

研究简报

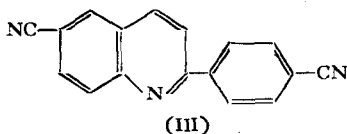
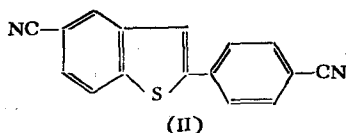
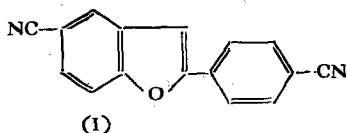
芳杂环二腈及其聚合物

X. 含苯并呋喃、苯并噻吩及喹啉环的二腈的合成及聚合*

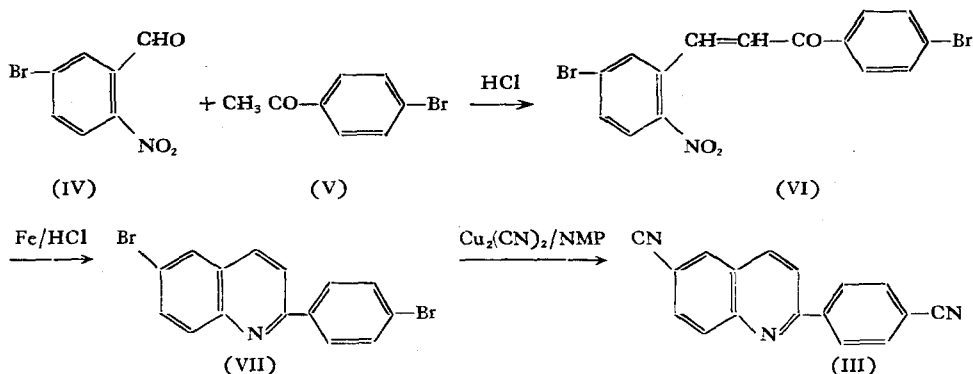
张淑英 王立本 何晓华 黄志镗

(中国科学院化学研究所)

我们曾报道含不同苯并杂环二腈的合成、聚合及所得聚合物的热氧化稳定性^[1-4]。在这些二腈中与苯环相并的杂环皆含有二个杂原子。为了进一步阐明二腈的结构与聚合速度及所得聚合物热氧化稳定性的关系,本文合成了仅含一个杂原子与苯环相并的杂环化合物,即苯并呋喃、苯并噻吩及喹啉环的二腈(I—III)。



二腈 I 及 II 基本上参照文献 [5, 6] 合成,仅在最后一步由相应的二溴化合物变为二腈时,则在甲基吡咯烷酮为溶剂中进行反应^[7]。二腈 III 则按下列途径合成:



二腈的聚合在 300°C 进行,以氯化锌为催化剂,其用量为 1:0.04 克分子,用红外光谱定量测定聚合过程中的氰基浓度的变化,以 $-\ln([\text{CN}]/[\text{CN}]_0)$ 对时间作图,得到通过原

点的直线(见图 1), 这说明二腈 I—III 的聚合反应速度与氰基浓度成一次方关系, 催化剂浓度在整个过程中是恒定的。我们在研究 4, 4'-联苯二甲腈的聚合动力学时, 证实了这种关系^[8]。聚合反应速度可用下式表示:

$$\text{反应速度} = k[\text{催化剂}][\text{CN}]$$

由此可以得到二腈 I—III 在 300℃ 的反应速度常数分别为 1.61、2.63 及 $3.09 \times 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这三个二腈中的氰基聚合反应速度的次序为: III > II > I。

聚合 20 小时后所得聚合物红外光谱显示, 二腈 I—III 中处于 2225、2219 及 2227、2224 cm^{-1} 的氰基吸收峰基本消失, 而分别在 1500、1353、796 cm^{-1} 、1497、1348、800 cm^{-1} 及 1504、1352、815 cm^{-1} 出现属于对称三嗪环的新的强吸收峰^[9]。

在 300℃ 聚合 20 小时后所得聚合物在空气中的等速升温热失重及在 370℃ 时的恒温失重结果分别见图 2 及图 3。从图 2 可以看到二腈 II 及 III 所得聚合物热失重基本一致, 它们的热分解温度约为 585℃, 由二腈 I 所得聚合物的热失重较大, 其热分解温度约为 550℃。从图 3 的恒温失重结果也可以看出, 由二腈 III 所得聚合物的热氧化稳定性优于二腈 II 的聚合物, 而二者皆优于二腈 I 的聚合物。但由二腈 I—III 所得的聚合物的失重皆远大于相类条件下聚合所得的含苯并噻唑环二腈的聚合物^[1]。由此看来, 仅含一个杂原子与苯环相并的杂环二腈聚合物的热氧化稳定性是较差的。

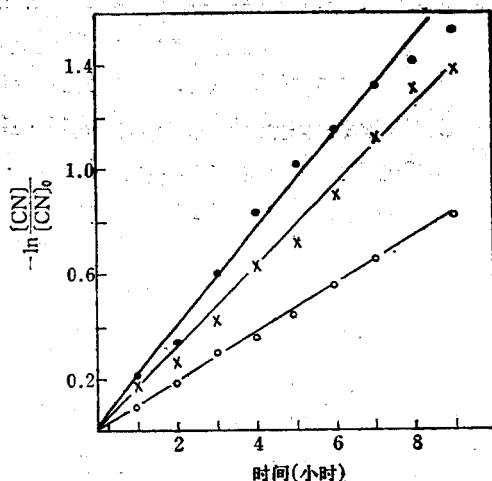


图 1 $-\ln([\text{CN}]/[\text{CN}]_0)$ 与时间的关系
○ I; × II; ● III

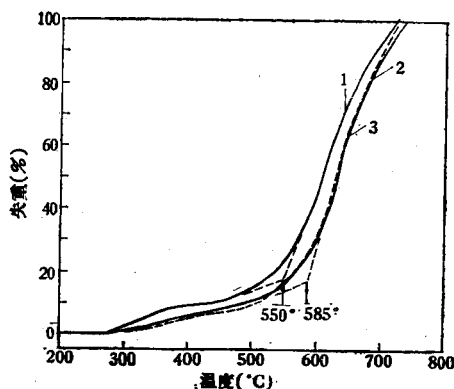


图 2 聚合物在空气中等速升温时的失重
1. I 的聚合物; 2. II 的聚合物;
3. III 的聚合物

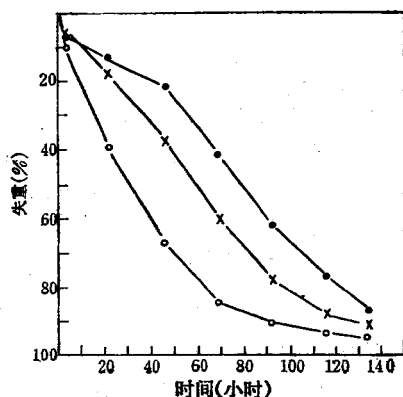


图 3 聚合物在空气中 371℃ 时的恒温失重
○、×、● 分别为 I、II、III
的聚合物

2-(对氰基苯基)-5-氰基苯并呋喃(I)的合成

从 5-溴水杨醛与对硝基氯苄开始合成 2-(对溴苯基)-5-溴苯并呋喃皆按文献 [5] 进

行, 所得各步化合物的熔点皆与文献一致. 二溴化合物转为二腈参照文献[7]. 将 2-(对溴苯基)-5-溴苯并咪唑 5.2 克 (0.015 mol) 和氰化亚铜 3.6 克 (0.04 mol) 在 30 毫升 N-甲基吡咯烷酮中加热回流 6 小时, 反应物以三氯化铁和盐酸混合液处理, 即得粗产物, 经升华得 I, 重 1.5 克 (41%), 熔点 243-5°C. 与文献^[5]一致.

2-(对氰基苯基)-5-氰基苯并噻吩 (II) 的合成

从 2-氯-5-硝基苯甲醛与对硝基苄基硫醇开始合成 2-(对溴苯基)-5-溴苯并噻吩皆按文献[6]进行. 所得二溴化合物 20 克 (0.054 mol) 和氰化亚铜 11 克 (0.12 mol) 在 150 毫升 N-甲基吡咯烷酮中加热回流 6 小时, 反应物同前处理, 得粗产物 15 克, 经升华得 II 5.0 克 (35.4%), 熔点 258-60°C, 所得各步化合物的熔点均与文献一致.

2-(对氰基苯基)-6-氰基喹啉 (III) 的合成

参照文献[10]合成 2-苯基喹啉的方法进行. 4.6 克 (0.02 mol) 2-硝基-5-溴苯甲醛 (IV) 和 6.0 克 (0.03 mol) 对溴苯乙酮 (V) 溶于 10 毫升苯中, 通入干燥氯化氢气体, 至出现大量黄色沉淀为止, 约 6 小时. 放置过夜, 滤出沉淀, 以苯复结晶, 得亮黄色结晶的 (2-硝基-5-溴苯乙烯基) 对溴苯基甲酮 (VI) 5.8 克 (70.6%), 熔点 201-2°C.

将 VI 5.0 克 (0.012 mol) 溶于 110 毫升苯中, 加入 30 毫升无水乙醇和 5 毫升浓盐酸, 在搅拌下加入 5 克还原铁粉, 回流加热 2 小时, 冷后滤出残渣, 滤液通入干燥氯化氢饱和, 即得沉淀物重 3.5 克. 沉淀物加 10 毫升浓氨水和 20 毫升水搅拌, 滤出不溶物, 再加 5 毫升浓氨水和 25 毫升乙醇回流半小时, 即得 2-(对溴苯基)-6-溴喹啉 (VII) 的粗产物, 升华精制得 2.3 克 (52.8%), 熔点 176-8°C.

将 VII 1.82 克 (0.005 mol) 和氰化亚铜 1.4 克 (0.016 mol) 在 20 毫升 N-甲基吡咯烷酮中回流加热 6 小时, 反应物同前处理, 得粗产物 1.3 克, 升华提纯得 III 0.8 克 (62.7%), 熔点 289-90°C, 文献报道^[11]熔点 290°C, 产率很低.

分析: $C_{17}H_9N_3$

计算值(%): C 79.99 H 3.55 N 16.46

实验值(%): C 79.63; 79.65 H 3.57; 3.57 N 16.14; 16.16

聚合反应速度的测定

氰基浓度的测定同文献[8], 用岛津 IR-430 型红外光谱仪记录氰基吸收峰, 用基线法测定谱带吸光度, 通过工作曲线以求得氰基浓度. 工作曲线由测定不同配比的二腈和铁氰化钾的氰基吸收峰的吸光度比值而成. 铁氰化钾、二腈 I 及 III 的氰基吸收峰分别为 2120、2225 及 2224 cm^{-1} , 而二腈 II 在 2219 有一强峰外, 尚在 2227 cm^{-1} 有一弱峰, 吸光度以强峰计算.

将二腈和氯化锌以 1:0.04 克分子相混熔, 置于封管中, 在 $300 \pm 0.5^\circ C$ 进行聚合, 在一定时间取出封管, 测定其氰基浓度.

热氧化稳定性的测定

等速升温下的失重系在北京光学仪器厂的 41 型示差热天平仪上测定, 样品用量 15 毫克, 等速升温速度为 $10^\circ C/分$. 恒温失重在 $371 \pm 1^\circ C$ 测定, 样品用量为 50 毫克. 测试气氛皆为空气.

参 考 文 献

- [1] 黄志镗、王立本、王瑾珍、张淑英, 高分子通讯, 1979, (4), 224.
- [2] 王瑾珍、黄志镗, 高分子通讯, 1981, (2), 108.
- [3] 刘金阁、张淑英、王立本、黄志镗, 高分子通讯, 1981, (2), 116.
- [4] Huang Zhitang, Wang Liben, Wang Jinzhen, Proceedings of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Science Press, Beijing, 1981, p. 358.
- [5] Dann, O., Bergen, G., Demant, E., Volz, G., *Liebigs. Ann. Chem.*, 1971, 749, 68.
- [6] Dann, O., Hieke, E., Hahn, H., Miserre, H. -H., Luerding, G., Roessler, R., *Liebigs Ann. Chem.*, 1970, 734, 23.
- [7] Newman, M. S., Boden, H., *J. Org. Chem.*, 1961, 26, 2525.
- [8] 何晓华、黄志镗, 高分子通讯, 即将发表.
- [9] 黄志镗、欧玉春, 高分子通讯, 1978, (1), 1.
- [10] Le Fèvre, R. J. W., Pearson, J., *J. Chem. Soc.*, 1932, 2807.
- [11] Bower, J. D., Stephens, F. F., Wibberley, D. G., *J. Chem. Soc.*, 1950, 3341.

AROMATIC AND HETEROCYCLIC DINITRILES AND THEIR POLYMERS

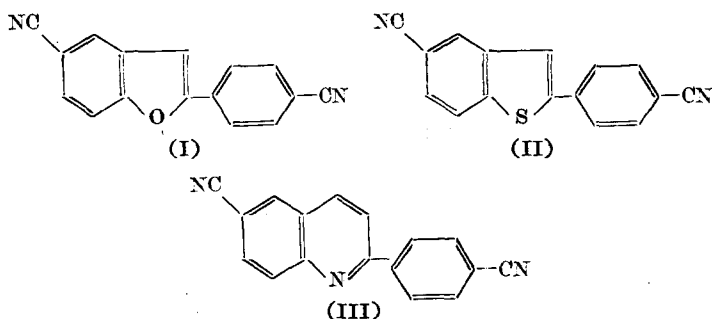
X. Synthesis and Polymerization of the Dinitriles with Benzofuran, Benzothiophene and Quinoline Ring

ZHANG Shuying, WANG Liben, HE Xiaohua and HUANG Zhitang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The dinitriles I—III with benzofuran, benzothiophene and



quinoline ring were synthesized. The polymerization rates of these dinitriles with 4 mole percent of zinc chloride as catalyst at 300°C were measured by infrared spectroscopy. The rate constants are 1.61, 2.63 and 3.09 l·mol⁻¹·sec⁻¹, respectively. The TGA and isothermal weight loss at 371°C in air of these three polymers were also measured, and the results indicated that the oxidative thermal stability of these polymers is not as good as that of the polymer of the dinitrile containing benzothiazole ring.