

研究简报

共轭高分子聚[α, α' -二氰基对苯二亚甲基]的合成*

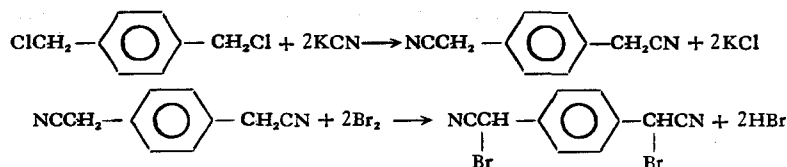
叶世本** 李兆陇 王清廉

(兰州大学化学系)

共轭高分子具有耐热、耐辐射、半导性以及催化性能,可成为一种功能高分子材料。合成共轭高分子的方法很多。文献报道^[1] α -溴代苯乙腈经加热或与氨水作用可得到反式 α, β -二苯基丁烯二腈。Challenor 等人^[2] 发现邻苯二乙腈的侧链溴化物不稳定,加热易脱溴化氢形成聚合物。本工作合成了 α, α' -二溴代对苯二乙腈,通过脱溴化氢,得到共轭高分子聚[α, α' -二氰基对苯二亚甲基]。

1. α, α' -二溴代对苯二乙腈的合成

我们采用下列合成方法



原料对苯二乙腈参照文献[3]合成。m. p. 97—98°C, 产率 70%。

对苯二乙腈的溴化,若用一般合成 α -溴代苯乙腈的方法,产物为不易提纯的粘状物。改用二溴乙烷或四氯乙烷作溶剂,将对苯二乙腈与稍过量的溴,在 115°C 下反应,粗产物收率为 80%。经二氯乙烷重结晶,可得纯 α, α' -二溴代对苯二乙腈的浅黄色晶体。m. p. 151—152°C。元素分析: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$, 计算值[(%): C, 38.25; H, 1.93; N, 8.92 实验值(%): C, 38.29; H, 1.90; N, 8.85。

该化合物在空气中很稳定,无催泪性。IR (KBr) 谱图在 655 cm^{-1} 处有 C—Br 吸收峰,在 2240 cm^{-1} 处有—CN 基吸收峰。由于在 α -位上存在吸电子的溴原子,使此峰很微弱。¹H-NMR 谱 (CDCl_3) 在 $\delta = 7.64\text{ ppm}$ (4H) 有一单峰,在 5.49 ppm (2H) 有一单峰,说明溴原子确在 α -位上。MS 谱在 314 处有分子峰。

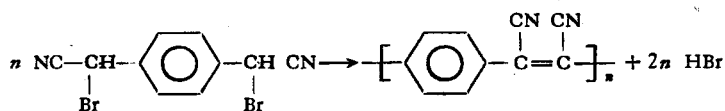
2. 聚[α, α' -二氰基对苯二亚甲基]的合成

模型化合物 α -溴代苯乙腈,通常采用乙醇或二氧六环为溶剂,与浓氨水作用脱溴化氢,得到反式 α, β -二苯基丁烯二腈。改用非极性偶极溶剂二甲基亚砜,可加速反应,粗产物收率接近理论量。

在加热或碱性条件下, α, α' -二溴代对苯二乙腈比 α -溴代苯乙腈更易脱溴化氢。

* 1984 年 3 月 22 日收到。

** 现在苏州铁道师范学院化学系。



采用各种不同脱溴化氢方法, 可得不同颜色的聚合物, 结果见表 1。

应该指出, 按表 1 方法 (3), 即 NH_4SCN -DMSO 使 α, α' -溴代对苯二乙腈脱溴化氢时, 得到的是橙色具有 ESR 信号的共轭聚合物。这与 Johnson 等人^[4]将 α, α' -二氯代对

苯二乙腈与 NH_4SCN -DMF 反应, 认为产物是 $\text{Cl}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}(\text{CN})-\text{H}$ 的聚合物的结果不同。

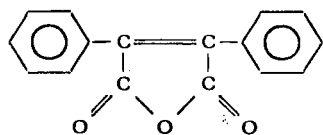
表 1 聚 [α, α' -二氰基对苯二亚甲基]的合成

合成方法	试剂	溶剂	反应条件	产物颜色	元素分析(%)			ESR 谱 g 值
					C	H	N	
1	铁氰化钾氨水	1,4-二氧六环	室温搅拌 15 分钟	黄	77.44	3.41	17.52	2.0030
2	浓氨水	二甲基亚砷	室温搅拌 15 分钟	棕	75.38	3.48	18.10	2.0017
3	硫氰化氢	二甲基亚砷	室温搅拌 15 分钟	橙	75.23	3.04	17.35	2.0015
4	三乙胺	二甲基亚砷	室温搅拌 15 分钟	靛蓝	75.74	3.36	17.90	2.0016
5	无水吡啶		60°C 加热半小时	棕	77.53	3.43	17.88	2.0028
6	喹啉		搅拌通 N_2 迴流 2 小时	棕褐	77.32	3.06	16.45	2.0027
7			250°C/0.5 mm Hg 加热 45 分	褐黑	76.76	3.06	15.44	2.0035

3. 聚合物的结构与性质

X 光衍射图表明聚合物具有部分结晶, 见图 1, 聚合物都具有 ESR 信号。聚合物的红外光谱表明, 655 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{Br}$ 峰消失, 氰基吸收峰移至 2210 cm^{-1} , 这是氰基共轭的结果。在 1405 、 1010 、 825 cm^{-1} 处有对位苯环取代基的吸收峰。

将聚合物在 96% 浓硫酸, 110°C 下进行水解反应, 产物经红外光谱分析, 在 1835 、 1770 cm^{-1} 处有酸酐吸收峰。这与文献报道二苯基丁烯二酸酐



的酸酐吸收峰 1840 、 1770 cm^{-1} 相符^[5]。

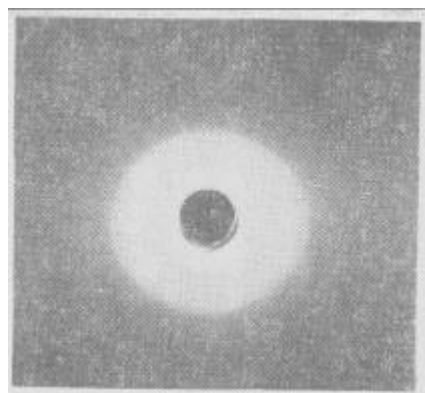


图 1 聚合物的 X 光衍射图

因此, 我们认为聚合物具有下列共轭结构: $\left[\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CN}}{\text{C}}=\underset{\text{CN}}{\text{C}} \right]_n$ 但从表 1 的聚合物元素分析数据可以看出, 与 $(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2)_n$ 的计算值 (C, 78.94; H, 2.65; N, 18.41) 有

一定偏差,这是由于共轭分子的链长并不大,分析结果易受末端基的影响。

所得聚合物都不溶于有机溶剂,溶于浓硫酸。聚合物不溶化,分解温度在 480°C 。聚合物具有半导体性能,在室温下的电导率为 $0.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

致谢:元素分析承我系黄殿群、魏涛同志代做;ESR 谱承吴宜珍同志,电导率承吴靖嘉同志代作,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Coe, D. G., Gale, M. M., Linstead, R. P. and Timmons, C. J., *J. Chem. Soc.*, 1957, 123.
- [2] Challenor, W. A. P. and Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 2072.
- [3] Farthing, A. C., *Makromol. Chem.*, 1959, 32, 1.
- [4] Johnson, F. and Nasutavicus, W. A., *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 1879.
- [5] Sargent, M. V. and Timmons, C. J., *J. Chem. Soc.*, 1964, 2225.

A NEW CONJUGATED POLYMER—POLY α,α' - DICYAND-*p*-XYLYLENIDE

YE Shibei, LI Zhaolong and WANG Qinglian

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

ABSTRACT

A new monomer, *p*-di(α, α' -dibromo) cyanomethylbenzene, has been synthesized and used by a variety of dehydrobromination reaction to produce a deep colour, insoluble and unfusible polymer. It has ESR signals (g value, 2.0028) and is recognized as a conjugated polymer.