

芳杂环二腈及其聚合物

VIII. 联苯二甲腈与金属氯化物的分子配合物

何晓华 黄志镗*

(中国科学院化学研究所, 北京)

腈类化合物由于氮原子具有孤电子对, 它可以和很多含有空轨道的金属卤化物配位生成分子配合物。Walton^[1]曾对乙腈、苯甲腈等腈类化合物与一些金属卤化物的分子配合物作过综述。文献^[2,3]亦曾报道脂肪族二腈与金属卤化物能形成配合物, 而芳香族二腈和金属卤化物生成分子配合物则未见文献报道。此外, 芳香族二腈在某些金属氯化物 Lewis 酸存在下, 于 300°C 左右能进行聚合^[4]。为了探讨芳香族二腈在这些 Lewis 酸催化下的聚合反应和芳香族二腈与金属氯化物的分子配合物之间的关系, 我们合成了联苯二甲腈(1)与若干金属氯化物的分子配合物, 并测定了它们的一些性能。本文报道这方面的内容。

在无水条件下, 于惰性溶剂中 1 能与一定摩尔比的金属氯化物作用。我们合成了 1 与氯化锌、二氯化钴、三氯化铝、三氯化铁、四氯化钛、三氯化硼、四氯化锡及五氯化铋等八种金属氯化物的分子配合物。这些分子配合物一般是在熔融时分解的固体。二氯化钴、三氯化铁、四氯化钛及五氯化铋的分子配合物具有颜色, 其它皆为无色。这些配合物在高温时易于分解, 一般不能用升华方法提纯; 另外均极易吸水分解, 因此, 在制备及贮存时要求避免接触潮湿空气。

通过对这些分子配合物的含氯量分析以及金属氯化物与 1 的摩尔比测定, 可以得知它们的组成。现将这些分子配合物的性能及组成列于表 1。1 亦和乙腈、苯甲腈等一样, 可以和金属氯化物生成一定组成的分子配合物, 金属氯化物与氰基的配位比例与文献报道的苯甲腈、乙腈的配位比例相一致^[1]。

我们研究了所得的八种 1 的金属氯化物分子配合物的红外光谱, 有关数据亦列于表 1。这些分子配合物红外光谱的显著特点是它的氰基伸展振动频率及吸收峰强度比 1 本身的氰基有明显的增加, 增加的数值和受体原子的原子序数、价电荷以及配位数等有关, 尤以金属离子的原子序数影响最大。在我们所制得的八种分子配合物中, 原子序数最小的硼, 它的分子配合物氰基伸展振动频率增加高达 71 cm^{-1} , 原子序数最大的铋, 它的分子配合物氰基伸展振动频率仅增加 4 cm^{-1} 。文献^[5]曾报道苯甲腈金属氯化物分子配合物氰基伸展振动频率的增加值, 与我们所得的数值相比较, 大致上还是较为接近的。氰基伸展振动频率的增加是表明分子配合物形成的一个重要标志。

1983年1月31日收到。

* 通讯联系人。

表 1 联苯二甲腈(1)金属氯化物分子配合物的性能
[Some properties of biphenyl-4, 4'-dicarbonitrile (1) complexes]

配合物 (Complexes)	m.p. (°C)	配合物组成 (Composition of complex)			IR		
		摩尔比(实测值) (Molar ratio, found)	含氮量 (Cl %)		ν_{CN} (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{ON}}$ (cm^{-1})	强度增加 (Intensity increase)
			计算值 (Calcd.)	实测量 (Found)			
1·2BCl ₃	227~231	1:1.934	48.50	47.47	2299	71	1.5
1·2ZnCl ₂	302~304	1:2.021	29.99	29.37	2275	47	1.7
1·2CoCl ₂	>340	1:2.107	30.57	31.41	2254	26	1.8
1·2SbCl ₅	178~180	1:2.053	44.19	43.65	2232	4	
1·AlCl ₃	309~311	1:1.012	31.51	30.64	2276	48	2.9
1·FeCl ₃	252~254	1:1.060	29.02	29.50	2262	34	2.5
1·TiCl ₄	238~240	1:1.007	36.00	35.70	2259	31	2.9
1·SnCl ₄	136~138	1:0.99	30.51	29.85	2241	13	1.1

造成分子配合物氰基伸展振动频率及吸收峰强度增加的原因是金属卤化物和腈通过金属离子空轨道接受氰基氮原子上的孤对电子形成 σ 配合物。乙腈与氯化锌及三氯化硼的分子配合物 X 衍射数据表示碳、氮及受体原子成一直线^[6,7], 说明是形成 σ 配合物, 而不是 π 配合物。

八种 1 的 Lewis 酸配合物对 1 的聚合反应均具有催化能力, 结果见表 2。将这个结果与已报道的直接用氯化物催化 1 的聚合结果相比^[4], 在相同的聚合条件下转化率大致相似。同时, 我们将氯化钴加入 1 中直接催化其聚合, 待氯化钴溶解后取样测定此混合物的红外光谱, 发现除 1 的氰基吸收峰(2228 cm^{-1})外, 还有 1 的氯化钴分子配合物的氰基吸收峰(2254 cm^{-1})。这些事实都说明了这些金属氯化物 Lewis 酸催化芳香族二腈的聚合是通过先形成二腈与金属氯化物的分子配合物, 这也说明了这种分子配合物在芳香族二腈的聚合过程中所起的作用。关于这个问题我们将另文详细报道。

表 2 各种分子配合物催化联苯二甲腈(1)聚合反应的转化率
[Conversion of polymerization of biphenyl-4, 4'-dicarbonitrile
(1) catalyzed by molecular complexes]

配合物 (Complexes)	用 量 (Quantity, mol %)	转 化 率 (Conversion, %)	
		300°C, 20 h	250°C, 20 h
1·2ZnCl ₂	2	96	68
1·TiCl ₄	4	94	82
1·2CoCl ₂	2	93	44
1·FeCl ₃	4	91	62
1·SnCl ₄	4	82	56
1·2SbCl ₅	2	80	62
1·AlCl ₃	4	62	16
1·2BCl ₃	2	29	8

实 验

IR 用岛津 IR-430 型仪测定,以铁氰化钾为内标物质研制成石蜡糊,以样品及铁氰化钾两种氰基吸收峰的峰高计算吸光度;用工作曲线法计算氰基吸收峰强度。

联苯二甲腈(**1**)按文献[8]制得,升华提纯, m.p. 232~234°C。三氯化硼、四氯化钛、四氯化锡经蒸馏提纯。三氯化铝和三氯化铁分别在 150°C, 260°C 下升华提纯。二氯化钴由六水合二氯化钴(分析纯)在氯化氢气流下脱结晶水而制得。氯化锌和五氯化锑为分析纯,未进一步提纯。苯经浓硫酸处理。氯仿实验前加氯化锌重蒸一次。正戊烷用高锰酸钾、浓硫酸等处理。所有的容器和溶剂均要求干燥。

配合物含氯量的测定采用硝酸汞容量法,二苯卡巴腴和溴酚蓝乙醇溶液为指示剂,用硝酸调节 pH 值在 3.0~3.5 之间,滴定终点是由黄色转变为玫瑰色。

联苯二甲腈(1)三氯化硼配合物的制备 称取约 0.5 g **1** 于 25 mL 双颈梨形烧瓶中,此烧瓶的一颈装有冷凝管,其顶部接五氧化二磷干燥管,另一颈用中心有小孔(加料口,平时用不锈钢针塞住)的聚四氟乙烯塞子塞住。从小孔注入 20 mL 苯,加热搅拌,待 **1** 溶解后注入摩尔比两倍于 **1** 的三氯化硼,继续搅拌 30 min。将制得的配合物在不接触潮湿空气情况下转移到烧结漏斗中,依次用苯及正戊烷回流淋洗 30 min,减压干燥即得联苯二甲腈三氯化硼配合物。

联苯二甲腈五氯化锑配合物的制备 方法同上,用正戊烷作溶剂。

联苯二甲腈四氯化钛配合物及联苯二甲腈四氯化锡配合物的制备 方法同上,注入等摩尔的四氯化钛或四氯化锡。

联苯二甲腈氯化锌配合物及联苯二甲腈三氯化铁配合物的制备 称取约 0.5 g **1** 于 25 mL 双颈梨形瓶中,此梨形瓶和连有干燥管的冷凝管中间接一淋洗用的烧结漏斗,内置摩尔比两倍于 **1** 的氯化锌(或等摩尔比的三氯化铁)。在梨形瓶中注入 20 mL 三氯甲烷,用回流淋洗的方法把氯化锌(或三氯化铁)慢慢淋洗下来。转移配合物至另一烧结漏斗,依次用三氯甲烷、正戊烷回流淋洗 30 min 后减压干燥即得联苯二甲腈氯化锌配合物(或联苯二甲腈三氯化铁配合物)。

联苯二甲腈二氯化钴配合物及联苯二甲腈三氯化铝配合物的制备 称取约 0.5 g **1** 和摩尔比两倍于 **1** 的氯化钴(或等摩尔比的三氯化铝)于 25 mL 双颈梨形烧瓶中,加入 20 mL 苯,加热回流 8 h。将生成的配合物转移到烧结漏斗中,依次用苯及正戊烷淋洗 30 min 后减压干燥即得联苯二甲腈氯化钴配合物(或联苯二甲腈三氯化铝配合物)。

配合物中联苯二甲腈 Lewis 酸摩尔比的测定 样品用量约 0.1 g,加入 10 mL 水溶去氯化物或将其水解。过滤并多次洗涤,然后于 220°C 减压至 1 mm 汞柱以下升华,称得升华管上联苯二甲腈的重量。

参 考 文 献

- [1] R. A. Walton, *Quart. Rev.* **19**, 126 (1965).
[2] S. C. Jain, R. Rivest, *Can. J. Chem.* **41**, 2130 (1963).

- [3] M. Kubota, S. R. Schulze, *Inorg. Chem.* **3**, 853 (1964).
[4] 黄志镗, 欧玉春, 高分子通讯 1 (1978).
[5] Д. С. Быстров, Б. К. Назаров, *Докл. АН СССР* **148**, 1335 (1963).
[6] J. L. Hoard, T. B. Owen, A. Buzzell, O. N. Salmon, *Acta Crystallogr.* **3**, 130 (1950).
[7] И. В. Исаков, Э. В. Звонкова, *Докл. АН СССР* **145**, 801 (1962).
[8] C. deMilt, M. Sartor, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1954 (1940).

THE AROMATIC AND HETEROCYCLIC DINITRILES AND THEIR POLYMERS

VIII. THE MOLECULAR COMPLEXES OF BIPHENYL-4, 4'- DICARBONITRILE AND METAL CHLORIDE

HE XIAO-HUA HUANG ZHI-TANG*

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

ABSTRACT

The molecular complexes of biphenyl-4,4'-dicarbonitrile with eight metal chloride were synthesized. Their composition and physical properties were measured. The formation of the molecular complex was ascertained by the increase of stretching vibration frequency and absorption intensity of cyano group in infra-red spectra. These complexes showed different catalytic activity in the polymerization of biphenyl-4,4'-dicarbonitrile and it is proved that the polymerization of aromatic dinitrile catalyzed by Lewis acid is through the formation of the molecular complexes.