

含苯并呋喃、苯并噻吩环的聚苯基-1,2,4-三嗪*

张金彪 白路娜 邢兰敏 卢凤才

(中国科学院化学研究所, 北京)

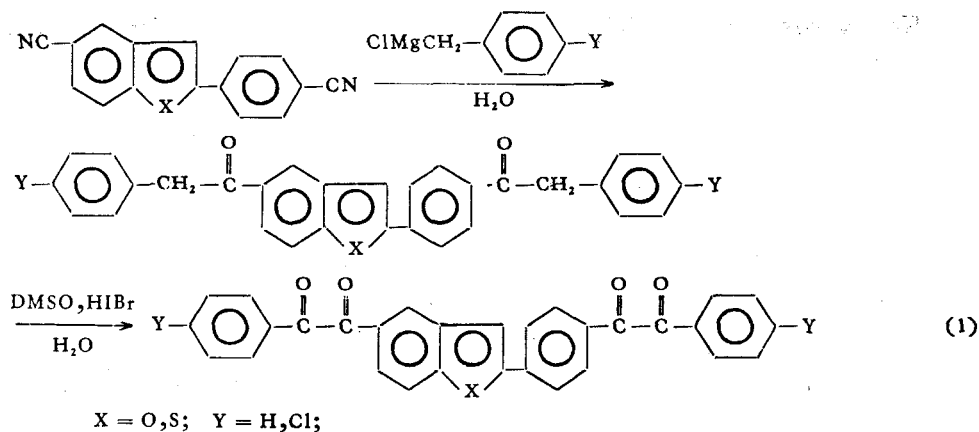
摘 要

本文首次合成了几种含苯并呋喃、苯并噻吩环的新的芳香族四羰基化合物, 并对它们进行了元素分析和红外光谱测定。将所合成的芳香族四羰基化合物分别与芳香族双酰胺脲反应, 得到了一系列含氧、硫杂原子的新的聚苯基-1,2,4-三嗪。这些高聚物均可以浇铸成膜。对聚合物所进行的一般性能测试的结果表明, 它们具有良好的力学性能和较好的耐温性。

关键词 四羰基化合物、苯并呋喃、苯并噻吩、二甲基亚砜 (DMSO)、聚苯基-1,2,4-三嗪

作者曾报道了用含苯基、1,4-苯撑基、4,4'-二苯醚基以及含氯的芳香族四羰基化合物分别与对苯双酰胺脲、联苯双酰胺脲进行环化缩聚反应, 制得了一系列聚苯基-1,2,4-三嗪^[1-4]。本文合成了几种含苯并呋喃、苯并噻吩环的新的芳香族四羰基化合物, 并以此为单体, 与芳香族双酰胺脲反应得到了七种新的聚苯基-1,2,4-三嗪。

芳香族四羰基化合物是以4-硝基氯苄和5-溴水杨醛或4-硝基苄基硫醇和2-氯-5-硝基苯甲醛为原料, 分别合成了2-(对氰基苯基)-5-氰基苯并呋喃和2-(对氰基苯基)-5-氰基苯并噻吩^[5-7], 继而与氯苄和4-氯代氯苄所形成的格氏试剂反应得到含苯并呋喃、苯并噻吩环的芳香族二羰基化合物, 再以 DMSO、HBr 为氧化体系将其氧化为芳香族四羰基化合物, 反应如(1)式所示:



* 国家自然科学基金资助的课题; 本刊1989年4月5日收到。

我们曾用 DMSO、HBr 为氧化体系将一系列芳族二羰基化合物氧化为四羰基化合物^[1-4,8]。鉴于其氧化效果优良,本文仍将上述的氧化体系用于氧化含有苯并呋喃、苯并噻吩环的芳族二羰基化合物,也获得了高纯度的芳杂环四羰基化合物。由此可见这种氧化体系具有一定的实用意义。产物的熔点、元素分析数据列于表 1 中。红外光谱鉴定表明,羰基吸收峰消失,并出现了羧基吸收峰,以产物(I)为例在 1600, 1263, 1135 cm^{-1} 处出现了苯并呋喃基团的特征吸收峰^[9,10],见图 1。

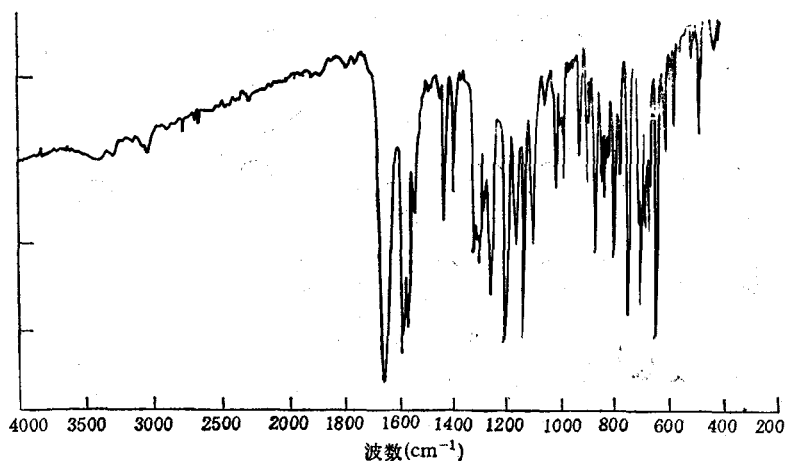
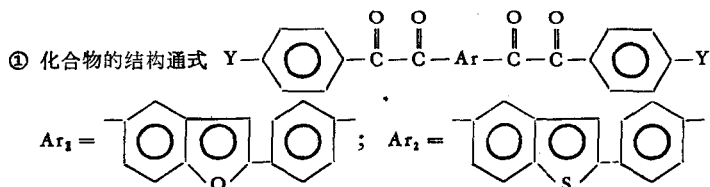


图 1 芳族四羰基化合物(I)的红外光谱

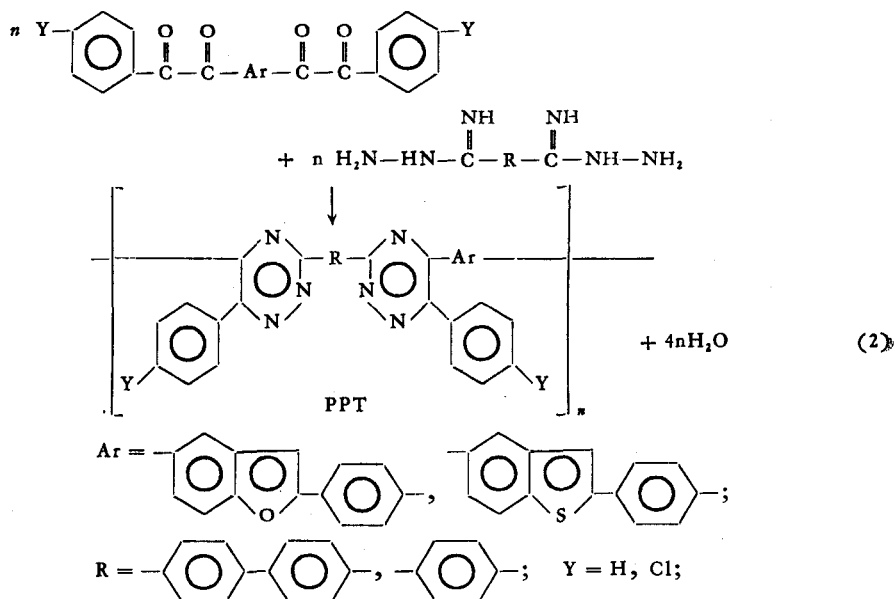
表 1 含苯并呋喃、苯并噻吩环的芳族四羰基化合物的分析结果

No.	化合物①		熔点 °C	元 素 分 析② (%)			
	Ar	Y		C	H	Cl	S
I	Ar ₁	H	240—42	78.59 (78.08)	3.93 (4.02)		
II	Ar ₁	Cl	287—88	68.14 (68.33)	3.20 (3.06)	13.36 (13.45)	
III	Ar ₂	H	207—08	75.36 (75.93)	3.73 (3.82)		6.73 (6.76)
IV	Ar ₂	Cl	258—60	66.48 (66.31)	3.09 (2.97)	12.49 (13.04)	5.72 (5.88)



② 括号内数据是计算值。

芳族四羰基化合物与芳族双酰胺脲的环化缩聚反应按(2)式进行:



所得到的七种聚合物 (PPT-1 至 PPT-7) 的薄膜经固化后,测定其红外光谱表明,羰基、氨基吸收峰均消失,而在 $1449, 1445, 1385-1390, 1020\text{cm}^{-1}$ 和 $1600, 1263, 1135\text{cm}^{-1}$ 处却分别出现了 1,2,4-三嗪环和苯并呋喃的特征吸收峰。以 PPT-1 为例,其红外光谱图列于图 2。

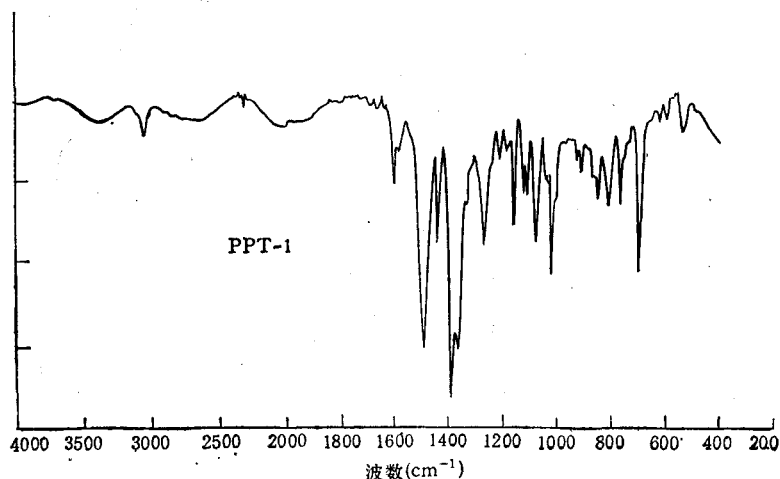


图 2 PPT-1 的红外光谱

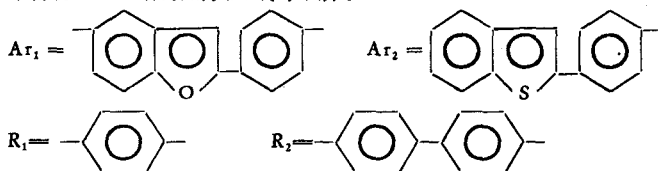
室温测定薄膜的抗张强度、除 PPT-4, PPT-7 薄膜较脆外,其余数据均与聚苯基噁唞^[11]、不含苯并呋喃、苯并噁吩环的聚苯基-1,2,4-三嗪^[4,9]相似,其中以 PPT-1 和 PPT-6 为最佳,超过了前两类芳杂环高分子。元素分析结果表明,两种单体反应之后,关环比较完全。有关聚合物的 η_{inh} 、 T_g 、抗张强度和元素分析列于表 2。

用聚合物薄膜,对各种 PPT 的热稳定性从两个方面进行了初步考察:(1)用等速升

表 2 聚合物的表征

No.	PPT ^①			$\eta_{inh}^{\text{②}}$ (dl/g)	$T_g^{\text{③}}$ (°C)	抗张强度 (kg/cm ²)	元素分析 (%) ^④				
	Ar	R	Y				C	H	Cl	N	S
1	Ar ₁	R ₁	H	1.45	309	1600	78.34 (78.87)	3.94 (3.83)		13.91 (14.52)	
2	Ar ₁	R ₁	Cl	1.20	310	1125	69.58 (70.48)	3.01 (3.11)	10.61 (10.95)	12.41 (12.97)	
3	Ar ₂	R ₁	H	1.11	309	1285	76.68 (76.74)	3.70 (3.72)		13.70 (14.13)	5.42 (5.39)
4	Ar ₂	R ₁	Cl	0.49	309	629	68.88 (68.79)	3.07 (3.03)	9.73 (10.65)	11.71 (12.66)	4.90 (4.83)
5	Ar ₁	R ₂	H	0.82	319	1500	79.94 (80.71)	4.13 (4.00)		12.18 (12.83)	
6	Ar ₂	R ₂	H	0.81	372	1600	77.41 (78.78)	3.65 (3.90)		11.68 (12.52)	4.90 (4.77)
7	Ar ₁	R ₂	Cl	—	322	909	72.74 (73.03)	3.34 (3.34)	9.68 (9.79)	11.10 (11.61)	

注: ① 聚合物 PPT 结构如方程式(2)中所示



② 以 0.5% 甲基酚溶液测定, 25°C (PPT-1 于 30°C);

③ 用 DSC 测定 T_g , 升温速度 10°C/分;

④ 用聚合物薄膜进行元素分析, 括号内表示计算值。

温热重分析 (TGA) 测得聚合物在空气中的热分解温度 (PDT) T_1 和 T_2 , 其数值与不含苯并呋喃、苯并噻吩环的 PPT^[3] 相似。 T_1 和 T_2 分别在 400°C 和 500°C 以上。(2) 在 300°C 对各种 PPT 进行恒温热老化试验, 分别考察 50 小时、100 小时、150 小时和 200 小时的热失重情况。实验结果表明, 凡是侧链上带有氯原子的 PPT, 其热稳定性较差; 主链中含有 1,4-苯撑基的热稳定性较好; 主链上含有苯并噻吩环的 PPT 优于主链上含有

表 3 各种 PPT 的分解温度和空气中的恒温热失重结果

聚合物	PDT*(°C)		300°C (失重 %)			
	T_1	T_2	50 小时	100 小时	150 小时	200 小时
PPT-1	430	540	3.93	9.21	13.49	17.86
PPT-2	436	538	4.46	8.74	13.47	17.04
PPT-3	447	538	1.95	3.74	5.92	9.20
PPT-4	431	544	4.32	7.26	11.28	14.08
PPT-5	447	543	3.49	7.39	11.45	14.98
PPT-6	453	556	1.53	3.07	4.86	7.67
PPT-7	437	538	4.75	9.50	13.51	16.93

* 用北京光学仪器厂出产的 41 型示差热天平测定, 升温速度: 10°C/分

苯并呋喃环的 PPT, 一般认为噻吩环中的硫原子有 d 轨道, p 电子的离域性较强, 使环中电子云复盖程度高, 硫原子半径比氧原子大, 使噻吩环中 C-S-C 和 C-C-C 的键角比呋喃环中相应的键角大, 环的张力较小, 因此噻吩环比呋喃环稳定, 当它们被引入相应结构的高分子中后, 在热稳定性方面也表现出上述差异. 在主链中带有 1,4-苯撑基、苯并噻吩环的 PPT-6, 其热稳定性是七种 PPT 中最好的. 各种聚合物耐温性的测试结果列于表 3.

实 验 部 分

单体

本文中 2-(对氰基苯基)-5-氰基苯并呋喃和 2-(对氰基苯基)-5-氰基苯并噻吩参照文献[5—7]合成.

芳族二羰基化合物: 2-对(对氯苯乙酰基苯基)-5-对氯苯乙酰基苯并呋喃和 2-对苯乙酰基苯基-5-苯乙酰基苯并噻吩等参照文献[1—4,8]合成.

芳族四羰基化合物的合成:

(1) 2-对(对氯苯乙二酮苯基)-5-对氯苯乙二酮基苯并呋喃(II), 将 7.42g (0.015 mol) 2-对(对氯苯乙酰基苯基)-5-对氯苯乙酰基苯并呋喃、110 毫升二甲基亚砷(DMSO) 和 3.03g HBr (0.015mol 40%), 于反应瓶中加热回流两小时, 冷却后倾至冰水中, 过滤、洗涤、干燥后得浅黄色固体(II), 重 4.58g, 用二氧六环重结晶后得 4.01g (51%) 熔点 287—288℃.

(2) 2-对苯乙二酮苯基-5-苯乙二酮基苯并噻吩(III) 将 6.00g (0.014mol) 2-对苯乙酰基苯基-5-苯乙酰基苯并噻吩、140 毫升 DMSO、2.75g HBr (0.014mol, 40%) 于 100℃ 加热反应两小时, 冷却后析出黄色固体, 过滤、洗涤和干燥后得 5.80g 用冰醋酸重结晶得 4.51g (72%) mp 207—208℃.

聚合物

将干燥粉末状的芳香族四羰基化合物与芳族双酰胺脲两种单体, 按等克分子比准确称量后加入聚合管中, 以甲苯酚为溶剂, 其固体含量一般为 6—10%, 在 N₂ 气保护下, 于 75—80℃ 热浴上反应 2—4 小时, 放置过夜, 得到 PPT-1 至 PPT7 的黄色粘稠树脂. 其中由于含氯的芳族四羰基化合物在甲苯酚中较难溶解, 聚合初期可将温度升至 100—130℃, 待其溶解至透明后再于 80—90℃ 反应 2—4 小时.

将固体含量约为 6—7% 的树脂, 浇铸在玻璃板上, 在 N 气保护下, 于 40—50℃ 蒸发除去大部分溶剂, 然后缓缓升温至 300℃, 固体 1.5 小时冷却、水中脱膜, 可得到黄色透明的薄膜, 膜厚度在 30—35μm 之间, 用于元素分析、热稳定性及力学性能测试.

参 考 文 献

- [1] Fengcai LU, Lanmin XING and Yulan WANG, *Acc Symposium series*, 1982, 195, 297.
- [2] 卢凤才, 邢兰敏, 王玉兰, 刘渔, 高分子通讯, 1980, (4), 193.
- [3] 卢凤才, 王玉兰, 邢兰敏, 高分子通讯, 1981, (5), 319.
- [4] XING Lanmin, BAI Luna and LU Fengcai, *Polymer Communications*, 1985, (2), 150.
- [5] Dann, O., Hieke, E., Hann, H., Misserre H.-H., Luerding, G., Roessler, R., Just, Liebig.,

Ann. Chem., **1970**, 734, 23.

[6] Dann, O., Bergen, G., Demant, E., Volz, G., Just, Liebig's., *Ann. Chem.*, **1971**, 749, 68.

[7] 张淑英, 王立本, 何晓华, 黄志镗, 高分子通讯, **1985**, (4)312.

[8] 邢兰敏, 卢凤才, 有机化学, **1983**, (6), 447.

[9] L. H. Briggs and L. D. Colebrook, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2458.

[10] W. W. Epstein, W. J. Horton and C. T. Lin, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30(4), 1246.

[11] 卢凤才, 陆秀桐, 王百庚, 张金彪, 邢兰敏, 王玉兰, 高元明, 白路娜, 高分子通讯, **1980**, (3), 146.

POLYPHENYL-1,2,4-TRIAZINE CONTAINING BENZOFURAN AND BENZOTHIOPHENE RINGS

ZHANG Jinbiao BAI Luna XING Lanmin and LU Fengcai

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

Several new bis (1,2-dicarbonyl) compounds containing benzofuran or benzothiophene ring have been synthesized and identified by elemental analysis and Infra red spectroscopy. A series of new polyphenyl-1,2,4-triazines having either benzofuran or benzothiophene in the main chain were prepared by reacting various bis (1,2-dicarbonyl) compounds with aromatic amideazones, respectively. The resulting polymers were also characterized by IR spectroscopy and elemental analysis. All of them can form films by casting the polymer solution on glass followed by curing at high temperature. These films not only possessed good mechanical properties but also good thermal stability.

Key words bis (1,2-dicarbonyl) compound, benzofuran, benzothiophene, polyphenyl-1,2,4-triazine, film