

研究简报

钼络合物催化的丙炔醇和丙炔氯共聚反应研究*

白明章 孙丽娟 沙耀武 余祥

(南开大学元素有机化学研究所)

乙炔或取代乙炔的聚合反应已有很多研究^[1],其聚合物是一种很有希望的有机导体和半导体材料^[2].但两种取代乙炔的共聚反应研究却不多^[3].前文^[4]报道了单一的丙炔醇或丙炔氯等取代乙炔和钼的含硫配位体络合物生成加合物,并不发生聚合.后来发现丙炔醇和丙炔氯的混合物在上述钼络合物存在下发生共聚反应.

曾试验用钛、锆、铁、钴、镍的九种络合物代替钼络合物,都无反应.可知钼络合物在这方面有独特的性能.

钼的含硫配位体络合物按文献[5、6]合成,其它试剂均系分析纯,固体试剂事先干燥,液体试剂用前干燥并重蒸.所有溶剂都进行干燥、除氧和重蒸.反应都在高纯氩和氮的保护下进行.核磁共振仪:日本电子90Q型;红外光谱仪:日本分光DS-301型;顺磁共振仪:日本JES-3BX型;差热分析仪:北京分析仪器厂.

聚合反应 于100ml圆底烧瓶中加入5ml甲苯,0.3mmol钼的催化剂,4.2ml(0.07mol)丙炔氯和5.1ml(0.06mol)丙炔醇,保持一定温度,反应约20小时后,加50ml甲醇,过滤,沉淀用少量甲醇洗涤三次,再用氯仿洗三次,真空干燥,得聚合物I.将甲醇溶液浓缩至原体积的一半,加40ml水,用50ml氯仿分二次萃取,分别用少量6N盐酸和水洗氯仿萃取液三次,加无水硫酸镁干燥后,过滤,将滤液浓缩至原体积的1/10,加6—7倍己烷,立即有黄色沉淀生成,过滤,真空干燥,得聚合物II.

催化剂的活性 各种催化剂的活性如表1所示.从产率和反应过程中颜色变化看都是四价钼催化活性高.反应温度高时,聚合物I产率高,II低;温度低时聚合物II产率增加,但总产率降低.不加溶剂时反应激烈,温度升高,全部生成聚合物I.九种其它金属络合物均没有催化活性.

聚合物性状和分子量 聚合物I不和强酸强碱作用,不溶于任何溶剂,无法测其分子量.聚合物II可溶于丙酮、甲醇、氯仿等有机溶剂,用气相渗透法,以氯仿为溶剂,测其分子量在700—1000(不同批次产品).从差热分析得知:聚合物I在400℃以下不分解,431和548℃处有明显分解放热现象;聚合物II在452℃分解放热.聚合物I随聚合程度增大,其颜色由棕到黑色.黑色聚合物I在空气中长期放置即变为棕色.聚合物II为棕黄色粉末,在空气中颜色不发生变化.

元素分析 Cl含量: 不同批次聚合物I为11.25—17.07%;聚合物II为5.00—

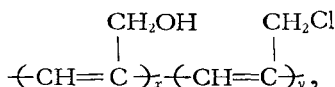
* 1983年12月16日收到.

表 1 各种催化剂的活性

催 化 剂	催化剂用量 (g)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	聚合物 I 产量 (g)	聚合物 II 产量 (g)	聚合物 I + II (g)
MoO(S ₂ CNEt ₂) ₂	0.12	30±2	20	2.74	0.33	3.07
Mo ₂ O ₃ (S ₂ CNEt ₂) ₄	0.12	30±2	20	2.16	0.31	2.47
MoO ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂	0.12	33±2	20	1.13	0.32	1.45
MoO(S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₂ *	0.10	28±2	20	1.91	0.31	2.22
Mo ₂ O ₃ (S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₄ *	0.12	30±2	20	1.14	0.27	1.41
MoO ₂ (S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₂ *	0.12	30±2	20	1.09	0.26	1.35
MoCl ₅	0.08	28±2	20	1.77	0.21	2.04
TiCl ₄	约0.1	室温	20	0	0	0
(C ₂ H ₅) ₂ TiCl ₂	约0.1	室温	20	0	0	0
Fe(CO) ₅	约0.1	室温	20	0	0	0
(Ph ₃ P) ₂ CoCl ₂	约0.15	室温	20	0	0	0
(Ph ₃ P) ₂ Ni(C ₆ H ₅)Cl	约0.15	室温	20	0	0	0
(Ph ₃ P) ₂ NiCl ₂	约0.15	室温	20	0	0	0
Ni(acac) ₂ **	约0.15	室温	20	0	0	0
Zr(acac) ₄ **	约0.15	室温	20	0	0	0
(dpc)CoCl ₂ ***	约0.15	室温	20	0	0	0

* NC₄H₈O 为吗啡啉基; ** acac 为乙酰丙酮基; *** dpc 为 Ph₂PCH₂CH₂PPh₂

6.34%。C、H 含量: 抽查样, 聚合物 I 为 C = 59.12%, H = 6.23%; 聚合物 II 为 C = 59.99%, H = 5.99%。从这些数据推算 I 的组成约为: 丙炔醇: 丙炔氯 = 3:1; II 为: 丙炔醇: 丙炔氯 = 10:1。这样, 聚合物 I 和 II 的可能结构是



聚合物 I 中 $\sum x : \sum y = 3:1$, II 中 $\sum x : \sum y = 10:1$ 。

红外光谱 所得聚合物 I 和 II 的红外光谱如表 2 所示:

表 2 聚合物 I 和 II 的红外光谱

催 化 剂	反应温度(°C)	聚 合 物	吸 收 带
MoO(S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₂	40±2	I	740(强), 900—1130(宽), 1620(弱) 1710(弱), 2900(中), 2970(中), 3500(宽)
MoO(S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₂	30±2	I	740(弱), 920—1120(宽), 1640(宽弱) 1710(弱), 2850(中), 3500(宽强)
MoO(S ₂ CNC ₄ H ₈ O) ₂	30±2	II	925—1130(宽强), 1675(宽弱), 1725(弱) 2900(中), 2980(中), 3500(宽强)

740cm⁻¹ 为 C—Cl 键伸展振动吸收, 反应温度高时所得聚合物 I 此处呈强吸收, 温度低时为弱吸收, 温度再低则无吸收。此现象与氯的分析结果一致, 即温度高时丙炔氯成份增

加. 聚合物 II 此处无吸收也和分析结果一致, 即 II 中丙炔氯含量只有丙炔醇的 1/10. $920-1130\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{C}-\text{H}$ 键非平面摇摆振动吸收, $1640-1675\text{cm}^{-1}$ 是共轭双键吸收. 1710cm^{-1} 可能是羰基吸收峰, 这可能是聚合物, 部分被氧化的缘故. 聚合物 I 在空气中久置发生颜色变化也说明有氧化作用. 聚合物 II 氧化之后颜色也不会有明显的变化. $2890-2900\text{cm}^{-1}$ 可能是链端 $-\text{CH}_3$ 对称伸展振动吸收峰, $2970-2980\text{cm}^{-1}$ 可能是 $-\text{CH}_3$ 反对称伸展振动吸收峰, 3500cm^{-1} 是 $-\text{OH}$ 吸收峰^[7].

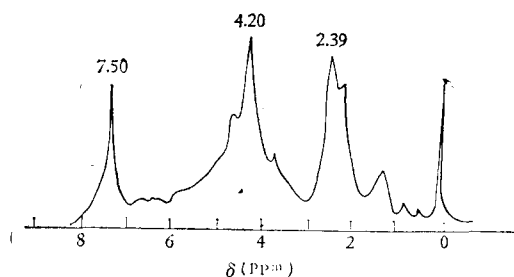


图 1 聚合物 II 的 ^1H -NMR 谱

^1H 核磁共振 聚合物 I 因没有合适的溶剂, 未做核磁共振测试. 聚合物 II 的 ^1H -NMR 谱如图 1 所示. 图中 $\delta = 2.39\text{ppm}$ 可能是链端 $-\text{CH}_3-\text{C}\equiv$ 的吸收峰, $\delta = 4.20\text{ppm}$ 可能是 $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$ (X 为 Cl 或 OH) 吸收峰, $\delta = 7.50\text{ppm}$ 可能是 $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 吸收峰^[8].

顺磁共振 固体聚合物 I 和 II 分别测得顺磁共振谱如图 2 所示. 二者都有 g 值为 2.00 的吸收, 说明有长的共轭双键(聚乙炔 g 值为 2.0028, 自由电子 g 值为 2.0023). 聚合物 I 还有 g 值为 1.98 的吸收, 这可能是残余 5 价钼的单电子吸收.

总之钼络合物对丙炔醇和丙炔氯的共聚反应有独特的催化性能, 除上述钼络合物外, 我们还试过 $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{COEt})_4]$ 、 $\text{Et}_3\text{AlCl}_3 + \text{Mo}$ 络合物、 $\text{EtAlCl}_2 + \text{Mo}$ 络合物为丙炔醇和丙炔氯的共聚催化剂, 情况和表 1 结果大致相同.

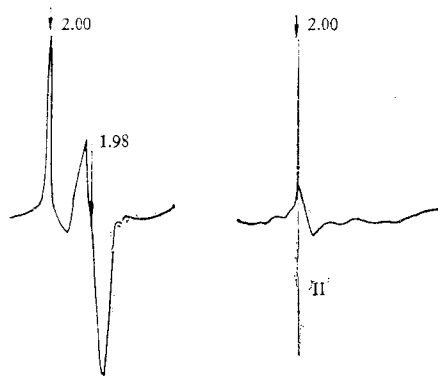


图 2 聚合物 I 和 II 的顺磁共振谱

致谢: 本所李国伟、张殿坤、陆秀菁同志测试 $^1\text{H-NMR}$ 谱, 王培兰同志测定 IR 谱, 王者福同志测定 ESR 谱, 曹竹兰、黄熙亮、马建新做元素分析, 化学系丁培元同志测分子量, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Chanser, M. G., *Usp. Khim.*, 1976, 45, 695.
- [2] 白川英树, 化学增刊(日), 1980, 87, 15.
- [3] Furukawa, J., Kobayashi, E. and Wakue, T., *Polym. J.*, 1980, 12, 17; and 7, 8.
- [4] 白明章、李润卿、孙丽娟、陈式棣、王培兰、王积涛, 结构化学, 1982, 1, 63。
- [5] Jowitt, R. N. and Mitchell, P., C. H., *J. Chem. Soc.*, 1969, 26, 32.
- [6] Jowitt, R. N. and Mitchell, P. C. H., *J. Chem. Soc.*, 1970, 1702.
- [7] 梁晓天, “核磁共振”, 科学出版社, 1976, pp. 168, 170, 195—196.
- [8] 董庆年, “红外光谱法”, 化学工业出版社, 1979, pp. 179, 118, 104.

STUDY ON MOLYBDENUM COMPLEXES CATALYZED COPOLYMERIZATION OF PROPARGYL ALCOHOL AND PROPARGYL CHLORIDE

Bai Mingzhang, Sun Lijuan, Sa Yaowu and Yu Xiang
(*Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University*)

ABSTRACT

The Polymerization of acetylenes have been extensively studied, for the polymers obtained are a kind of prospective material of organic conductor and semiconductor.

We Found that in the presence of molybdenum complexes, propargyl alcohol and propargyl chloride copolymerized with vigorous reactions. We obtained polymer I insoluble in all solvents studied, and polymer II, solubel in methanol, chloroform, acetone etc., with molecular weight 700—1000.

We have tried using 9 complexes of Ti, Zr, Fe, Co, Ni as catalyst, but no reaction has taken place.