

聚苯乙炔的合成及其表征

—用无水 AlCl_3 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 二种催化剂

李银奎 童乙青 陈朝辉

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文用无水 AlCl_3 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 二种催化剂催化苯乙炔聚合,得到共轭聚合物聚苯乙炔(PPA)。对PPA的微结构分析表明:用无水 AlCl_3 催化苯乙炔,得到顺-反式PPA;用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化苯乙炔得到反-顺式PPA。因此,作者认为用无水 AlCl_3 催化苯乙炔聚合时可能按络合催化机理反应;用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化苯乙炔聚合时可能按易位催化机理反应。

关键词 苯乙炔, 聚苯乙炔, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$

分类号 O631.5

理论上讲,苯乙炔(PA)经聚合后得到的共轭高分子聚苯乙炔(PPA),可作为结构型导电聚合物。近年来,有关这方面研究的报导越来越多。

文献[1][2]报道过的PPA合成的催化剂有多种,作者曾用其中的 WOCl_4 作催化剂合成出PPA[3]。本文用了另两种催化剂,无水 AlCl_3 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$,分别催化PA聚合。对PPA作了熔程和分子量测定,并对PPA作了微结构分析。

1 实验部分

实验条件如下:

(1) 二氯二(三苯膦)络钯(Ⅱ) $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$ 是根据A·Winzer等人报道的方法合成[4]。

(2) 苯乙炔是根据文[3]的方法合成。

(3) PPA的合成

根据文[3]的方法,在苯乙炔中加入一定量催化剂,升温使其反应,本体聚合。用苯为溶剂,甲醇为沉淀剂,根据沉淀的先后次序,分成不同组分(分级处理)。有所不同的是,用无水 AlCl_3 作催化剂时,在聚合反应结束后的处理中,也可用苯和甲醇(7:3)

的混合溶液进行醇解,醇解过程放热,PPA溶于苯中(咖啡色),醇解掉的催化剂(可能为 $\text{AlCl}_3(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 等)溶于甲醇层(无色),分出苯层,晾干后只得一个PPA组分。

(4) PPA的表征

a. 分子量用美国WATERS公司生产的高效凝胶渗透色谱仪(HPGPC)和苹果机(APPLE-ⅡE)联机测定。溶剂为四氢呋喃,用聚苯乙烯标样标定。色谱柱为ULTRA STYRAGEL柱,检测器采用R401示差折光检测器。

b. 红外光谱是在天津市光学仪器厂生产的WFD-7G红外分光光度计上用KBr压片法绘制。

c. NMR谱图由武汉物理所和湖南省分析测试研究所绘制。前者为XL-200NMR仪,用 $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ 为溶剂,后者为FX-90Q型NMR仪,溶剂 CDCl_3 。

2 结果与讨论

2.1 苯乙炔的催化聚合

无水 AlCl_3 用作苯乙炔聚合催化剂,目前尚未见报道。表1列出了不同用量无水 AlCl_3 催化苯乙炔的聚合情况。由表1看出,无水 AlCl_3 用量越多,开始反应温度越低;无水 AlCl_3 用量太少(无水 AlCl_3 摩尔数/PA摩尔数 $<8.2/100$)时,聚合反应不能发生;当无水 AlCl_3 摩尔数/PA摩尔数为33.7/100时可得到最高分子量的PPA($M_n=1807$)。

表1 无水 AlCl_3 催化苯乙炔聚合的实验结果

$\text{AlCl}_3/\text{苯乙炔}$ (摩尔比)	开始反应 温度 $^{\circ}\text{C}$	组 分	产物外观	产率%	总产率%	熔程 $^{\circ}\text{C}$	分子量及分散性*		
							\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
33.7/100	65	1	深咖啡色	66.82		170~176	1807	2654	1.469
		2	土黄色	4.23	**	199~213	852	1411	1.656
		3	橙棕色	8.31	122.48	76~83	—	—	—
		4	黑色	43.40		136~144	—	—	—
21.2/100	80	1	土黄色	15.58		230~245	827	1447	1.750
		2	橙红色	9.18	37.58	72~80	—	—	—
		3	黑色	12.82		200~207	—	—	—
20.0/100***	80	1	深咖啡色	85.62	85.62	195~210	1346	1931	1.435
10.0/100***	95	1	深咖啡色	90.60	90.60	184~200	1306	2271	1.739
8.2/100	130	1	橙棕色	4.57		69~74	406	542	1.335
		2	黑色	4.86	22.64	68~74	—	—	—
		3	黑色	13.21		238~245	—	—	—
4.1/100****	回流	—	—	—	—	—	—	—	

* \bar{M}_n : 数均分子量, \bar{M}_w : 重均分子量, \bar{M}_w/\bar{M}_n : 多分散系数;

** 由于第4组分的掺杂使产率超过百分之百;

*** 用苯和甲醇(7:3)混合溶液醇解后处理;

**** 140 $^{\circ}\text{C}$ 下回流20分钟未反应,后 AlCl_3 加至8.2/100时于130 $^{\circ}\text{C}$ 反应

比较催化剂用量为21.2/100和20.0/100及8.2/100和10.0/100时产率和分子量，可以看出，后处理方法不同，产率和分子量变化较大，说明用苯和甲醇（7:3）的醇解方法优于分级处理法。值得注意的是分级处理法得到的最后一个组分都是黑色，这主要是由于 AlCl_3 未经醇解除去，引起直接掺杂。由表2中电导率数据看出，未直接掺杂的正常组分电导率较低，而黑色组分电导率高出四个数量级。说明直接掺杂引起了这种黑色组分外观、熔点及电导率的变化。

表2 部分PPA的电导率测定结果

AlCl_3 /苯乙炔 (摩尔比)	组 分*	外 观	电导率($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
33.7/100	1	深咖啡色	3.8×10^{-12}
	4	黑 色	2.0×10^{-8}
21.2/100	1	土黄色	9.5×10^{-13}
	3	黑 色	2.5×10^{-8}
8.2/100	3	黑 色	3.2×10^{-8}

* 组分编号同于表1

因此，用无水 AlCl_3 催化苯乙炔聚合的最佳条件是：催化剂用量较多（无水 AlCl_3 摩尔数/PA摩尔数 $\approx 30/100$ ），70°C下反应10分钟，保温30分钟，本体聚合。聚合后用苯和甲醇（7:3）进行醇解处理。

R·N·Florentina等人^[2]曾用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 作过苯乙炔及二乙炔苯的均聚，本实验中主要用来与无水 AlCl_3 的催化性能作比较。实验结果列于表3。由表3看出，PPA的总产率都很高，但分子量不大，三种催化剂用量都可从产物中分离出两个组分（分级处理），其中第二个组分产率较高而分子量较低。与无水 AlCl_3 的催化有所不同的是开始反应温度不随催化剂用量的不同而变化，聚合反应均在100°C下发生。

表3 用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化苯乙炔聚合结果

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ / 苯乙炔 (摩尔比)	开始反应 温度 °C	组 分	产物外观	产 率 %	总产率 %	熔 程 °C	分子量及分散性		
							\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
4.8/100	100	1	暗橙红色	7.02	95.82	158-163	1149	1771	1.542
		2	咖啡色	88.80		77-82	684	741	1.083
3.7/100	100	1	橙褐色	25.30	97.80	126-135	864	1012	1.172
		2	咖啡色	72.50		78-85	828	903	1.091
1.5/100	100	1	暗橙红色	27.86	92.91	136-140	346	408	1.160
		2	咖啡色	65.25		72-78	—	—	—

相比之下，无水 AlCl_3 是一种实验室常用试剂，虽然用量较多，但价廉易得，而且

可对产物直接掺杂,得到的PPA分子量较高; $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 具有聚合产物产率高、分子量分布窄等特点,但价格昂贵且得到的PPA分子量较低。在催化聚合方面,无水 AlCl_3 优于 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 。

2.2 PPA的表征

PPA是长链共轭聚合物,有顺-反式、顺-顺式、反-反式和反-顺式四种微结构^[3]。它们可通过红外光谱和¹H-NMR谱进行表征。

(1) PPA的红外表征

图1绘出了无水 AlCl_3 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的PPA的红外光谱图。由图1可以看出,a和b谱线的共同特征是: 1500cm^{-1} 与 1450cm^{-1} 峰高比小于1,在 922cm^{-1} 、 895cm^{-1} 和 855cm^{-1} 三个峰中, 895cm^{-1} 峰较强,具有顺式结构特征^[1]; c和d谱线的共同特征是 1500cm^{-1} 和 1450cm^{-1} 峰高比大于1,在 922cm^{-1} 、 895cm^{-1} 和 855cm^{-1} 三个峰中 922cm^{-1} 峰较强,具有反式结构特征^[1]。其它比例无水 AlCl_3 催化得到的PPA,其红外光谱具有与上述a、b谱线完全相同的特征,因此用无水 AlCl_3 催化得到的PPA具有顺式结构; 其它比例 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的PPA,其红外光谱具有与上述c、d谱线完全相同的特征,因此用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的PPA具有反式结构。

(2) PPA的¹H-NMR表征

图2绘出了无水 AlCl_3 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的PPA的¹H-NMR谱图。由图2可以看出,谱线a和b,除在 $\delta=7.37\text{ppm}$ 处有一强峰外,在 $\delta=7.27$ 处还有一个小峰,因此,

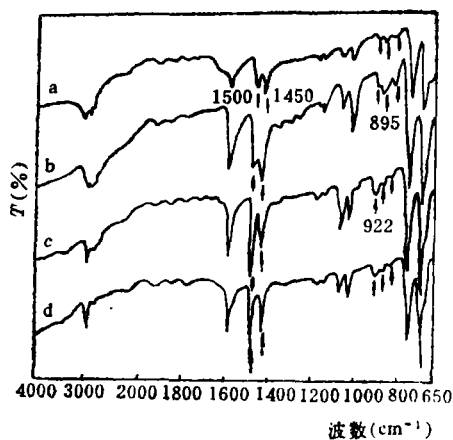


图1 PPA的红外光谱图

- 曲线a: 催化剂是 AlCl_3 , $\bar{M}_n=827$;
 曲线b: 催化剂是 AlCl_3 , $\bar{M}_n=1807$;
 曲线c: 催化剂是 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $\bar{M}_n=684$;
 曲线d: 催化剂是 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $\bar{M}_n=1149$

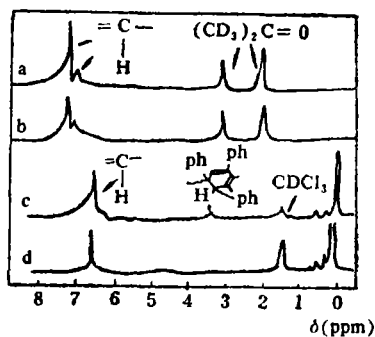



图2 PPA的¹H-NMR谱图

- 曲线a: 催化剂是 AlCl_3 , $\bar{M}_n=827$;
 曲线b: 催化剂是 AlCl_3 , $\bar{M}_n=1807$;
 曲线c: 催化剂是 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $\bar{M}_n=684$;
 曲线d: 催化剂是 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, $\bar{M}_n=1149$

具有顺-反式结构^[1]; 谱线c和d在 $\delta=6.56$ 处只有一个强峰,因此具有反-顺式结构^[1]。谱线b在 $\delta=3.40$ 处的吸收,对应于饱和碳原子上质子的吸收^[1], $\delta=6.56$ 左边的肩峰对

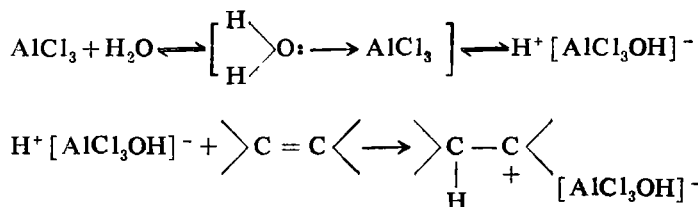
应于苯乙炔环状三聚体 (Ph--Ph) 的吸收^[1], 肩峰吸收较强, 说明环状三聚体占有

较多的比例。值得一提的是溶剂对吸收位置有较大的影响^[1]。

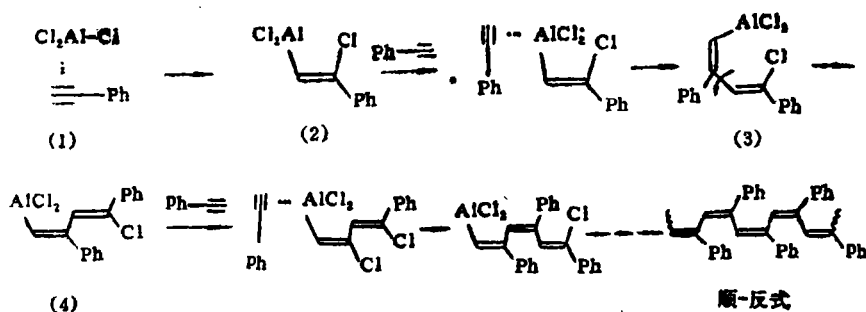
综上所述, 用无水 AlCl_3 和 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化得到的 PPA 之微结构可用红外光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 谱加以表征。实验结果表明, 用无水 AlCl_3 催化 PA 得到顺-反式 PPA; 用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化 PA 得到反-顺式 PPA, 产物中含有一定比例的环状三聚体。

2.3 苯乙炔聚合反应机理

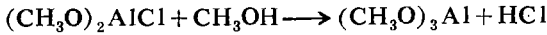
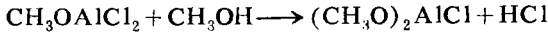
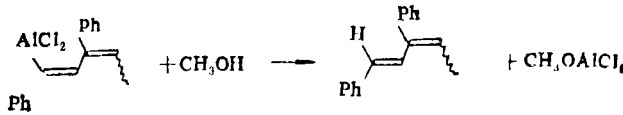
据报导^[5], 无水 AlCl_3 催化烯类化合物聚合时, 系阳离子聚合机理, 并且必须有水、卤代烷或醇、某些酸作助催化剂。以水作助催化剂为例, 引发过程大致为:



在本实验中并没有用到助催化剂, 但无水 AlCl_3 同样有活性, 而且主要得到顺-反式 PPA。因此, 用无水 AlCl_3 作催化剂使苯乙炔聚合, 可能按下述反应机理进行:

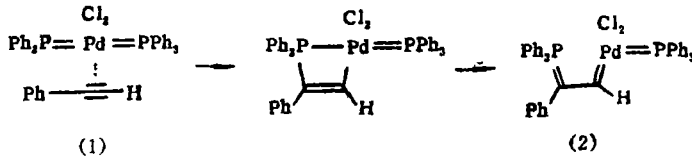


在反应的第一步, 炔键 π 电子与 Al 原子的空 p 轨道形成 σ 络合物 (1), 反应开始前明显看到无水 AlCl_3 表面由白变黑。但 Al 原子的外 d 轨道是空的, 不能反馈电子给炔键的 π^* 反键轨道。因此, 这种 σ 络合物很不稳定, 立即反应成为有机金属化合物 (2)。在 (2) 中, 由于碳原子的电负性大于铝原子, 因此 C-Al 键一对电子偏向于碳, 而烯键上 π 电子此时可与 Al 原子上的空 p 轨道共轭起来, 使得这种有机金属化合物 (2) 相对于 σ -络合物 (1) 来说, 比较稳定。当外界炔键进一步与 Al 原子上空 p 轨道络合时, 原来烯键的共轭作用消失, 引起 C-Al 键变弱, 进而发生破裂, 重新成键, 实现了链增长。在链增长过程中形成的中间结构 (3), 由于位阻较大, 发生单键旋转, 形成中间结构 (4), 这样位阻效应较小。不断重复上述过程, 结果得到顺-反式 PPA, 当用甲醇的苯溶液醇解时, 有机金属化合物分解, 活性链中止;

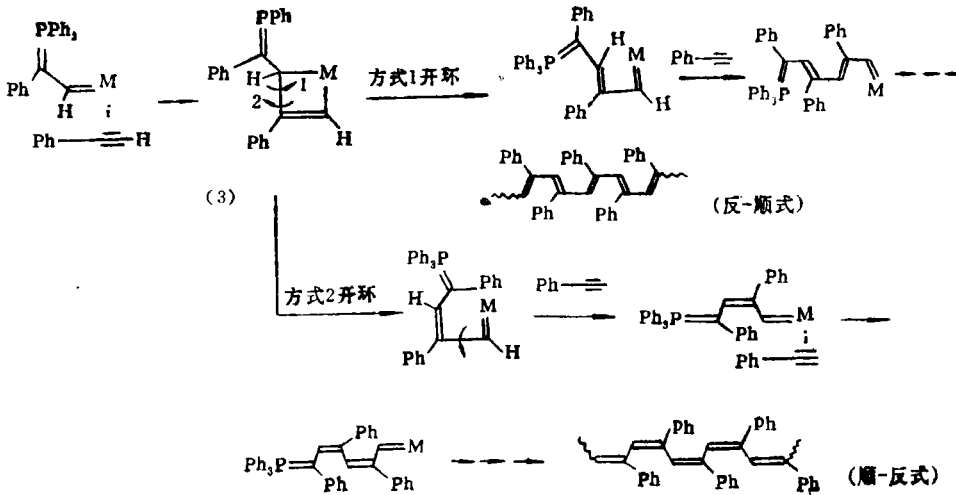


因此，用无水AlCl₃催化苯乙炔聚合时，可能发生“络合催化”，得到顺-反式PPA

用(Ph₃P)₂PdCl₂催化苯乙炔聚合时，得到反-顺式PPA，参照T.J.Katz等人提出的易位催化机理^[6]，该聚合反应可能按下述机理进行：



在反应开始时，首先形成σ-络合物(1)，进而发生Ph₃P的转移，形成磷叶立德，同时形成金属卡宾络合物(2)。这种金属卡宾有很高的活性，能迅速开始链增长反应：



这里M = Cl₂Pd = PPh₃

生成的钯代环丁烯过渡态(3)以两种旋转方式开环，如果按方式1开环，得到反-顺式PPA；按方式2开环，得到顺-反式PPA。按方式2开环，共轭长链与金属原子上取代基将产生较大的位阻效应；按方式1开环，位阻效应小得多。因此，钯代环丁烯过渡态以方式1开环，得到反-顺式PPA，这种反应机理称为易位催化机理。

3 结 论

(1) 无水AlCl₃是普通实验室试剂，价廉易得，用它作为苯乙炔聚合催化剂，具有反应时间短(10分钟)，PPA产率高(85%以上)等特点；(Ph₃P)₂PdCl₂作为苯乙炔聚

合催化剂，具有催化产物产率高（90%以上）的优点，但催化剂价格昂贵。这两种催化剂催化得到的PPA分子量都较低，而以 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 作催化时更低一些。

(2) 结构分析表明，用无水 AlCl_3 催化苯乙炔可得到顺-反式PPA，用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化苯乙炔可得到反-顺式PPA。因此，用无水 AlCl_3 催化苯乙炔聚合时可能按络合催化机理反应；用 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ 催化苯乙炔聚合时可能按易位催化机理反应。

参 考 文 献

- [1] Simionescu C I, et al. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1977, 15(10): 2497
- [2] Florentina R N, et al. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1976, 14: 2335
- [3] 李银奎, 陈朝辉, 董乙青. 石油化工, 1989; 18(3): 154
- [4] Ger. (East) Patent, 70,091(1969). (C. A. 73: 16893m)
- [5] 潘祖仁, 孙经武主编. 高分子化学. 化学工业出版社, 1982: 145
- [6] Katz T J and Lee S J. J. Am. Chem. Soc., 1980; 102: 422

The Syntheses and Characterization of Polyphenylacetylene—Using two Kinds of Catalysts (Anhydrous AlCl_3 and $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$)

Li Yinkui Tong Yiqing Chen Zhaohui

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

In this paper, the polyphenylacetylene(PPA) is synthesised by the polymerization of phenylacetylene with two kinds of catalysts, anhydrous AlCl_3 and $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$. Using anhydrous AlCl_3 as catalyst, the cis-trans PPA is obtained. And using $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, the trans-cis PPA is found. Therefore, the polymerization of phenylacetylene may follow complex catalysis mechanism when anhydrous AlCl_3 is used as a catalyst and it may follow metathesis catalysis mechanism when $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ is used.

Key words: phenylacetylene, polyphenylacetylene, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$