

# 交联聚 N-(乙烯苄基)乙二胺的合成 (II)\*

何炳林 周勤馨

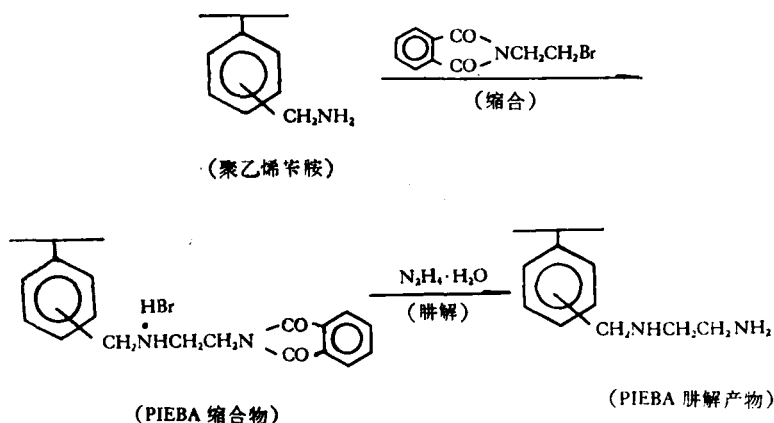
(南开大学化学系)

## 摘 要

为了探索合成交联的聚 N-(乙烯苄基)乙二胺的其它方法,本文对另两条反应路线进行了研究。其一,由聚乙烯苄胺和 N-(β-溴乙基)苯二甲酰亚胺缩合,再通过肼解,释出伯胺基。经证明上述反应系按预期的方向进行。其二,通过氯甲基化聚苯乙烯和乙醇胺缩合,再经卤代和伯胺化。文中对上述各步反应都进行了研究,并对最后一步的异常现象进行了探讨。为避免可能的付反应,成功地保护了仲胺基,但在随后的溴代反应中,酰胺键被破坏,致使付反应仍旧发生。

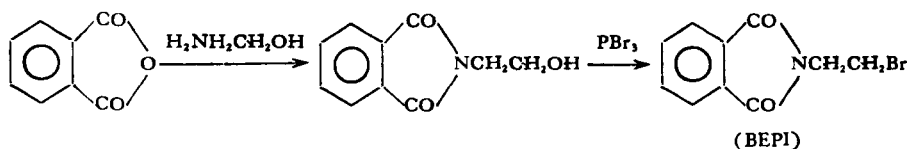
本文继续探索合成交联的 N-(乙烯苄基)乙二胺的其它方法,并着重对所涉及的一系列高聚物功能基反应进行研究。

### 1. 由聚乙烯苄胺和 N-(β-溴乙基)苯二甲酰亚胺缩合,再肼解



如能由 N-(β-溴乙基)邻苯二甲酰亚胺 (AEPI), 和氯甲基化苯乙烯共聚物缩合, 那么 PIEBA 缩合物的制备, 不但方法简单, 而且符合功能基的要求, 可是 AEPI 至今不能制得<sup>[1]</sup>。

#### (1) N-(β-溴乙基)苯二甲酰亚胺的制备<sup>[2]</sup>



\* 1981年6月8日收到。

所得产物为白色结晶, m. p. 82—84.5°C.  $^1\text{H}$  NMR 谱分析证明产物是 BEPI.

## (2) 缩合反应

反应式如前. 为避免叔胺化和季胺化的发生, 将 1.1 倍过量的 BEPI 以结晶或溶液的形式逐渐加入热的聚乙烯苄胺-溶胀剂体系. 结果看出, 二氧六环、二甲基甲酰胺和乙二醇二乙醚等较其它溶剂为好, 结果见表 1.

红外光谱在  $1710\text{ cm}^{-1}$  和  $1780\text{ cm}^{-1}$  的一个强一弱两个吸收带, 是缩合物的酰亚胺二个羰基的伸展振动吸收. 由测定缩合物溴含量的结果, 计算出功能基克分子转化率为 40—50%.

表 1 PIEBA 树脂的制备

| 序 号              |          | PIEBA-4                              | PIEBA-7                        | PIEBA-8              |
|------------------|----------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| 缩<br>合<br>反<br>应 | 聚乙烯苄胺    | 3.9(g)<br>(21.4meq)                  | 5.0(g)<br>(27.5meq)            | 2.1(g)<br>(11.6meq)  |
|                  | BEPI     | 6.0(g)<br>(23.5mmol)                 | 7.7(g)<br>(30.3mmol)           | 3.5(g)<br>(12.7mmol) |
|                  | 溶胀剂      | DMF<br>20ml                          | 二氧六环<br>足 量                    | 乙二醇二乙醚<br>7.5ml      |
|                  | 反应温度(°C) | 105                                  | 105                            | 120                  |
|                  | 反应时间 (h) | 21                                   | 10                             | 20                   |
|                  | 其 它      |                                      | $\text{N}_2$ 下反应, 其间尽量<br>蒸出溶剂 | $\text{N}_2$ 下反应     |
| 胍<br>解<br>反<br>应 | 缩合物用量    | ~21.4 meq                            | ~27.5 meq                      | ~5 meq               |
|                  | 80%水合胍   | 3.4g (二次)<br>(108mmol <sup>1</sup> ) | 3.3g<br>(83mmol)               | 1.0g<br>(25mmol)     |
|                  | 反应温度(°C) | 100                                  | 100                            | 80                   |
|                  | 反应时间 (h) | 6                                    | 10                             | 6                    |
| 产物交换量<br>(meq/g) |          | 5.27                                 | 6.17                           | 5.25                 |

为提高反应之转化率, 用三正丁胺作为酸受体<sup>[3]</sup>. 它吸收了反应中产生的大部分溴化氢, 但对最终产物的交换量却无明显的提高. 这说明反应中伯苄胺基的质子化, 不是影响缩合反应收率的原因. 鉴于小分子苄胺可以和 BEPI 发生胺解反应<sup>[4]</sup>, 而不是这里讨论的胺化缩合反应, 故考虑大分子苄胺是否由于发生了这一付反应, 而影响了反应的转化率. 实验表明, 缩合产物经  $\text{NaHCO}_3$  稀溶液或 2.5%  $\text{NaOH}$  溶液淋洗后, 溴含量大多降得很低. 这一事实说明缩合产物中大多没有胺解反应的付产物.

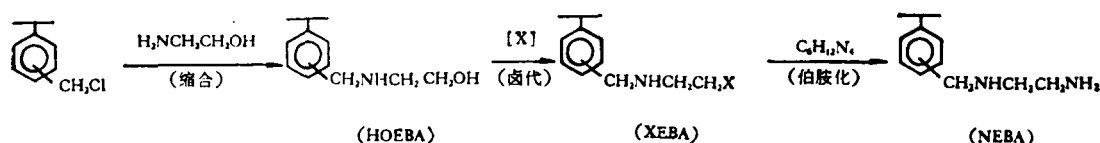
在 PIEBA-7 反应中通过浓缩反应液, 提高了最终产物的交换量. 看来, 1.1 倍过量的 BEPI 对于这一反应仍然是不足的, 这也许是影响反应转化率的因素之一. 可是为了防止叔胺化和季胺化的发生, BEPI 的过量比又必须尽可能的小.

(3) 胍解反应 反应式如前, 为了保证胍解反应的完全, 使用了过量的水合胍或重复

胼解一次。为保证胼解产物中无残留的邻苯二甲酰胼沉淀物(它不溶于一般有机溶剂,甚至 DMF),又在沙氏提取器中以 50% 水合胼萃取之。由产物的红外光谱可见  $1710\text{ cm}^{-1}$  和  $1780\text{ cm}^{-1}$  的吸收带完全消失,证明胼解反应是彻底的。

## 2. NEBA 树脂的合成

反应式:



(1) HOEBA 树脂的制备 反应式如前,如表 2 所示,本文对这一步缩合反应的加料方式。反应温度、时间和溶胀体系的影响进行了考察。产物交换量可达  $4.04\text{ meq/g}$ ; 而 HOEBA 树脂的理论交换量应为  $4.33\text{ meq/g}$ 。说明叔胺化和季胺化可控制在较低的程度。

表 2 HOEBA 树脂的制备

| 序号                         |        | HOEBA-2 | HOEBA-4        | HOEBA-5        | HOEBA-6         |
|----------------------------|--------|---------|----------------|----------------|-----------------|
| 条件与结果                      |        |         |                |                |                 |
| 氯甲基苯乙烯 (g)                 |        | 15      | 33.5           | 134            | 133             |
| 乙醇胺                        | 用量 (g) | 24      | 31.5           | 213            | 201             |
|                            | 过量比    | 5:1     | 3:1            | 5:1            | 5:1             |
| 溶胀剂                        |        | DMF     | DMF<br>(溶胀后滤去) | DMF<br>(溶胀后滤去) | 二氧六环<br>(溶胀后滤去) |
| 加料方式*                      |        | 正序      | 倒序             | 倒序             | 倒序              |
| 反应温度( $^{\circ}\text{C}$ ) |        | 60      | 62             | 62             | 100             |
| 反应时间(h)                    |        | 10      | 10             | 10             | 10              |
| 产物交换量 (meq/g)              |        | 3.91    | 3.95           | 4.01           | 3.82            |

\* 正序加料系指乙醇胺加入氯甲基聚苯乙烯;反之则为倒序加料。

(2) 卤代反应<sup>[5]</sup> 反应式如前,对此反应的不同溶胀体系,不同卤代试剂和不同温度下的结果进行了比较,发现氢溴酸浓度对卤代结果有很大影响,浓氢溴酸( $\sim 50\%$ )和三溴化磷的卤代效果优于浓盐酸与无水氯化锌的混合物,二氯亚硫酸和氢碘酸,以氢溴酸为溶胀剂,不但“溶胀能力”强,而且避免有机溶剂对氢溴酸的稀释或不相溶现象,加热有利于氢溴酸的溴代(见表 3)。

溴代产物的红外光谱在  $600\text{ cm}^{-1}$  有 C—Br 的伸长振动吸收。产物经稀硫酸充分淋洗后由氢溴酸盐转化为硫酸盐型:

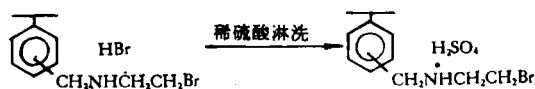


表 3 XEBA 树脂的制备

| 序 号                 | XEBA-7a*                          | XEBA-12                                          | XEBA-13                                                                   | XEBA-15**            |
|---------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| HOEBA 树脂            | 21.1(g)                           | 10.0(g)                                          | 10.0(g)                                                                   | 29.8(g)              |
| 溶 胀 剂               | 丙 酮<br>(溶胀后滤去)                    | HBr<br>(如下)                                      | HBr<br>(如下)                                                               | 二氧六环<br>45(ml)       |
| 卤代试剂                | HBr<br>( $d = 1.44$ )<br>62.5(ml) | HBr( $d = 1.44$ )<br>43.3(g)<br>气体 HBr<br>8.7(g) | HBr( $d = 1.44$ )<br>37.4(g)<br>气体 HBr<br>7.5(g)<br>浓 $H_2SO_4$<br>4.0(g) | $PBr_3$<br><br>45(g) |
| 反应温度( $^{\circ}C$ ) | 130                               | 120                                              | 100                                                                       | 80                   |
| 反应时间 (h)            | 8                                 | 10                                               | 10                                                                        | 7                    |
| 产物硫酸盐样品 Br%         | 10.90                             | 13.38                                            | 11.88                                                                     | 12.6                 |
| 克分子转化率(%)           | 49.1                              | 61.6                                             | 54.0                                                                      | 57.7                 |

\* 加料系以溶胀的树脂加入卤代试剂中,在升温过程中蒸出溶剂; \*\* 产物磷含量分析结果为零。

后者之溴含量为 13.4%,相应的卤代克分子转化率为 61.6%。

(3) 伯胺化反应 反应式如前,实验条件见表 4。

表 4 XEBA 树脂的伯胺化反应

| 序 号                 | NEBA-12           | NEBA-14a*         | NEBA-14b**        |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| XEBA 树脂             | XEBA-12<br>3.7(g) | XEBA-14<br>1.8(g) | XEBA-14<br>2.0(g) |
| 溶 胀 剂               | 无水乙醇              | 无水乙醇              | 氯 仿               |
| 六次甲基四胺              | 7.7(g)            | 3.8(g)            | 0.55(g)           |
| KI                  | 3.5(g)            | 3.5(g)            | —                 |
| 反应温度( $^{\circ}C$ ) | 38                | 38                | 38                |
| 反应时间 (h)            | 20                | 16                | 6                 |
| 产物交换量<br>(meq/g)    | 4.25              | 3.46              | 2.91              |

\* 产物中残余溴含量 1.86%; \*\* 产物元素分析氮含量 5.14%; 产物和 10 N 盐酸在 100 $^{\circ}C$  封管中水解 16h 后,交换量为 2.97 meq/g,氮含量为 5.21%。

按有机化学中 Delépine 反应的结果,此反应可得到反应式所示的产物。但是 XEBA 树脂经过这一反应后,交换量没有增加,甚至反而降低,见表 4。虽曾在反应条件方面作了各种调整:添加 NaI (或 KI) 以提高溴代物的反应活性;用 NaOH 或  $Na_2CO_3$  调节反应体系的酸碱度;用六次甲基四胺和盐酸配制成 pH 等于 7 的缓冲液作为反应试剂,均未奏效。

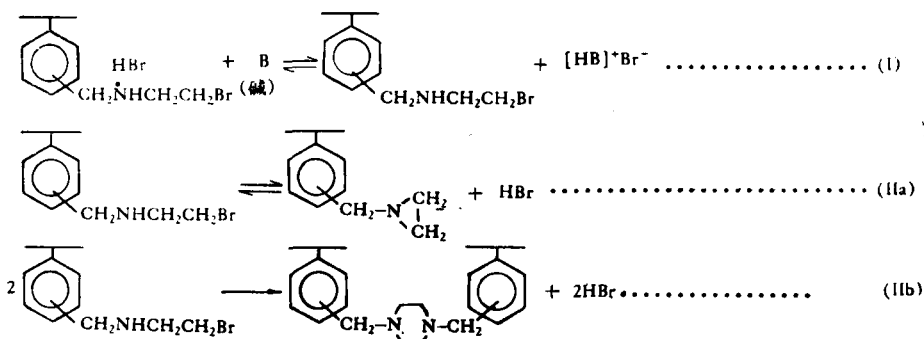
对于未作酸碱调节的反应体系,曾测得 pH 为 5.6—5.0,恰在 Sommelet 反应的最宜 pH 范围内,正是由于反应介质 pH 的不同才导致 Sommelet 反应和 Delepine 反应的不同结果:



但是产物的红外光谱表明无醛基存在,而在  $1650\text{ cm}^{-1}$  却有一个中等强度的吸收带. 按 Angyal<sup>[6,7]</sup> 的解释, Sommelet 反应是经过一个亚胺中间体而完成的. 而亚胺基  $\text{C}=\text{N}$  的伸展振动吸收也应该出现在  $1650\text{ cm}^{-1}$ . 为确认此吸收之归属,特将产物和  $10\text{N}$  盐酸在  $100^\circ\text{C}$  封管中水解 16 小时. 水解后产物的红外光谱图几乎无变化,  $1650\text{ cm}^{-1}$  的吸收依然存在. 由此看来,不像发生过 Sommelet 反应,除非在生成醛的同时,还有伯胺基存在,它们随着 pH 的变化,可缩合,可水解却不能显示伯胺的交换量.

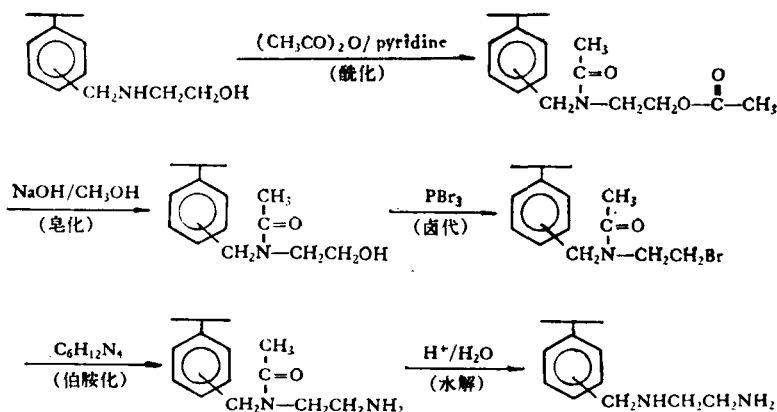
实验中还发现三个异常现象: (1) 用水或碱溶液淋洗 XEBA 树脂的硫酸盐样品均使其溴含量降低,如加热则更低; (2) 以三甲胺胺化 XEBA 树脂,同样不能使其交换量提高,甚至降低. (3) XEBA-15 的硫酸盐型样品含溴量 12.6%, 经  $\text{NaOH}$  稀溶液淋洗后,溴含量降至 1.44%. 再以稀氢溴酸长时间淋洗,最后重新转化为硫酸盐型,测得其溴含量为 8.85%. 综上所述, XEBA 树脂的氢溴酸盐和六次甲基四胺,三甲胺或无机碱反应时,可能产生如下反应:

于是 XEBA 的游离胺又可发生下式链节内的<sup>[8,9]</sup>和链节间的<sup>[10]</sup>缩合反应:



当然,如果空间位置允许的话,多个链节间的缩合也是可能的. 由此式出发,计算产物中的氮含量与实测氮含量值相接近.

(3) XEBA 树脂中苄胺基的酰化保护 为了避免产生付反应,作如下的酰化保护:



第一步酰化反应产物的红外光谱在  $1650\text{ cm}^{-1}$  和  $1740\text{ cm}^{-1}$  分别有酰胺和酯的羰基伸展振动的强吸收, 而且酰化产物的交换量可以降至  $0.52\text{ meq/g}$ 。这说明仲胺基的酰化可达较高的程度。在皂化产物的红外光谱中, 酯的两个特征吸收 ( $1740$  和  $1220\text{ cm}^{-1}$  处) 接近消失, 而酰胺羰基的强吸收则依然存在。而且, 皂化产物交换量的微小增长 (从  $0.52$  增至  $0.57\text{ meq/g}$ ) 也证明酰胺被定量地保留下来。但是在此后的溴代反应中, 羟基虽被一定程度的溴代了, 从产物的红外光谱表明, 酰胺羰基的伸展振动吸收已大大减弱, 尽管一再降低此反应温度, 酰胺键仍不能承受  $\text{PBr}_3$  的破坏。所得的产物实为部分酰化, 又部分溴代的结构, 所以在伯胺化一步中仍可发生链节内或链节间胺化缩合的付反应。

致谢: 赵芬芝老师做了大量的卤含量测定工作, 谨表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Wolfe, S. and Hasan, S. K., *Can. J. Chem.*, **48**, 3572 (1970).
- [2] Rabjohn, N., "Organic Syntheses", (2nd edition), Coll. Vol. IV, Wiley, 1963, p. 106.
- [3] Sommer, H. Z. and Jackson, L. L., *J. Org. Chem.*, **35**, 1558 (1970), *ibid.*, **36**, 826 (1971).
- [4] Kormendy, K. and Volford, J., *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, **32**, 121 (1962), *Chem. Abstr.*, **58**, 1444f (1963).
- [5] Gilman, N. H., "Organic Syntheses", (2nd edition) Coll. Vol. I, Wiley, 1951, p. 25, Blatt, A. H., *ibid.*, Coll. Vol. II, Wiley, 1950, p. 358; Horning, E. C., *ibid.*, Coll. Vol. III, Wiley, 1955, p. 370.
- [6] Adams, R., "Organic Reactions", Vol. 8, Wiley, New York, 1954, p. 198.
- [7] Angyal, S. J., et al., *J. Chem. Soc.*, 1953, 1742.
- [8] Hennion, G. F., et al., *J. Org. Chem.*, **27**, 2008 (1962).
- [9] Elderfield, R. C., "Heterocyclic Compounds", Vol. I, J. Wiley & Sons, Inc., 1950, p. 61.
- [10] Kiyohisa, Furu Kawa, et al., *J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect.*, **54**, 664 (1951); *ibid.*, 666 (1951).

## THE SYNTHESIS OF THE CROSSLINKED POLY-N-(VINYL BENZYL) ETHYLENEDIAMINE (II)

He Binglin and Zhou Qinxin

(Department of Chemistry, Nankai University)

### ABSTRACT

In order to get the title compound the functionalization of chloromethylated PS were carried out in the following two ways:

(1) The poly-N-(vinylbenzyl)amine resin prepared was reacted with N-( $\beta$ -bromoethyl)phthalimide, followed by the hydrazinolysis. It has been verified that the two reactions proceed as anticipated.

(2) Chloromethylated PS was aminated with ethanolamine, after which the hydroxyl group of the amine was replaced by a halogen and then followed by reacting with hexamethylenetetramine. Each reaction involved, was studied, and the anomalous phenomena exhibited in the final stage were discussed. To avoid the probable side-reactions, the secondary amine of the intermediate was successfully blocked. However, the side-reaction persisted because of the cleavage of the amine bond during the halogenation with phosphorus trihalide.