

一种三氟甲基取代的含刚性三蝶烯结构 二胺合成的研究

韩嵩雨 刁恩晓 刘 峰 齐海霞*

(南昌大学化学学院,南昌 330031)

摘 要 从廉价易得的对苯醌和蒽出发,通过 D-A 加成反应,重排,亲核取代及催化还原等步骤高效合成了一种功能化的聚酰亚胺二胺结构单体。该单体具有三氟甲基及刚性的三蝶烯结构,有望在保持聚酰亚胺良好热力学性能的同时,改善材料的其他性能。该合成路线成功将刚性三蝶烯结构和三氟甲基官能团同时引入到聚酰亚胺单体结构中,从而发挥其协同效应,制得 1,4-双(4-氨基-2-(三氟甲基)苯氧基)三蝶烯(BAFPT)。各步反应中间体及 BAFPT 的结构通过红外光谱和核磁共振得到确认。合成的 BAFPT 在常规溶剂如四氢呋喃和氯仿中展现了一定的溶解性。在常温条件下,100mg 的 BAFPT 分别在 2mL 的二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺(DMAc)溶液中震荡即能溶解。

关键词 三蝶烯,三氟甲基,聚酰亚胺,二胺,协同效应

Study on synthesis of trifluoromethyl substituted tritycene-containing diamine

Han Songyu Diao Enxiao Liu Feng Qi Haixia

(College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract Starting from readily available anthracene and p-benzoquinone, functionalized diamine was achieved via D-A addition, rearrangement, nucleophilic substitution and catalytic reduction. The synthesized diamine structurally contained trifluoromethyl and rigid triptycene, which was expected to help to maintain the inherent thermal and mechanical performance, and meanwhile to improve the desired practical properties of resultant polyimide materials. This synthetic route involved the dual introduction of both rigid triptycene structure and trifluoromethyl group to the diamine which will display the synergistic effects of the both functional structures. The structure of intermediates and the final diamine BAFPT during the reaction was confirmed by IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra. The obtained BAFPT was partially solubility in tetrahydrofuran and chloroform. At ambient condition, 100mg of BAFPT was readily dissolved in 2mL of DMF and DMAc, respectively.

Key words triptycene, trifluoromethyl, polyimide, diamine, synergistic effect

聚酰亚胺(PI)因其优异的耐热性、力学性能、低湿性和尺寸稳定性广泛应用于化工电子、军工科技等高新技术领域^[1-3]。随着电子技术的不断发展和创新,传统 PI 由于其加工性差(如难融、难溶)、透明性低和高介电等缺点,满足不了当今社会的需求^[4-6]。PI 是通过二胺和二酐 2 种单体缩聚而成,单体的结构将直接决定材料的性能,所以研究人员从单体的结构出发通过引入柔性结构单元、脂肪链段、大体积非共平面基团、含氟、硅、硫、磷取代基等

方法来提高 PI 的性能^[7-9]。然而,单一结构的引入并不能使 PI 材料变得完美,它在提高或改善 1 种性能的同时,其他性能可能在悄然变差。含氟官能团的引入虽然提高了 PI 材料的溶解性和透过性,降低了材料的介电性能,但却降低了材料的耐热性,使机械性能变差。为了达到满意的效果,往往需要综合 PI 材料各方面的性能,使其达到一个平衡点,因此多结构的设计和引入不失为一种好的策略。

本研究以工业化产品蒽为原料,通过与价格便

基金项目:国家自然科学基金(51263014)

作者简介:韩嵩雨(1996-),男,学士,主要从事聚酰亚胺树脂及复合材料。

联系人:齐海霞(1977-),女,博士,副教授,主要从事新型聚酰亚胺材料及工业催化的理论及应用研究。

宜的对苯醌经 D-A 反应和重排后得到了含三蝶烯结构的二酚单体,再与 2-氯-5-硝基三氟甲基苯发生亲核取代反应后,又经二硝基还原最终合成出含三蝶烯结构单元、含氟的新型二胺单体。大的自由体积三蝶烯结构的引入有望保持甚至提高 PI 材料的耐热性,并打破 PI 分子链间的堆积,结合三氟甲基官能团的协同效应,材料的溶解性预期将会提高,同时还介电常数将会降低。因此,这 2 种结构的引入互相取长补短,协同作用,有望得到热性能、光学性能、溶解性能、机械性能和介电性能都比较良好的综合性优异的 PI 材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲苯、对苯醌、甲苯、石油醚(60~90℃)、冰醋酸、氢溴酸、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、氯化钠、钯碳催化剂(Pd/C)、水合肼、异丙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;蒽,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;3-三氟甲基-4-氯硝基苯、乙醇,均为分析纯,阿达玛斯试剂有限公司产品。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;磁力加热搅拌器(791 型),上海南汇电讯器材厂;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERI-TEX80/80v 型),布鲁克光谱仪器公司;核磁共振仪(Avance-400 型),瑞士 Bruker 公司;显微熔点仪(SGX-X4 型),上海精密科学仪器有限公司。

1.2 样品的制备

9,10-苯并蒽-1,4-二酮(BATD)的合成。称取 20.8g(0.11mol)蒽、13.8g(0.12mol)对苯醌加入 500mL 的圆底烧瓶中,倒入 150mL 左右的甲苯,采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)加热回流 6h,冷却至室温后抽滤得黄色固体,采用甲苯和石油醚各洗 1 次,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干,再用甲苯重结晶,即制得 23.2g 淡黄色晶体 BATD(产率 75%)。

三蝶烯对苯二酚(TPHQ)的合成。称取 20g(0.07mol)BATD 加入至 500mL 三颈烧瓶中,倒入 200mL 冰醋酸和 5mL 氢溴酸,采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)加

热回流 1h,冷却至室温抽滤得白色固体,采用冰醋酸多次冲洗,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干,采用 DMF:H₂O 为 1:3(体积配合比)重结晶趁热抽滤冷却,即制得白色固体 18g 的 TPHQ(产率 90%)。

4-双(4-硝基-2-(三氟甲基)苯氧基)三蝶烯(BNFPT)的合成。在 500mL 三口烧瓶中加入 5.6g 氯化钠, N₂ 保护气氛条件下,采用恒温油水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)冰浴条件下用恒压滴液漏斗滴入适量无水 DMF,使氯化钠变成浑浊悬浮液,然后再慢慢滴加溶有 20g(0.07mol)TPHQ 的无水 DMF 溶液,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)进行搅拌,并慢慢滴入 31.6g(0.14mol)3-三氟甲基-4-氯硝基苯,在室温条件下搅拌 12h,将反应后的液体倾入 500mL 蒸馏水中,有黄色固体析出,采用磁力加热搅拌器(791 型,上海南汇电讯器材厂)磁力搅拌 1h 后,抽滤,采用蒸馏水多次洗涤,最后采用石油醚洗,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干,得淡黄色固体,采用 DMF:H₂O 为 1:3(体积配合比)重结晶,即制得浅黄色晶体 37.0g 的 BNFPT(产率 80%)。

1,4-双(4-氨基-2-(三氟甲基)苯氧基)三蝶烯(BAFPT)的合成。在 500mL 的三颈烧瓶中,加入 25.0g(0.047mol)BNFPT 和 0.575g Pd/C,200mL 无水乙醇,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌并慢慢滴入 100mL 水合肼,加热回流 12h,反应完毕后,趁热抽滤除去 Pd/C,滤液旋蒸浓缩,得到白色固体,用异丙醇重结晶得 17.1g 白色晶体 BAFPT(产率 75%)。

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERI-TEX80/80v 型,布鲁克光谱仪器公司)对样品的结构进行测试,KBr 压片。采用核磁共振仪(¹H-NMR、¹³C-NMR, Avance-400 型,瑞士 Bruker 公司)对样品进行核磁共振测试。采用显微熔点仪(SGX-X4 型,上海精密科学仪器有限公司)对样品进行溶解性测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

2.1.1 BATD 的 FT-IR 分析

BATD 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,

3015 cm^{-1} 左右的不饱和 C—H 伸缩振动吸收峰,以及 2922 cm^{-1} 左右的饱和 C—H 伸缩振动吸收峰,说明蒽环的 9,10 位已经发生了 D-A 加成反应,从 sp^2 构型转化为了 sp^3 构型,1675 cm^{-1} 为羰基的典型伸缩振动吸收,1608 cm^{-1} 及 1459 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩振动峰,864 cm^{-1} 为烯氢的面外弯曲振动峰。

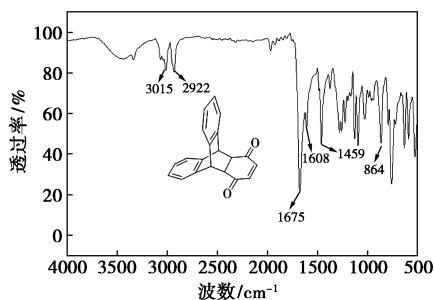


图 1 BATD 的 FT-IR 谱图

2.1.2 TPHQ 的 FT-IR 分析

TPHQ 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,3277 cm^{-1} 左右的不饱和 O—H 伸缩振动吸收峰,结合 1675 cm^{-1} 为羰基的典型伸缩振动已经消失的事实,说明酸催化下环己烯二酮已经重排为对苯二酚结构,2967 cm^{-1} 左右为原来蒽环 9,10 位饱和 C—H 伸缩振动吸收峰,1613 cm^{-1} 、1500 cm^{-1} 及 1390 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩振动吸收峰,1221 cm^{-1} 为 C—O 的伸缩振动吸收峰。

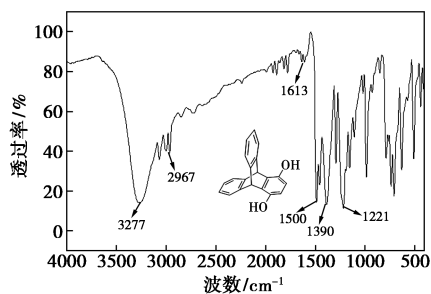


图 2 TPHQ 的 FT-IR 谱图

2.1.3 BNFPT 的 FT-IR 分析

BNFPT 的 FT-IR 谱图见图 3。从图可以看出,3076 cm^{-1} 为不饱和 C—H 伸缩振动吸收峰,1616 cm^{-1} 、1593 cm^{-1} 和 1468 cm^{-1} 为苯环的伸缩振动吸收峰,1530 cm^{-1} 处为硝基的伸缩振动峰,1337 cm^{-1} 为 C—F 键的伸缩振动峰,1200 cm^{-1} 为 C—O—C 的伸缩振动峰,以上 3 组吸收表明三氟甲基取代的硝基苯结构通过醚键与三叠烯结合在一起。

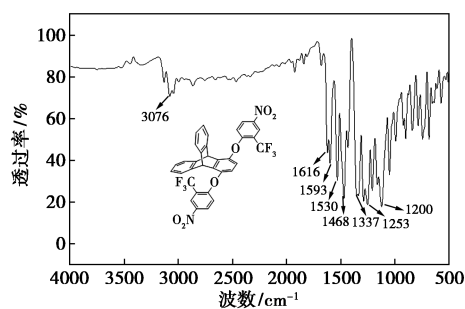


图 3 BNFPT 的 FT-IR 谱图

2.1.4 BAFPT 的 FT-IR 分析

BAFPT 的 FT-IR 谱图见图 4。从图可以看出,3056 cm^{-1} 为不饱和 C—H 伸缩振动吸收峰,1630 cm^{-1} 、1501 cm^{-1} 和 1476 cm^{-1} 为苯环的伸缩振动吸收峰,1338 cm^{-1} 为 C—F 键的伸缩振动峰,1212 cm^{-1} 为 C—O—C 的伸缩振动峰,3482 cm^{-1} 和 3388 cm^{-1} 为 N—H 的不对称和对称伸缩振动吸收峰,结合硝基吸收峰 1530 cm^{-1} 的消失,说明二硝基被还原成了氨基。

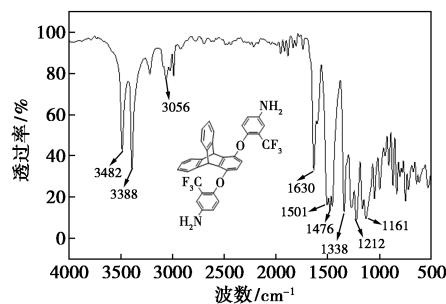


图 4 BAFPT 的 FT-IR 谱图

2.2 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 分析

BAFPT 的 ^1H -NMR 谱图见图 5。从图可以看出,在 5.4×10^{-6} 处为氨基质子的吸收,同时由于氨基的 p - π 共轭供电子效应,与其相连的苯环的邻位氢 (H_a 和 H_b) 的吸收出现在高场^[10], ^1H -NMR (400MHz) 分别为 5.37×10^{-6} (s, 4H, $-\text{NH}_2$)、 5.76×10^{-6} (s, 2H, H_c)、 6.45×10^{-6} (s, 2H, H_d)、

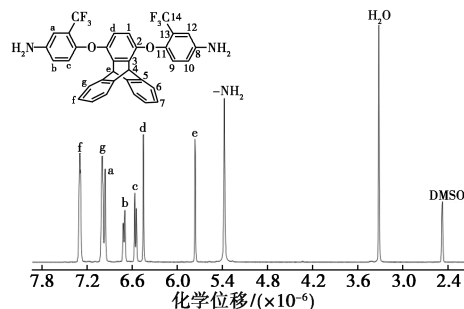


图 5 BAFPT 的 ^1H -NMR 谱图

6.54×10^{-6} (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H, H_c)、 6.70×10^{-6} (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H, H_b)、 6.96×10^{-6} (s, 2H, H_a)、 6.99×10^{-6} (dd, $J = 1.9, 3.6 \text{ Hz}$, 4H, H_g)、 7.29×10^{-6} (dd, $J = 2.3, 3.8 \text{ Hz}$, 4H, H_f)。研究结果表明成功制得 BAFPT。

BAFPT 的 ^{13}C -NMR 谱图见图 6。从图可以看出, ^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , $\times 10^{-6}$) 分别为 46.87×10^{-6} (C_4)、 111.27×10^{-6} (C_{12})、 115.80×10^{-6} (C_1)、 119.02×10^{-6} (C_{10})、 21.28×10^{-6} (C_9)、 122.89×10^{-6} (C_{13})、 123.84×10^{-6} (C_7)、 125.16×10^{-6} (C_6)、 127.72×10^{-6} (quartet, $J_{C-F} = 275.6 \times 10^{-6}$ 和 536.6 Hz , C_{14})、 137.44×10^{-6} (C_3)、 143.87×10^{-6} (C_{11})、 144.89×10^{-6} (C_5)、 145.55×10^{-6} (C_8)、 148.11×10^{-6} (C_2)。研究结果表明成功制得 BAFPT。

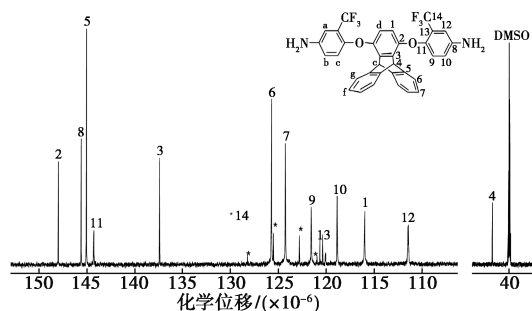


图6 BAFPT 的 ^{13}C -NMR 谱图

2.3 溶解性分析

通过大体积三叠烯骨架和三氟甲基取代基的引入, BAFPT 二胺的分子规整性降低, 分子间作用力下降, 其有机溶剂的溶解性提高。BAFPT 在四氢呋喃和氯仿中具有一定溶解性, 在 DMF 和二甲基乙酰胺 (DMAc) 中展现了良好的溶解性。其中 100 mg BAFPT 分别在 2 mL 的氯仿、四氢呋喃中震荡并加热至 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 条件下能溶解, 而同样 100 mg 的 BAFPT 分别于 2 mL 的 DMF 和 DMAc 中, 在常温条件下, 震荡即能溶解。

3 结论

采用蒽环的 9, 10 位的反应活性, 与对苯二酐发生 D-A 加成反应, 制备苯并蒽环 (三蝶烯结构) 的环己二酮, 经过酸催化的重排反应制得蒽环并对苯二酐; 再利用三氟甲基取代的对氯硝基苯的高活性, 在常温下与蒽环并对苯二酐反应合成二硝基化合物,

再在 Pd/C 催化下经水合肼还原制得含三氟甲基及三蝶烯刚性结构的 BAFPT。合成的 BAFPT 在常规溶剂如四氢呋喃和氯仿中展现了一定的溶解性。在常温条件下, 100 mg 的 BAFPT 分别在 2 mL 的 DMF 和 DMAc 溶液中, 震荡即能溶解, 具有较好的溶解性能。

参考文献

- [1] Ghosh M K, Mittal K L. Polyimides: fundamentals and applications[M]. New York: Marcel Dekker, 1996, 1-6.
- [2] Stroog C. History of the invention and development of the polyimides[M]. New York: Plastics Engineering, 1996, 12-98.
- [3] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006, 11-13.
- [4] Ueda Ogura T. Facile synthesis of semiaromatic poly (amic acid)s from trans-1, 4-cyclohexanediamine and aromatic tetracarboxylic dianhydride[J]. Macromolecules, 2007, 40 (10): 3527-3529.
- [5] Mathews A S, Kim I, Ha C S. Synthesis, characterization and properties of fully alicyclic polyimides and their derivatives for microelectronics and optoelectronics applications[J]. Macromol Res, 2007, 15(2): 114-128.
- [6] Li F, Lai J C, Wan W J, et al. Investigations on the polyimides derived from unfunctionalized symmetric cyclopentyl-containing alicyclic cardo-type dianhydride[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(42): 42670-42678.
- [7] Watanabe Y, Sakai Y, Shibasaki Y, et al. Synthesis of wholly alicyclic polyimides from N-silylated alicyclic diamines and alicyclic dianhydride[J]. Macromolecules, 2002, 35 (6): 2277-2281.
- [8] Shao Y, Li Y F, Zhao X, et al. Synthesis and properties of fluorinated polyimides from a new unsymmetric diamine: 1, 4-(2'-trifluoromethyl-4', 4''-diaminodiphenoxy) benzene[J]. J Polym Sci Part A(Polym Chem), 2006, 44(23): 6836-6846.
- [9] Ji X D, Wang Z K, Yan J L, et al. Partially bio-based polyimides from isohexide-derived diamines[J]. Polymer, 2015, 74 (1): 38-45.
- [10] Li J, Zhang H S, Liu F, et al. A new series of fluorinated alicyclic-functionalized polyimides derived from natural-(D)-camphor: synthesis, structure-properties relationships and dynamic dielectric analyses[J]. Polymer, 2013, 54 (21): 5673-5683.

收稿日期: 2017-08-05

修稿日期: 2018-12-30