苯骈三氮唑的双活性酰胺的研究

II. 有序列结构聚(酰胺-酯)的合成

陆承勋　李　强　潘景歧

(北京大学化学系)

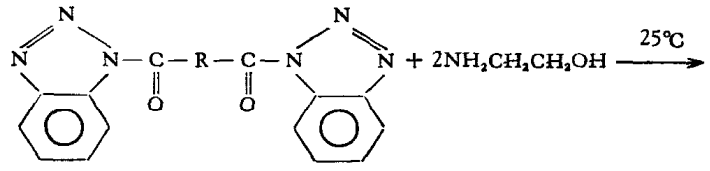
前　言

聚(酰胺-酯)作为研究课题已有多年，其主要研究重点是在聚(酰胺-酯)的合成，它可由单体羟基酰胺酸或羟胺与双酰基氯化物间的缩聚反应[1]以及聚(对苯二甲酸乙二醇酯)与聚酰胺-6,6间的酯-酰胺交换反应而得[2]. 虽然一系列的双羧酸的活性衍生物，如双活性酯及酰胺与二元胺的胺解缩聚已被广泛地用于聚酰胺的合成[3]，但是对双活性酰胺及酯作为单体与羟胺发生缩聚反应而作为合成聚(酰胺-酯)的研究却没有受到重视.

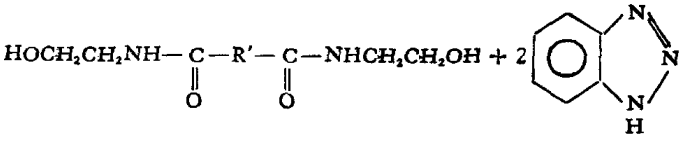
在这系列的第一篇文章中，我们报道了在温和反应条件下的聚酰胺及聚酯的合成中，苯骈三氮唑的双活性酰胺是一个十分有用的中间体[4]. 这结果说明，具有—COBT 基团的双活性酰胺，不仅具有胺解，而且还具有醇解及酚解的能力. 因此可以设想，如将这两个反应能力推广到双功能团单体间的缩聚反应中，以达到合成聚(酯-酰胺)的目的，这将可能是一个很有希望的方法.

本文将报道，我们成功地合成了半硬链，具有相同或相异苯环结构及相同的酰胺-酰胺-酯-酯（—AAEE—）序列结构的聚(酰胺-酯). 合成的方法是由羟乙胺与苯骈三氮唑的双活性酰胺，如 1,1′-(间苯二甲酰氧)双苯骈三氮唑 (IPBBT) 及 1,1′-(对苯二甲酰氧)双苯骈三氮唑 (PBBT) 在温和反应下通过下列两步反应：

(1) 活性双酰基酰胺与羟乙胺的选择性 N-酰基化反应.

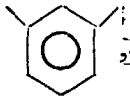


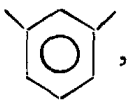
I



II

(1)

I_a, R =  , IPBBT

II_a R′ =  , HEIPA

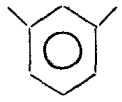
本文 1984 年 9 月 10 日收到. 1985 年 1 月 20 日收到修改稿.

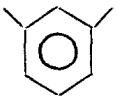
I_b, R =  , PBBT　　II_b R′ =  , HETPA

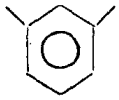
（2）活性双酰基酰胺与二元醇的 O-酰基化反应.

$$I + II \xrightarrow[-HBT]{Et_3N,\ 60℃} \left(CH_2CH_2NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NHCH_2CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O\right)_n \quad (2)$$

III

III_a, R = R′ =  ; P(iA-iE).

III_b, R =  , R′ =  ; P(iA-tE).

III_c, R =  , R′ =  ; P(tA-iE).

III_d, R = R′ =  ; P(tA-tE).

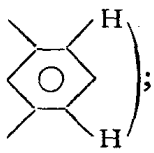
实 验 部 分

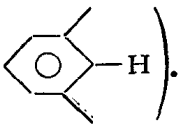
1. 模型反应　N-2-羟乙基苯甲酰胺（HEBA）——由 1-苯甲酰苯骈三氮唑（BBT）与羟乙胺.

将 1.338 克（6mmole）的 BBT 溶于 15 毫升的四氢呋喃（THF）中，再加入 0.366 克（6 mmole）的羟乙胺. 在室温下，搅拌反应 2 小时. 蒸去溶剂后，剩余物经硅胶的柱层析分离，淋洗液为乙酸乙酯，后级分为所期待的纯产物，蒸去溶剂，则得 0.822 克，产率为 84%，熔点；60—61℃（文献值[5]：60—61℃）. NMR（DMSO-d_6）：ppm，3.33—3.58（m，4H，—CH_2CH_2—）；4.71（t，1H，J = 6.0Hz，—OH）；7.43（m，5H，C_6H_5CO）；8.37（s，1H，—CONH—）.

2. 单体　N，N′-双（2-羟乙基）间苯二甲酰（HEIPA）.

将 0.737 克（2 mmole）的 IPBBT 及 0.244 克（4 mmole）的羟乙胺溶于 30 毫升的氯仿中. 在室温下搅拌反应 2 小时. 此间产物从溶液中析出. 过滤，收集产物，并用氯仿反复洗涤，干燥，重 0.450 克，产率为 90%. 经甲醇重结晶后为无色晶体，熔点：138—140℃. NMR（DMSO-d_6）：ppm，3.33—3.58（m，8H，2-CH_2CH_2-）；4.66（t，2H，J = 5.4Hz，2-OH）；

7.50（t，1H，J = 7.0Hz，H—  ）；7.92（d，2H，  ）；8.33—8.42（m，3H，2-

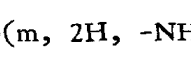
CONH- 及 ).

元素分析：$C_{12}H_{16}N_2O_4$

计算值：C，57.13%；H，6.39%；N，11.10%.

分析值：C，57.02%；H，6.32%；N，10.80%.

N，N′-双(乙-羟乙基)对苯二甲酰胺 (HETPA).

将含有 0.739 克 (2 mmole) PBBT，0.244 克 (4 mmole) 羟乙胺及 40 毫升二甲基甲酰胺 (DMF) 所组成的悬浮液，在室温下搅拌. 此悬浮液立即变成清澈的均相溶液，搅拌 2 小时后，蒸走 DMF，然后加入 30 毫升氯仿，产物析出，过滤，收集产物，重 0.498 克，产率为 98.8%. 经甲醇重结晶后为无色结晶体，熔点：225—227℃ (文献值[6]；227—229℃). NMR(DMSO-d_6)：ppm，3.25—3.65 (m，8H，2—CH_2CH_2—)；4.60(t，2H，J = 5.6Hz，2HO—)；7.85 (s，4H， )；8.40(m，2H，-NHCO—).

元素分析：$C_{12}H_{16}N_2O_4 \cdot 1/3H_2O$

计算值：C，55.80%；H，6.50%；N，10.85%.

分析值：C，55.95%；H，6.58%；N，10.85%.

3. 聚合反应　一个有代表性的聚合反应如下：

聚(酰胺-酯)；P(iA-tE)——由 PBBT 与 HEIPA.

先将 0.5524 克 (1.5mmole) 的 PBBT，0.3787 克 (1.5 mmole) 的 HEIPA 溶于 40 毫升 DMF 中. 再加入 0.85 毫升的三乙胺. 在 60℃ 加热搅拌 48 小时，蒸走溶剂至原体积的 1/2. 倾入 150 毫升甲醇中，过滤，得到 0.39 克白色固体，产率 70%. 在甲基吡咯酮中，特性粘度为 0.11 dl/g (浓度为 0.5 g/dl，30℃). NMR(CF_3COOD)：见表 2 所示.

元素分析 $(C_{20}H_{18}N_2O_6)_n$

计算值：C，62.85%；H，4.74%；N，7.32%.

分析值：C，61.53%；H，4.82%；N，6.93%.

结果与讨论

在研究苯骈三氮唑活性双酰胺应用于合成聚酰胺及聚酯的过程中，我们发现这两种缩聚反应的反应条件有显著的差别. 胺解缩聚反应不需催化剂，而醇解及酚解缩聚反应则需在三乙胺存在下才能完成. 换言之，苯骈三氮唑的活性酰胺的胺解活性较醇解及酚解高，这种明显的差别促使我们研究了活性酰胺 BBT 对羟乙胺的选择性 N-酰基化反应，将单活性酰胺，1-苯甲酰苯骈三氮唑 (6 mmole) 与羟乙胺 (6 mmole) 在 THF 中于室温下反应，可生成 84%产率的 N-(2-羟乙基)苯甲酰胺 (HBBA). 这十分清楚地表明，酰基化反应是选择性地发生在氨基上，也就是苯骈三氮唑的活性酰胺与我们以前所报道的 N-羟基-5-降冰片烯-2，3-双甲酰亚胺 (HONB) 及 N-羟基丁二酰亚胺 (HOSu) 的活性酯[7,8]，对羟胺具有同样选择性 N-酰基化的能力.

根据上述及以前的结果，可以认为苯骈三氮唑活性酰胺的 —COBT 功能团在不同温和条件下的选择性 N-酰基化及 O-酰基反应能力是属于中等活性基团. 因此这将是一个十分有效的手段，可被用来合成具有相同或相异苯环结构及 AAEE 有序列结的聚(酰胺-酯).

首先我们首创将苯骈三氮唑双活性酰胺的选择性 N-酰基化反应，成功地应用在合成两个已知的二元醇单体如 HEIPA 及 HETPA. 双活性酰胺 IPBBT 或 PBBT 与羟乙胺在氯仿或 DMF 中的反应，在室温下反应两小时即可完成. 所获得的二元醇单体不溶，而副产物 HBT 溶于氯仿，因此采用氯仿作溶剂及用氯仿洗涤产物的简易方法，可以将 HBT 除尽.

二元醇单体 HEIPA 及 HETPA 经 NMR 分析鉴定和元素分析证明是所预期的产物.

将本法与已知的方法，如对苯二甲酰氯[6]，对苯二甲酸二烷基酯[6]及苯二甲酸二铵盐[8]等与羟乙胺反应相比较，苯骈三氮唑双活性酰胺的活性较酰氯差，但又高于其余两个方法. 如用这两种方法时，反应需要在 60℃ 或超过 160℃，经 20 小时后才能完成. 而活性酰胺的 HBT 法，在室温下于 2 小时内就可获得高产率的产物. 此外，用苯骈三氮唑活性酰胺法的优点之一是这些化合物都是具有很好的水解稳定性的结晶体，因此它比双酰氯化物更便于操作使用.

表 1 活性双酰基酰胺与二醇的缩聚反应[a)]

双酰基酰胺	二 醇	溶 剂 (ml)	反应条件		聚 合 物							
			温度 (℃)	时间 (天)	产率 (%)	$[\eta]_{inh}$[b)]	元素分析					
							计算值(%)			分析值(%)		
							C	H	N	C	H	N
IPBBT	HEIPA	DMF(25)	60	2	82	0.08	62.82	4.74	7.32	61.38	4.68	6.91
PBBT	HEIPA	DMF(25)	60	2	70	0.11	62.82	4.74	7.32	61.53	4.82	6.93
IPBBT	HETPA	DMF(40)	60	2	90	0.10[c)]	62.82	4.74	7.32	61.80	4.88	7.04
PBBT	HETPA	DMF(40)	60	2	97	0.10[c)]	62.82	4.74	7.32	60.96	4.91	7.09

a) 聚合反应是用等克分子 (1.5 mmole) 的反应物.
b) 特性粘度的测定是在 30℃，以 NMP 为溶剂，聚合物溶液浓度为 0.5 g/dl.
c) 特性粘度的测定是在 30℃，以 4% 氯化锂的 DMF 溶液为溶剂，聚合物溶液浓度为 0.5 g/dl.

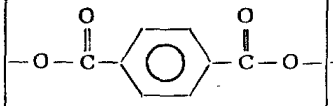
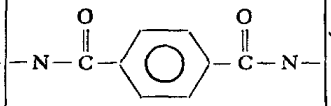
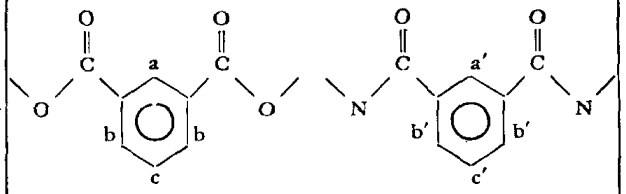
其次，应用苯骈三氮唑双活性酰胺的 O-酰基化反应，将 IPBBT 与 PBBT 与二元醇单体 HEIPA 及 HETPA 在 DMF 及三乙胺的存在下，于 60℃ 进行酯化缩聚反应，从而得到四种新的，具有完全是 AAEE 有序列结构的聚(酰胺-酯).

四种不同结构聚合物的获得；P(iA-iE)、P(iA-tE)、P(tA-iE) 及 P(tA-tE) 是因为在反应物中有两个二元醇的异构体 HEIPA 及 HETPA 及两个互为异构体的苯骈三氮唑双活性酰胺 IPBBT 及 PBBT 所致. 显而易见，异构体聚合物的形成是在聚合物的重复单元中，含有两个相同的或相异的对位或间位的二元取代苯环所致.

所有缩聚反应的结果列于表 1 中，除个别情况外，缩聚反应的产率是定量的. 聚合物均具有一定的特性粘度. 聚合物在有机溶剂中的溶解性能与其大分子的链节单元上的苯环结构有关. 凡是含有对称性高的或含有对位二酰胺苯环的聚合物如 P(tA-tE) 及 P(tA-iE) 均不溶于 DMF、DMSO 及 NMP 中. 而对称性较差的或含有间位二酰胺基苯环的聚合物如 P(iA-iE) 及 P(iA-tE) 均溶于上述的强极性有机溶剂中. 但是所有的聚合物均能溶于二氟乙酸中.

所有聚合物被确认为聚(酰胺-酯)是经过 NMR 谱的分析鉴定. 其 H^1-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—氢质子的吸收峰. 必须指出，如以

表 2 聚(酰胺-酯) (III) 的氢谱核磁共振数据*

聚合物	峰的特征(形状、氢质子数及其所代表的基团)				
				—CONHC<u>H</u>$_2$—	—COOCH_2—
P(tA-tE)	8.18 (s, 4H)	7.90 (s, 4H)	— —	4.06 (s, 4H)	4.75 (s, 4H)
P(tA-iE)	—	7.90 (s, 4H)	a b c 8.81 8.31 7.63 (s, 1H) (d, 2H) (t, 1H) —	4.06 (s, 4H)	4.75 (s, 4H)
P(iA-tE)	8.18 (s, 4H)	—	— a′ b′ c′ 8.43 7.68 8.06 (s, 1H) (d, 2H) (t, 1H)	4.06 (s, 4H)	4.81 (s, 4H)
P(iA-iE)	—	—	a b, c, a′, b′, c′ 8.81 7.63—8.43 (s, 1H) (m, 7H)	4.06 (s, 4H)	4.75 (s, 4H)

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

DMSO-d_6 替代 CF_3COOD 作为 P(iA-iE) 及 P(iA-tE) 的溶剂，则可清楚地观察到在 8.6 ppm 处有—NHCO—氢质子的单峰. 由表 1 可见，在所有聚合物的 NMR 谱图上，在位于 4.1 及 4.8 ppm 处各有一个宽的单峰，它分别代表与酰胺键相联的次甲基及与酯基相联的次甲基氢质子的特征峰. 在各个聚合物中有它本身结构中存在相同或相异的苯环所产生的特征峰；例如 P(tA-tE) 聚合物，在 4.90 及 8.18ppm 处呈现两个单峰，它分别归属于与酰胺键相联的及与酯基相联的对位二取代苯环的特征吸收峰. 而 P(iA-tE)的 NMR 谱中，在 8.18 ppm 处有一个单峰，它是与酯基相联的对位二取代苯环的特征吸收峰；在7.68 ppm 处的双重峰；在 8.43 ppm 处的单峰及在 8.06 ppm 处的三重峰均归属于与酰胺键相联的间位二取代苯环的特征峰. 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.

众所周知，由于对苯二甲酰氯是一个高活性的酰基化单体，在缩聚反应中，它对羟胺化很难具有选择性 N-酰基化反应的能力，因此往不可能由此而得到具有 AAEE 序列结构的聚(酰胺-酯). 事实上，所得到的是一个具有 AE 及 AAEE 结构的无规序列的聚(酰胺-酯). 为此本文所提出的二步反应，即苯骈三气唑活性双酰胺与羟乙胺的选择性 N-酰基化反应及其与二元醇间的 O-酰基化反应是很有实际用途的反应，它可以用来合成全部是 AAEE 有序列结构及由于聚合体重复单元上相同或不相同苯环结构所产生的四种聚(酰胺-酯)的异构体.

参 考 文 献

[1] a) Akcatel, P. and Jasse, B., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14** (1976), 1537.
b) Lataua, A. S., Murakami, T., Takahashi, Y., Serita, H., Obuchi, Y. and Ito, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**(1976), 975.
c) Della Fortuna, G., Oberrauch, E., Salvatori, T., Sorta, E. and Bruzzone, M., *Polymer*, **18**(1977), 269.
d) Kricheldorf, H. R. and Kashig, J., *Eur. Polym. J.*, 14(1978), 923.

[2] Pillon, L. Z. and Utracki, L. A., *Preprints of the 3rd International Conference on Reactive Processing of Polymers*, Strasbourg, France, 57, 1984.

[3] Lu, C. X., Liu Peigang and Hu Chang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**(1981), 2091; Lu, C. X. and Overberger, C. G., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**(1984), 2413.

[4] Lu, C. X. and Li Qiang, *Polymer Communication of China* (in English), 1985, 42.

[5] Wenker, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**(1935), 1079; Phillips, J. P. and Baltzly, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947), 200.

[6] Zinn, H., Sych, G. and Ludwig, W., *J. Prakt. Chem.*, **17**(1962), 147.

[7] Lu, C. X., Ji Aixue and Overberger, C. G., to be published in *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*

[8] *U. S. P.*, 1973, 3, 729, 510.