

高效高分子酰化催化剂 ——含超亲核试剂聚酰胺的合成与表征

黄积涛

孙经武 刘振华

(天津理工学院化学工程系 天津 300191) (天津大学应用化学系 天津 300072)

摘 要 以4-氨基吡啶为原料,制备各种含烷氨基吡啶基团的二元酰氯和二元胺反应性单体,再经缩聚反应得到聚酰胺型高分子超亲核催化剂.用气相色谱跟踪以聚酰胺催化的叔丁醇反应,结果表明,聚酰胺在酰化反应体系中有良好的溶解性,含烷氨基吡啶基团的线型聚酰胺具有比4-(*N,N*-二甲基氨基)吡啶(DMAP)更高的催化能力,而交联型树脂较其线型聚合物活性有所降低.

关键词 超亲核试剂,4-(*N,N*-二甲基氨基)吡啶,聚酰胺,叔丁醇乙酰化,高分子催化剂

自从60年代末,Litvinenko^[1]和Steglich^[2]分别报道了4-(*N,N*-二甲基氨基)吡啶(DMAP)和4-四氢吡咯基吡啶(PPY)是极为有效的 *m*-氯苯的苯甲酰化催化剂以来,含烷氨基吡啶基团的化合物和聚合物作为“超亲核试剂”已被广泛用于催化酰化、酯化、水解、硅烷化等有机反应.作为高效酰化催化剂,在加速高空间位阻醇类和胺类的酰化反应中显示出独特的能力,是目前国际上颇为活跃的研究领域.

为了使该类催化剂不污染被催化反应的产物,易于从反应体系中分离,并能够反复使用,研究者们已试图制备一些带有超亲核基团的高分子催化剂.例如,Delaney等^[3]将超亲核基团引入聚乙烯亚胺(PEI),得到了接枝率较低的高分子超亲核催化剂;Frechet等人^[4]将氨基吡啶的羧酸接枝到聚苯乙烯(PS)上,但是疏水高分子骨架对被催化体系的低“可接近性”导致了催化剂能力的降低.为了得到可在酰化体系中溶胀的交联型高分子催化剂,杂链聚合物应被作为催化基团的载体,为此我们曾对聚氨酯型和环氧树脂型的聚(烷氨基吡啶)进行了合成研究^[5,6].

在此,我们拟制备新型含超亲核试剂的聚酰胺.首先,改进了Delaney^[3]的提纯方法,使3,3'-[*N*-(4-吡啶基)亚氨基]二丙酸甲酯(1, MPIP)的产率由48%上升为78%.1能够经氢解一步形成聚酰胺,但氢解的高温将产生1的部分分解.此外,1经水解形成3,3'-[*N*-(4-吡啶基)亚氨基]二丙酸(2, PIPA),再经氯化得到3,3'-[*N*-(4-吡啶基)亚氨基]二丙酰氯(3, PIPC),3即可在较温和的反应条件下与二元胺缩聚.另外,把1的两个甲酯基进行氢解,形成酰胺后再经霍夫曼降解得到4-[*N,N*-双(2-氨基乙基)氨基]吡啶(4, AEAP).4也可以与3或其它二酰氯反应而获得聚酰胺.

用气相色谱跟踪监测叔丁醇的乙酰化反应,用于对各种高分子催化剂的活性进行考

查,结果发现聚(对苯二甲酰氯-AEAP)(7)与聚(PIPC-AEAP)(8)的活性高于 DMAP,而交联聚酰胺的活性较其线型类似物有所降低.

1 实验部分

1.1 试剂

4-氨基吡啶为美国 Aldrich 化学试剂公司提供,其它原料均为国产分析纯试剂.氯化亚砷须蒸馏精制.

1.2 表征

红外光谱分析采用美国 Nicolet 205 FTIR. $^1\text{H-NMR}$ 分析用瑞士 Bruker AP-P200 (200MHz)核磁共振仪.元素分析为美国 PE-2400. DSC/TGA 为瑞士 Mettler TA3000 系统.跟踪乙酰化反应的气相色谱仪(GLC)为北分 SQ206(离子火焰检测,2m 不锈钢柱, $\text{GD} \times 101$ 10%聚乙二醇 20M, 170°C).

1.3 制备方法

1.3.1 3,3'-[N-(4-吡啶基)亚氨基]二丙酸甲酯(1, MPIP) 依照 Delaney^[3]所叙述的过程,以 10.0g(0.1mol)的 4-氨基吡啶与 20mL 丙烯酸甲酯进行反应.减压蒸馏除去过量的丙烯酸甲酯,残液在 -20°C 下冷冻 10h.过滤,将固体溶于甲苯,将石油醚小心地倒在甲苯溶液上,使之形成分层液体.收集上层溶液并置于 -20°C 下 24h 进行结晶.再用甲苯/石油醚重结晶得到 22.1g 的无色棱柱状晶体 1 (产率 78%). m. p. $59 \sim 60.4^\circ\text{C}$. (文献值 $59 \sim 61^\circ\text{C}$) IR: 2951, 1738, 1362, 1240~1111, 991 cm^{-1} . NMR(CDCl_3) δ 2.61(t, 4H), 3.62(t, 4H), 6.40(d, 2H), 8.05(d, 2H). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$: C 58.64; H 6.81; N 10.52. Found: C 58.63; H 6.84; N 10.50.

1.3.2 3,3'-[N-(4-吡啶基)亚氨基]二丙酸(2, PIPA) 将 10.0g(37.6mmol)的 1 溶于 75mL 5%的 NaOH 溶液中,并且回流 1h.溶液被真空蒸馏后,残液用 D72(150g, NH_4^+ 型)处理,并以 1%的 NH_4OH 洗提化合物.溶液溶于水且减压蒸馏.残液析出结晶后被真空干燥,得到 6.0g(67%)的晶体 2. m. p. $198 \sim 200.5^\circ\text{C}$. IR: 3443, 1720, 1647, 1585, 1548, 1400 cm^{-1} . NMR(D_2O): δ 2.44(t, 4H), 3.86(t, 4H), 6.79(d, 2H); 7.85(d, 2H). Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$: C 54.46; H 5.92; N 11.76. Found: C 54.45; H 5.90; N 11.79.

1.3.3 3,3'-[N-(4-吡啶基)亚氨基]二丙酰氯(3, PIPC) 将 10.0g(42mmol)的 2 溶于 15mL 的氯化亚砷中,并在室温下搅拌 30min.混合物在无水乙醚中沉淀.固体被过滤,用无水乙醚洗涤并真空干燥,得到 6.4g(62%)的浅黄色粉末 3. m. p. $190 \sim 191.5^\circ\text{C}$. IR: 3214, 1737, 1638, 1171, 1015 cm^{-1} . NMR(CD_3CN): δ 2.69(t, 4H); 3.81(t, 4H); 6.96(d, 2H); 7.99(t, 2H). Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$: C 48.02; H 4.40; N 10.18. Found: C 47.98; H 4.39; N 10.15.

1.3.4 4-[N,N-双(2-氨基乙基)]氨基吡啶(4, AEAP) 在 18.0g(67.7mmol)的 1 中加入 30mL 氨水,在室温下搅拌 0.5h.蒸馏,残液在丙酮中沉淀,过滤,滤液在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中结晶,真空干燥得到浅褐色固体.在 0°C 下,将固体加入到 7mL 液溴的 200mL 10%的 NaOH 水溶液中.混合物在 70°C 下搅拌 2h.加盐酸中和后,溶液用氯仿进行萃取.收集氯仿萃取液,减压蒸馏,真空干燥,得到 5.8g(48%)深褐色固体 4. IR: 3445, 2952,

1216, 768 cm^{-1} . NMR(D_2O): δ 2.73~3.28(*m*, 4H); 3.72~4.35(*m*, 4H); 7.08(*d*, 2H); 8.51(*d*, 2H). Anal. Calcd for $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4$: C 59.97; H 8.95; N 31.08. Found: C 60.01; H 8.97; N 31.09.

1.3.5 聚(MPIP-己二胺)(5) 在体系中, 加入 10.0g(37.6mmol)的 1 和 4.4g(37.6mmol)的 1,6-己二胺. 混合物在 140 $^{\circ}\text{C}$ 氮气保护下搅拌 1h. 然后, 在 190 $^{\circ}\text{C}$ 真空下再搅拌 30min, 冷却. 产物溶于 20% NaOH 溶液, 在丙酮中沉淀, 真空干燥, 给出 7.8g(67%)的棕色固体 5. IR: 3345, 2905, 1720, 1521~1486, 1216, 785 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$: C 64.13; H 8.23; N 17.60. Found: C 64.07; H 8.18; N 17.64.

1.3.6 聚(PIPC-己二胺)(6) 在体系中, 加入 10.0g(36mmol)的 3 和 4.2g(36mmol)的 1,6-己二胺. 混合物在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 1h. 产物溶于 20% NaOH 水溶液, 在丙酮中沉淀, 真空干燥, 给出 8.2g(71%)的浅黄色固体 6. IR: 3345, 2905, 1720, 1521~1486, 1216, 785 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$: C 64.13; H 8.23; N 17.60. Found: C 64.07; H 8.18; N 17.64.

1.3.7 聚(对苯二甲酰氯-AEAP)(7) 将 10.0g(49mmol)对苯二甲酰氯加入到 8.9g(49mmol)4 的 20mL DMF 中. 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 氮气保护下搅拌 2h, 再在 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空下搅拌 15min. 产物溶于 20% 的 NaOH 溶液, 再在丙酮中沉淀, 真空干燥, 得到 13.4g(78%)的浅黄色粉末 7. IR: 3498, 3050, 1705, 1510~1487, 1103, 670 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$: C 65.79; H 5.85; N 18.05. Found: C 65.83; H 5.82; N 17.93.

1.3.8 聚(PIPC-AEAP)(8) 将 5.00g(18mmol)的 3 加入到 3.3g(18mmol)的 4 的 10mL DMF 中. 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 氮气保护下搅拌 2h, 再在 120 $^{\circ}\text{C}$ 真空下搅拌 15min. 产物溶于 20% 的 NaOH 溶液, 再在丙酮中沉淀, 真空干燥, 得到 5.2g(74%)的黄色粉末 8. IR: 3360, 2884, 1710, 1600~1490, 1231, 710 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_2$: C 62.81; H 6.85; N 21.97. Found: C 62.86; H 6.86; N 22.02.

1.3.9 交联型聚酰胺(9) 在 11.9g(58.5mmol)对苯二甲酰氯的 20mL DMF 中, 加入 6.0g(33mmol)的 4 和 2.5g(17mmol)三乙醇胺. 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌, 直至产生凝胶. 凝胶物在索氏萃取器中洗涤 5h 得到 11.7g(73%)的 9. IR: 3430, 2980, 1721, 1652, 1520~1475, 920 cm^{-1} .

1.3.10 在叔丁醇的乙酰化反应中催化剂活性的测试 加入 40.8g(0.4mol)乙酸酐、15mL 正庚烷(内标物)和 10.0mmol(为醇摩尔量的 0.05 倍)的超亲核催化剂. 在反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 置入恒温器内, 在氮气下搅拌 15min, 加入 15.0(0.2mol)叔丁醇. 定时取样 0.02 μL 进行气相色谱测试对反应进程的监测.

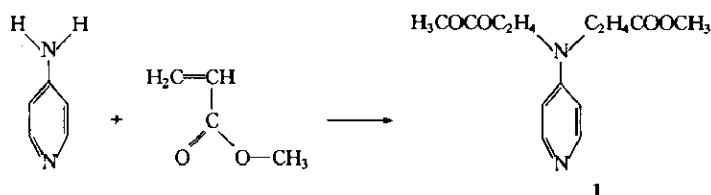
2 结果与讨论

2.1 含超亲核催化基团聚酰胺的制备

含烷基氨基吡啶基团的化合物被称为“超亲核试剂”, 它们对酰化、水解、醇解、胺解等反应具有很高的催化活性. 聚酰胺分子链并不阻碍酰化反应底物对烷基氨基吡啶活性部位的接近. 这样, 含超亲核基团的线型聚酰胺在酰化反应体系中具有良好的溶解性能, 交联型催化剂亦能够在酰化体系中溶胀. 因此, 制备带有超亲核基团的聚酰胺即可得到高催化活

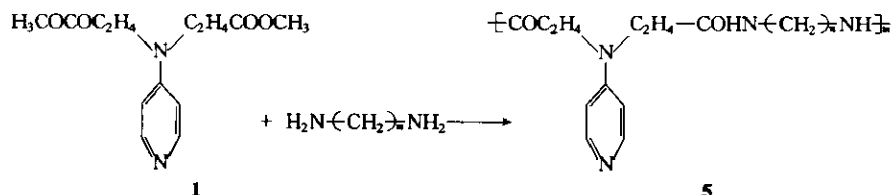
性的高分子催化剂, 交联后的网状聚合物不但使具有一定毒性的烷氨基吡啶基团束缚在大分子网络内, 不致溶入被催化体系, 而且催化剂可重复使用。

按 Klotz 的方式合成 **1**, 将提纯方法以改进, 使产率由 48% 上升为 78% (式 1)。



Scheme 1

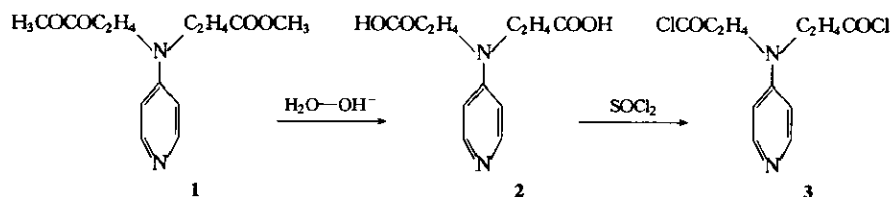
将 **1** 与二元胺在高真空, 不低于 180℃ 条件下反应, 使 **1** 中的两个甲酯基氨解, 形成聚酰胺缩聚物 **5** (式 2)。



Scheme 2

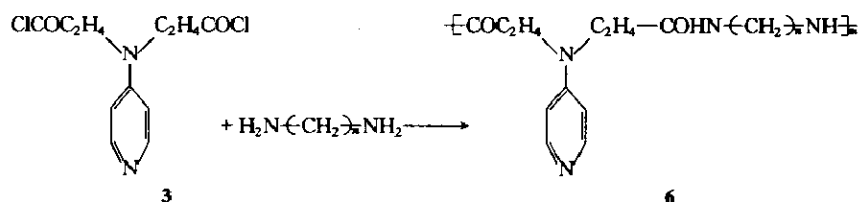
用 **1** 直接与二元胺反应, 需要在较高的温度 (一般不低于 180℃) 进行. 为脱除甲醇, 抑制逆反应, 还需要体系的高真空度. 据热失重分析 (TG) 和差示扫描量热分析 (DSC). 单体 **1** 的热稳定温度, 有氧气氛下为 165℃, 氮气氛下为 198℃. 因此, 酯胺解的反应温度下, **1** 易分解, 即使在氮气保护或真空下, 所得到的聚酰胺颜色较深. 此外, 由于部分 **1** 的分解, 使两种缩聚单体的摩尔比发生变化。

如果使 **1** 中的两个甲酯基团转变为两个酰氯, 形成 **3**, 再将二元酸与 **3** 缩聚, 就能在较低的温度下得到聚酰胺. **1** 经水解得到 **2** 后, 再经过酰氯化即可将 **1** 中的两个甲酯基转化为两个酰氯基团, 从而得到 **3** (式 3)。



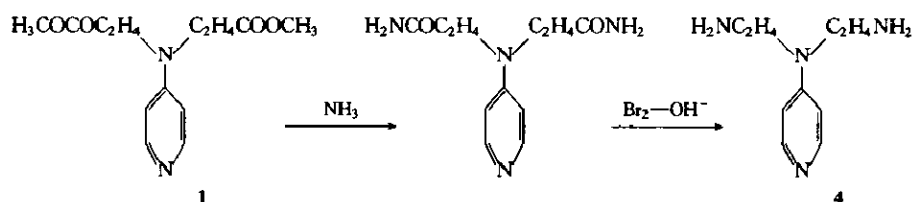
Scheme 3

单体 **3** 中的两个酰氯易于与二元胺缩聚形成聚酰胺. 如果调节二元胺 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_n-\text{NH}_2$ 中亚甲基 n 的数目, 即可得到超亲核活性中心之间间距不同的线型聚酰胺 (式 4)。



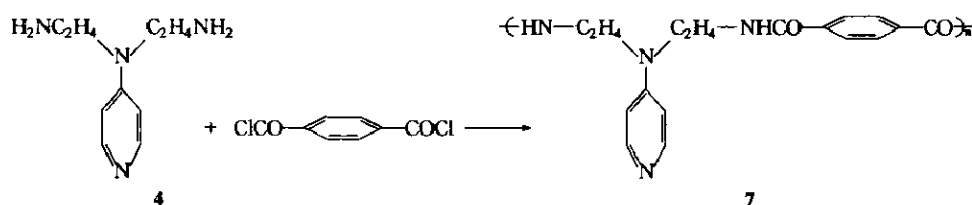
Scheme 4

再者, 1 中的两个甲酯基在氨水作用下转化为 3, 3'-[N-(4-吡啶基)亚氨基]二丙酰胺, 将两个酰胺基进行霍夫曼降解, 得到带有两个氨基的 4 (式 5)。



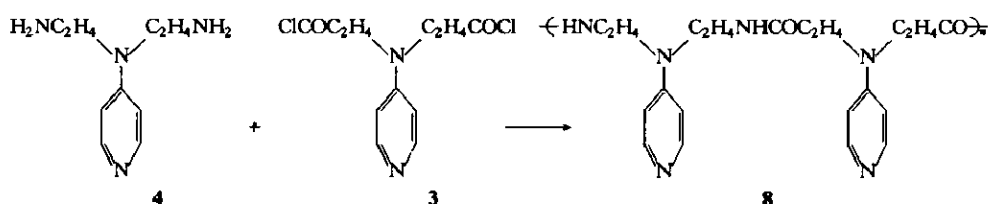
Scheme 5

4 与对苯二甲酰氯缩聚, 亦可得到另一种含超亲核基团的聚酰胺 7 (式 6)。



Scheme 6

进而, 如果将 4 与 1 缩聚, 可获得更大密度催化活性基团的聚酰胺 8 (式 7)。



Scheme 7

2.2 单体结构的认证

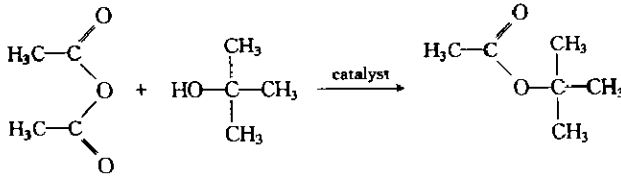
据 IR 谱图分析, 产物 1 在 2951cm^{-1} 处为亚甲基吸收谱带; 在 1738cm^{-1} 处为羰基吸收峰; $1450\sim 1250\text{cm}^{-1}$ 处为吡啶特征峰。 3400cm^{-1} 处附近 N—H 振动吸收峰消失说明 4-氨基吡啶中氨基已由伯胺转化为叔胺。 产物 2 的谱图与 MPIP 接近, 在 1646cm^{-1} 和 1548cm^{-1} 出现的吸收峰是分子成盐和形成内盐所致, 而产物 3 在 1171cm^{-1} 出现 C—Cl 吸收峰。

2.3 高分子催化剂的活性测试

在有机反应催化领域的研究中, 酸碱催化的研究较为成熟, 但对于一些特例而言, 并非催化剂的碱性越强, 则其催化活性就越大。 例如, 在间氯苯胺的苯甲酰化反应中, 三乙胺

($pK_a = 10.65$)可使反应速率提高 21 倍,而吡啶($pK_a = 5.23$)却能使其加速 568 倍.因此,提出了亲核催化,以有别于一般酸碱催化.含有 4-烷基氨基吡啶基团化合物的活性又远远超过了通常的亲核催化剂,如在上述反应中,DMAP($pK_a = 9.70$)可使反应速率增高 3.14×10^6 倍^[7],由此进一步提出了“超亲核催化”概念.

超亲核催化剂虽然能够加速多种类型的有机反应,而它在酰化反应中显示出最强的催化能力.一般来讲,选用反应速率较慢的过程作为催化剂评价的系统.对于酰化反应,即选择空间位阻较大的醇类或胺类与酸酐或酰氯进行反应.其中,最为简单的模型即为叔丁醇与乙酸酐作用,生成乙酸叔丁醇酯的反应(式 8).



Scheme 8

此模型不但反应活性低,而且底物与产物分子结构简单,易于分离、纯化和分析,可使用气相色谱对反应的进程进行跟踪.以气相色谱监测叔丁醇的乙酰化反应,对各种所合成的高分子催化剂的催化活性进行考查,并将催化活性与小分子 DMAP 进行比较(图 1).

结果显示,7 与 8 的活性高于通用的小分子催化剂 DMAP,而交联聚酰胺的活性低于其线型类似物.

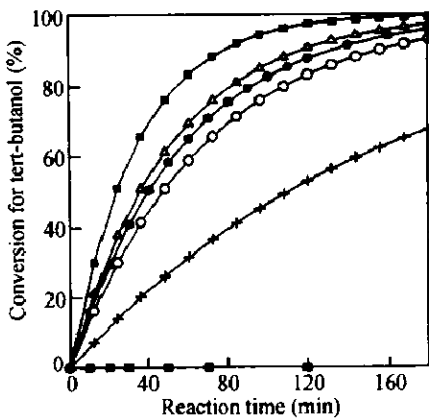


Fig. 1 Acetylation of *tert*-butanol in the presence of 8 (■); 7 (△); 6 (●); DMAP (○); 9 (+); no catalyst (□)

2.4 催化剂结构对催化活性的影响

实验发现,线型聚酰胺 7 与 8 的活性高于 DMAP 这一普遍使用的小分子催化剂.分析原因,其一,高分子链使催化活性基团连接起来,即使体系中的催化剂浓度较低,主链共价键使分子链上的催化基团不能远离,所以能保持分子线团中催化活性基团的局域高浓度.其二,PPY 的催化活性高于 DMAP^[8],在此可解释为 DMAP 中的二个甲基可以摇摆振动,这种基团的摆动部分破坏了吡啶与胺的共轭,从而降低了催化的能力,而 PPY 中四氢吡咯环限制了这一摆动.同样,在高分子链中的烷基氨基吡啶也受到了类似的限制.

一般而言,交联型高分子催化剂的活性总是低于其小分子类似物的.这是因为大分子的网状

结构阻挡了底物向内的扩散和产物的向外扩散,从而减少了底物与高分子催化剂深层活性部位的接近几率,这相当于降低了活性基团的有效浓度.提高网状聚合物催化活性的方法是降低交联密度,增大分子网孔的尺度,但其代价是催化剂机械强度的降低.此外,将超亲核基团键联到大孔树脂上亦为解决问题的可行途径.

REFERENCES

- 1 Litvinenko L M, Kirichenko A I. Dokl Akad Nauk SSSR Ser Khim, 1967, 176: 97~99
- 2 Steglich W, Hofte G. Angew Chem Int Ed Engl, 1969, 8: 981~982
- 3 Delaney E J, Wood L E, Klotz I M. J Am Chem Soc, 1982, 104: 799~807
- 4 Frechet J M J, Deratani A, Darling G D, Polymer, 1987, 28: 825~830
- 5 Sun J W, Huang J T, Shao S X. Macromol Rep, 1995, A32(Suppl. 3): 319~320
- 6 Sun J W, Huang J T, Zhang J Q, Zheng S H. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 1865~1866
- 7 Kirichenko A I, Litvinenko L M, Dotsenko I N, Kotenko N G, Nikkelsen E, Berestetskaya V D. Dokl Akad Nauk SSSR, 1979, 244: 1125~1127
- 8 Scriven E F V. Chem Soc Rev, 1983, 12(2): 129~162

**HIGH-EFFICIENT POLYMERIC CATALYSTS FOR ACYLATION
——SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYAMIDES
CONTAINING SUPERNUCLEOPHILIC REAGENT**

HUANG Jitao

(Department of Chemical Engineering, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

SUN Jingwu, LIU Zhenhua

(Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Supernucleophilic polyamides as polymeric catalysts were prepared by means of syntheses and polymerization of several reactive monomers, such as dihydric acylchlorides and diols containing alkylaminopyridine groups, using 4-aminopyridine. Acetylation of *tert*-butanol was carried out in the presence of the polyamides. Results revealed that catalytic activity of the linear polyamides is higher than that of 4-(*N,N*-dimethylamino) pyridine (DMAP). However, the crosslinked resins are somewhat less effective than the linear analogues.

Key words Supernucleophilic reagents, 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridine, Polyamides, Acetylation of *tert*-butanol, Polymeric catalysts