

研究简报

聚酰胺的合成——N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺的双活性酯与脂族二胺间在温和条件下的缩聚反应*

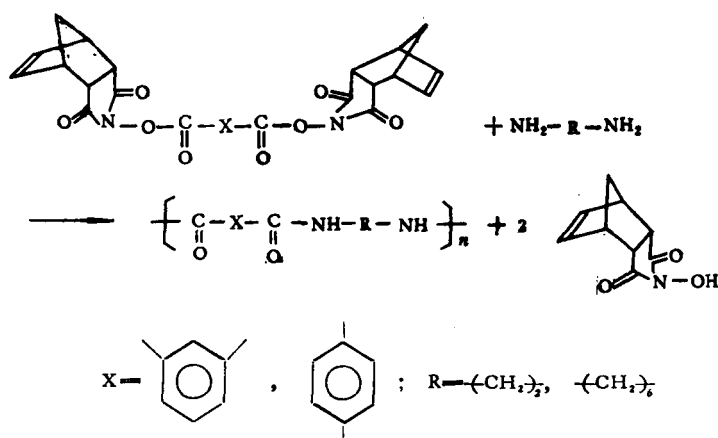
陆承勋 刘佩刚 胡 昌

(北京大学化学系) (中国科学院化学研究所)

在合成聚酰胺的研究中,关于由 N-羟基化合物 O,O'-双酰基衍生物与二元胺在温和条件下合成聚酰胺的报道较少。Overberger 及 Šebenda^[1] 首先研究了 N-羟基丁二酰亚胺的双活性酯及 N-羟基邻苯二甲酰亚胺的双活性酯与派嗪间的缩聚反应。Ueda、Imai 等则报道了另两类活性双酯,如 1-羟基苯并三氮唑的双活性酯^[2]及 O,O'-间苯二甲酰双肟^[3]与二元胺间的缩聚合成聚酰胺的结果。

我们在将生物活性聚丙烯酸酯的胺解反应用于固定化血清蛋白质及胰酶的基础上^[5,10],研究了在室温下将双活性酯与二元胺的胺解缩聚反应,提供了合成聚酰胺的一种新的方法。

本文首先合成了两个新的互为异构体的双活性酯: N,N'-(间苯二甲酰二氧)双(5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺), (简称 IPBONB), 及 N,N'-(对苯二甲酰二氧)双(5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺) (简称 PBONB), 然后分别与脂族二胺进行胺解反应,合成了半硬链的聚酰胺。



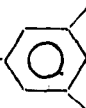
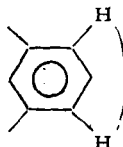
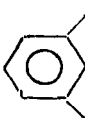
实 验 部 分

1. 双活性酯单体的合成

(1) N,N'-(间苯二甲酰二氧)双(5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺) (IPBONB) 的合成

* 1980 年 8 月 26 日收到。

将 4.63 克 (0.023 克分子) 间苯二甲酰氯溶于 50 毫升的无水四氢呋喃 (THF) 溶液, 在室温搅拌下, 滴入含有 8.24 克 (0.046 克分子) N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺 (HONB)、6.5 毫升 (0.046 克分子) 三乙胺的 150 毫升的 THF 溶液中, 滴毕, 搅拌反应半小时, 然后将反应物倾至 800 毫升水中, 析出产物重 11.1 克, 产率 99%。经苯重结晶后为无色针状晶体, m. p. 229—230°C。IR(KBr) 分析: 1805、1780 cm^{-1} (内酰亚胺的 $\text{C}=\text{O}$): 1740 cm^{-1} (酯基的 $\text{C}=\text{O}$)。NMR(CDCl_3) 分析: 1.58、1.81 ppm (2d, 4H, $-\text{CH}_2-$); 3.41、

3.50 ppm (2s, 8H, $-\text{CH}-$); 6.27 ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$); 7.84 ppm (t, 1H, H-); 8.34 ppm (d, 2H, ); 8.78 ppm (s, 1H, ).

元素分析: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$

计算值(%): C, 63.93; H, 4.12; N, 5.74.

分析值(%): C, 63.70; H, 3.73; N, 5.73.

(2) N,N'-(对苯二甲酰二氧)双(5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺) (PBONB) 的合成

与 IPBONB 的合成方法类似, 以对苯二甲酰氯为二酰氯化物时, 则得到 PBNOB。产物经甲苯重结晶后为无色粉末状结晶, m.p. 310—312°C 产率 98%。IR(KBr) 分析: 1800、1780 cm^{-1} (内酰亚胺的 $\text{C}=\text{O}$); 1735 cm^{-1} (酯基的 $\text{C}=\text{O}$)。NMR (CDCl_3) 分析 1.58、1.83 ppm (2d, 4H, $-\text{CH}_2-$); 3.42、3.50 ppm (2s, 8H, $-\text{CH}-$); 6.27 ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$);

8.19 ppm (s, 4H, ).

元素分析: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$

计算值(%): C, 63.93; H, 4.12; N, 5.74.

分析值(%): C, 63.84; H, 3.95; N, 5.70.

2. 缩聚反应

一个代表性的反应: 由 PBNOB 与己二胺 (HMDA) 合成聚酰胺

将 0.290 克 (2.5 毫克分子) 的 HMDA, 1.2211 克 (2.5 毫克分子) 的 PBONB 溶在 20 毫升的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶剂中, 在室温搅拌下反应 48 小时后, 将粘性的聚合溶液倒至 1000 毫升水中, 析出的聚合物经热水反复洗涤, 减压加热干燥后得 0.61 克。产率 98%, 在浓硫酸中的特性粘度为 0.30, 测定时聚合物溶液浓度为 0.5g/dl, 温度为 30°C。IR (KBr) 分析: 3300 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$); 1630、1530 cm^{-1} ($-\text{NHCO}-$)。NMR (TFA) 分析: 1.19 ppm (s, 4H, $\gamma-\text{CH}_2-$); 1.45 ppm (s, 4H, $\beta-\text{CH}_2-$); 3.31 ppm (s, 4H, $\alpha-\text{CH}_2-\text{N}$);

7.57 ppm (s, 4H, ); 7.89 ppm (s, 2H, $-\text{NHCO}-$).

元素分析: $(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_n$

计算值(%): C, 68.27; H, 7.36; N, 11.38.

分析值(%): C, 67.55; H, 7.43; N, 11.23.

其余缩聚反应的结果见表 1.

结 果 与 讨 论

两个新的双活性酯单体 IPBONB 与 PBONB 很容易由间或对苯二甲酰氯分别与 HONB 在无水 THF 和三乙胺体系中反应制得, 反应是定量的, 都是具有固定熔点的结晶体并且易于重结晶纯化.

对上述两个单体的 IR 及 NMR 的结构分析证明, 它们均有两个活性酯基团—COONB. 如在 IR 谱图中, 两者在 1800 及 1780 cm^{-1} 处均有内酰亚胺的羧基吸收峰. 在 NMR 谱上, 两者均有降冰片烯基的所有氢峰的化学位移值, 即 $1.58, 1.81\text{ ppm}$ ($2d, 4\text{H}, -\text{CH}_2-$); $3.14, 3.56\text{ ppm}$ ($2s, 4\text{H}, -\text{CH}-$); 6.27 ppm ($s, 2\text{H}, -\text{CH}=\text{CH}-$). 此外, IPBONB 的间苯二取代

苯基的氢峰化学位移值为 7.84 ppm ($t, 1\text{H}, \text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$); 8.34 ppm ($d, 2\text{H}, \text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$);

8.78 ppm ($s, 1\text{H}, \text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$). 而 PBONB 的对位二取代苯基的四个氢所处的环境相同,

故不同于前者, 只是在 8.19 ppm 处呈现有四个氢的峰面积的一个单峰.

在室温下 IPBONB 与 PBONB 能分别与不同的脂族二元胺在极性溶剂中缩聚而得半刚性链的聚酰胺, 其反应结果见表 1.

表 1 活性双酯与二元胺的缩聚反应*

双活性酯	二 元 胺	溶 剂 (ml)	反 应 条 件		聚 合 物	
			温度(°C)	时间(天)	产率(%)	$[\eta]$ **
PBONB	EDA	DMSO (30)	25	2	93	0.38
		NMP (20)	25	2	98	0.20
		DMF (40)	25	2	93	0.11
	HMDA	NMP (20)	25	2	98	0.30
IPBONB	EDA	NMP (15)	25	2	89	0.11
	HMDA	DMSO (25)	25	2	98	0.33
		NMP (15)	25	2	88	0.24

* 所有缩聚反应是用等克分子的 (2.5mm ole) 反应物.

**特性粘度的测定在 30°C , 以浓硫酸为溶剂及聚合物浓度为 0.5 g/dl .

实验结果表明, 缩聚物的产率是定量的, 它与所用溶剂无关. 但是聚酰胺的特性粘度却明显地与所用溶剂有关, 不同溶剂对聚酰胺粘度的降低次序是 $\text{DMSO} > \text{NMP} > \text{DMF}$.

所有聚合物的 IR 和 NMR 的谱图中,单体的降冰片烯基的特征峰均已消失,而呈现出聚酰胺的特征基团—CONH—峰。

综上所述,从表观上看,IPBONB 和 PBONB 的胺解缩聚反应是一类温和的快速反应。又由于这两个单体是具有较好的水解稳定性的结晶物,因此可在室温下作为一种新的手段合成聚酰胺。详文将另行发表。

致谢: 红外吸收光谱承北京大学化学系吕桂珍同志测定,元素分析承潘景岐及张新敬同志测定,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Overberger, C. G., Sebenda, J., *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 2875(1969).
- [2] Ueda, M., Okada, K. K., Imai, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **14**, 2665(1976).
- [3] Ueda, M., Hazone, H., Imai, Y., *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 627(1976).
- [4] 陆承勋, 冯新德, 王重庆, 李德昌, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **18**, 2411 (1980).
- [5] 陆承勋, 顾忠伟, 冯新德, 李德昌, 科学通报, **24**, 381(1979).
- [6] 陆承勋, 屈立年, 冯新德, 科学通报, **25**, 589(1980).
- [7] 陆承勋, 王东法, 冯新德, 李德昌, 李丽娟, 科学通报, 即将发表。
- [8] 陆承勋, 胡景珍, 冯新德, 即将发表。
- [9] 陆承勋, 杨吉晋, 冷列成, 冯新德, 李德昌, 即将发表。

SYNTHESIS OF POLYAMIDES FROM ACTIVE DIESTER OF N-HYDROXY-5-NORBORNENE-2,3-DICARBOXIMIDE AND DIAMINES UNDER MILD CONDITIONS

Lu Chengxun, Liu Peigang

(Department of Chemistry, Beijing University)

Hu Chang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A new route to polyamides was established on the polycondensation of a new typical active diester, active diester of N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide such as N,N'-(isophthaloyldioxy) bis(5-norbornene-2,3-dicarboximide) and N,N'-(terephthaloyldioxy) bis(5-norbornene-2,3-dicarboximide) with diamines including ethylenediamine and hexamethylenediamine. The polycondensation occurred at room temperature without added catalyst in solution.