

固载胍基的强碱树脂合成与表征及其在 Knoevenagel 缩合反应中的催化作用^{*}

答慧宁 侯志爱 张丽轩 施荣富 王春红^{**}

(南开大学高分子研究所 吸附分离功能高分子材料教育部重点实验室 天津 300071)

摘 要 利用一步原位反应由大孔聚苯乙烯苄胺树脂和单氰胺合成含有胍基官能团的强碱阴离子交换树脂(PG),通过傅立叶红外、酸碱滴定、元素分析、SEM对胍基树脂进行了表征,同时考察了体系中pH值、投料比、温度对原位反应的影响,实验结果表明,在pH值为2的溶液中,大孔树脂氨基交换量与单氰胺的摩尔比为1:3时,110℃反应5h,树脂的强碱交换量达3.54 mmol/g.以胍基强碱树脂为非均相催化剂,催化Knoevenagel缩合反应,探讨了催化剂用量、反应溶剂、反应时间、树脂重复使用等因素对产率的影响,确定了反应的最佳条件.实验结果表明,该树脂具有良好的催化活性,在以乙醇为溶剂,反应时间为5h,强碱树脂固载胍基含量与反应底物的摩尔比为1:5时,胍基强碱树脂催化Knoevenagel缩合的反应产率达到83.1%~95.3%,胍基强碱树脂可循环使用,在5次重复实验中,其催化活性基本保持.

关键词 胍,强碱阴离子交换树脂,原位反应,Knoevenagel缩合反应

胍是一类亚胺的化合物,在自然界中胍微量存在于甜菜、稻壳、蘑菇和豆类等多种植物中,人和动物体内也含有微量胍^[1].根据X-射线对胍盐晶体的结构研究表明^[2],胍阳离子中的3个氮原子对称分布在碳的周围,3个碳氮键键长相同.正是由于胍阳离子中存在共轭效应,使正电荷在3个氮原子上完全平均分配,从而使键长平均化,具有这种结构的化合物无疑是很稳定的,胍有接受氢离子以形成这种稳定结构的强烈倾向,表现出很强的碱性($pK_a = 13.6$),与NaOH的碱性相当.胍类化合物的合成是由胺(氨)与氰胺、异硫脲、异脲、胍、异硫氰酸酯等胍基化试剂亲核加成反应得到,也可以通过胍基与胺缩聚反应制备^[3-5].近年来,胍基化合物因其强碱性、结构稳定性、较好的生物活性等优良特性,广泛应用于医药、染料、炸药、农用化学品、纺织品等行业,并在许多化学反应中用作碱性催化剂,催化多种类型的反应,例如Henry反应^[6-8]、Strecker反应^[9,10]、Michael加成反应^[11-14]、Wittig反应^[15]、Aldol反应^[16-19]、烷基化反应^[20]和酯交换反应^[21-23]等.尽管小分子胍均可相催化的反应多种多样,反应条件温和,但

是后处理复杂,需要进行中和、洗涤、干燥、蒸馏等程序,不能循环使用.

将小分子催化剂固载化得到的固体催化剂,避免了均相催化反应中后处理过程复杂、催化剂无法回收循环使用等问题,在催化有机化学反应中发挥了越来越重要的作用.强碱阴离子交换树脂是一种将强碱基团键合到树脂上的固体碱性催化剂,与小分子强碱催化剂相比,它具有反应条件温和,收率高,产物易于从反应体系分离、催化剂可循环使用,对反应设备腐蚀性小、环境友好,较高的力学稳定性,适用于填充柱操作等诸多优点,特别是它有效地克服了无机强碱催化剂在催化有机反应时常常出现的皂化现象,在催化加成反应^[24,25]、缩合反应^[26-28]和酯化反应^[29]等方面应用广泛.

本文以大孔聚苯乙烯苄胺树脂为固相载体,参考小分子胍的合成方法,将弱碱阴离子交换树脂上的伯胺基功能团经一步原位反应转化成为胍基强碱阴离子交换树脂,并将其用于催化Knoevenagel缩合反应.胍基强碱树脂采用红外、元素分析、扫描电镜等手段进行了表征,并对原位

^{*} 2012-12-28 收稿,2013-02-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074606)、天津市自然科学基金重点项目(基金号 13JCZDJC32900)和长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT1257)资助.

^{**} 通讯联系人,E-mail: weh2004@nankai.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12433

反应的条件,如 pH 值、投料比、反应温度等因素进行了优化,同时考察了胍基树脂作为固体强碱催化剂对 Knoevenagel 反应的催化活性,建立了催化剂用量、反应溶剂、反应时间、反应底物的结构、反应温度等与催化反应效率的对应关系,并对其重复使用性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

大孔型聚苯乙烯苄胺树脂(胺基交换量为 5.12 mmol/g,南开和成科技有限公司);单氰胺(分析纯,力德士化工有限公司);*N,N*-二甲基甲酰胺、无水乙醇、浓盐酸、苯甲醛、氰基乙酸乙酯、环己酮、丙二腈、对羟基苯甲醛、对硝基苯甲醛、乙酰乙酸乙酯(以上试剂均为分析纯,购买于天津化学试剂三厂)。

傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet560,美国尼高力仪器公司);元素分析仪(Elementar Vario EL,德国);多用途水浴恒温振荡器(DSHZ-300,江苏太仓市实验设备厂);气相色谱(岛津 GC-9A,日本岛津公司);扫描电子显微镜(JSM6700F 型场发射扫描,JEOL,日本);气体吸附仪(ASAP 2020/Tristar 3000,美国麦克仪器公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 胍基强碱阴离子交换树脂的制备

在装有温度计、回流冷凝管和机械搅拌器的 250 mL 三口瓶中,加入 5 g 聚苯乙烯苄胺树脂和适量的盐酸水溶液,将苄胺树脂转为氨基盐酸盐的形式,抽干溶液,树脂用 *N,N*-二甲基甲酰胺溶胀,滴加溶有单氰胺的 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液,开动搅拌,油浴加热,反应一定时间后停止反应,滤出树脂,分别用无水乙醇、水、5% 稀盐酸、水、5% NaOH 水溶液洗至无 Cl⁻ 后,去离子水洗至中

性,得到胍基树脂。

1.2.2 树脂的表征

胍基树脂的强碱交换量、全交换量及含水量按照国标测定^[30]。元素分析和红外光谱的测定的树脂样品用乙醇淋洗,晾干,40 ℃ 真空干燥。胍基强碱树脂颗粒大小与表观形态用扫描电子显微镜观测。树脂比表面、平均孔径及孔径分布的测定基于 BET 等温吸附方程,吸附/脱附曲线由 ASAP2020/Tristar 3000 气体吸附仪测定,测定温度为 77 K,脱气温度为 120 ℃,脱气时间为 4 h。实验数据用 Quantachrome Instruments NovaWin2 软件进行处理。

1.2.3 胍基树脂对 Knoevenagel 缩合反应的催化性能研究

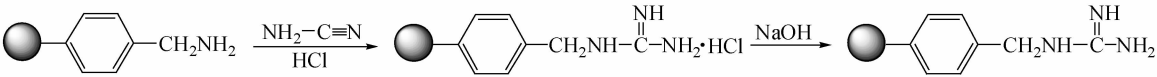
以苯甲醛和氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应为例,在 50 mL 三口烧瓶中分别加入 10 mL 溶剂、10 mmol 苯甲醛、10 mmol 氰基乙酸乙酯和一定量的胍基树脂催化剂,电磁搅拌下室温反应,薄层色谱监测,反应结束后过滤除去树脂,旋干溶剂,利用气相色谱测定反应的产率,树脂用乙醇洗净,抽滤,以备下次循环使用。

色谱测定采用岛津 GC-9A 气相色谱仪;SE-54 毛细管色谱柱为 30 m×0.530 mm×1.50 μm;载气,N₂;监测器,FID;检测温度,250 ℃ 程序升温,以 313 K 开始,保持 2 min,以 278 K/min 速度升温直到 373 K,保持 2 min,以 303 K/min 速度升温直到温度达到 523 K,保持 20 min。

2 结果与讨论

2.1 胍基强碱阴离子交换树脂的制备以及表征

合成胍基树脂的反应方程式(示意图 1)、树脂的物理性质(表 1)、树脂红外谱图(图 1)、扫描电镜(图 2)分别如下所示。



Scheme 1 Preparation of PG resin

Table 1 Typical properties of the resins

Resin	Hydrous capacity (%)	Total base exchange capacity (mmol/g)	Strong base exchange capacity (mmol/g)	C/H/N analyses (%)	Surface area (m ² /g)	Average pore diameter(nm)
PCH ₂ NH ₂	51.1	5.12	0.12	C 81.96, H 8.86, N 7.24	150	50
PG	53.7	5.10	3.54	C 73.16, H 7.65, N 17.25	135	52

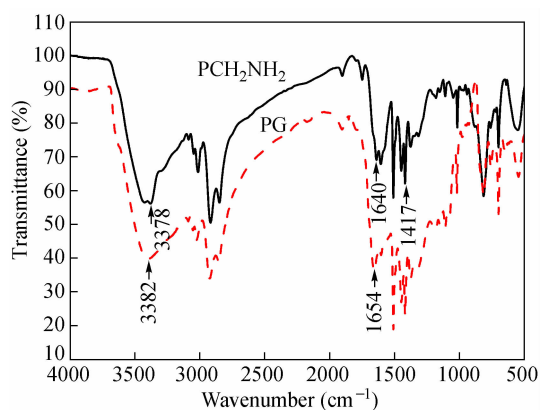


Fig. 1 FTIR spectra of PCH_2NH_2 and PG resins

由表 1 可以看出,聚苯乙烯苄胺树脂(PCH_2NH_2)通过原位反应得到胍基树脂(PG),树脂的强碱交换量由 0.12 mmol/g 提高到 3.54 mmol/g,说明胍基官能团成功固载到树脂上,由弱碱阴离子交换树脂转化成为强碱阴离子交换树脂。

由图 1 可以看出,聚苯乙烯苄胺(PCH_2NH_2)树脂 3378 cm^{-1} 处出现了胺基 N—H 键伸缩振动峰,1640 cm^{-1} 为 N—H 键弯曲振动峰,1417 cm^{-1} 处有 C—N 键的伸缩振动峰,胍基(PG)树脂 3382 cm^{-1} 处有一个较宽的峰为 N—H 伸缩振动峰,1654 cm^{-1} 处的峰为胍基 C=N 伸缩振动峰,这些振动峰与文献报道的一致^[31],表明苄胺树脂氨基上发生了原位的胍化反应。

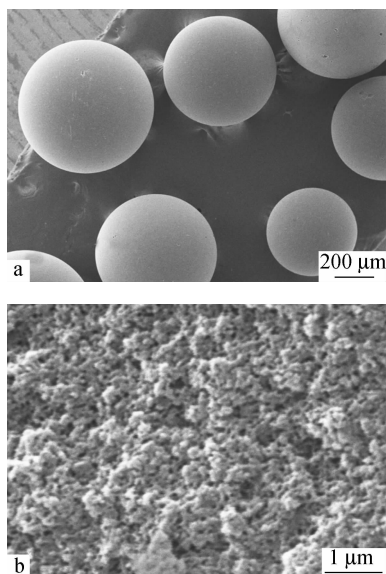


Fig. 2 Scanning electron micrographs of PG resin:
(a) exterior and (b) interior

图 2 表示了所制备的胍基强碱阴离子树脂的外观 SEM 图,从图中可以看出,产物很好的保持

了大孔型离子树脂的形状,树脂为规则的球体.在得到具有完整球形的树脂球以后,我们利用扫描电镜对其内部结构进行了表征,如图 2(b)所示,树脂球内部的孔结构,有利于催化反应的发生。

2.2 胍基强碱阴离子交换树脂反应的优化

选择单氰胺方法由伯胺弱碱树脂原位合成胍基强碱树脂,考察了体系中 pH 值、投料比、反应温度对单氰胺与大孔聚苯乙烯苄胺树脂上功能基化反应的影响,进行反应优化,并通过改变反应条件制备得到高固载量的胍基树脂。

2.2.1 体系中 pH 值对树脂与单氰胺反应的影响

固定单氰胺与树脂上的伯胺功能基团摩尔比为 3:1,反应时间为 5 h,反应温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, pH 值对胍基树脂原位反应的影响如图 3 所示。

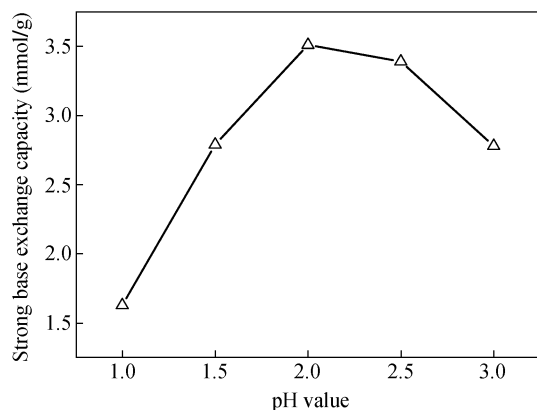


Fig. 3 Effect of pH value on the reaction

图 3 表示当溶液的 pH 值小于 2 时,胍基树脂的强碱交换量随着 pH 值的增大而增加,并且增加的幅度比较明显;当 pH 值大于 2 时,胍基树脂的强碱交换量随着 pH 值的增大而降低.由此可见,体系的 pH 值直接影响反应的收率.当加入适当量的盐酸时,树脂上伯胺基团转化成为盐酸盐的形式;再多加的盐酸起到调节反应体系 pH 值的作用;当溶液的酸性继续增加时,过量的盐酸存在使副反应尿素、单氰胺自聚程度增大,造成胍基树脂强碱交换量降低,同时树脂的颜色加深,综合反应程度与副反应两方面的作用,溶液 pH 值为 2 时是最适宜的反应条件。

2.2.2 投料比对树脂与单氰胺的反应的影响

固定溶液 pH 值为 2,反应温度为 110 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为 5 h 的条件下,研究 n (树脂伯胺基团): n (单氰胺)摩尔比对胍基树脂的强碱交换树脂的影响,由图 4 可以看出,随着单氰胺与苄胺树脂物

质的量比增大,所得胍基树脂的强碱交换量也逐渐升高;当树脂上的伯胺基团与单氰胺的物质的量比为 1:3 时,胍基树脂的强碱交换量达到最大值;再增加单氰胺的投入量,加入的单氰胺发生聚合反应阻碍反应的进行,反而不利于反应的进行,使树脂的强碱交换量有所下降,同时单氰胺的过量会造成大量的浪费,增加废液处理的难度和成本.因此,控制 $n(\text{树脂伯胺基团}):n(\text{单氰胺})=1:3$ 时为好.

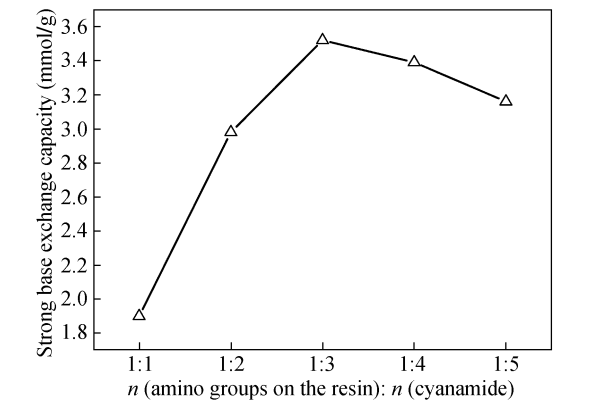


Fig. 4 Effect of $n(\text{amino group on the resin}):n(\text{cyanamide})$ on the reaction

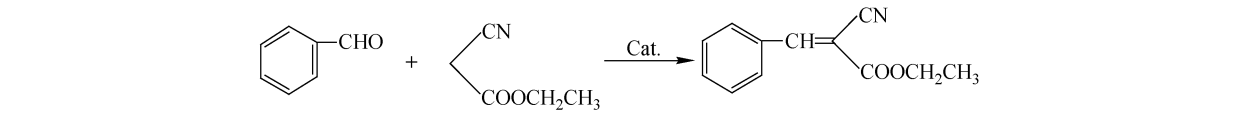
2.2.3 反应温度对树脂与单氰胺的反应的影响
反应温度对于苄胺树脂的原位转化为胍基树脂以及控制副反应的发生,也是一个重要的因素.在溶液 pH 值为 2, $n(\text{树脂伯胺基团}):n(\text{单氰胺})=1:3$,反应时间为 5 h 的条件下,反应温度对胍基树脂强碱交换量的影响如表 2 所示.

Table 2 Effect of temperature on the reaction		
Entry	Temperature (℃)	Strong base exchange capacity (mmol/g)
1	80	1.90
2	90	2.31
3	100	3.09
4	110	3.54
5	120	3.57

反应温度从 80 ℃ 升至 110 ℃ 时,胍基树脂的强碱交换量由 1.90 mmol/g 升至 3.54 mmol/g;当反应温度在 110 ~ 120 ℃ 之间时,胍基树脂的强碱交换量变化趋势减缓,因此,反应温度控制在 110 ℃ 最好.对以上的结果解释为:当原位反应的温度太低时,会因为反应速度太慢而使树脂强碱交换量不高;如果反应温度过高,很容易导致副反应的发生.我们知道,单氰胺具有 2 个活性基团即氰基和氨基,在高温环境下其自身会发生二聚反应,甚至多聚反应,并且反应温度越高,聚合反应越容易进行.同时,温度过高还会增加单氰胺的水解,加剧副反应的发生,对于苄胺树脂的骨架也会产生影响,从而降低树脂强碱交换量.

2.3 胍基强碱阴离子交换树脂在 Knoevenagel 缩合反应中的催化作用

胍基强碱阴离子交换树脂应用于催化 Knoevenagel 缩合反应,并以苯甲醛和氰基乙酸乙酯作为模板反应(示意图 2),研究了树脂催化剂用量、反应溶剂、反应时间、树脂的循环应用等因素对缩合反应的影响.



Scheme 2 Knoevenagel condensation reaction

2.3.1 催化剂用量对 Knoevenagel 缩合反应的影响

苯甲醛和氰基乙酸乙酯的摩尔比为 1:1,反应温度 25℃,改变胍基强碱树脂与反应物的投料比,定时取样,监测反应转化率的变化.不同投料比时反应的最大产率及达到最大转化率所需时间列于表 3.

从表 3 可以看出,苯甲醛与氰基乙酸乙酯反应的产率随着树脂催化剂用量的增加而增加,这是因为增加催化剂用量,可提供更多的 OH⁻ 活性中心,加快了反应的速度,但是当树脂用量增加到

Table 3 Effect of the amount of catalyst for Knoevenagel condensation reaction			
Entry	$n(\text{catalyst}):n(\text{benzaldehyde})$	Yield (%)	Time ^a (h)
1	1:20	75.2	10
2	1:10	89.4	8
3	1:5	95.3	5
4	1:3	95.4	4
5	1:2.5	95.5	2

^a Reaction time required when the yield of reaction reaches the maximum

一定程度,反应的产率并无明显的变化,因此,我们选择 $n(\text{胍强碱树脂}):n(\text{苯甲醛})=1:5$ 为催化

剂的用量.同时,从表中数据也可以看出,随着催化剂用量的增加,催化反应速度随之增加,在相应条件下达到最大转化率所需时间明显缩短.

2.3.2 溶剂对 Knoevenagel 缩合反应的影响

由于不同反应介质可能对树脂的催化活性产生不同的影响,考察在不同的溶剂下 Knoevenagel 缩合反应产率的变化,室温下溶剂对 Knoevenagel 反应的影响见图 5 所示.

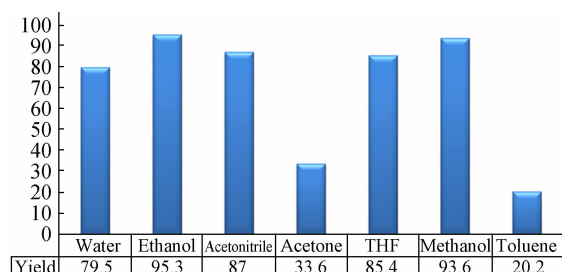


Fig. 5 Effect of solvent on the Knoevenagel condensation

溶剂对反应产率的影响主要有两部分:一是溶剂是否可以溶胀树脂;二是溶剂是否可以溶解反应体系.因此所选择的溶剂,最好既能够充分的溶胀树脂,又能使较多量的反应物可以分配在树脂表面及树脂内部,从而有利于反应的进行.从图 5 可以看出,以甲苯为溶剂时,产率仅为 20.2%,这主要是由于胍基固载到聚苯乙烯骨架使得树脂带有极性,甲苯不能充分溶胀树脂,从而使树脂周围的反应物较少,反应不容易进行.以丙酮为溶剂产率较低的原因是丙酮在碱性条件下容易发生自缩合反应.以 H_2O 为溶剂时,反应的产率低于醇类溶剂,这可能是由于 Knoevenagel 缩合反应本身是一个脱水反应造成的.以质子化溶剂醇类作为反应介质时,反应的产率最高,因此选择乙醇作为反应的溶剂.

2.3.3 反应时间对 Knoevenagel 缩合反应的影响

固定苯甲醛与氰基乙酸乙酯的物质的量比为 1:1,催化剂的用量为 $n(\text{催化剂}):n(\text{苯甲醛}) = 1:5$,反应温度为室温,改变反应时间,考察时间对反应产率的影响,实验结果如下图 6 所示.

从图 6 可以看出,在 1 h 到 4 h 的反应时间内,随着反应时间的延长,反应的产率有较大幅度的上升,这主要是因为反应开始时反应物的浓度较高,反应速度快,较多的反应物分子扩散到树脂催化剂周围,当反应时间在 4 h 到 5 h 之间,产率的变化缓慢,在反应时间超过 5 h 之后,反应的产率有略有下降,所以在实验条件下,考虑到经济效

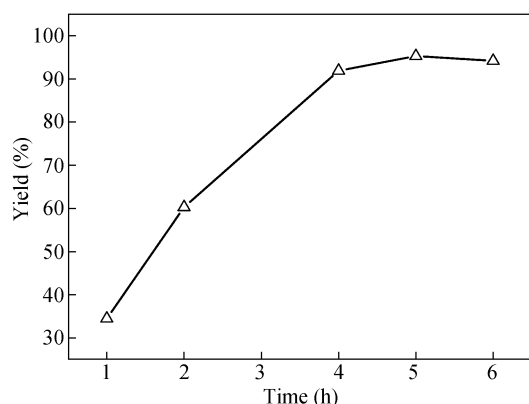


Fig. 6 Effect of time on the Knoevenagel condensation

益,我们选择反应时间为 5 h.

2.3.4 树脂的循环利用

树脂的可循环利用是树脂的显著的优点,考察树脂催化剂的重复使用效果,反应结果如图 7 所示,胍基树脂催化剂经乙醇洗涤后直接用于下一次的反应,可以重复使用 5 次之后其催化活性变化较小.

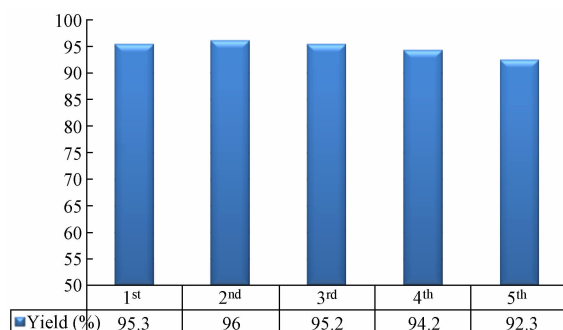
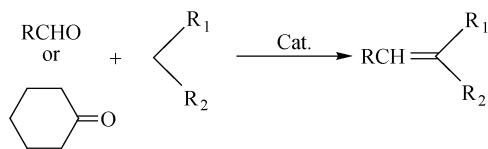


Fig. 7 Reusability of the PG resin

2.3.5 不同反应底物 Knoevenagel 缩合反应的产率

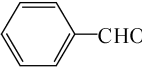
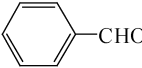
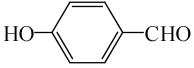
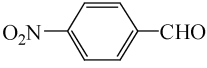
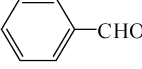
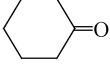
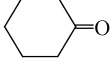
以乙醇作为反应介质,胍基树脂为催化剂,很好的完成了 Knoevenagel 缩合反应(示意图 3),实验结果如表 4 所示.



Scheme 3 Knoevenagel condensations catalyzed by PG resin

从表 4 中可以看出,亚甲基化合物活性不同,反应的产率有很大的差别.丙二腈活性高于氰基乙酸乙酯,这是由于氰基的吸电子能力比酯基强,所以丙二腈的亚甲基酸性较氰基乙酸乙酯的

Table 4 Knoevenagel condensation with different substrates catalyzed by PG resin

Entry	C = O (aldehyde or ketone)	R ₁ CH ₂ R ₂		Temperature (℃)	Time (h)	Yield (%)
		R ₁	R ₂			
1		CN	CN	r. t	1	94.4
2		CN	CO ₂ Et	r. t	5	95.3
3		CN	CO ₂ Et	r. t	5	91.2
4		CN	CO ₂ Et	r. t	0.5	93.5
5		COCH ₃	CO ₂ Et	70	4	83.1
6		CN	CN	70	1	89.8
7		CN	CO ₂ Et	70	5	86.4

要高,易于形成碳负离子,更利于发生亲核反应,反应时间较短. 氰基乙酸乙酯的反应活性要明显高于乙酰乙酸乙酯. 苯环上有吸电子基团取代基的芳香醛,吸电子基团使羰基碳电正性增加,有利于活泼亚甲基化合物的碳负离子进攻,相对于苯甲醛的反应时间缩短,产率提高.

3 结论

本文以大孔聚苯乙烯苄胺树脂和单氰胺一步

原位反应合成含有胍基官能团的强碱阴离子交换树脂催化剂,将其应用于催化一系列醛、酮和活泼亚甲基化合物进行 Knoevenagel 缩合反应,反应条件温和,后处理简单,产率达 83.1% ~ 95.3%,催化剂可以重复使用,是一种环境友好的催化剂,具有潜在的应用前景.

REFERENCES

- 1 Huang Chunhua(黄春华), Yu Bin(俞斌). *Fine Chemical(精细化工)*, 2002, 19(1): 51 ~ 53
- 2 Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N. *Inorg Chem*, 1996, 35(5): 1168 ~ 1178
- 3 Pan Zhixin(潘志信), Zang Jianyong(臧剑甬). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2001, 18(11): 936 ~ 938
- 4 Zhan Yizhen(展义臻), Zhao Xue(赵雪). *Melliand China(国际纺织导报)*, 2009, 5(1): 47 ~ 54
- 5 Wang Y, Daryl R S, Stevan W D. *Tetrahedron Lett*, 2009, 50(36): 5145 ~ 5148
- 6 Lyer M S, Gigstad K M, Namdev N D, Lipton M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(20): 4910 ~ 4911
- 7 Simoni D, Rondanin R, Morini M, Baruchello R, Invidiata F P. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41(10): 1607 ~ 1610
- 8 Soldi L, Ferstl W, Loebbecke S, Maggi R, Malmassari C, Sartori G, Yada S. *J Catal*, 2008, 258(2): 289 ~ 295
- 9 Corey E J, Gogan M J. *Org Lett*, 1999, 1(1): 157 ~ 160
- 10 Fu X, Tan C H. *Chem Commun*. 2011, 47(29): 8210 ~ 8222
- 11 Lin Liying(林丽英), Wei Rongbao(魏荣宝), Zheng Sihua(郑嗣华), Cui Ying(崔迎), Yang Bei(杨蓓). *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*, 1995, 11(2): 157 ~ 161
- 12 Ye W P, Xu J Y, Tan C T. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46(40): 6875 ~ 6878
- 13 Kalita P, Kumar R. *Appl Catal A*, 2011, 397(1-2): 250 ~ 258
- 14 Li L X, Chen W C, Yang W G, Pan Y H, Liu H J, Tan C H, Jiang Z Y. *Chem Commun*, 2012, 48(42): 5124 ~ 5126
- 15 Simoni D, Rossi M, Rondanin R, Mazzali A, Baruchello R, Malagutti C, Roberti M, Invidiata F P. *Org Lett*, 2000, 2(24): 3765 ~ 3768
- 16 Lin Hongwei(林红卫). *Chinese Journal of Synthetic Chemistry(合成化学)*, 2004, 12(4): 402 ~ 404
- 17 Lital T S, Tzofit K, Moshe P. *Eur J Org Chem*, 2009, 7: 992 ~ 996
- 18 Hammar P, Ghobril C, Antheaume C, Wagner A, Baati R, Himo F. *J Org Chem*, 2010, 75(14): 4728 ~ 4736
- 19 Belen P, Angel M C, Humberto R S, Carmen C, Vicente D A. *Tetrahedron*, 2012, 68(32): 6438 ~ 6446
- 20 Kita T, Georgieva A, Hashimoto Y, Nagasawa K. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(15): 2832 ~ 2834
- 21 Sercheli R, Vargas R M, Schuchardt U. *J Am Oil Chem Soc* 1999, 76(10): 1207 ~ 1210
- 22 Bromberg L, Fasoli E, Alvarez M, Hatton T A, Barletta G L. *React Funct Polym*, 2010, 70(7): 433 ~ 441
- 23 Meloni D, Monaci R, Zedde Z, Cutrufello M G, Fiorilli S, Ferino I. *Appl Catal B*, 2011, 102(3-4): 505 ~ 514
- 24 Che Rongrui(车荣睿), Wei Rongbao(魏荣宝), Liang Ya(梁娅) Zheng Sihua(郑嗣华), Yang Bei(杨蓓), Cui Ying(崔迎). *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*, 1995, 11(1): 18 ~ 23
- 25 Bonollo S, Lanari D, Angelini T, Pizzo F, Marrocchi A, Vaccaro L. *J Catal*, 2012, 285(1): 216 ~ 222
- 26 Ou Zhize(欧植泽), Xu Mancai(徐满才), Yu Shanxin(俞善信). *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*, 2000, 16(2): 167 ~ 170
- 27 Pyo S H, Hedstrom M, Lundmark S, Rehnberg N, Rajni H K. *Org Process Res Dev*, 2011, 15(3): 631 ~ 637
- 28 Yang G C, Chen Z X, Xu G Y. *Catal Commun*, 2004, 5(2): 75 ~ 78
- 29 Morwick T M. *J Comb Chem*, 2006, 8(5): 649 ~ 651
- 30 Wang Fang(王方). *Ion Exchange Resin Standards Manual(离子交换树脂标准手册)*. Beijing(北京): Standards Press of Beijing(中国标准出版社), 2003. 57 ~ 61
- 31 Jermakowicz-Bartkowiak D. *React Funct Polym*, 2005, 62(1): 115 ~ 128

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF STRONG BASE RESIN WITH
GUANIDYL GROUPS AND THE APPLICATION AS CATALYST
IN THE KNOEVENAGEL CONDENSATION

Hui-ning Zan, Zhi-ai Hou, Li-xuan Zhang, Rong-fu Shi, Chun-hong Wang
(Institute of Polymer Chemistry, The Ministry Key State Laboratory of Functional Polymeric Materials,
Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The strongly basic polymer-supported catalyst containing guanidine functional group has been synthesized. In order not to increase the complexity or cost of the synthetic process, macroporous polystyrene amine resin has been allowed to react nucleophilic addition with cyanamide *in situ* to generate strong basic guanidine resin from weak basic amine resin designated as PG. PG resin is characterized by FTIR and SEM, and the contents of the strongly basic functional groups bound to the PG resin are determined by acid-base titration and elemental analysis. The effects of pH value, material ratio and reaction temperature on the *in situ* reaction are also studied. The experimental results show that when pH value of solution is 2, the molar ratio of amine functional groups on the macroporous to cyanamide is 1:3, and reaction temperature is 110 °C, the strong base exchange capacity is 3.54 mmol/g. The Knoevenagel condensation has been selected to investigate the catalytic activity of the synthesized solid-supported guanidine catalyst. The Knoevenagel condensation is an effective carbon-carbon bond-forming reaction between a carbonyl compound and any compound having an active methylene group. The obtained PG resin has been found to be efficiently catalyze the Knoevenagel condensation reactions with remarkably high yields, and even the reactions of relatively inactive substrates such as ketones can be accomplished at higher temperatures. The effects of the amount of PG resin, reaction solvent and reaction time on the Knoevenagel condensation reactions between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate (molar ratio 1:1) are investigated. Optimum reaction conditions are obtained as follows: in ethanol media, reaction time 5 h, $n(\text{guanidine functional groups immobilized on the anion exchange resin}) : n(\text{substrate}) = 1:5$, the yields of 83.1% ~ 95.3% are gained. Lastly, the PG resin has been reused under identical reaction conditions remaining basically the efficiency in catalytic activity at the fifth cycle.

Keywords Guanidine, Strong base anion exchange resin, *In situ* reaction, Knoevenagel condensation