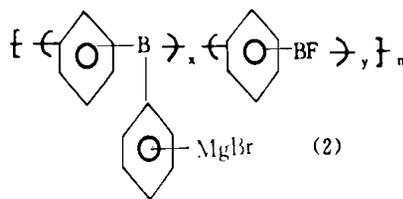
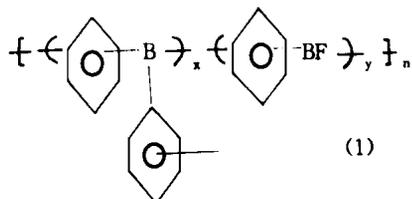


聚亚苯基硼的合成及表征研究*

李银奎 李石保 龙永福 张长瑞

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

摘要 用改进的有机金属路线合成了聚对亚苯基硼和聚间亚苯基硼。聚对亚苯基硼的分子量(\bar{M}_n)为783.66, 结构为(1)(可溶于乙醚, 苯环为对位取代)和(2)(不溶于乙醚, 苯环对位取代); 聚间亚苯基硼的 \bar{M}_n 为876.56, 结构为(1)(可溶于乙醚, 苯环间位取代)和(2)(不溶于乙醚, 苯环间位取代)。



关键词 聚对亚苯基硼, 聚间亚苯基硼, 合成, 表征

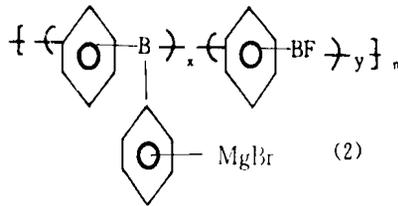
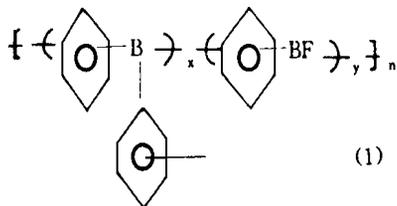
分类号 TQ630

The Study of the Synthesis and the Characteristics of Polyphenylene Borane

Li Yinkui Li Shibao Long Yongfu Zhang Changrui

(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Abstract The poly(p-phenylene borane) and poly(m-phenylene borane) are synthesized by the modified organometallic route. The structure and the elemental composition are determined by IR and NMR. The molecular weight (\bar{M}_n) of poly(p-phenylene borane) is 783.66 and its structure is (1) (soluble in ether, its benzene ring is substituted at 1 and 4 positions) and (2) (insoluble in ether, its benzene ring is substituted at 1 and 4 positions); the \bar{M}_n of poly(m-phenylene borane) is 876.56 and its structure is (1) (soluble in ether, its benzene ring is substituted at 1 and 3 positions) and (2) (insoluble in ether, its benzene ring is substituted at 1 and 3 positions).



Key words poly(p-phenylene borane), poly(m-phenylene borane), synthesis, characteristic

小分子有机硼烷一般可通过有机金属路线(又称金属转移法)^[11]或改进的有机金属路线^[21]合成, 但产率较低。对大分子有机硼烷的合成未看到有报导。

本文用双卤代烃(二溴苯)、 BF_3 乙醚、 Mg 粉在乙醚中用改进的有机金属路线合成出大分子的有机硼聚合物, 用 IR 和 NMR 表征了它们的结构, 并测定了它们的分子量。

* 1998年1月10日收稿

第一作者: 李银奎, 男, 1952年生, 副教授

1 实验部分

1.1 药品

溴苯, 间二溴苯, 乙醚, BF_3 乙醚等都是分析纯试剂, 其中 BF_3 乙醚在使用前应新蒸(加入 CaH_2 进行蒸馏)。

1.2 对二溴苯的合成

用溴苯和溴为原料, 按文献[3]的方法合成。

1.3 聚亚苯基硼的合成

在装有电动搅拌机, 滴液漏斗, 回流冷凝管, 通 N_2 气管的四口瓶中加入一定量的 BF_3 乙醚(与二溴苯等当量)、 Mg 粉、 I_2 (少许)及无水乙醚, 滴液漏斗中放置二溴苯和无水乙醚的溶液(体积比 1:1), 其中体系中无水乙醚的总量使二溴苯的摩尔浓度为 0.25。通 N_2 气 10min 后, 在搅拌及温热下加入 10ml 左右的二溴苯溶液, 加热使反应引发, 反应开始后, I_2 的红色迅速褪去, 撤去热源, 二溴苯的滴加速度以维持体系沸腾为度, 滴加完后, 加热回流 3h, 放置冷却。体系分为三层, 上层淡黄色乙醚层, 中层淡黄色悬浊液, 下层灰色无机盐。分离出中、上层, 弃去下层无机物。

1.4 产物的表征

- (1) IR 谱图是在日本 Hitachi270-30 型红外光谱仪上绘制, 用 KBr 压片法。
- (2) NMR 谱图是在德国布鲁克公司生产的 AC-80 核磁共振仪上绘制。 ^{11}B -NMR 以 BF_3 乙醚为参考, 氘代丙酮为溶剂; ^1H -NMR 以氘代丙酮为溶剂, 工作频率 80MHz。
- (3) 数均分子量是在 CORONA114 型数均分子量仪上测定, 溶剂为甲苯。

2 结果与讨论

前已述及, 大分子量硼烷的合成尚未看到有合成的报导, 本文用对二溴苯和间二溴苯分别作单体, 合成出了相应的含硼聚合物。

2.1 聚对亚苯基硼的后处理

本文先合成出了聚对亚苯基硼, 并做了详细的后处理研究。弃去下层无机盐后, 将中、上层分别蒸除溶剂, 一部分在空气中烘干, 另一部分首先用氮气置换, 然后抽真空烘干, 结果示于表 1。

表 1 不同处理方式得到的产物外观

| 项目 | 处理方式 | 处理时间/h | 处理温度/ K | 产物外观 |
|-----------|----------------------|--------|---------|----------------------|
| 上层(无水乙醚层) | 真空, N_2 气保护 | 4 | 353 | 淡黄色有机物 |
| | 常压, 空气中 | 4 | 353 | 白色有机物 |
| 中层(悬浊液层) | 真空, N_2 气保护 | 4 | 353 | 淡黄色有机物, 旁边离析出白色无机粉末。 |
| | 常压, 空气中 | 4 | 353 | 白色有机物, 旁边离析出白色无机粉末 |

由表 1 看出无水乙醚层与悬浊液层所含物质有些区别, 分析表明悬浊液层烘干后离析出的白色无机粉末为水溶性无机盐, 而中、上层的淡黄色有机物红外谱图相同, 白色有机物红外谱图也相同, 说明反应结束后中、上层产物有差异。烘干后, 中层产物离析出无机盐后才具有与上层产物相同的结构。具体而言, 反应机理部分, 此外, 硼烷易被氧化, 产物被空气中 O_2 氧化, 红外谱图中产生 B-O 键的吸收。

因此, 在聚间亚苯基硼合成出后, 均在 N_2 气保护下的真空中烘干, 以防被氧化。

2.2 不同双官能团单体对合成反应的影响

详细研究了对二溴苯的合成反应以后, 本文又用间二溴苯和 1,2-二溴乙烷分别进行了聚合反应

(反应及处理条件同于表 1), 发现 1, 2-二溴乙烷不能形成相应的聚合物, 这可能与脂肪族两个卤原子相隔太近有关, 聚合结果见表 2。

表 2 不同单体的聚合反应结果*

| 单体 | 反应现象 | 聚合物外观 | 数均分子量(M_n) | 总产率 (%) |
|-----------|-----------------|-------|----------------|---------|
| 对二溴苯 | 反应剧烈放热, 中上层呈淡黄色 | 淡黄色树脂 | 783.66 | 80 |
| 间二溴苯 | 反应剧烈放热, 中上层呈黄色 | 黄色树脂 | 876.56 | 75 |
| 1, 2-二溴乙烷 | 反应剧烈放热, 乙醚层无色 | 无 | / | / |

* 产率未考虑残存格氏试剂。

2.3 产物的 IR 表征

2.3.1 真空烘干和空气中烘干的聚对亚苯基硼的 IR 谱图

图 1 给出了二种烘干方法得到的聚对亚苯基硼的 IR 谱图。中、上层有机物的 IR 谱图相同, 因此本文只列出一组 IR 谱图。由图 1 看出:

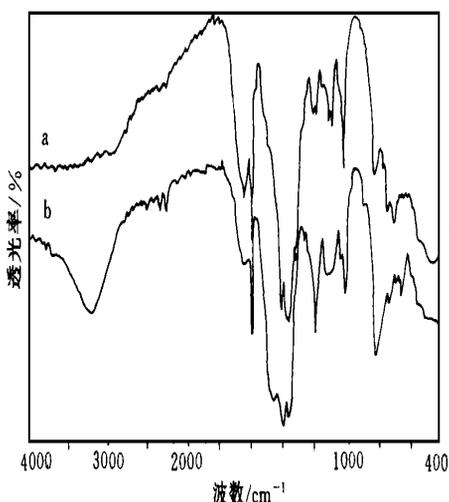


图 1 聚对亚苯基硼在氮气保护真空干燥(a)和空气干燥(b)后的 IR 谱图

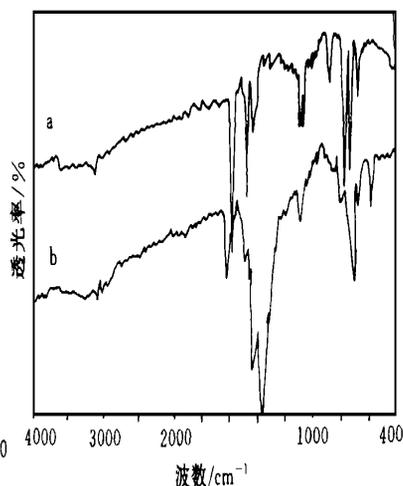


图 2 聚间亚苯基硼(谱线 b)和间二溴苯(谱线 a)的 IR 谱图

(1) a、b 谱线在 1600cm^{-1} , 1100cm^{-1} , 800cm^{-1} 等处的吸收说明聚合物中含有苯环, 其中 800cm^{-1} 的吸收说明苯环为对二取代^[4], 由于分子量较大, 振动困难, 苯环的特征峰减少。

(2) b 谱线在 1450cm^{-1} , 1500cm^{-1} 和 3200cm^{-1} 的峰对应于 B—O 键的吸收, 说明在空气中干燥时部分硼被氧化, 因此聚对亚苯基硼应在 N_2 气保护下干燥。

(3) a、b 谱线在 1400cm^{-1} 和 1360cm^{-1} 的吸收对应于 Ar—B 伸缩振动的吸收^[4], 说明 B 与苯环直接相连。

2.3.2 聚间亚苯基硼的 IR 表征

图 2 中 b 谱线是聚间亚苯基硼的 IR 谱图, 为了便于比较, 也同时列出了原料间二溴苯的 IR 谱线。从谱线 a 中看到, 在 1450cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 处苯环的特征吸收峰十分尖锐, 然而聚合后, 不但发生了位移, 而且峰变小了(谱线 b)。

谱线 a 在 700cm^{-1} (强)、 775cm^{-1} (很强) 和 850cm^{-1} (弱) 处表示间二取代苯的特征峰^[4], 在谱线 b 中只有 700cm^{-1} 强峰出现, 其余二处吸收极弱。这一切都是由于聚合后苯环嵌入分子长链中间, 振动困难所致。

谱线 b 在 1410cm^{-1} , 1350cm^{-1} 的吸收是 Ar—B 的特征吸收^[4], 说明 B 与苯环直接相连。

2.3.3 聚对亚苯基硼的 NMR 表征

为了进一步证明产物中含有苯环及硼, 本文用 ^1H NMR (图 3) 和 ^{11}B NMR (图 4) 表征了聚对亚苯基

硼。图3中2.0的吸收是溶剂氘代丙酮上残余H的吸收,7.5左右的宽峰为苯环上H的吸收峰,非规整聚合物的共振信号总是一个宽峰。综合IR结果,说明聚合物中含有苯环。

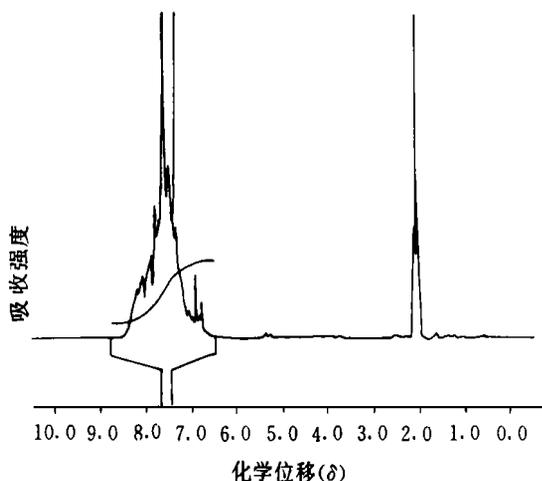


图3 聚对亚苯基硼的 ^1H NMR谱图

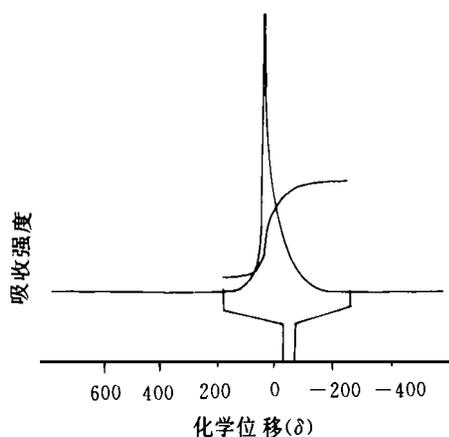


图4 聚对亚苯基硼的 ^{11}B NMR谱图

图4在 $\delta = 17.87$ (参比: $\delta_{\text{BF}_3 \cdot \text{乙醚}} = 0.00$)处有强峰,说明样品含硼。

综合IR, ^1H NMR和 ^{11}B NMR,说明本文已经合成出聚对亚苯基硼。

2.3.4 聚间亚苯基硼的NMR表征

本文也用 ^1H NMR(图5)和 ^{11}B NMR(图6)表征了聚间亚苯基硼,图5中2.0的吸收是溶剂氘代丙酮上残余H的吸收,7.5左右的大宽峰是苯环上H的吸收,说明产物中含有苯环,苯环上存在三种H,故呈多重峰吸收,而且也与结构不规整有关。图6在 $\delta = 18.25$ (参比: $\delta_{\text{BF}_3 \cdot \text{乙醚}} = 0.00$)处有强吸收,说明样品中含有硼。

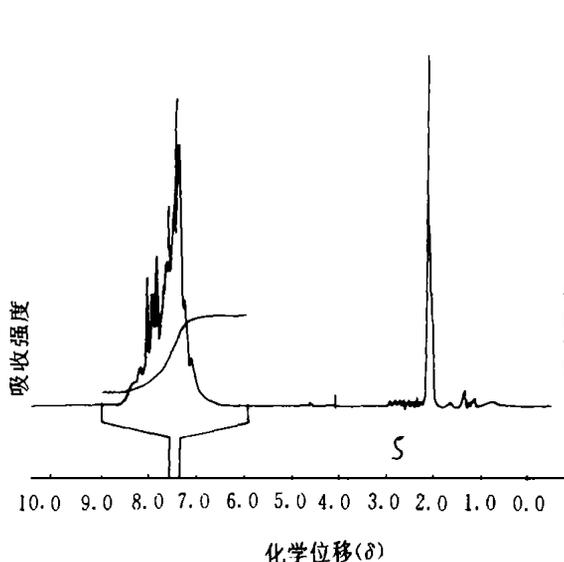


图5 聚间亚苯基硼的 ^1H NMR谱图

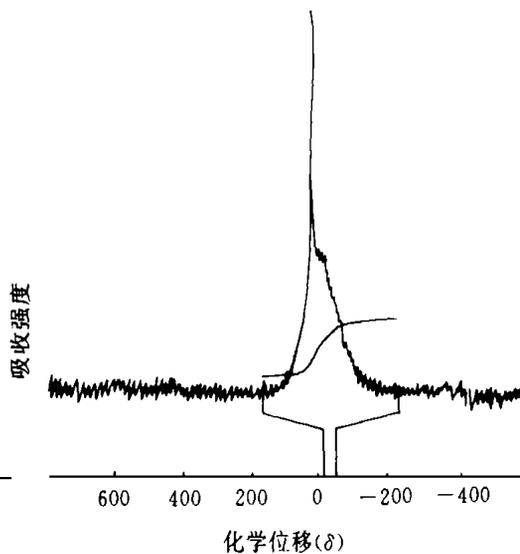


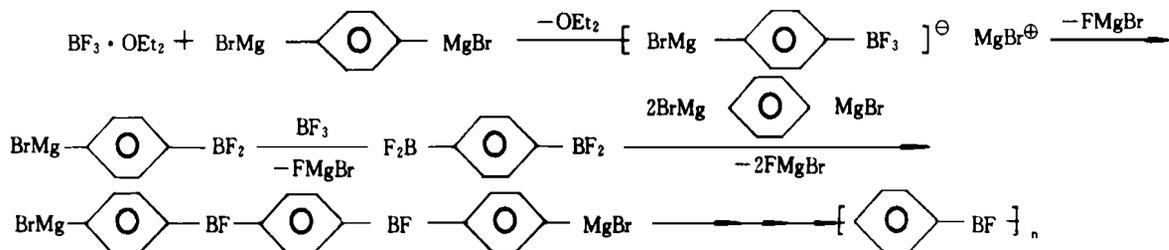
图6 聚间亚苯基硼的 ^{11}B NMR谱图

综合IR, ^1H NMR和 ^{11}B NMR结果,说明产物为聚间亚苯基硼。

2.4 聚合物的分子结构及反应机理

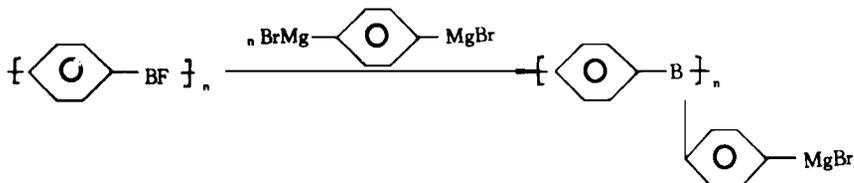
这里以聚对亚苯基硼为例来讨论反应机理。

在反应过程中对二溴苯首先生成双格氏试剂,这样使得原来与 Br 相连的 C 由正变负,发生极性反转。而 BF_3 乙醚中 sp^3 杂化的 B 与氧的结合是配位键,由于呈电中性的氧不可能将一对电子程度更大地给予 B,因此这种配位键相对是比较薄弱的,易受双格氏试剂中负碳的攻击而形成 C—B 键。反应一开始,体系中 BF_3 是大量的,格氏试剂一生成立即与 BF_3 反应:



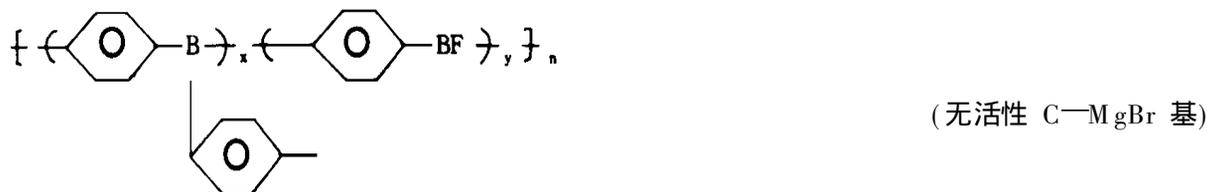
线型聚合物

反应到后来格氏试剂的量越来越多,与 BF_3 反应完毕后,可能与线型聚合物中的 B—F 键继续反应:

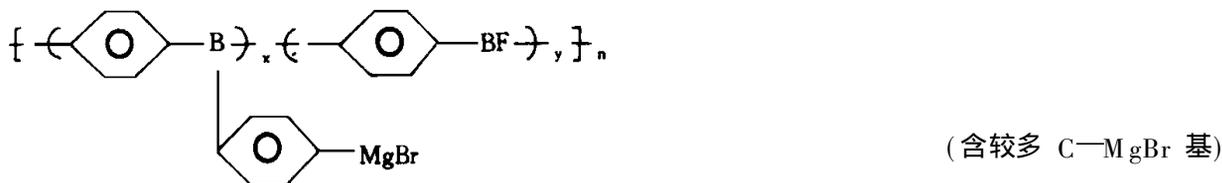


实际上,由于位阻效应,使得 BF_3 中的每个 B—F 键不可能都反应,一部分 BF_3 反应掉二个 B—F 键,一部分反应掉三个 B—F 键;其次格氏试剂中的 C—Mg 键也并不能全部反应完,分子链中仍存在有活性 C—Mg 键,使得反应体系分为三层,除下层无机盐外,中层的悬浊液分子因含有未反应的活性基团 —C—MgBr (格氏试剂在乙醚中的溶解度很低),在加热烘干过程中,活性格氏试剂与 B—F 键反应得到白色无机盐,而无格氏试剂基团的聚亚苯基硼可溶在乙醚中形成上层乙醚层,因此加热过程中不会有白色无机盐析出,这是体系分为三层的真正原因。而且中层悬浊液用甲苯溶解后放置时间一长,就会有沉淀产生,说明反应体系中未反应完毕的活性基团在放置过程中相互反应,使分子量增大,析出大分子量固体产物。

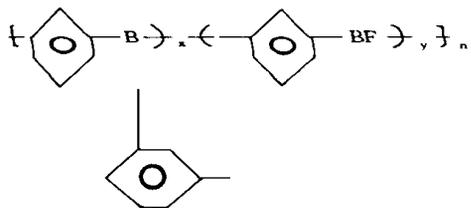
综上所述,在上层乙醚层中,聚对亚苯基硼的结构为:



在中层悬浊液层中,其结构为:

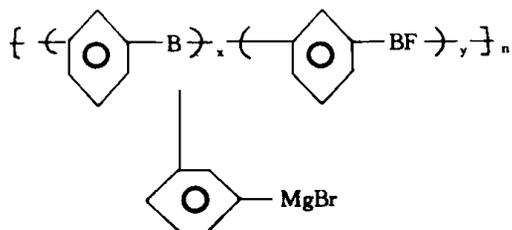


同样,在上层乙醚层中,聚间亚苯基硼的结构为:



(无活性 C—MgBr 基)

在中层悬浊液层中,其结构为



(含较多 C—MgBr 基)

3 结论

本文用合成小分子有机硼的修正的有机金属路线,首次分别用对二溴苯和间二溴苯合成出相应的聚对亚苯基硼和聚间亚苯基硼;反应过程中产生的三层经分析下层为无机盐,中层悬浊液含较多未反应的格氏试剂基团,上层乙醚层聚合物不含格氏试剂基团;聚对亚苯基硼的分子量为 783.66,产率 80%,聚间亚苯基硼的分子量为 876.56,产率 75%;IR, ^1H NMR 和 ^{11}B NMR 表征说明产物中含有苯环、硼,并分别符合本文提出的两种聚合物的结构。

参考文献

- 1 王积涛,宋礼成.金属有机化学.北京:高等教育出版社,1989
- 2 Herbert C B, Vday S R. A convenient, highly efficient synthesis of triorganylboranes via a modified organometallic route. *J. Org. Chem.*, 1986, 51: 427 ~ 432
- 3 Yamamoto Akio, JP Kokai 77, 154, 900(22, Dec, 1977)
- 4 荆照瑛,陈式棣,么恩云.红外光谱实用指南.天津:天津科学技术出版社,1992: 362