

·研究简报·

N-(p-乙烯氧基苯基)咔唑的合成和聚合*

叶大铨

卢开涛

(中山大学化学系, 广州, 邮政编码: 510275) (湖北教育学院化学系, 武汉, 邮政编码: 430000)

关键词 对-乙烯氧基苯基咔唑、合成、聚合、重排聚合、交联聚合

本文是含咔唑化合物及其聚合物系列研究的一部分, 以对-溴苯酚为原料, 经过乙烯基醚化, 再同咔唑反应、合成了新的单体, N-(p-乙烯氧基苯基)咔唑(NEOPC). 经过元素分析、NMR 和 IR 等对 NEOPC 进行分析鉴定, 研究了它的聚合行为.

p-溴苯基乙烯基醚(BPVE)的合成

参考文献^[1]方法, 将100g(0.578mol)p-溴苯酚, 360ml(3.77mol)醋酸乙烯酯, 4.0g 乙酸汞和6滴浓硫酸混合, 于20—25℃下搅拌反应4小时. 反应混合物先用10%K₂CO₃中和, 再用水洗至中性, 减压蒸去过量的醋酸乙烯酯后, 用10%NaOH 溶液洗去未反应的 p-溴苯酚, 最后减压蒸馏、收集102—103.5℃/2400Pa 馏分.

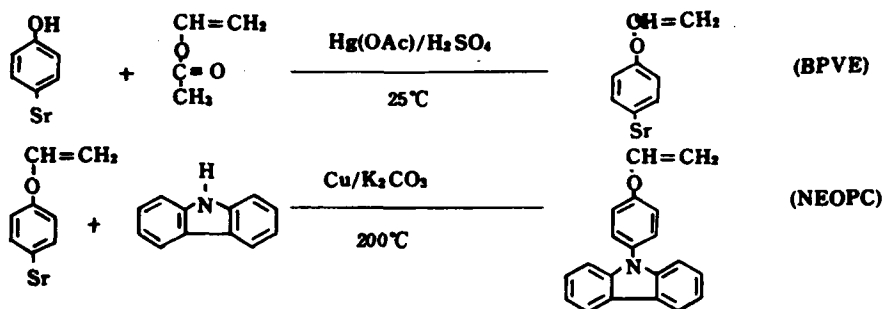
以类似方法合成了苯基乙烯基醚(b₂₂₆₇ 58—59℃), p-氯苯基乙烯基醚(b₃₃₃₄ 95—96℃), m-氯苯基乙烯基醚(b₄₆₆₈ 98.5—99.5℃). 上述压力未经校正.

NEOPC 的合成

将50g(0.30mol)咔唑, 150g(0.75mol)BPVE, 45g(0.30mol)碳酸钾, 8.0g 铜粉混合, 于200℃搅拌反应10小时. 停止反应, 过滤, 滤渣用丙酮洗涤, 洗涤液合并入滤液中. 蒸去滤液中的丙酮, 再减压蒸去过量的 BPVE, 得到棕色固体. 所得固体用1:2(V/V)丙酮-甲醇混合溶剂重结晶, 得无色针状晶体50g, 产率58%. m. p. 100.5—101.5℃.

C₂₀H₁₅NO 计算值: C, 84.18; H, 5.30; N, 4.91, 实验值: C, 84.11; H, 5.26; N, 4.53.

合成反应式如下:



BPVE 分子中, 溴原子的对位是强推电子性的乙烯氧基, 为非活化性的芳香族溴化

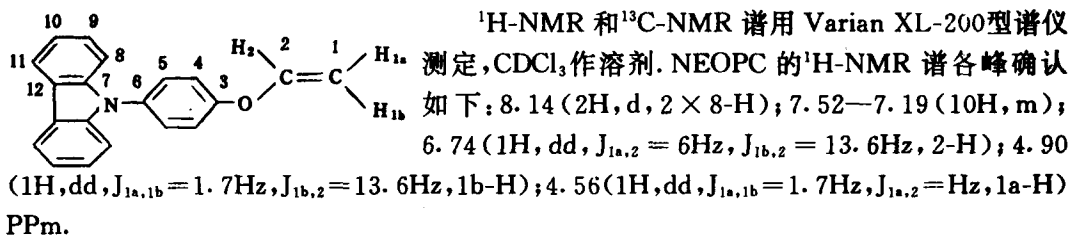
物。但在铜粉与 K_2CO_3 存在下,于高温反应,仍可成功地同咪唑反应。

若用 p-氯苯基乙烯基醚代替 BPVE,按上述条件进行处理,则没有得到预期产物。

若采用 THF 作溶剂,在回流的温度下,不管是用 BPVE、p-氯苯基乙烯基醚、或 m-氯苯基乙烯基醚,与咪唑钠(或钾)反应,都没有产物生成。

NEOPC 的结构确认

NEOPC 分子中氢和碳原子的标号如下:



^{13}C -NMR 谱各峰确认如下:

155.9 (3-C), 147.8 (2-C), 141.1 (7-C), 132.5 (6-C), 128.6, 125.9, 123.2 (12-C), 120.3, 119.8, 118.2, 109.6, 96.1 (1-C) Ppm.

IR 谱用 Nicolet 170 SX 型仪, KBr 压片。NEOPC 的 IR 谱各峰为 (ν_{max}): 1645(m), 1623(w), 1605(w), 1590(w), 1510(s), 1477(m), 1452(s), 1335, 1316(m), 1283(s), 1179(m), 1141(m) cm^{-1}

UV 谱用岛津 UV-240仪测定。氯仿作溶剂。NEOPC 谱各谱带为 (λ_{max}): 243(lg ϵ 3.4), 284(3.0), 293(3.1), 329(2.5), 343(2.5)nm.

NEOPC 的聚合

聚合反应在乳胶管封口的安瓿管中进行。经加热、抽真空充入氮气,反复三次。将一定量的单体溶液注射入管中,置于恒温浴中,再将一定量的引发剂溶液注射入反应管内,立即摇匀并记时。若用 BPO 或 CBR_4 作引发剂,先称一定量引发剂装入管中,再密封并干燥充氮,按上述方法处理,一定时间后,将反应溶液倒入甲醇中沉淀,经离心分离,并用甲醇洗两次,然后真空干燥、称重。

几种引发剂对 NEOPC 的引发聚合作用列入表1。

Tab. 1 Polymerization of NEOPC*

Catalyst	Solvent	Temp (°C)	Time (min)	Conversion	
BF_3OEt_2	0.10(ml, 2%)	CH_2Cl_2	0	60	38.5
	0.10(ml, 6%)	$PhCH_3$	0	60	32.7
I_2	10(mg)	CH_2Cl_2	0	30	22.0
		CH_2Cl_2	30	30	32.0
		$PhCl$	60	60	0
$TiCl_4$	0.10(ml, 4%)	CH_2Cl_2	0	20	**
		$PhCH_3$	0	20	**
$AlCl_3$		CH_2Cl_2	20	20	**
		$PhCH_3$	20	60	0
BPO	10(mg)	$PhCH_3$	65	360	0
$CBR_4/h\nu$	5.5(mg)	$PhCH_3$	40	2880	0

* $[NEOPC] = 200mg/2ml$;

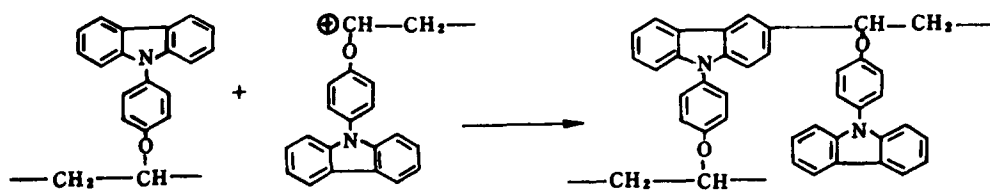
** insoluble Polymer

结果表明,NEOPC 易被 BF_3OEt_2 , TiCl_4 , I_2 , AlCl_3 等阳离子型引发剂引发聚合,未被自由基引发剂 BPO 引发。也就是说,NEOPC 容易进行阳离子聚合,难以进行自由基聚合。

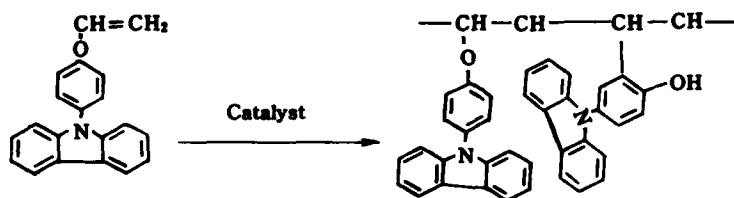
Shostakovski 曾报道,苯基乙烯基醚可以发生自由基聚合^[2]。而本文结果表明 NEOPC 不能进行自由基聚合,这一差别可能是由于 NEOPC 分子中,苯环上乙烯氧基的对位被推电子性的咔唑基取代,使得乙烯基更富电子而更难进行自由基聚合。

用不同的引发剂所得的聚合产物不同。 I_2 或 BF_3OEt_2 引发的产物具可溶性;而用 AlCl_3 引发,以 CH_2Cl_2 作溶剂,或以 TiCl_4 作引发剂时,所得产物的 90% 在任何溶剂中都不溶。Okamoto 曾报道^[3],用 BF_3OEt_2 引发 N-(β -乙烯氧基乙基)咔唑聚合时,所得产物有少部分不溶于任何溶剂,认为这是由于分子量的差异,或立体规整性的不同。一般情况下阳离子聚合物的分子量不大,立体规整性不好,可以推测,引起聚合物不溶的原因可能是聚合反应中存在交联作用。这种作用是由于大分子阳离子进攻咔唑环所致。

引起交联或支链的聚合反应可能如下:



TiCl_4 或 AlCl_3 引发的产物的 IR 谱上 $3600-3200\text{cm}^{-1}$ 处有一宽吸收峰,表明产物中有羟基存在。Nidearl 用苯基乙烯基醚和酸反应,发现乙烯基向苯环转移而导致酸羟基的产生。他们称之为“重排”^[4]。后来, Kruglova^[5], Yamamoto^[6] 以及 Okamura^[7] 等先后报道过乙烯基苯醚的聚合过程中存在这一重排现象。我们也专门定量地研究了乙烯基苯醚的重排-聚合过程。因此,可以推测,NEOPC 也可能是由于大分子阳离子活性中心发生重排而引起。反应式可能如下:



Tab. 2 Polymerization of NEOPC with BF_3OEt_2 *

BF_3OEt_2	Temp (°C)	Solvent	Time (h)	Conversion
0.040(ml, 2%)	-78	PhCH_3	24	7.3
0.10(ml, 6%)	0	PhCH_3	1	32.7
0.050(ml, 5%)	40	PhCH_3	1	31.0
0.050(ml, 5%)	60	PhCH_3	0.5	56.0
0.040(ml, 10%)	-78	CH_2Cl_2	24	4.3
0.10(ml, 2%)	30	CH_2Cl_2	0.5	58.9
0.10(ml, 2%)	40	CH_2Cl_2	0.5	69.0

* $[\text{NEOPC}] = 200\text{mg/ml}$; ** Insoluble polymer

温度和溶剂对 NEOPC 聚合反应的影响

不同温度或溶剂中, NEOPC 的聚合结果列于表2和表3.

Tab. 3 Polymerization of NEOPC with TiCl_4 *

TiCl_4	Solvent	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Time (h)	Conversion	3600—3200 Cm^{-1} in IR
0.020(ml, 10%)	PhCH_3	-78	24	3.0	no
any	PhCH_3	≥ 0		* *	yes
any	CH_2Cl_2	≥ 0		* *	yes
0.040(ml, 10%)	CH_2Cl_2	-78	24	19.0	no

* $[\text{NEOPC}] = 200\text{mg}/2\text{ml}$; * * Insoluble polymer

结果表明, 温度既影响交联, 又影响重排. 在 BF_3OEt_2 引发的聚合反应中, 以 CH_2Cl_2 作溶剂, 交联产物在 30—40 $^{\circ}\text{C}$ 之间急剧增加, 不溶物的比例从 0% 上升到 90%. 以甲苯作溶剂, 在 40—60 $^{\circ}\text{C}$ 之间交联的产物也急剧增加, 不溶物比例从 0% 上升到 93%. 但即使温度高达 60 $^{\circ}\text{C}$, 聚合物的 IR 谱图上也无羟基峰, 即不发生重排反应.

用 TiCl_4 作引发剂时, 在 0 $^{\circ}\text{C}$ 以上进行聚合, 都会引起重排和交联.

当聚合温度低至 -78 $^{\circ}\text{C}$ 时, 所采用的两种溶剂, 这几种引发剂都未引起交联, 也未引起重排反应.

分子量的测定

聚合物分子量测定是用苯作溶剂, 八乙酰基蔗糖作标样, 响应时间取 12min, 在 KNAVERVPO 仪上测定.

以 BF_3OEt_2 作引发剂, 不同条件下所得聚合物的分子量测定结果列于表4.

Tab. 4 Molecular weights of Polymers

$[\text{NEOPC}](\text{mg}/2\text{ml})$	Solvent	Temp($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{BF}_3\text{OEt}_2](\text{V}\%)$	M_n
200	CH_2Cl_2	20	0.04	7300
200	CH_2Cl_2	0	0.1	10600
200	PhCH_3	20	0.1	3100
200	PhCH_3	0	0.3	3900
250	PhCH_3	0	0.3	4200

参 考 文 献

- [1] Gareev, G. G., Belousov, A. M., Belousov, Y. M., Cherkashina, N. A., Zh. Org. Khim, **1975**, 11, 2229
- [2] Shostakovski, M. F., Bogdanova, A. V., Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk, **1954**, 919, Chem. Abstr, **1955**, 49, 13941h
- [3] Okamoto, K., Itaya, A., Kusabayashi, S., Polym. J., **1975**, 7, 622.
- [4] Nidearl, J. B., Storch, E. A., J. Am. Chem. Soc., **1933**, 55, 284
- [5] Kruglova, V. A., Lipovich, V. G., Tyukavkina, N. A., Vysokomol. Soedin, Ser. A. **1967**, 9, 932
- [6] Yamamoto, K., Higashimura, T., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **1974**, 12, 613
- [7] Okamura, S., Higashimura, T., Fujii, K., Kabunshi Kagaku, **1958**, 15, 431

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF N-(P-ETHENYLOXYPHENYL)CARBAZOLE

YE Dakeng

(*Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, Post code: 510275*)

LU Kaitao

(*Department of Chemistry, Hubei Institute of Education, Wuhan Post code: 430000*)

ABSTRACT

N-(p-Ethenyloxyphenyl) carbazole (NEOPC) has been synthesized by etherification of p-bromophenol with vinyl acetate, then p-bromophenyl vinyl ether reacting with carbazole in the presence of brass powder and potassium carbonate at 200°C. The product was identified by elemental analysis, ^1H NMR, ^{13}C NMR and IR spectra. NEOPC is readily polymerized by conventional catalysts of cationic polymerization, such as BF_3OEt_2 , I_2 , TiCl_4 , AlCl_3 , etc. But no polymer was obtained when free radical initiators were used. The rearrangement products and/ or the solvent-insoluble products in cationic polymerization of NEOPC, which may be produced by the crosslinking have been discussed.

Key words N-(p-Ethenyloxyphenyl) carbazole, Synthesis, Polymerization