

乙 烯 基 吡 啶 及 其 高 聚 物

黃 葆 同

(中國科學院應用化學研究所)

一、緒 言

在乙烯型高分子單體中，乙烯基吡啶的發現是較早的(1887)，但其在工業中的應用却是較晚，至今不過十多年的歷史。雖然在 1940 年左右即有專利聲稱，乙烯基吡啶在過氧化物引發下，在 40°C 經 6 小時生成高聚物^[1]，其自聚物或與苯乙烯、丁二烯、甲基丙烯酸甲酯的共聚物(本體或乳液法)具有實際用途^[2]，但據所知，乙烯基吡啶的工業應用及聚合的研究還是始自戰時美國合成橡膠的發展^[3]。關於戰時企圖用乙烯基吡啶以代替苯乙烯來製造人造橡膠的研究資料，在戰後才見公佈^[3]。乙烯基吡啶在橡膠應用方面的研究，由於個別單體原料商業供應的出現，在戰後獲得續繼發展。

1950 年以來，由於合成纖維聚丙烯腈的發展，乙烯基吡啶獲得了新的用途。將帶有鹼性氮原子的乙烯基吡啶與丙烯腈共聚，使有可能應用酸性染料，從而改善了這種纖維的染色性。

吡啶環中的鹼性氮原子使含乙烯基吡啶的共聚物的季銨鹽成為離子交換樹脂。

解放以來，我國高分子工業從無到有，已經奠下了廣泛的基礎，高分子科學研究也已普遍展開。擺在我們面前的任務之一，是結合國家資源，尋找新的單體原料，並創造高分子新品種，以滿足我國經濟建設的需要。無疑地，乙烯基吡啶也應受到我們的注意。尤其，和其他國家的情況一樣，我國苯的產量不敷應用，考慮以吡啶代替苯環是解決高分子工業中苯的供應的途徑之一。同

時,隨着我國鋼鐵工業的發展,煉焦工業中的吡啶產量將日益增長;我國頁岩油中吡啶系化合物的含量亦不小^[4]. 乙烯基吡啶在分子中的應用將為這些資源的充分利用開闢了廣泛的途徑.

本文介紹乙烯基吡啶在分子領域中的發展和可能的應用、個別乙烯基吡啶單體的合成方法、乙烯基吡啶的高分子化學以及其他有機化學反應的研究情況.

二、乙烯基吡啶在工業中的應用

合 成 橡 膠

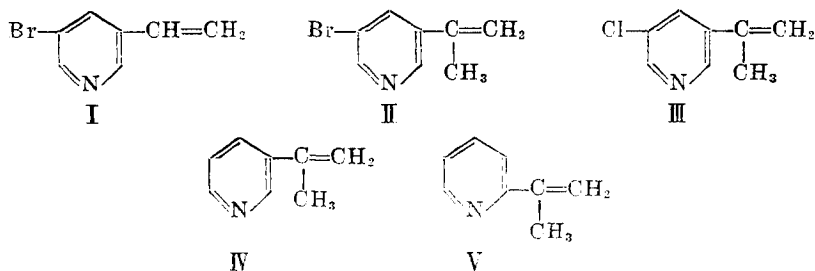
乙烯基吡啶在合成橡膠中的應用,首先開始於戰時美國為 GR-S 配方尋找苯乙烯的代用品. Whitby 書中^[3]介紹了戰時研究情況. 由於在各種乙烯基吡啶中以 2-乙烯基吡啶最易獲得,曾在試驗工廠中進行了按 GR-S 配方的丁二烯—2-乙烯基吡啶的共聚,並檢驗了所得合成橡膠的性能. 聚合速率較之 GR-S 聚合快一倍. 所得合成橡膠具有較好的抗張強度、揉曲裂斷性及總的性能指標(滯後現象—揉曲—使用期的平衡),但在回彈及脆折點方面則較差,在長期受熱下變硬變脆,作為輪胎時容易破裂. 在聚合時亦遭遇困難,2-乙烯基吡啶極易自聚,因此在所得橡膠中雜有高乙烯基吡啶含量的硬質物.

用 3-或 4-乙烯基吡啶、甲基-或乙基-乙烯基吡啶或 2-乙烯基喹啉代替 2-乙烯基吡啶,亦未得到較好的結果. 因此,工作轉向以 2-乙烯基吡啶代替 GR-S 中部份苯乙烯的三元共聚^[3, 5]. 發現當 2-乙烯基吡啶的用量比逐漸增高時,橡膠的性質亦越好,直至丁二烯: 苯乙烯: 2-乙烯基吡啶的比為 75:10:15 時達到最佳性質. 但在比例為 75:20:5 時,橡膠性質已得到相當的改進,有些性質(特別是揉曲斷裂及老化)較 GR-S 為佳,而聚合中所遇困難較少,成本亦最低. 與丁二烯—2-乙烯基吡啶共聚橡膠一樣,三元共聚橡膠的硫化速度極快;同時,三個單體的比為 75:20:5 的橡膠,其硫化速度已與 75:25 丁二烯—2-乙烯基吡啶橡膠的相似.

除上述工作外,亦有早期專利(1946)記載 2-或 4-乙烯基吡啶或 6-甲基-2-乙烯基吡啶與丁二烯(50:50)的橡膠合成^[6].

2-乙烯基吡啶的原料, 2-甲基吡啶,僅為吡啶系化合物中的一種,因此從其他吡啶餾份製取其他乙烯基吡啶作為合成橡膠的單體,有着經濟上的意義. Frank 等^[7]研究了幾種吡啶單體(4-乙烯基-, 6-甲基-, 5-乙基-, 3, 6-二甲基-2-乙烯基-, 6-甲基-3-乙烯基-, α -羥甲基-2-乙烯基-)作為 2-乙烯基吡啶的代用品與丁二烯共聚的聚合速率,以及所得橡膠的加工性能、應力應變及滯後現象等. 他們指出,由這些單體所得的丁二烯共聚橡膠的硫化速度都比 GR-S 的為快,模數及抗張強度較高,揉曲—滯後的平衡也較好,只是升溫較高.

考慮到雖然丁二烯—乙烯基吡啶橡膠的抗張強度極好,但是過硬,不易輾煉,而丁苯橡膠系統中的二氯苯乙烯橡膠比 GR-S 容易輾煉, Bachman 及 Mucucci^[8]企圖製備鹵代乙烯基吡啶的丁二烯共聚橡膠,來改善乙烯基吡啶橡膠的輾煉困難. 他們合成了下列單體,並研究了其聚合性能:



發現 V 不自聚也不與丁二烯、苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯共聚, II—IV 不自聚,但與以上三個單體

進行共聚,而 I 則既自聚也與其他單體共聚。除聚合性能外,這些作者並沒有從橡膠方面進行研究。

在乙烯基吡啶系統中,也出現了優異的抗油橡膠。將 6-甲基-3-乙烯基吡啶與丁二烯的共聚橡膠(15:85)與鹵代烷作用,使成吡啶的季銨鹽。這樣改良的橡膠,在 30 多種溶劑中,在廣大溫度範圍內具有異常良好之抗油性^[9]。

最近,在專利文獻中也敘述到乙烯基吡啶與丁二烯及 2, 3-二甲基丁二烯的三元共聚橡膠,具有良好的物理性能^[10]。

在合成纖維中的應用

乙烯基吡啶在纖維工業中有着幾方面的用途。首先,隨着合成纖維工業的發展,發生了合成纖維染色的問題。主要合成纖維之一的聚丙烯腈是不易染色的。這種纖維的染色可用將丙烯腈與乙烯基吡啶共聚、在分子中引入吡啶基來解決。吡啶環中的鹼性氮原子使有可能應用酸性染料。在這方面,2-乙烯基吡啶或 6-甲基-3-乙烯基吡啶都可用來與丙烯腈共聚^[11-13]。為了不影響丙烯腈形成纖維的性能,乙烯基吡啶的加入量一般不超過 10%。也有同時加入甲基丙烯腈^[13-15]或醋酸乙烯^[16]形成與丙烯腈及乙烯基吡啶的三聚物的。

在丙烯腈—乙烯基吡啶共聚物中加入鹵烷,使在分子鏈中形成吡啶的季銨鹽,亦能促進丙烯腈纖維的染色性^[17];同時,季銨鹽化亦可形成具有高度熱穩定性及色穩定性的纖維及膜^[18]。將聚乙烯基吡啶(不大於 10%)加入聚丙烯腈中,亦同樣收到染色的功效^[19]。

乙烯基吡啶高聚物在纖維材料方面也有其他特殊用途。據專利記載,將乙烯基吡啶或甲基乙烯基吡啶的高聚物處理棉、絲、麻、人造絲或合成纖維的織物,可以增加這些織物的抗水性及耐火性^[20]。在羊毛中加入 30—40% 的丙烯腈—乙烯基吡啶(85:15)合成纖維,可增加羊毛的抗縮性^[21]。聚丙烯腈與丙烯腈—乙烯基吡啶共聚物的混合纖維亦具有抗熱及抗縮性能^[22]。

離子交換樹脂

乙烯基吡啶中的鹼性氮原子使其共聚物成為良好的離子交換樹脂。例如,與炔基乙烯共聚形成陰離子(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- 等)交換樹脂^[23];以礆處理乙烯基吡啶與二乙烯基苯或三乙烯基苯共聚物的季銨鹽(加碘甲烷、溴甲烷或二甲基硫酸酯),得到吸酸的離子交換樹脂^[24]。同樣,與其他一些單體(如環烯^[25]—環己二烯-1, 3、環己二烯-1, 4、乙烯基環己烯-1;乙炔基酮^[26, 27]等)的共聚物也都可以作為離子交換樹脂或吸酸劑。

其 他

乙烯基吡啶高聚物在照相材料中有着特殊的用途。2-或 4-乙烯基吡啶的高聚物可以作為軟片中的濾光層物質^[28],其季銨鹽可以作為照相的定影劑^[29]。2-乙烯基吡啶或 5-乙基-2-乙烯基吡啶的高聚物或其共聚物(與苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯共聚)被用作為膠片中的定住層(anchoring substrata)^[30]。在這方面的應用也還有一些其他的專利記載^[31]。

在造紙方面,乙烯基吡啶與丁二烯的共聚物增加紙的乾強度及濕強度^[32]。

在潤滑油方面,6-甲基-3-乙烯基吡啶與甲基丙烯酸十二酯或 *N*-烷基-丙烯酰胺的共聚物增進潤滑劑的黏度及淤渣懸浮的性能^[33]。

乙烯基吡啶—丁二烯共聚物與酚醛樹脂的混合劑可以作為橡膠與輪胎簾子布或金屬間之膠黏劑^[34-36]。

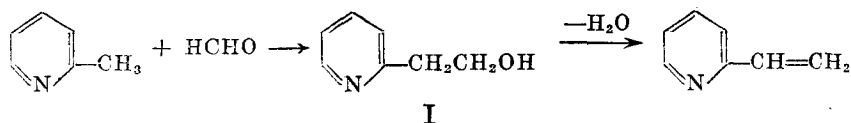
在農藥方面,3-乙烯基吡啶經試驗,是 237 種殺蟲劑中唯一在極稀濃度下仍有極高殺傷能力的^[37]。

聚乙烯基吡啶可以作為一些單體聚合中的乳化劑^[38]。

三、單體的製備及單體的性質

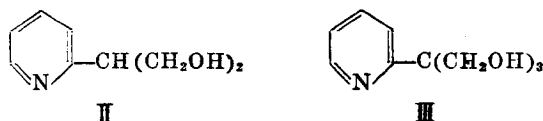
2-乙炔基吡啶

2-乙炔基吡啶是各種乙炔基吡啶中最為常用的。其最方便、最經濟的製備方法是從 2-甲基吡啶出發，經與甲醛（水溶液或三聚甲醛）縮合，再將所得 2-(β-羥基乙基)吡啶(I)脫水：



這個目前最通用的方法還是 Ladenburg 在 70 年前製備這個化合物時所採用的方法^[39]。

關於甲醛縮合部份，文獻記載較多；按年代的主要文獻記載見表 1。從表 1 中看出，在 2-甲基吡啶與甲醛用料比上，由 1:1 克分子比逐漸改進為 2:1。在前者情況下，I 的收率低，此外尚有 2-(二羥基甲基)甲基吡啶(II)的生成^[42-43]。將比例降為 1:2，則尚有更高級縮合物、2-(三羥



基甲基)甲基吡啶(III)的形成^[43]（比較由甲醛及乙醛製備季戊四醇中的多次聚合）。當 2-甲基吡啶：甲醛為 2:1 時，I 的收率得到提高，但仍僅為 30% 左右。

顯然，爲了要提高一次縮合產物 I 的收率（按甲醛計），需要提高 2-甲基吡啶的比。直到 1956 年，才有 Profft 提出這樣的實驗數據^[48]；他用了 3.15:1 得到 47.3% 的收率，用 4.51:1 得到 53.6% 的收率，但是其純度不高。

在實驗條件方面，一般在封管內或壓力釜中進行，否則收率僅有 5—8%^[48]。

表 1 中除列舉縮合條件及 I 的收率外，也舉出各工作者所記錄的 I 的沸點。I 的折光指數據記載為 n_D^{20} 1.5495^[7]，其衍生物的熔點為：鉑氯酸鹽 175°^[41]、金氯酸鹽 204°^[41]。

2-(β-羥基乙基)吡啶的脫水，早期以酸為催化劑^[39, 41]；近來多以礆催化脫水^[46-48]，一般收率很高。例如，Winterfeld 及 Heinen^[46] 以固體氫氧化鉀為催化劑，加入對苯二酚，水汽蒸餾，從 I 得到 90% 2-乙炔基吡啶；以硫酸氫鉀處理得 76% 收率，而用硫酸則僅得 65%。Profft^[48] 在 I 中加入氫氧化鉀粉（20%，重量），令其放置過夜，減壓蒸餾得 97.3% 粗 2-乙炔基吡啶；粗產品經再度在氫氧化鉀上蒸餾，仍得 83% 的較純 2-乙炔基吡啶。

除礆脫水外，也有在氧化鋁上高溫催化脫水的。據專利記載^[40]，在 288—327°C 及 10 毫米下，一次通過的收率為 72.5%，二次通過的收率為 84%，沒有聚合發生。

Арбузов 及 Луговкин 以 2-(β-溴代乙基)吡啶用二乙基亞磷酸鈉為催化劑在乙醚中進行脫溴化氫^[50]。2-乙炔基吡啶的收率為 50.5%。

2-乙炔基吡啶的沸點，據記載為：159—160°^[41]，80°/50 毫米^[46]，69—71°/30 毫米^[7]，60°/17 毫米^[51]，64.5°/20 毫米^[52]。其折光指數為 n_D^{20} 1.5442^[51]， n_D^{20} 1.5495^[7]，1.5486^[48]，1.5497^[52]。其衍生物的熔點^[51]：苦味酸鹽 152—4°，鉑氯酸鹽 174—175°，金氯酸鹽 143°。Mariella 等也記錄了 2-乙炔基吡啶的紫外吸收光譜^[51]。

2-乙炔基吡啶極易自聚。如蒸餾後不即用或不加穩定劑，即行聚合^[5, 46]；在暗中久置亦變黃^[46]。據稱，保存在真空下，可以使其不聚合^[46]。

4-乙炔基吡啶

就電子效應來講，吡啶系中 2-與 4-位上的甲基反應性能相似（3-位上的甲基不參與甲醛縮

表 1 2-甲 基 吡 啶 — 甲 醛 縮 合

作 者	 -CH ₃ :HCHO* (克分子比)	縮 合 條 件	I 的收率** (%)	I 的 沸 點 (°C)
Ladenburg (1891) ^[40]	1:1 (三聚)	加 $\frac{1}{2}$ 水, 封管, 120°, 10 小時	10—20	114—6°/9 毫米
Ladenburg (1898) ^[41]	1:1 (三聚)	加 $\frac{1}{2}$ 水, 封管, 130—5°, 10 小時	25	118—21°/15 毫米
Koenigs, Hoppe (1902) ^[42]	1:1 (40%)	封管, 130—5°	有 II	
Lipp, Richards (1904) ^[43]	1:1 (40%)	高壓釜, 130—40°, 20 小時	II: I = 1:3	
	1:2 (40%)	高壓釜, 130—40°, 20 小時	II (70%) + III	
Tulloch, McElvain (1939) ^[44]	2:1 (三聚)	高壓釜, 氫氣, 135—40°, 133 大氣壓, 9 小時	32	107—8°/7 毫米
Phillips Pet. Co. (1950) ^[45]	5:3 (37%)	高壓釜, 氫氣, 磷酸催化, 149—60°, 3 小時	46.6	116—8°/10 毫米
Winterfeld, Heinen (1951) ^[46]	2:1 (三聚)	高壓釜, 50 大氣壓開始, 140° 下加熱 8 小時	29	98—103°/3-5 毫米
Allied Chemical & Dye Corp (1951) ^[47]	2:1 (37%)	高壓釜, 氫氣, 209—42°, 35 分鐘	(26)***	
Profft (1955) ^[48]	3.15:1 (27%)	高壓釜, 氫氣, 蟻酸催化, 60 大氣壓開始, 4 小時內升溫至 240°、142 大氣壓	47.3	115—30°/15 毫米
	4.51:1 (27%)		53.6	127—32°/18 毫米

* 括號內表示三聚甲醛或甲醛水溶液的濃度。

** I、II 及 III 分別指一次、二次及三次縮合物, 見文。

*** 脫水後的 2-乙 烯 基 吡 啶 收 率。

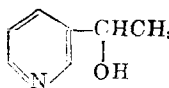
合反應), 因此, 4-乙 烯 基 吡 啶 可 同 樣 用 製 備 2-乙 烯 基 吡 啶 的 方 法 來 獲 得。文 獻 記 載 在 這 裏 不 再 詳 述。

4-(β-羥基乙基) 吡 啶 的 沸 點 為: 151—152°/13—14 毫 米^[53], 146—7°/8 毫 米^[54]。折 光 指 數 為 n_D^{25} 1.5388^[54]。其 苦 味 酸 鹽 的 熔 點 為 134—5°^[53]。

4-乙 烯 基 吡 啶 的 沸 點 據 記 載 為: 59°/12 毫 米^[53], 73°/26 毫 米^[55]。其 折 光 指 數 為 n_D^{25} 1.5490—1.5495^[54]。

值 得 提 起 的 是: 4-甲 基 吡 啶 與 3-甲 基 吡 啶 及 2, 6-二 甲 基 吡 啶 沸 點 相 近、形 成 共 沸 物, 個 別 成 份 不 易 獲 得, 以 該 吡 啶 系 餾 分 與 甲 醛 直 接 作 用, 從 而 分 離 出 4-甲 基-與 2, 6-二 甲 基 吡 啶 的 縮 合 產 物 (3-甲 基 吡 啶 不 與 甲 醛 縮 合), 是 經 濟 上 的 有 利 途 徑。Profft 最 近 成 功 地 從 這 個 混 合 餾 份, 通 過 甲 醛 縮 合, 獲 得 4-(β-羥基乙基) 吡 啶 和 6-甲 基-2-(β-羥基乙基) 吡 啶^[56]。

3-乙 烯 基 吡 啶

3-乙 烯 基 吡 啶 一 般 多 從 3-(α-羥基乙基) 吡 啶  (IV) 製 得。

Iddles 等^[57] 以 IV 用 五 氧 化 二 磷 脫 水, 獲 得 18—20% 的 3-乙 烯 基 吡 啶; 將 IV 轉 化 為 3-(α-氯 代 乙 基) 吡 啶, 再 在 氫 氧 化 鉀—乙 醇 中 迴 流 脫 氯 化 氫, 亦 同 樣 獲 得 3-乙 烯 基 吡 啶。

Frank 等 以 IV 在 氧 化 鋁 上 脫 水, 3-乙 烯 基 吡 啶 的 收 率 為 37%^[7]。

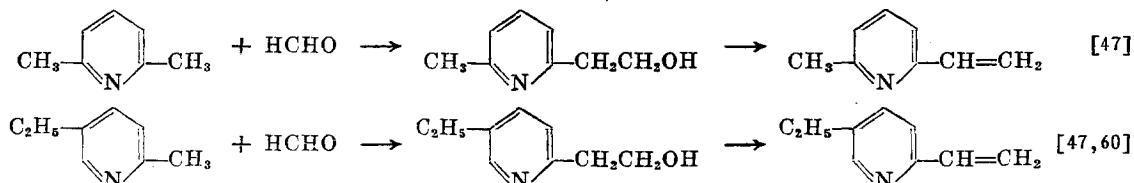
IV 可 從 3-乙 酰 基 吡 啶 還 原 製 得, 而 後 者 則 可 從 菸 酸 製 得^[58]。Swain 等 也 曾 從 菸 酸 的 裂 解 獲 得 3-乙 烯 基 吡 啶^[59]。Doering 也 敘 述 了 3-乙 烯 基 吡 啶 的 製 備 方 法^[97]。

3-乙 烯 基 吡 啶 在 室 溫 下 聚 合^[57], 其 沸 點 為 162°^[59], 折 光 指 數 為 n_D^{25} 1.5370^[59], 其 衍 生 物 的 熔

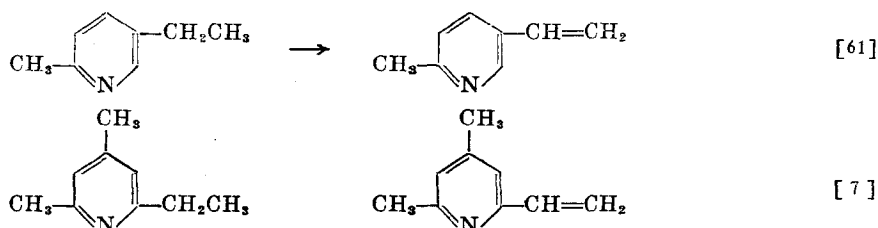
點爲^[57]：苦味酸鹽 143—4°，鉍氯酸鹽 158—160°，金氯酸鹽 138—140°。Swain 等記錄了 3-乙
烯基吡啶的紫外吸收光譜^[59]。

烷基取代的乙烯基吡啶

甲基-或乙基-乙烯基吡啶，可從適當吡啶系餾份，按具體情況，通過甲醛縮合或脫氫製備之。
例如，以甲醛與 2, 6-二甲基吡啶或 2-甲基-5-乙基吡啶縮合，再經脫水可分別獲得 6-甲基-2-乙
烯基吡啶及 5-乙基-2-乙基吡啶：



2-甲基-5-乙基吡啶及 2, 4-二甲基-6-乙基吡啶經脫氫，分別轉化爲 6-甲基-3-乙基吡啶及
4, 6-二甲基-2-乙基吡啶：



2-甲基-5-乙基吡啶，除得自吡啶系餾份外，還可自乙醛及氨合成^[60, 62, 63]，是一個有前途的原
料。

四、乙烯基吡啶的聚合及聚合物研究

自聚及共聚

據 Fuoss 稱，在 1950 年以前還沒有關於乙烯基吡啶的聚合及其高聚物性質的研究。他研
究了 4-乙基吡啶乳液聚合中的一些問題，如乳化劑的選擇、pH 的影響、時間對轉化的關係、
聚合中的鏈轉移及分級方法等，同時也進行了本體聚合的研究^[55]。4-乙基吡啶的詳細聚合動
力學研究(25°，熱聚合及光聚合，黏度法及膨脹計法)則是由 Onyon 進行的(1955)^[64]。Cashin^[65]
及 Boyes 和 Strauss^[66]都研究了聚 4-乙基吡啶的光散射及黏度。

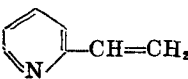
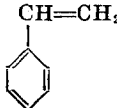
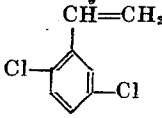
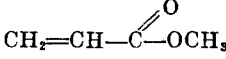
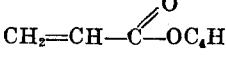
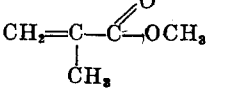
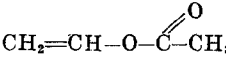
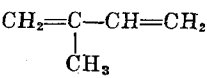
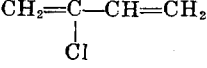
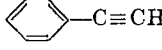
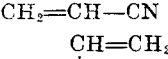
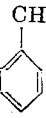
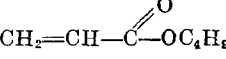
岡村和宇野曾研究 2-乙基吡啶的聚合^[67]。在研究不同芳香核對取代乙基聚合速率的影響
時，Koton 指出^[52]，較諸苯乙烯，2-乙基吡啶的聚合速率是大得多的，2-乙基噻啉的聚合
速率則與苯乙烯的相仿。

關於乙基吡啶高聚物的溶劑選擇及沉澱方法，文獻中有較詳細的敘述^[55, 68]。聚 2-或 4-乙
基吡啶光譜的記載^[68]有助於分析含該單體的共聚物之用。

在共聚方面，以 2-乙基吡啶的工作較多。表 2 列舉了所曾研究過的共聚單體 (M_2) 以及
所求得的 r_1 、 r_2 值。在與醋酸乙烯的聚合中，如 M_1 的濃度爲 10% (克分子)，僅有 2-乙基吡
啶的聚合，當濃度 < 2%，才發生共聚^[67]。Wall 等研究了 2-乙基吡啶與丁二烯共聚中時間對
轉化率的關係^[75]。乙基吡啶與丁二烯共聚物中的 1, 2-加成量以及 1, 4-加成中的順-反微觀
結構，曾被用臭氧化法^[76]及紅內光譜法^[77]研究過，這些數據有助於這個系統與 GR-S 橡膠間的比
較研究。

在前已敘述過幾個 2-及 3-(α -甲基)乙基吡啶的聚合及共聚性能^[8]。

表 2 乙 烯 基 吡 啶 (M_1) 的 共 聚 競 聚 率

M_1	M_2	溫度 (°C)	r_1	r_2	作 者
		60°	1.135 ± 0.08	0.55 ± 0.025	Walling, Briggs, Wolfsirn (1948) ^[69]
		60°	1.81 ± 0.05	0.55 ± 0.03	Котон, Сурнина (1957) ^[52]
		70°	1.1	0.9	Alfrey, Magel ^[112]
		60°	2.03 ± 0.49	0.20 ± 0.09	Aggarwal, Long (1953) ^[71]
		60°	2.51 ± 0.05	0.097 ± 0.04	Funt, Ogryzlo (1957) ^[68]
		60°	0.86 ± 0.06	0.395 ± 0.025	Walling, Briggs, Wolfsirn (1948) ^[69]
		70°	$0.70 \pm 15\%$	$0.33 \pm 15\%$	Alfrey, Bohrer, Hass, Lewis (1950) ^[70]
		70°	$30 \pm 50\%$	0	Alfrey, Bohrer, Hass, Lewis (1950) ^[70]
		65°	10	0.3	岡村, 宇野 (1951) ^[67]
		60°	0.46 ± 0.07	0.58 ± 0.05	Котон, Сурнина (1957) ^[52]
		60°	0.064 ± 0.001	5.195 ± 0.003	Котон, Сурнина (1957) ^[52]
		60°	4.0 ± 0.07	0.2 ± 0.05	Price Green (1951) ^[72]
		60°	21.88 ± 5.52	0.05 ± 0.01	Котон ^[73]
		80°	0.52 ± 0.06	0.62 ± 0.02	Fuoss, Cathers (1949) ^[74]
		60°	5.15 ± 0.09	0.46 ± 0.09	Funt, Ogryzlo (1957) ^[68]

聚 電 解 質

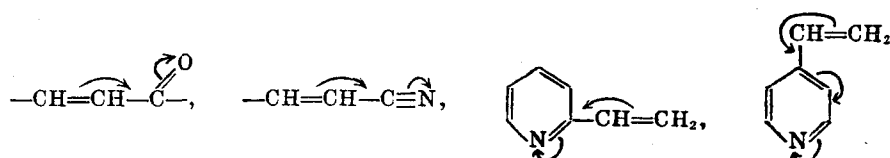
Fuoss 首先指出^[78], 含有乙烯基吡啶的高聚物, 經過吡啶環中氮原子的季銨鹽化, 乃成為聚電解質 (polyelectrolyte), 可看作為天然聚電解質——蛋白質——的模型化合物。由於在合成高分子中可以人為地改變組成, 因此可以較方便地研究一些控制變數。如在季銨化中所用的鹵烷含有較長的碳鏈, 乃成為聚皂 (polysoap)。這些方面的工作主要是由 Fuoss 和 Strauss 及其學生們進行的。工作的方面有: 聚 4-乙烯基吡啶苦味酸鹽^[79] 溴甲烷鹽^[79, 80] 溴丁烷鹽^[81] 等的電導、溴丁烷鹽^[81, 82] 和鹽酸鹽^[83] 的黏度、混合溴十二烷-溴乙烷鹽的黏度^[84] 和電荷轉變^[85] 的研究, 4-乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物苦味酸鹽^[86] 溴丁烷鹽^[87] 的電導和後者的黏度^[88] 的研究, 2-乙烯基吡啶聚合物季銨鹽的黏度^[89, 90] 以及烷烴在其溶液中的溶解作用^[90, 91] 的研究等。在這裏不詳述。Wall 等也研究了聚 2-乙烯基吡啶碘化氫鹽的遷移^[92]。

蛋白質是同時含有酸基及鹼基的高聚物, 因此同時具有酸基及鹼基的合成高聚物更近似於蛋白質。Alfrey 和 Morawetz 等^[93] 首先合成了 2-乙烯基吡啶及甲基丙烯酸共聚物, 稱之為

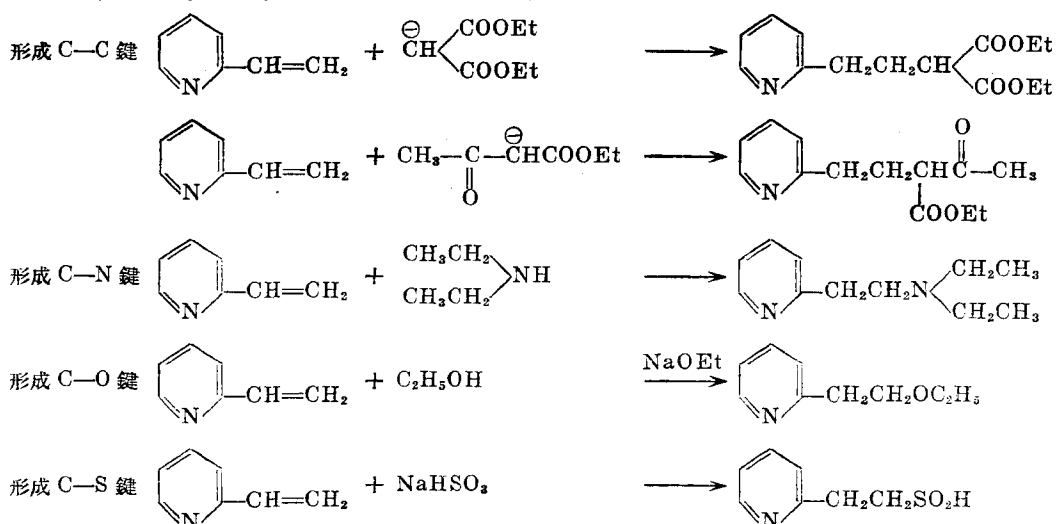
聚兩性電解質(polyampholyte),發現^[94]其在酸性介質中為聚陽離子,而在鹼性介質中為聚陰離子。Katchalsky 也從事聚兩性電解質的研究^[95],並根據電離度與聚電解質分子形狀的關係,提出了將電離化學能轉變為機械能的機械-化學體系^[96]。

五、乙烯基吡啶的有機反應

乙烯基吡啶不僅是聚合的單體,同時也是有機合成的原料。重要的是:由於吡啶環中氮原子的吸電性,2-和4-乙烯基吡啶中的乙烯基反應性能和負電性基團旁的 α 、 β -雙鍵的活性相似:

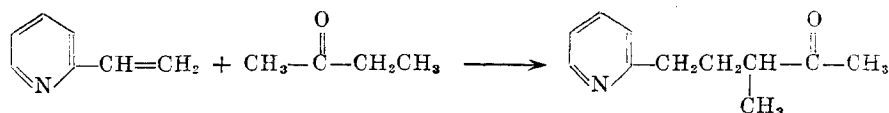


也就是說,2-和4-位上的乙烯基呈示親電子活性,與給電子試劑進行反應。這個概念首先由Doering於1947年提出,並通過下列一些反應得到驗證^[97]:

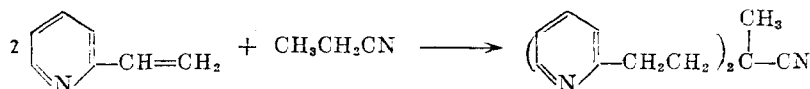


近年來,以乙烯基吡啶為起始原料的有機合成工作得到發展。

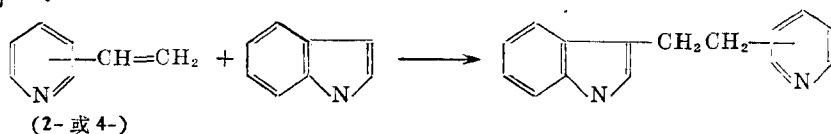
研究得最多的是上述 C—C 鍵及 C—N 鍵的加成反應。這可統稱為吡啶乙基化反應(pyridylethylation),正相當於腈乙基化反應(cyanoethylation)。例如,2-乙烯基吡啶與酮的作用(Michael 縮合)^[98-102]:



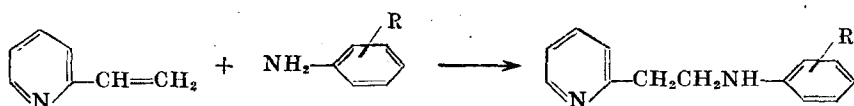
與腈化物的作用^[101]:



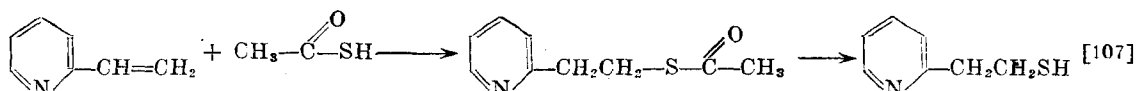
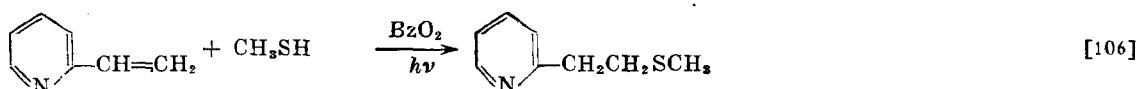
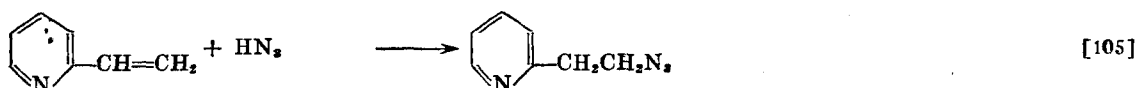
與氮茚的作用^[103]:



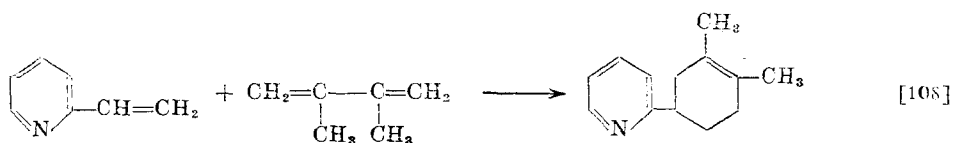
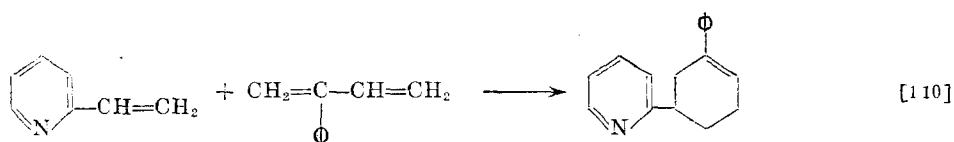
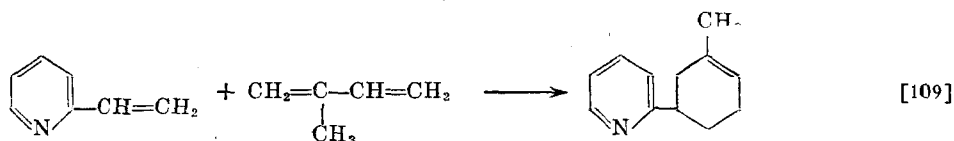
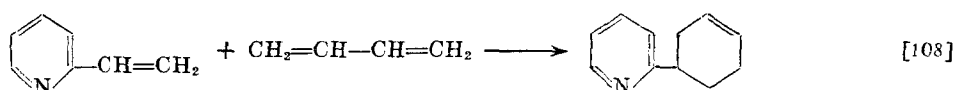
與伯胺或仲胺的作用^[48, 104]:



此外,與一些較小分子的作用如:



正和苯乙烯一樣,乙 烯 基 吡 啶 可 以 作 為 親 雙 烯 試 劑 與 共 軛 二 烯 進 行 Diels—Alder 加 成, 例 如:



奇怪的是,雖然 2-乙 烯 基 吡 啶 中 的 雙 鍵 較 之 3-乙 烯 基 吡 啶 具 有 更 大 的 極 性,但 在 Diels—Alder 反 應 中,二 者 並 不 顯 出 不 同 的 活 性^[108].

乙 烯 基 吡 啶 的 反 應 性 能 為 合 成 有 用 的 含 吡 啶 基 的 新 化 合 物 開 闢 了 途 徑. 例 如,上 述 氮 茛 化 合 物 就 是 抗 高 血 壓 劑^[103],一 些 酮 化 合 物 是 肌 肉 鬆 弛 劑^[36].

和 某 些 吡 啶 系 化 合 物 相 似,2-乙 烯 基 吡 啶 及 其 高 聚 物 與 CrO_3 作 用 形 成 加 成 物, Sisler 和 陸 婉 珍 等 作 了 這 方 面 的 研 究^[111].

綜 上 所 述,乙 烯 基 吡 啶 無 論 在 高 分 子 領 域 中 或 在 有 機 合 成 領 域 中 都 有 着 潛 在 的 用 途. 雖 然 在 實 際 應 用 方 面 的 一 些 記 載 多 出 自 專 利 文 獻,不 盡 具 有 重 大 意 義,但 是 這 些 正 指 出 發 展 的 可 能 性. 在 理 論 研 究 方 面,也 有 不 少 高 聚 物 和 有 機 合 成 及 理 論 的 工 作 待 做. 從 全 面 利 用 我 國 頁 岩 油 和 煤 焦 油 資 源 出 發,在 整 個 吡 啶 系 化 合 物 的 研 究 和 利 用 中,通 過 乙 烯 基 吡 啶 是 一 個 主 要 的 方 向.

致 謝: 在 收 集 文 獻 中 曾 得 到 于 旻 同 志 的 幫 助. 並 承 錢 保 功、高 國 經、李 斌 才、馮 之 榴、曹 孟 駁、姚 樹 人 諸 同 志 閱 讀 全 文,提 出 修 正 意 見,謹 此 致 謝.

參 考 文 獻

- [1] Fr. 849,126 (1939).
- [2] Ger. 695,098 (1940).
- [3] G. S. Whitby, Editor, "Synthetic Rubber", John Wiley & Sons, New York, 1954, pp. 724—6.
- [4] 顧以健、曾憲謀、卡列契茨, 科學通報, 507 (1957).
- [5] W. W. Rinne, J. E. Rose, Ind. Eng. Chem., **40**, 1437 (1948).
- [6] U. S. 2,402,020 (1946).
- [7] R. C. Frank, C. E. Adams, J. R. Blegen, P. V. Smith, A. E. Juve, C. H. Schroeder, M. M. Goff, Ind. Eng. Chem., **40**, 879 (1948).
- [8] G. B. Bachman, D. D. Mucucci, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2381 (1948).
- [9] J. E. Pritchard, M. H. Opheim, Ind. Eng. Chem., **46**, 2242 (1954).
- [10] U. S. 2,681,331 (1954).
- [11] U. S. 2,491,471 (1949).
- [12] Brit. 666,716 (1952).
- [13] U. S. 2,687,393 (1954).
- [14] U. S. 2,680,012 (1954).
- [15] U. S. 2,688,012 (1954).
- [16] U. S. 2,687,938 (1954).
- [17] U. S. 2,676,952 (1954).
- [18] U. S. 2,709,163 (1955).
- [19] U. S. 2,527,863 (1950).
- [20] U. S. 2,702,763 (1955).
- [21] U. S. 2,595,977 (1952).
- [22] U. S. 2,688,008 (1954).
- [23] U. S. 2,623,013 (1952).
- [24] U. S. 2,540,984; 2,540,985 (1951).
- [25] U. S. 2,683,124 (1954).
- [26] U. S. 2,469,295 (1949).
- [27] U. S. 2,510,108 (1950).
- [28] U. S. 2,606,834 (1952).
- [29] U. S. 2,548,564 (1951).
- [30] U. S. 2,606,832 (1952).
- [31] U. S. 2,448,507; 2,448,508; 2,448,525; 2,448,542; 2,448,552 (1948).
- [32] U. S. 2,654,671 (1953).
- [33] U. S. 2,666,044 (1954).
- [34] U. S. 2,561,215 (1951).
- [35] U. S. 2,615,826 (1952).
- [36] U. S. 2,671,042 (1954).
- [37] U. S. Dept. Agr. Bur. Entomal. Plant Quarantine E-863 (1953); C. A. **48**, 938 (1954).
- [38] J. E. Pritchard, M. H. Opheim, P. H. Moyer, Ind. Eng. Chem., **47**, 863 (1955).
- [39] A. Ladenburg, Ber., **22**, 2583 (1889).
- [40] A. Ladenburg, Ber., **24**, 1619 (1891).
- [41] A. Ladenburg, Ann., **301**, 128 (1898).
- [42] W. Koenigs, G. Happe, Ber., **35**, 1343 (1902).
- [43] A. Lipp, J. Richard, Ber., **37**, 737 (1904).
- [44] C. W. Tullock, S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc., **61**, 962 (1939).
- [45] U. S. 2,512,660 (1946).
- [46] K. Winterfeld, G. Heinen, Ann., **573**, 88 (1951).
- [47] U. S. 2,556,845 (1951).
- [48] E. Profft, Chem. Tech., **7**, 511 (1955).
- [49] U. S. 2,534,285 (1950).
- [50] Б. А. Арбузов и Б. П. Луговкин, ЖОХ, **22**, 1193 (1952).
- [51] R. P. Mariella, L. F. A. Peterson, R. C. Ferris, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1494 (1948).
- [52] М. М. Котон и О. К. Сурнина, ДАН СССР, **113**, 1063 (1957).
- [53] J. Meisenheimer, J. Neresheimer, O. Finn, W. Schneider, Ann., **423**, 190 (1920).

- [54] H. C. Brown, N. R. Eldred, J. Am. Chem. Soc., **71**, 445 (1949).
[55] E. B. Fitzgerald, R. M. Fuoss, Ind. Eng. Chem., **40**, 879 (1948).
[56] E. Profft, Chem. Tech., **8**, 378 (1956); **9**, 280 (1957).
[57] H. A. Iddles, E. H. Lang, D. C. Bregg, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1945 (1937).
[58] F. M. Strong, S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc., **55**, 816 (1933).
[59] M. L. Swain, A. Eisner, C. F. Woodward, B. A. Brice, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1341 (1949).
[60] R. C. Frank, J. R. Blegen, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1368 (1946).
[61] U. S. 2,611,769 (1952).
[62] R. L. Frank, F. J. Pilgrim, E. F. Riener, Organic Syntheses, **30**, 41 (1950).
[63] Brit. 749,718 (1956).
[64] P. F. Onyon, Trans. Faraday Soc., **51**, 400 (1955).
[65] W. M. Cashin, J. Colloid Sci., **6**, 271 (1951).
[66] A. G. Boyes, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., **22**, 463 (1956).
[67] 岡村、宇野、高分子化学(日本), **3**, 467 (1951).
[68] B. L. Funt, E. A. Ogryzlo, J. Polymer Sci., **25**, 279 (1957).
[69] C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1543 (1948).
[70] T. Alfrey, Jr., J. Bohrer, H. Hass, C. Lewis, J. Polymer Sci., **5**, 719 (1950).
[71] S. L. Aggarwal, F. A. Long, J. Polymer Sci., **11**, 127 (1953).
[72] C. C. Price, C. E. Greene, J. Polymer Sci., **6**, 111 (1951).
[73] M. M. Koton, 國際高分子會議論文摘要(布拉格, 1957).
[74] R. M. Fuoss, G. I. Cathers, J. Polymer Sci., **4**, 97 (1947).
[75] F. T. Wall, R. W. Powers, G. D. Sands, G. S. Stent, J. Am. Chem. Soc., **69**, 904 (1947).
[76] R. F. Dunbrook, Indian Rubber World, **117**, 486, 552 (1948); C. A. **42**, 8011 (1948).
[77] F. C. Foster, J. L. Binder, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2910 (1953).
[78] R. M. Fuoss, Science, **108**, 545 (1948).
[79] W. N. Maclay, R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4065 (1951).
[80] M. Yamin, R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., **58**, 477 (1954).
[81] R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., **3**, 246 (1948).
[82] H. Eisenberg, J. Pouyet, J. Polymer Sci., **13**, 85 (1954).
[83] R. M. Fuoss, W. N. Maclay, J. Polymer Sci., **6**, 305 (1951).
[84] U. P. Strauss, S. J. Assouy, E. G. Jackson, L. H. Layton, J. Polymer Sci., **9**, 509 (1952).
[85] U. P. Strauss, N. L. Gershfeld, H. Spiera, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5909 (1954).
[86] R. M. Fuoss, G. I. Cathers, J. Polymer Sci., **2**, 12 (1947).
[87] G. I. Cathers, R. M. Fuoss, J. Polymer Sci., **4**, 121 (1949).
[88] R. M. Fuoss, G. I. Cathers, J. Polymer Sci., **4**, 97 (1949).
[89] W. N. Maclay, R. M. Fuoss, J. Polymer Sci., **6**, 511 (1951).
[90] U. P. Strauss, E. G. Jackson, J. Polymer Sci., **6**, 649 (1951).
[91] L. H. Layton, U. P. Strauss, J. Colloid Sci., **9**, 149 (1954).
[92] F. T. Wall, J. J. Ondrejcin, M. Pikramenou, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2821 (1951).
[93] T. Alfrey, Jr., H. Morawetz, E. B. Fitzgerald, R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1864 (1953).
[94] T. Alfrey, Jr., H. Morawetz, J. Am. Chem. Soc., **74**, 436 (1952).
[95] A. Kalchalsky, I. R. Miller, J. Polymer Sci., **13**, 57 (1954).
[96] A. Kalchalsky, J. Polymer Sci., **7**, 393 (1951).
[97] W. von E. Doering, R. A. N. Weil, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2461 (1947).
[98] V. Bolkelheide, J. H. Mason, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2356 (1951).
[99] U. S. 2,579,419 (1951).
[100] R. Levine, M. H. Wilt, J. Am. Chem. Soc., **74**, 342 (1952).
[101] M. H. Wilt, R. Levine, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1368 (1953).
[102] G. Magnus, R. Levine, J. Org. Chem., **22**, 270 (1957).
[103] A. P. Gray, W. L. Archer, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3554 (1954).
[104] U. S. 2,615,892 (1952).
[105] J. H. Boyer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5248 (1951).
[106] U. S. 2,607,775 (1952).
[107] U. S. 2,607,776 (1952).
[108] W. von E. Doering, S. J. Rhoads, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4738 (1953).
[109] J. S. Meek, R. T. Merrow, S. J. Cristol, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2667 (1952).
[110] J. S. Meek, R. T. Merrow, D. E. Ramey, S. J. Cristol, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5563 (1951).

- [111] H. H. Sisler, W. C. Loh Ming (陸婉珍), E. Metter, F. R. Hurley, J. Am. Chem. Soc., **75**, 446 (1953).
- [112] T. Alfrey, Jr., B. Magel, 見 T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization", Interscience Publishers, New York, 1952, p. 40.