

交联聚 *N*-(乙烯苄基)乙二胺的合成(I)*

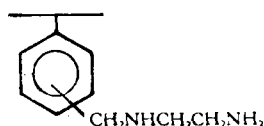
何炳林 周勤馨

(南开大学化学系)

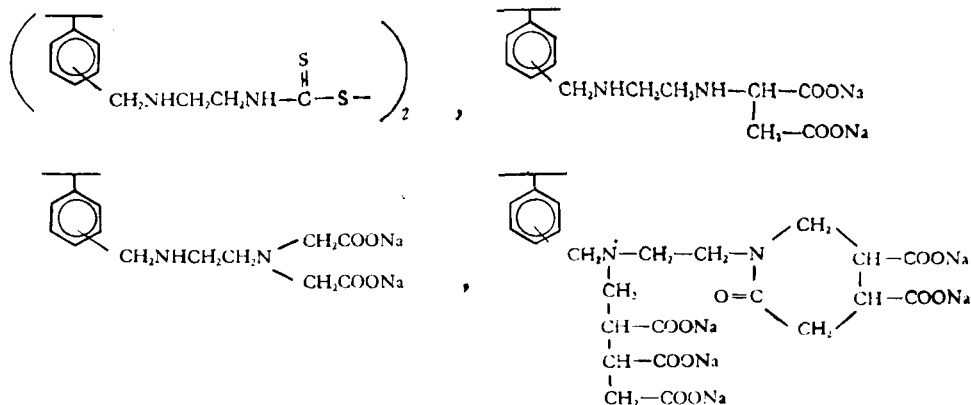
摘 要

聚 *N*-(乙烯苄基)乙二胺是一种很有用的功能基高聚物。但在直接胺化的合成过程中,乙二胺的两端反应极易发生,常导致严重的附加交联,因而产物中的伯胺基含量大大降低。通过对直接胺化反应的改进,乙二胺的两端反应可控制在较小的比例,从而提高了伯胺基的含量。在另一方法中,乙二胺的一个胺基先被酰化保护起来,这样在胺化时就避免了乙二胺的两端反应。在随后的水解过程中,伯胺基又被释出。上述两种方法制得的产物均接近我们所要合成的结构。它们的链霉素吸附试验结果,显示了预期的效果。

1953年 Pepper 等人^[1]首次试用氯甲基化聚苯乙烯和乙二胺反应,合成交联的聚 *N*-(乙烯苄基)乙二胺或称 *N*-(β-氨基乙基苄胺树脂):



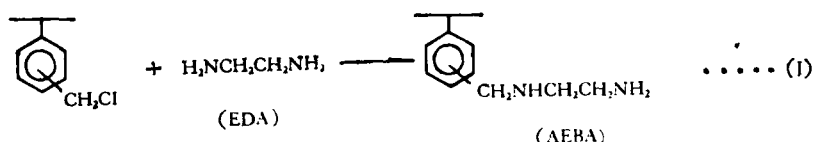
六年后,类似的工作才重见报道,并取得了专利权。其中 Reuter 等人^[2]在交换量和交换速度上都有了提高。近来,研究孔结构、动力学性能和耐热性的文章也见诸报道^[3]。这类树脂除用作一般的阴离子交换树脂外,还可以和铜、汞等二价金属离子络合用于水处理。目前,以这种树脂作为中间体,再引入各种有机络合试剂,制成新的功能基高聚物^[4-7]:



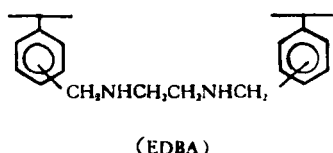
* 1981年6月8日收到。

我们通过四种不同的方法合成了两种树脂,产物在分离和提纯链霉素的应用中显示了预期的效果。

1. 氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物直接胺化



这反应极易生成乙二胺两端反应产物:

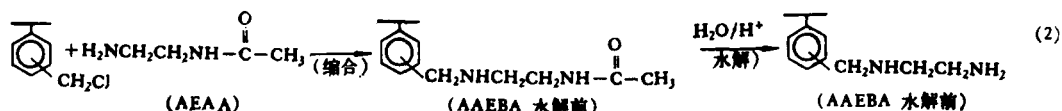


此产物导致严重的附加交联^[8]。

本文所用的氯甲基化苯乙烯-二乙烯苯共聚物,交联度6%;200*汽油致孔,用量100%;Cl%为17.2,系由南开大学化工厂提供。氯甲基化树脂先通过溶胀试验,并选择了二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂,对反应的配料比、溶胀剂和反应温度作了一系列的研究,获得了较高的交换量(7.92 meq/g)的AEBA树脂。结果见表1。

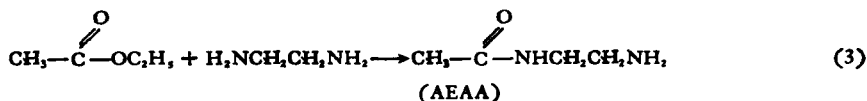
由氯甲基化聚苯乙烯中的氯含量计算出AEBA树脂的理论交换量为8.7 meq/g。再根据AEBA树脂的实际交换量又计算出其中乙二胺两端反应和一端反应的比例如表3所示和Shambhu等人^[9]的研究结果相比,乙二胺两端反应的比例可降至13.3%。因此伯胺基含量可达43.3%,产物接近纯的N-(β-氨基乙基)苄胺的结构。

2. N-(β-氨基乙基)苄胺树脂的合成



这种方法可避免乙二胺的两端反应。如缩合产物(即AAEBA 水解前)能完全水解,则可得到占总交换量一半的伯胺基。

(1) N-(β-氨基乙基)乙酰胺是按[9]方法合成的。



AEAA 极易潮解,熔点测定不易准确,用气相色谱和¹H NMR 谱分析,证明其纯度和结构。

(2) 缩合反应 使用的氯甲基化苯乙烯共聚物规格同前。经溶胀试验选用DMF为溶剂。在研究此反应的各影响因素后,于AEAA五倍过量的条件下,测定了在不同温度、

表 1 AEBA 树脂的制备

条件结果 序号	氯甲基化 聚苯乙烯 (g)	DMF ^a (ml)		乙二胺 (g) (过量比)	反应条件		产物交换量 (meq/g)
		总量	滤去		温度(°C)	时间(h)	
AEBA-(3)1	16	50	29	94 (20:1)	60	2	7.58
						4.5	7.66
						7	7.70
						10	7.85
AEBA-(3)2	16	50	29	94 (20:1)	40	2	7.67
						4.5	7.77
						7	7.74
						10	7.92
AEBA-(4)1	16	50	30	47 (10:1)	80	5.5	6.95
						10	6.82
						15	6.94
						20	6.87
						22 ^b	6.94
AEBA-(4)2	16	50	30	47 (10:1)	60	5.5	7.12
						10	6.82
						15	6.94
						20	6.95
						22 ^b	7.12
EDBA	67	200	—	24 (1.2:1)	80	6	3.62 ^c

- a. 溶胀至平衡后,滤去过剩的溶剂;
b. 20 小时后加水 10 ml 继续反应;
c. 比表面积为 91.53 m²/g; 相同聚合物母体的 AEBA-(3)1 比表面积为 26.62 m²/g.

表 2 AEBA 树脂中乙二胺两端反应的减少

条件与结果 对比		交联度 (%)	氯含量 (%)	氯甲基化 百分数 (%)	乙二胺 过量比	产物 氮含量 (%)	产物交换量 (meq/g)	乙二胺两种反应 方式的克分子比 一端:二端
文 献 值	氯甲基化 Popcorn 苯乙烯-二乙烯苯 共聚物(8)	0.2	5	16	10:1	2.53	—	21:79
			13	50	10:1	6.46	—	17:83
			23	100	10:1	10.72	—	0:100
实 验 值	AEBA-(4)2	6	17.2	68	10:1	—	7.12	70:30
	AEBA-(3)2				20:1	—	7.92	86.7:13.3

时间下的产物交换量,结果见表 3.

表 3 AAEBA 树脂的制备

条件与结果 序 号	缩 合 反 应				水 解 反 应**			
	AEAA 过量比	温度 (°C)	时间 (h)	产物交换量 (meq/g)	时间 (h)	产物交换量 (meq/g)	水解率 (%)	伯胺基含量 (%)
AAEBA-(3)2	5:1	40	3	3.04	30	6.09	79.9	44.4
			5	3.17	30	6.32	78.6	44.0
			7	3.25	30	6.31	77.3	43.6
AAEBA-(3)1	5:1	60	3	3.27	30	6.21	71.3	41.6
			5	3.31	30	—	—	—
			7	3.45	30	6.38	67.0	40.1
AAEBA-(4)	5:1	60	5.5	3.38	3	6.11	58.2	36.8
			10	3.34	7	6.38	63.7	38.9
			15	3.54	12	6.75	71.0	41.5
			20	3.56	20	6.75	71.0	41.5
			22*	3.53	30	6.63	68.7	40.7

* 反应 20 小时后加水继续反应;**水解反应系在 100°C, 10N 盐酸封管中进行。

据计算,反应(2)中缩合产物的理论交换量为 3.68meq/g。表 3 中实验值为 3.56meq/g,这说明缩合反应中叔胺化和季铵化可以控制在很低的程度。

(3) 水解反应 实验表明,使用 100°C 10N 盐酸在封管中^[10]的水解程度较脂肪酰胺的其它水解条件(用 10% 或 20% 盐酸)好(为 70—80%),见表 3。水解反应 12 小时后,不能继续提高水解程度,见图 1,这可能是 Donnan 膜效应使得树脂相中的 HCl 浓度远低于液相中的浓度所致

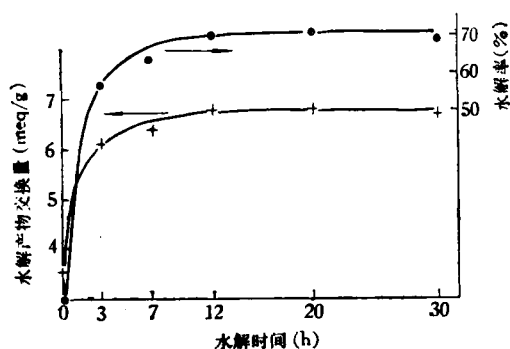


图 1 AAEBA 树脂的水解反应和时间的关系

(4) 反应过程的证明 产物的红外光谱分析表明,缩合物在 1660cm^{-1} 有酰胺羰基伸展振动的强吸收;水解后该吸收带基本上消失,留下一个吸收肩,说明酰胺基本上已被水解,但并不完全。水解后伯胺基的释出本应在 3550cm^{-1} 附近显示 $-\text{NH}_2$ 的特征吸收,但由于水分的干扰而被掩盖,故将样品转化为胺类的盐酸盐,于是观察到在 2960cm^{-1} 出现了一 NH_3^+ 的伸展振动吸收,在 2720cm^{-1} , 1615cm^{-1} 分别出现 $-\text{NH}_3^+$ 的伸展振动吸收和剪式振动吸收。此外,水解前后产物交换量的变化和反应的进程也是完全相符的。

尽管由于水解反应未能定量完成,水解产物中存在一些含酰胺的结构单元,伯胺基的含量仍可在 40% 以上。

3. N -(β -氨基乙基)苄胺树脂的链霉素吸附试验

链霉素的分离提纯,在很长一个时期内是使用一种小分子的伯胺基化合物,它可以和发酵液中的链霉素结合,生成一种沉淀,而达到分离提纯的目的。这种工艺只能采用间歇操作,而且效率低,劳动条件恶劣。

本文所合成的树脂是一种伯胺基高聚物,能起到小分子伯胺分离提纯链霉素的功效。为此用上述两种 N -(β -氨基乙基)苄胺树脂和无伯胺基的 EDDB 树脂、AAEBA 水解前的产物分别进行了链霉素吸附试验,见表 4。

表 4 链霉素吸附试验结果*

树脂种类	主要功能基	吸附量(万单位/ml 树脂)
AEBA-(3)2	伯胺、仲(苄)胺	14.40
EDDB	仲(苄)胺、叔(苄)胺	5.80
AAEBA-(4) 水解前	仲(苄)胺、酰胺	2.55
AAEBA-(4) 水解后	伯胺、仲(苄)胺、酰胺	14.30

* 吸附量测定是以一定量的树脂吸附高浓度的链霉素硫酸盐水溶液,再以三倍于树脂体积的蒸馏水快速淋洗,然后以稀硫酸解析,以旋光法测定解析液之链霉素效价而算得。此表中列出的数据是华北制药厂测定结果。

吸附试验的结果说明伯胺基是吸附链霉素的活性基团,而酰胺基、仲胺基、叔胺基都显示了相对的吸附惰性。可见,交联的聚 N -(乙烯苄基)乙二胺树脂吸附链霉素的实质和小分子伯胺一样,也是伯胺基和链霉素分子中的醛基生成 Schiff 碱的反应。所以,含伯胺基的功能高聚物可以成功地代替小分子伯胺化合物用于链霉素的生产。这样既可使生产连续化,又可大大改善工人的劳动条件。

参 考 文 献

- [1] Pepper, K. W., Paistey, H. M. and Young, M. A., *J. Chem. Soc.*, 12, 4097(1953).
- [2] Reuter, R. B. H., et al., *Bri. Pat.*, 1,058,625.
- [3] Vses. Simp. Termodin. Ionnoogo Obmena, 2, 40(1975), *Chem. Abstr.*, 88, 153338h(1978); *Kolloidn. Zh.*, 42(2), 216(1980), *Chem. Abstr.*, 92, 193172k(1980); *Dokl. Akad. Nauk BSSR*, 23(11), 1013(1979), *Chem. Abstr.*, 92, 59540d(1980).
- [4] Norio Kobayshi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 15, 329(1977).
- [5] 特开昭, 50-114, 486.
- [6] 特开昭, 50-115, 683.
- [7] AD-A068, 253.
- [8] Shambhu, M. B., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15(3), 525(1977).
- [9] Hill, J. and Aspinall, S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 822(1939).
- [10] Weiss, F. T., "Determination of Organic Compounds Methods and Procedures" 1970, 259.

THE SYNTHESSES OF THE CROSSLINKED POLY-N-(VINYLBENZYL)ETHYLENEDIAMINE(I)

He Binglin and Zhou Qinxin

(Department of Chemistry, Nankai University)

ABSTRACT

Poly-N-(vinylbenzyl)ethylenediamine is a functional polymer of scientific and economic significance. Owing to the disubstitution of ethylenediamine(EDA) during the direct amination of crosslinked chloromethylated polystyrene with EDA, predominant secondary crosslinking usually occurs, resulting with a low content of the expected primary amino group.

The disubstitution has been diminished to 13.3% by some improvements done in this laboratory, and so the content of the primary amine has been raised to as high as 43.3%. In another method, to avoid the EDA disubstitution one of the two primary amino groups in EDA was acetylated prior to the amination procedure, and the primary amino group was regenerated through a hydrolysis procedure. The two investigated methods resulted mainly in the desired monosubstituted products.

The products obtained from these two different methods were applied to the separation and purification of streptomycin, of showed the desirable properties.