苯骈三氮唑双活性酰胺的研究

——交替共聚(芳香酯-脂肪酰胺)的合成

陆承勋　杨　杨

(北京大学化学系)

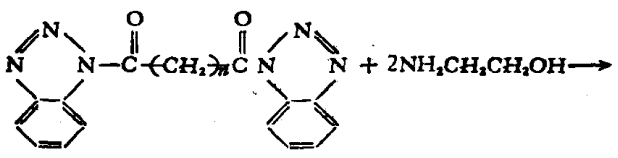
一、前　言

近来我们发现苯骈三氮唑的双活性酰胺除能与胺进行 N-酰基化及与醇,酚进行 O-酰基化反应外,还具有与羟胺进行选择性 N-酰基化反应的能力,即苯骈三氮唑(HBT)的活性酰胺基团,如-COBT 是一个很好的、有选择性的脱离基团,它对N-酰基化的反应活性高于其对 O-酰基化反应,前反应在无催化剂存在及室温下即可完成,而后反应必须在三乙胺存在下,反应温度在 60℃ 或超过 60℃ 下才能顺利完成. 在这反应基础上,我们合成了一系列各种类型的聚合物,如聚酰胺,聚酯,有序结构的聚(芳香酯,芳香酰胺),含有核酸碱基为悬挂基的半硬链及全柔顺链的聚酯及其相应的单体[1-6].

可以期待,这两个十分有用的反应,苯骈三氮唑双活性酰胺的选择性 N-酰基化及 O-酰基化反应将能继续有助于我们合成一类新型的 AAEE 有序结构聚(对苯二甲酸乙二醇酯-脂肪酰胺). 而这种聚合物是难以从已知的缩聚反应得到,如由对二苯甲酰氯及乙醇胺间的缩聚反应得到的将是一个无序的 AE 及 AAEE 结构的聚(对苯二甲酸乙二醇酯-脂肪酰胺).

本文将报道本系列研究的新的进展,即具有相同序列的 AAEE,相同二取代对苯基及不同长度的次甲基键结构的交替共聚物.

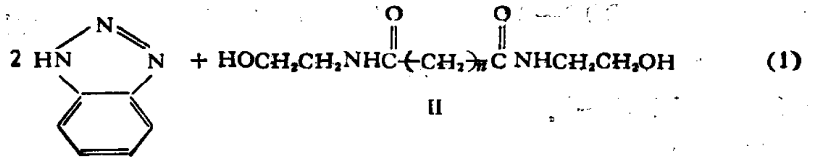
聚(芳香酯-脂肪酰胺)的合成,其合成经由下列两步反应: 首先是 HBT 的双活性酰胺如 1,1′-(已二酰基)双苯骈三氮唑 (AdBBT), 1,1′-(辛二酰基)双苯骈三氮唑 (SuBBT) 及 1,1′-(葵二酰基)双苯骈三氮唑 (SeBBT) 分别与羟乙胺在室温下的选择性 N-酰基化反应,合成了两个相应的羟乙基团的二元醇单体,如 N, N′-双(2-羟乙基)已二酰胺 (HEAdA), N, N′-双(2 羟乙基)辛二酰胺 (HESuA) 及 N,N′-双 (2-羟乙基)葵二酰胺 (HESeA). 然后, 1,1-(对苯二甲酰基)双苯骈三氮唑 (PBBT) 分别与 HEAdA, HESuA 及 HESeA 进行 O-酰化缩聚反应而得到相应的聚合物, P(tE-AdA), p(tE-SuA) 及 P(tE-SeA) 见下图.



I

I_a: n = 4, AdBBT;
I_b: n = 6, SuBBT;
I_c: n = 8, SeBBT

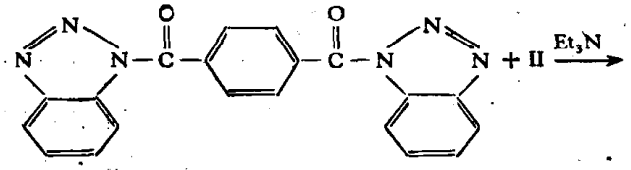
本文 1986 年 4 月 12 日收到.

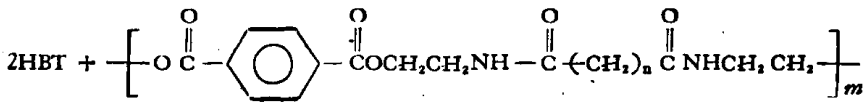


(1)

II

II_a: n = 4, HEAdA;
II_b: n = 6, HESuA;
II_c: n = 8, HEScA





(2)

III

III_a: n = 4, P(tE-AdA);
III_b: n = 6, P(tE-SuA);
III_c: n = 8, P(tE-ScA)

二、实 验 部 分

原料 1, 1′(对苯二甲酰基)双苯骈三氮唑 (PBBT), 1, 1′-(已二酰基) 双苯骈三氮唑(AdBBT),1,1′-(辛二酰基)双苯骈三氮唑(SuBBT)及 1,1′-(葵二酰基)双苯骈三氮唑(ScBBT)是按我们以前的文章所发表的方法制得[2,4,6].

测试 ^{1}H-NMR 光谱是用 VarianFT-80A 型核磁共振仪测定, TMS 作为内参标准物, 所有样品的 IR 光谱是用岛津 IR-408 型红外光谱仪测定,差动热扫描分析 (DSC) 的测定在岛津 DT-30 型热分析仪上进行的,扫描速度为每分钟 20℃

单体 N,N′-(2-羟乙基)已二酰胺 (HEAdA).

将 0.320 g (10mmd) 的 AdBBT 及 1.22 g (20mmol)的羟乙胺溶于 100ml 氯仿中, 在室温下反应 8 h, 反应产物从溶液中析出, 过滤, 收集产物,并用氯仿反复洗除去付产物 HBT, 真空干燥,经乙醇重结晶,得 1.70g 的无色结晶物, 产率 79.44% 熔点 128—129℃ (文献值[7], 130.2-130.7℃).

^{1}H-NMR(DMSO-d_6), ppm; 1,45(m,4H,—CH_2CH_2—);
2.05(m,4H,—CH_2CO—); 3.10(t,4H, J = 7.0Hz, —NCH_2—);
3.40(t,4H, J = 7.0Hz, —OCH_2—); 3.65(S,2H,2-OH);
7.70(m,2H, —NHCO—).

元素分析: $C_{10}H_{20}N_2O_4$

计算值: C,51.70%; H,8.68%; N,12.05%.
分析值: C,51.87%; H,8.49%; N,11.93%.

N,N′-双(2-羟乙基)辛二酰胺 (HESuA).

按与上相类似的反应条件及步骤,以 SuBBT 为单体与羟乙胺反应,则可得产物 HESuA. 经乙醇重结晶得无色结晶物,产率 91.7%, 熔点 134—136℃ (文献值[7] 138.5—138.9℃).

NMR(DMSO-d_6); ppm, 1.10-1.70(m,8H, β,γ—CH_2—);

2.05(m,4H, —CH_2COO—); 3.10(t,4H,J = 7.0Hz —NCH_2—);
3.40(t,4H, J = 7.0Hz,—OCH_2—); 3.50(BS,2H, 2-OH);
7.65(m,2H,—NHCO—).

元素分析 $C_{12}H_{14}N_2O_4$

计算值: C,55.36%; H, 9.29%, N,10.76%.

分析值: C,55.55%; H, 9.10%; N,10.67%.

N,N′-双(2-羟乙基)葵二酰胺 (HESeA).

按上述类似反应条件及实验步骤,以 SeBBT 为原料与羟乙胺反应,则得到产物 HESeA. 经乙醇重结晶后为无色结晶体,熔点 142-144℃ (文献值[7] 144.5—145.0℃),产率 98.0%.

NMR(DMSO—d_6); ppm, 1.10—1.70(m,8H,γ,β-CH_2-);1.20(s, 4H, δ—CH_2—); 2.05 (m, 4H, —CH_2CO—); 3.10(t,4H, J = 7.0Hz, —CH_2—N—); 3.40 (t, 4H, J = 7.0Hz, —OCH_2—); 3.50(m,2H, 2OH); 7.67(m,2H, —NHCO—).

元素分析: $C_{14}H_{28}N_2O_4$

计算值: C, 58,30%; H, 9.78%; N,9.30%.

分析值: C, 58.53%; H, 9.49%; N,9.86%.

二元醇单体的羟基及酰胺的氢质子共振峰在重水交换反应后而消失. 在 3.60 至 4.00ppm 范围内,则呈现出一个 DHO 的氢质子共振峰.

聚合反应

一个有代表性的聚合反应如下:

聚(酰胺-酯), p(tE,-SeA)——由 PBBT 与 HESeA 缩聚

将 1.105 g (3.0mmol) 的 PBBT, 0.8650 g (3.0mmol) 的 HESeA 及 1.7 ml 的三乙胺,加入至一个由 20ml DMF,5ml DMSO 及 5ml NMP (N-甲基吡咯酮)组成的混合溶剂中. 先在 60℃ 加热 12 h,后在 80℃ 反应 24 h. 反应溶液为一悬浮液,蒸走大部分溶剂, 然后倾入大量乙醚中,聚合物成絮状析出. 过滤,反复洗涤,真空干燥. 聚合物在脂肪提取器中经 THF 纯化,真空干燥,可得 0.72 g 浅黄色粉末状物,产率 57.0%, 其比浓粘度,元素分析及 ^{1}H-NMR 数

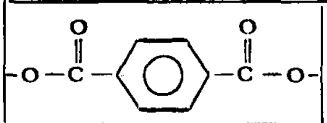
表 1 双活性酰胺与二元醇的缩聚反应[a)]

双酰胺	二元醇	溶剂 (ml)	反应条件		聚合物							
			温度 (℃)	时间 (h)	产率 (%)	$[\eta]^{b)}_{30}$	元素分析					
							理论值(%)			分析值(%)		
							C	H	N	C	H	N
PBBT	HEAda	DMF-DMSO-NMP (20/5/5)	60 80	12 24	59.2	0.13	59.66	6.12	7.73	59.00	6.55	7.40
PBBT	HESuA	DMF-DMSO-NMP (20/5/5)	60 80	12 24	43.8	0.21	61.52	6.71	7.18	60.44	6.98	6.75
PBBT	HESeA	DMF-DMSO-NMP (20/5/5)	60 80	12 24	57.0	0.32	63.14	7.23	6.70	62.88	7.32	6.33

a) 聚合反应是用等克分子 (3.0mmole) 的反应物.

b) 特性粘度的测定是在 30℃, 以苯酚/四氯乙烷(重量比 40/60) 溶液为溶剂,聚合物浓度 0.5g/dl.

表 2　聚(酰胺-酯)(III) 的 ^{1}H-NMR 数据[a)]

聚合物	峰的特征(形状,氢质子数及其所代表的基团), ppm.					
		-CONHCH$_2$-	-COOCH$_2$-	-CH$_2$CON-	β-CH$_2$-,γ-CH$_2$-	δ-CH$_2$-
P(tE-AdA)	8.15 (s,4H)	3.95 (Bs, 4H)	4.65 (Bs, 4H)	2.15 (Bs, 4H)	1.85 (Bs, 4H)	—
P(tE-SuA)	8.18 (s,4H)	4.00 (Bs, 4H)	4.68 (Bs, 4H)	2.68 (Bs, 4H)	1.00-1.65 (m, 8H)	—
P(tE-SeA)	8.18 (s,4H)	4.00 (Bs, 4H)	4.68 (Bs, 4H)	2.68 (Bs, 4H)	0.94-2.00 (m, 8H)	1.37 (s,4H)

a) 化学位移 (δ) 的单位是 ppm, TMS 为内参考标准及 CF_3COOD 为溶剂. 酰胺基没能呈现在谱图上,这是由于溶剂的干扰所致.

据见表 1 及表 2 .

P(tE-SuA) 及 P(tE-AdA) 是按上相类似的方法制得,聚合反应的结果及 ^{1}H-NMR 分析数据及元素分析见表 1 及表 2.

三、结果与讨论

二元醇单体 (II) 的合成是按我们以前所采用的 HBT-活性酰胺的选择性 N-酰基化方法[2,4],即将脂肪二元酸的苯骈三氮唑双活性酰胺,如 AdBBT, SuBBT 及 SeBBT 分别与乙醇胺在氯仿中,于室温下相互反应而得到相应的 HEAdA, HESuA 及 HESeA(1).

本法明显地优于已知的方法,如二元酸[8]及二元酸的酯[7]与乙醇胺的反应, 因为本反应能在室温下进行并且反应产率都很高.

三个已知的 HEAdA, HESuA 及 HESeA 二元醇单体的结构均经其 ^{1}H-NMR 的鉴定,除所有由相应的脂肪酸的次甲基所带来的次甲基的氢质子共振峰外,还均呈现出-CONHCH$_2$-CH$_2$OH 的所有氢质子共振峰;在 3.10ppm 处的一个三重峰,它归属于酰胺键上氮原子相联的次甲基的氢质子峰; 在 3.40ppm 处的一个三重峰则归属于与羟基相联的次甲基的氢原子共振峰. 在 (II)中加入重水后, 则在 7.7 及 3.5ppm 处的-NHCO—及羟基的特征共振消失, 而在 3.60 至 4.00ppm 区间内呈现出一个新的 DHO 峰. 这氘代作用证明 (II) 单体分子中具有我们所期待的含有二个-CONHCH$_2$CH$_2$OH 基的结构. 二元醇的元素分析也证实的确是形成了 N,N′-双 (2-羟乙基)脂肪双酰胺化物.

应用 HBT-双活性酰胺的 O-酰基化反应合成了具有相同序列-AAEE-,同样对二取代苯基及不同长度的次甲基键结构的三种新型聚(芳香酯-脂肪酰胺)化物.

芳香族苯骈三氮唑的双活性酰胺 PBBT 分别与 HEAdA, HESuA 及 HESeA, 在三组份混合溶剂 DMF-NMP-DMSO 中及三乙胺存在下相互进行酯缩聚反应而得到相应的 P(tE-AdA), P(tE-SuA) 及 P(tE-SeA) (见图例 I). 缩聚反应的结果见表 1 所示. 所有聚合物均是具有一定分子量的粉末状物,溶于三氟乙酸中,略溶于 DMF, DMSO 及 NMP 中.

所有聚合物被确认是聚(芳香酯-脂肪酰胺)的结构是经过 IR 及 ^{1}H-NMR 的分析鉴定. 含样品溴化钾压片,在其 IR 图上,每个聚合物在 1640cm^{-1} 处有酰胺键的一个强吸收峰,它属于酰胺的 I 带,是由于C—O的伸缩振动的结果,一个强的酰胺 II 带位于 1540cm^{-1} 附近, 它

是C—N—H基团的C—N伸缩振动及N—H的弯曲振动的偶合作用所致。在3330cm^{-1}处的一个单独的N—H伸缩带是聚合物的二级酰胺的特征峰，在1720cm^{-1}处的一个强羰基吸收是由于酯的C—O伸缩振动吸收峰。

聚合物^{1}H-NMR分析数据列于表2中，测定是在室温下以三氟乙酸-*d*为溶剂及四甲基硅烷（TMS）为内参标准物，在这种情况下，由于CF_3COOD的干扰观察不到-NHCO-氢质子吸收峰，由表2可见，所有对称苯二甲酰氧基及次甲基引起的共振谱均在其^{1}H—NMR谱上定量的呈现出来，在所有聚合物中有在4.0及4.7ppm处都有与酰胺键羰基、与酯基的羰基相联的次甲基特征峰。在8.2ppm处的一个单峰则是对位苯二甲酰氧基的氢质子的特征峰。此外，在P(tE-AdA)中还观察到位于1.85ppm处有一个宽的单位这是β次甲基的特征峰。

在P(tE-SuA)中，在位于1.00至1.65ppm范围内有一个复杂的多重峰，它属于β-及γ-位的次甲基峰。P(tE-SeA)的谱图上，在0.94至2.0ppm范围内有一个复杂的多重峰是β-及γ-次甲基峰及在1.37ppm处有一个尖锐的单峰，它应归属于δ位次甲基的氢质子峰所致。所有氢质子的吸收峰的面积与聚合物的重复单元中相应的氢成比例。这些结果意味着已经进行了缩聚反应，合成一个新类型的交替共聚体，而这聚合物具有两种不同的链节单元，一个是聚(对苯二甲酸乙二醇酯)的链节单元，另一个是聚酰胺-2，6，聚酰胺-2，8，或聚酰胺-2，10的链节单元，彼此间是通过一个C—N和一个C—O键而相联结从而形成具有序列-AAEE-结构的聚(芳香酯-脂肪酰胺)。

用差示扫描量热计(DSC)测定了这三种聚合物(III_a，III_b及III_c)的熔点(Tm)；每一聚合物都有双熔点；P(tE-AdA)为231及255℃，P(tE-SuA)为216及237℃；P(tE-SeA)为205及231℃。这结果说明这系列聚合物的熔点(Tm_1及Tm_2)是随着大分子主链上次甲基的增加而降低，其Tm的次序如下：P(tE-AdA) > P(tE-SuA) > P(tE-SeA)。

致谢：作者感谢国家教委给予的博士点科研经费的资助。

参 考 文 献

[1] Lu Chengxun (Lu, C. X.) and Li Qiang, *Polymer Communications* (Foreign Language Edition), 1985, 42.

[2] Lu Chengxun, Li Qiang and Pan Jinqi, *Kexue Tongbao*, **31**(1986), 344; **31**(1986), 468 (in English).

[3] Lu, C. X., Li Qiang, Zhang Dehong and Ji Aixue, *Kexue Tongbao*, **30**(1985), 1549; **31**(1986) 674 (in English).

[4] Lu, C. X., Li Qiang and Pan Jingqi, *J. Polym. Sci; Polym. Chem. Ed.*, **23**(1985), 3031.

[5] Lu, C. X., Li Qiang, Zhang Dehong and Ji Aixue, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**(1986), 525; *Polymer Preprints, ACS*, **26**(1985), 2: 191.

[6] Lu, C. X., Yang Yang and Xiao Chaodong, *Kexue Tongbao*, to be published.

[7] Rousheer, J. H. and Clark, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**(1948), 438.

[8] Spadak, A. and Gavioli, E., *Farm. Sci. e. Tec. (Pavia)*, **7**(1952), 4417; C. *A.*, **47**, 847d