

芳杂环二腈及其聚合物

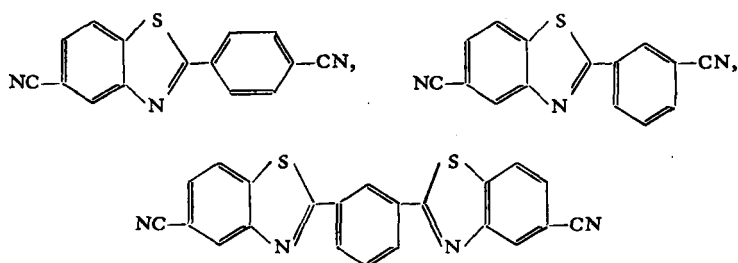
VI. 含5-氰基苯并噻唑环的二腈的合成及聚合*

刘金阁 张淑英 王立本 黄志镗

(中国科学院化学研究所)

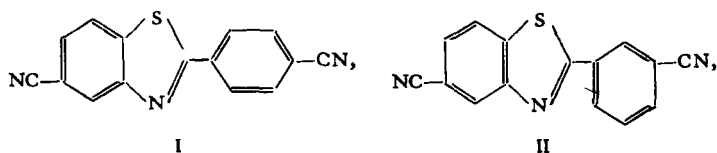
摘 要

合成了下列三个含5-氰基苯并噻唑环的二腈:

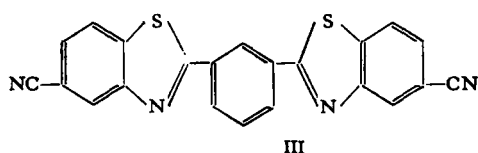


研究了它们的聚合反应并测定了所得聚合物的热氧化稳定性, 结果表明皆与其结构相类似的含6-氰基苯并噻唑环的二腈相似。

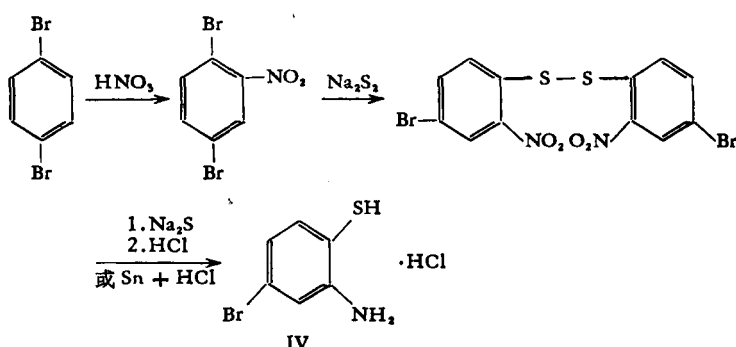
我们曾报导若干含苯并噻唑环的二腈的聚合及所得聚合物的性能^[1], 也曾报导若干含其他杂环的二腈的聚合及聚合物的性能^[2], 从这些报导中认为含苯并噻唑环的二腈的聚合物具有良好的热氧化稳定性。由于用于合成这些含苯并噻唑环的二腈的原料2-巯基苯胺衍生物是得自苯胺的硫氰化反应^[3], 因此必须是对位取代的苯胺才行, 这就导致最后所得的氰基必然在苯并噻唑环的6-位。为了了解氰基在不同位置上对聚合反应及所得聚合物的性能的影响, 以及进一步确认含苯并噻唑环的二腈的聚合物具有良好的热氧化稳定性, 我们合成了含5-氰基苯并噻唑环的二腈 I—III, 并研究了它们的聚合反应及所得聚合物的热氧化稳定性。



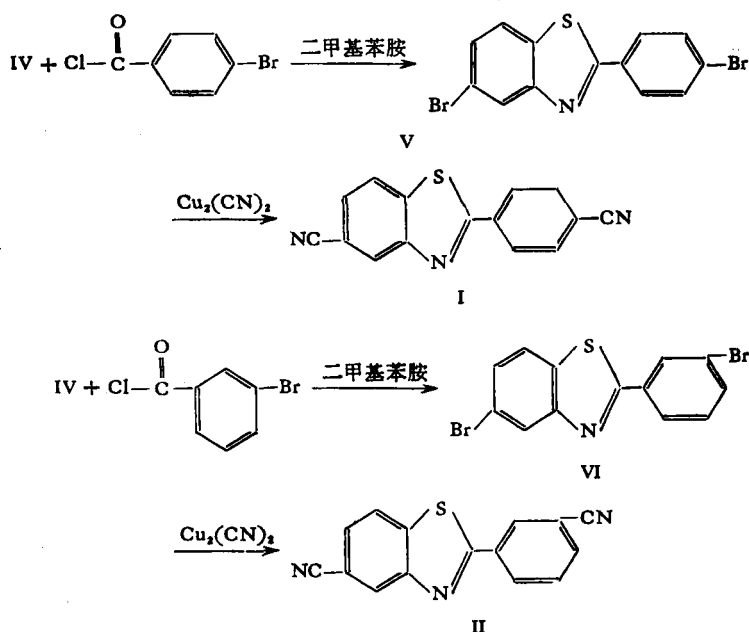
* 本文曾在中国化学会1980年高分子学术会议上宣读, 本刊于1980年3月4日收到。



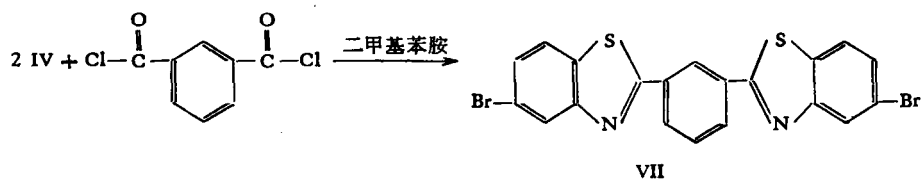
为了合成二腈 I—III, 我们按文献^[4]上的途径先合成 2-巯基-5-溴苯胺盐酸盐(IV):

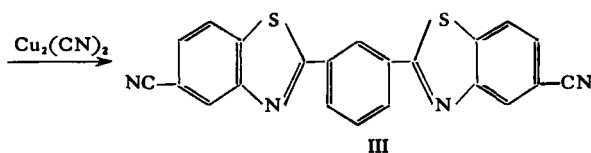


然后将 IV 与溴苯甲酰氯作用可得到相应的二溴化合物 V 及 VI, 分别再与氰化亚铜在二甲基甲酰胺^[5]或 N-甲基吡咯烷酮^[6]溶液中作用即可得到 I 及 II.

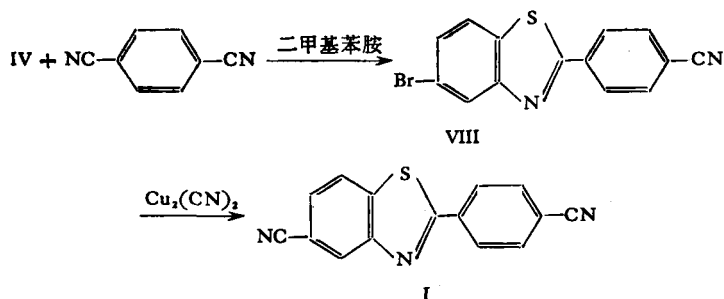


将二克分子 IV 与间苯二甲酰氯作用可得到二溴化合物 VII, 然后即可转变为二腈 III.





将 IV 与过量的对苯二甲腈作用可得化合物 VIII, 由 VIII 与氰化亚铜作用亦同样可得到二腈 I.

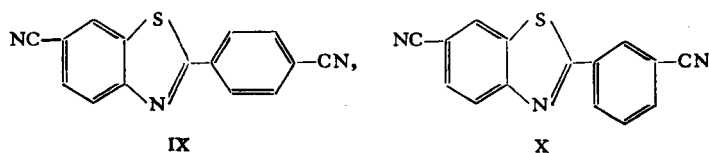


现将二腈 I—III 及未知中间物的熔点及元素分析数据列于表 1, 并将 I—III 及 VIII 中氰基的红外吸收峰亦列于同表.

表 1 二腈 I—III 及若干中间物的熔点及元素分析

化合物	熔 点 (°C)	元 素 分 析 (%)										C≡N 的 伸缩振动 (cm ⁻¹)
		C		H		N		S		Br		
		实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	
I	261-2	68.99 68.92	68.95	2.73 2.76	2.70	15.96 15.89	16.08	12.28 12.15	12.27			2232, 2238 (肩峰)
II	239-40	69.01 68.93	68.95	2.69 2.72	2.70	16.15 16.16	16.08	12.64 12.38	12.27			
III	355-7	67.00 66.92	66.99	2.58 2.52	2.56	14.18 14.14	14.20	16.50 16.36	16.25			2233
V	160-2	42.54 42.58	42.31	2.09 2.06	1.91	3.68 3.67	3.80	9.23 9.33	8.69	42.85 43.10	43.30	
VI	160-1	42.88 42.59	42.31	1.87 1.87	1.91	3.77 3.69	3.80	8.40 8.37	8.69	43.36 43.82	43.30	
VII	250-1	47.93 48.10	47.83	2.09 2.10	2.01	5.62 5.53	5.58	12.86 12.71	12.77	32.15 32.17	31.82	
VIII	196-8	53.41 53.05	53.35	2.22 2.29	2.24	8.90 8.78	8.89	10.55 10.58	10.17	26.07 25.78	25.35	2232

参照含 6-氰基苯并噻唑环的二腈的聚合条件^[1], 用 1.0% 氯化锌为催化剂, 在 300°C 将二腈 I 及 II 进行聚合, 它们的聚合反应速度见图 1, 并和其相类似结构的含 6-氰基苯并噻唑环的二腈 IX 及 X 加以比较. 从图中可以看出, 二腈 I 与 II 的聚合反应速度是相



似的, 而与其相类结构的二腈 IX 及 X 亦是相似的。二腈 I 及 II 之聚合物的红外光谱显示位于 2230 cm^{-1} 附近的属于氰基伸缩振动的吸收峰基本消失, 而分别在 1508 、 1350 、 805 cm^{-1} 及 1510 、 1355 、 820 cm^{-1} 出现属于对称三噻环的新的强吸收峰^[7]。

二腈 III 的熔点较高, 因此用 1.0% 氯化锌为催化剂, 在 360°C 聚合 20 小时, 所得聚合物的红外光谱亦同样显示氰基吸收峰的消失, 而在 1508 、 1358 、 805 cm^{-1} 出现属于对称三噻环的新的强吸收峰。

测定了所得聚合物在 371°C 在空气中 200 小时的失重, 并与二腈 IX 及 X 的聚合物进行比较, 结果见表 2。从表 2 可看出这些聚合物的失重差别较少, 说明它们都具有良好的热氧化稳定性。

从上述结果可看出, 含苯并噻唑环的二腈, 无论氰基是取代在 5-位或 6-位, 对聚合反应速度和所得聚合物的热氧化稳定性都无明显的影响, 同时也进一步确认了含苯并噻唑环的二腈之聚合物的良好的热氧化稳定性。

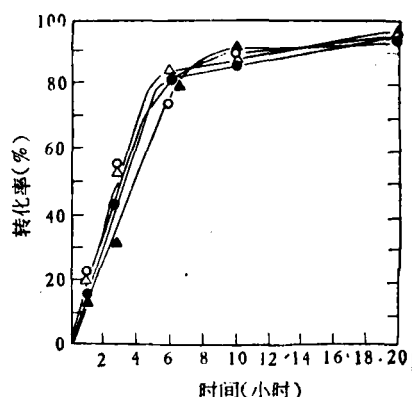


图 1 二腈 I 及 II 的聚合反应速度氯化锌用量: 1.0%; 聚合温度: 300°

—○—I; —△—II;
—●—IX; —▲—X

表 2 聚合物在空气中的恒温 (371°C) 失重

二 腈	聚 合 条 件			371 $^{\circ}\text{C}$ 的 失 重 (%)		
	氯化锌用量(%)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	时间(小时)	3 小 时	100 小 时	200 小 时
I	1.0	300	40	7.4	9.3	11.1
II	1.0	300	40	4.9	8.9	14.2
III	1.0	360	20	2.2	7.4	15.6
IX	1.0	300	40	8.4	10.8	15.3
X	1.0	300	40	5.0	8.1	13.2

实 验 部 分

2-巯基-5-溴苯胺盐酸盐 (IV)

按文献[4]的方法, 制得 4,4'-二溴-2,2'-二硝基二苯基二硫化物。此二硫化物以硫化钠还原, 然后用盐酸酸化^[8]或以锡与浓盐酸还原^[4]皆可得到 IV。

2-(对溴苯基)-5-溴苯并噻唑 (V)

将 2.0 克 IV, 1.93 克对溴苯甲酰氯和 25 毫升二甲基苯胺共加热回流 3 小时。反应物以稀盐酸处理, 并以二氧六环复结晶即得产物, 重 1.6 克, 产率 52%, 熔点 $160-2^{\circ}\text{C}$ 。

2-(对氰基苯基)-5-氰基苯并噻唑 (I)

将 1.3 克 V、1.4 克氰化亚铜和 15 毫升二甲基甲酰胺^[9]共加热回流 6 小时。反应物以氯化铁与稀盐酸的混合液处理, 得粗产物 1.0 克, 真空升华得产物 0.4 克, 产率 44%, 熔点 $261-2^{\circ}\text{C}$ 。

2-(间溴苯基)-5-溴苯并噻唑 (VI)

将 24.0 克 IV、19.8 克间溴苯甲酰氯和 200 毫升二甲基苯胺共加热回流 5 小时, 依前

法处理,得粗产物 31.5 克. 以丙酮复结晶得纯产物 22.6 克,产率 68%, 熔点 $156-8^{\circ}$, 真空升华后熔点 $160-1^{\circ}$.

2-(间氟苯基)-5-氟苯并噻唑(II)

将 18.5 克 VI、13.5 克氟化亚铜和 200 毫升 N-甲基吡咯烷酮^[6]共加热回流 6 小时. 反应物以氯化铁与稀盐酸的混合液处理, 得粗产物 13.7 克, 真空升华后得纯产物 8.2 克, 产率 63%, 熔点 $239-40^{\circ}\text{C}$.

2,2'-间次苯基-双(5-溴苯并噻唑)(VII)

将 5.0 克 IV、2.05 克间苯二甲酰氯和二甲基苯胺 30 毫升共加热回流 5 小时, 依前法处理, 得粗产物 5.1 克. 此粗产物难以用一般有机溶剂复结晶, 真空升华二次可得纯产物, 但收率很低, 熔点 $250-1^{\circ}\text{C}$.

2,2'-间次苯基-双(5-氟苯并噻唑)(III)

将上得 VII 的粗产物 2.5 克、氟化亚铜 1.5 克和 30 毫升 N-甲基吡咯烷酮共加热回流 6 小时, 按前法处理得粗产物 2.5 克, 经真空升华可得纯产物 0.5 克, 熔点 $355-7^{\circ}\text{C}$.

2-(对氟苯基)-5-溴苯并噻唑(VIII)

将 IV 2.0 克 (0.0082 克分子), 对苯二甲腈 2.1 克 (0.0164 克分子) 和 25 毫升二甲基苯胺共加热回流 3 小时. 以稀盐酸处理反应物, 并以沸水处理数次以除去未反应的对苯二甲腈, 可得粗产物 2.3 克. 以二氧六环复结晶可得纯产物 1.3 克, 产率 50%, 熔点 $196-8^{\circ}$.

将所得的 VIII 1.1 克、氟化亚铜 0.65 克和 15 毫升二甲基甲酰胺加热回流 6 小时, 按前法处理, 纯化, 可得 I 0.4 克.

二腈的聚合

将二腈与一定量的氧化锌共研混, 装入玻璃管中, 通氩气置换空气后封闭, 置入一定温度的加热炉中, 反应一定时间后取出.

聚合物中二腈单体含量的测定及聚合物恒温下失重的测定同文献[1].

致谢: 元素分析由石宝琴, 曲冠芝, 冯广琴等同志测定; 恒温失重由翟文慧同志测定; 由顾菊瑛同志作红外光谱分析, 在此一并致谢.

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, 未发表工作.
- [3] 黄志镗、王立本、王瑾珍、张淑英, 化学学报 38, (5), 459 (1980).
- [4] Cauquil, G., Casadevall, A., *Bull. Soc. Chim. France*, 1955, 768.
- [5] Friedman, L., Shechter, H., *J. Org. Chem.*, 26, 2522 (1961).
- [6] Newman, M. S., Boden, H., *J. Org. Chem.*, 26, 2525 (1961).
- [7] 黄志镗, 欧玉春, 高分子通讯, 1978(1), 1.
- [8] Cossey, H. D., Sharpe, C. J., Stephens, F. F., *J. Chem. Soc.*, 1963, 4322.

THE AROMATIC AND HETEROCYCLIC DINITRILES AND THEIR POLYMERS

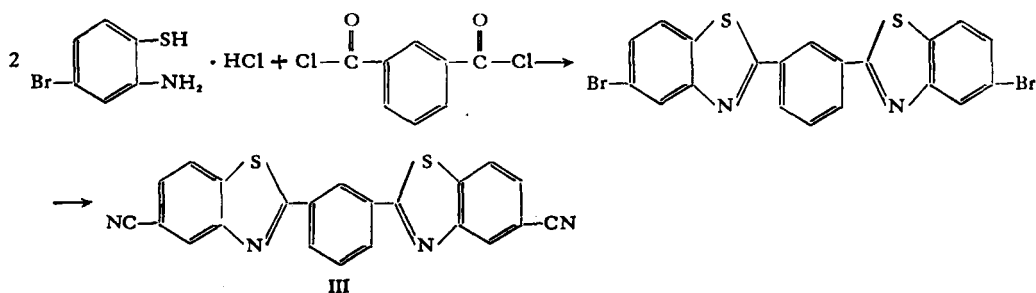
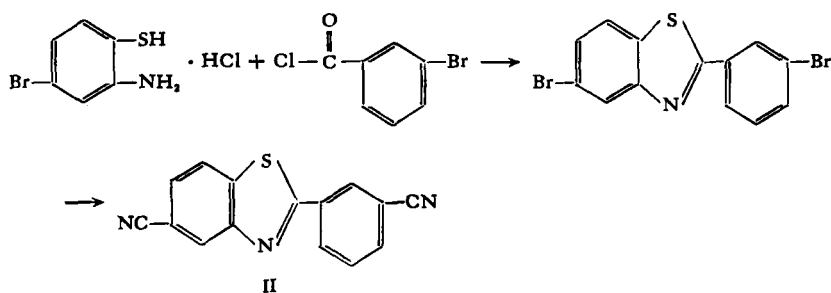
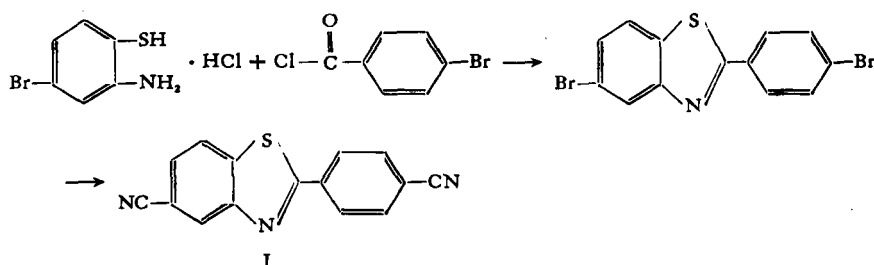
VI. THE SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF THE DINITRILES WITH 5-CYANO BENZOTHAIAZOLE RING

Liu Jing, Zhang Shuying, Wang Liben, Huang Zhitang

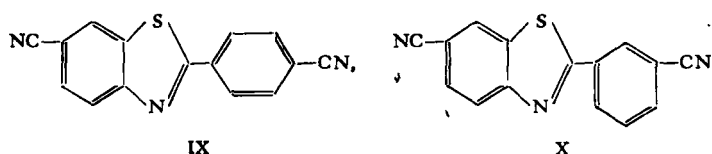
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In order to determine the influence of the different position of the cyano group in the dinitrile with benzothiazole ring upon the polymerization rate and the oxidative thermal stability of the polymers and to ascertain the excellent oxidative thermal stability of the polymers from the dinitriles with the benzothiazole ring, the dinitriles I—III with 5-cyanobenzothiazole ring were synthesized by the following routes:



The polymerization of these dinitriles was investigated. The polymerization rate of the dinitriles I and II was similar to that of their 6-cyano analogues IX and X. The



infra-red spectrum of the polymers from I—III showed a s-triazine structure with the characteristic absorption at the region of 1510, 1360 and 820 cm^{-1} and the disappearance of the nitrile absorption at ca. 2230 cm^{-1} .

The isothermal weight loss at 371° in air during 200 hours of the polymers from these dinitriles was measured and compared with that of the polymers from dinitriles IX and X. The results indicated that the weight losses were all low and similar of that of the polymers from IX and X.

From the above results, we can conclude that the different position of the cyano group, whether at 5-or 6-position, has no influence upon the polymerization rate and the polymers from all these dinitriles with 5-or 6-cyanobenzothiazole ring possess excellent oxidative thermal stability.