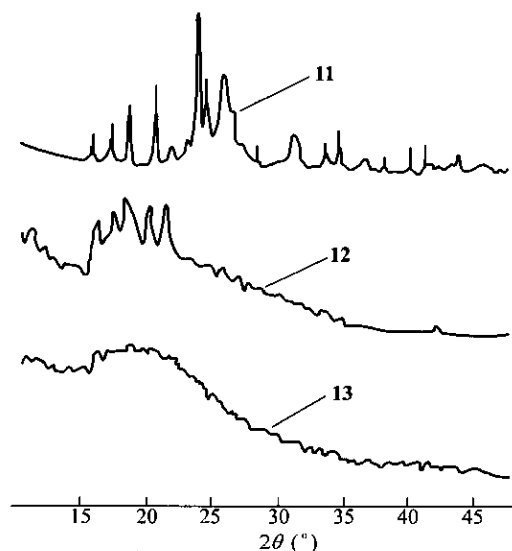


Fig. 5 X-ray powder diffraction diagrams of **11**, **12** and **13**

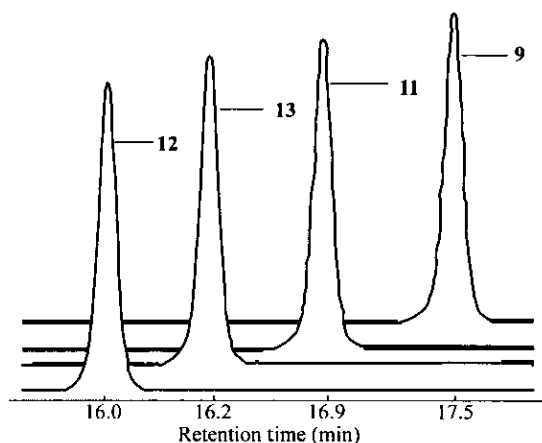


Fig. 4 GPC chromatograms of **9**, **11**, **12** and **13**

粉末 X 射线衍射分析结果表明,母体分子 **11** 有结晶峰, **12** 结晶度低, **13** 为非晶结构;可以看到,末端的三甲基硅基使树枝状低聚苯的结晶性降低,且三甲基硅基在分子末端苯基的间位取代后使这种“效应”更为显著(图 5)。

综上所述,采用无膦配体氯化钯催化 Suzuki 芳基偶联反应合成了末端含三甲基硅基的树枝状低聚苯 **12** 和 **13**;采用红外光谱(IR)、核磁共振谱($^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$)及基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF)对 **12** 和 **13** 进行了表征;与母体分子 **11** 比较,分子末端的三甲基硅基增大了树枝状低聚苯 **12** 和 **13** 在凝胶渗透色谱(GPC)中的流体力学体积,由于三甲基硅基在分子末端苯基的对位取代后, **12** 的流体力学体积大于 **13**;粉末 X 射线衍射分析结果表明, **12** 和 **13** 的结晶性降低,由于三甲基硅基在分子末端苯基的间位取代后, **13** 为非晶结构。

REFERENCES

- 1 Fischer M, Vögtle F. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 884 ~ 905
- 2 Mi T M, Neenan T X, Zayas R, Bair H E. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 1018 ~ 1025
- 3 Wiesler U M, Berresheim A J, Morgenroth F, Lieser G, Müllen K. *Macromolecules*, 2001, 34: 187 ~ 199
- 4 Berresheim A J, Müller M, Müllen K. *Chem Rev*, 1999, 99: 1747 ~ 1785
- 5 Grimsdale A C, Jishan W, Müllen K. *Chem Commun*, 2005, (17): 2197 ~ 2204
- 6 Cheng Ge(程格), Wang Yuechuan(王跃川). *Chemical Reagents(化学试剂)*, 2001, 23(2): 107 ~ 108
- 7 Coutts I G C, Goldschmid H R, Musgrave O C. *J Chem Soc (C)*, 1970, 488 ~ 492
- 8 Cheng Ge(程格), Wang Yuechuan(王跃川). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2000, 17(4): 462 ~ 464
- 9 Novak B M, Wallow T I, Goodsoon W F, Loos K. *Polym Prepr*, 1995, 36: 693 ~ 695

10 Wallow T I, Seery T A P, Goodsoon W F, Novak B M. Polym Prepr, 1994, 35: 710 ~ 712

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPHENYLENE DENDRIMERS CONTAINING TERMINAL TRIMETHYLSILYL GROUPS

CHENG Ge, ZHAO Ling, WANG Yuechuan

(Department of Polymer Science and Materials, State Key Laboratory of Polymer Materials, Chengdu 610065)

Abstract Polyphenylene dendrimers **11**, **12** and **13** containing terminal trimethylsilyl groups have been synthesized by phosphine-free palladium chloride catalyzed Suzuki couplings of 1,3,5-tris(3',5'-dibromophenyl)benzene **9** with aryl boronic acids **5** and **6**. These macromolecules were characterized by Fourier transform infrared (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR) and matrix assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF) mass spectra. Gel permeation chromatograph (GPC) indicated that the hydrodynamic radius of **12**, with trimethylsilyl (—TMS) groups substituted at *para*-positions on its terminal benzene rings, was larger than that of **13**, with trimethylsilyl groups substituted at *meta*-positions on its terminal benzene rings. X-ray powder diffraction patterns showed that dendrimer **12** was of a certain amount of crystallinity and dendrimer **13** was amorphous.

Key words Trimethylsilyl, Phosphine-free palladium chloride, Suzuki coupling, Polyphenylene dendrimer