

3-丙烯酰氧-4-氧-3,4-二氢化-1,2,3-连三氮杂茛的合成及聚合

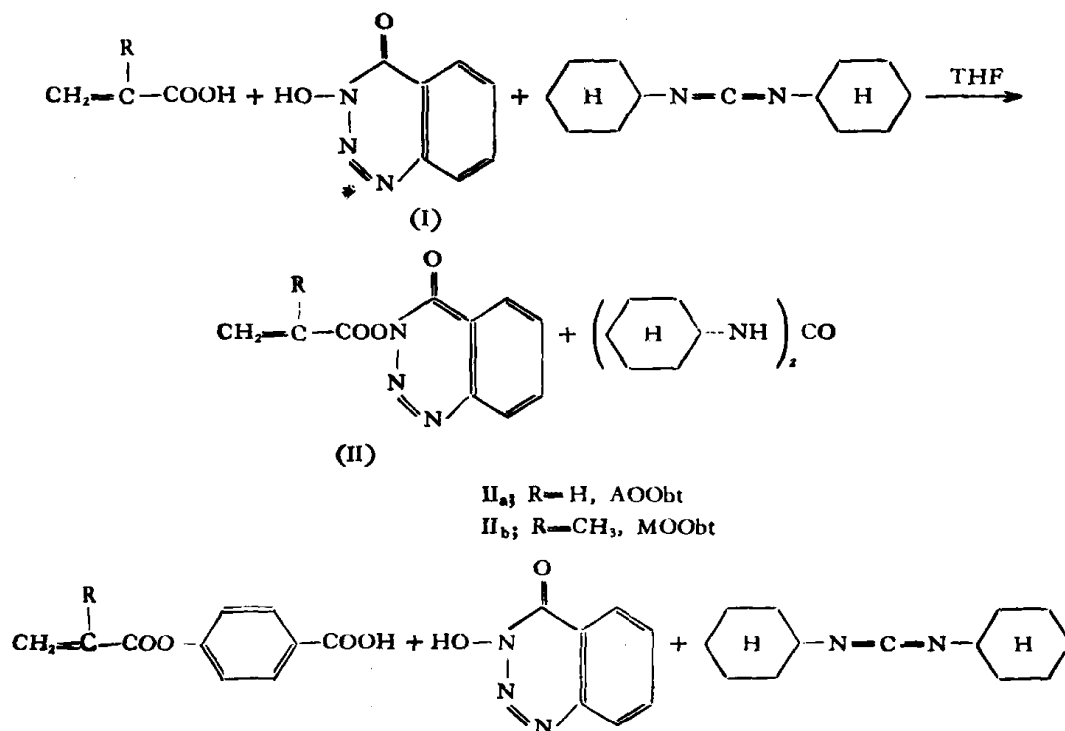
陆承勋 屈立年 冯新德

(北京大学化学系)

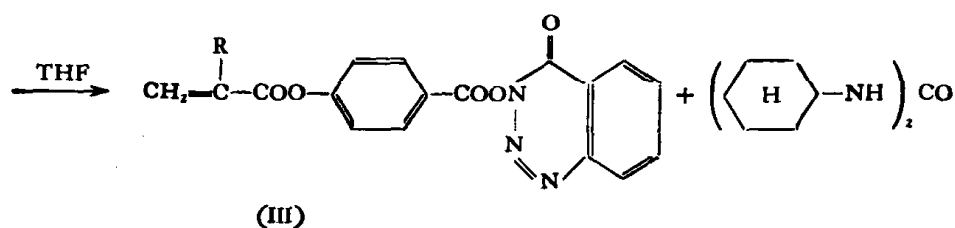
在前一简报^[1]中,我们曾报道了丙烯酸活性酯, N-(对丙烯酰氧苯甲酰氧基)丁二酰亚胺的合成,聚合及其共聚物与蛋白质的固定化。

本文扼要报道另一新类型的丙烯酸活性酯, 3-丙烯酰氧-4-氧-3, 4-二氢化-1, 2, 3, -连三氮杂茛的合成及聚合。

新类型的丙烯酸活性酯的合成是以丙烯酸(AA)或其重要衍生物如甲基丙烯酸(MA),对丙烯酰氧基苯甲酸(ABA)或对-甲基丙烯酰氧基苯甲酸(MBA)为原料,分别与3-羟基-4-氧-3,4-二氢化-1,2,3-连三氮杂茛(HOObt, I)在N,N'-二环己基羰二亚胺(DCCI)作用下,于四氢呋喃(THF)中经脱水成酯的反应而得到相应的四种新的丙烯酸活性酯: 3-丙烯酰氧-4-氧-3,4-二氢化-1,2,3-连三氮杂茛(AOObt, II_a), 3-甲基丙烯酰氧-4-氧-3,4-二氢化-1,2,3-连三氮杂茛(MOObt, II_b), 3-对丙烯酰氧苯甲酰氧基-4-氧-3,4-二氢化-1,2,3-连三氮杂茛(ABOObt, III_a)及 3-对甲基丙烯酰氧苯甲酰氧基-4-氧-3,4-二氢化-1,2,3-连三氮杂茛(MBOObt, III_b), 其反应式如下:



本文 1979 年 3 月 5 日收到。



III_a; R=H, ABObt

III_b; R=CH₃, MBObt

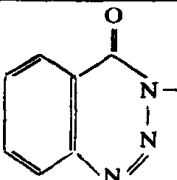
这四个活性酯 II_a、II_b、III_a 及 III_b 单体均是具有一定熔点的结晶物，能溶于极性溶剂如二甲基甲酰胺 (DMF) 和氯仿中。有关它们的物理常数、产率及元素分析值见表 1，其相应的红外吸收光谱及核磁共振谱的特征峰值见表 2。

表 1 丙烯酸的 HOObt 活性酯的物理常数及元素分析值

单 体	熔 点* ℃	产 率 %	元 素 分 析					
			计 算 值 %			分 析 值 %		
			C	H	N	C	H	N
II _a	69—70	50	55.30	3.25	19.35	55.05	3.05	19.21
II _b	87—9	78	57.14	3.92	18.17	56.93	3.95	17.85
III _a	143—5	67	60.53	3.29	12.46	60.29	3.30	12.26
III _b	150—2	84	61.54	3.75	11.96	61.30	3.71	11.87

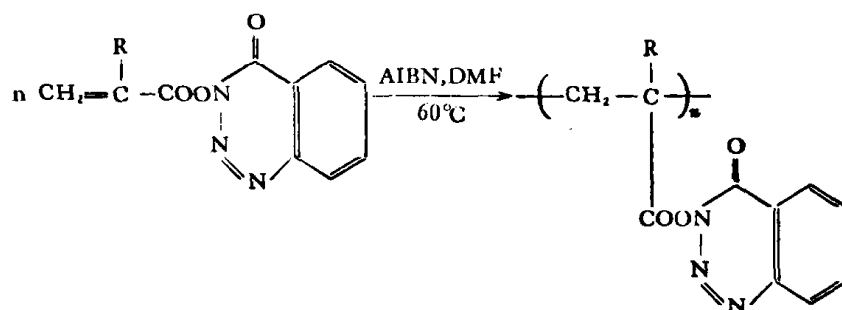
* 所有熔点均未校正。

表 2 丙烯酸的 HOObt 活性酯的 IR 及 NMR 特征吸收峰

单体	IR(KBr), cm ⁻¹				NMR(CDCl ₃), 250 兆周, δ				
	C=C		α, β-不饱和酯的 C=O	杂环中的 C=O	CH ₃		CH ₂ =CH-	CH ₂ =C	
II _a	1630	—	1720 1170	1765	—	—	6.25 6.48 6.81 (3H)	—	7.82, 7.98 8.21, 8.36 (4H)
II _b	1638	—	1725 1185	1770	2.16 (3H)	—	—	5.98 6.56 (2H)	7.82, 7.98 8.20, 8.37 (4H)
III _a	1635	1500 1600	1720 1140	1770	—	7.34 8.27 (4H)	6.06 6.30 6.62 (3H)	—	7.81, 7.98 8.21, 8.36 (4H)
III _b	1625	1500 1600	1725 1150	1770	2.10 (3H)	7.34 8.29 (4H)	—	5.81 6.38 (2H)	7.84, 8.00 8.23, 8.34 (4H)

从分子结构上看,所有四个新单体均是反应性的单体,其分子中既有易进行自由基聚合的碳碳双键,又有能与含有胺基 (NH_2 -), 化合物进行反应的 HOObt 的活性酯基团,因此在不同的反应条件下可使其分别进行化学反应。

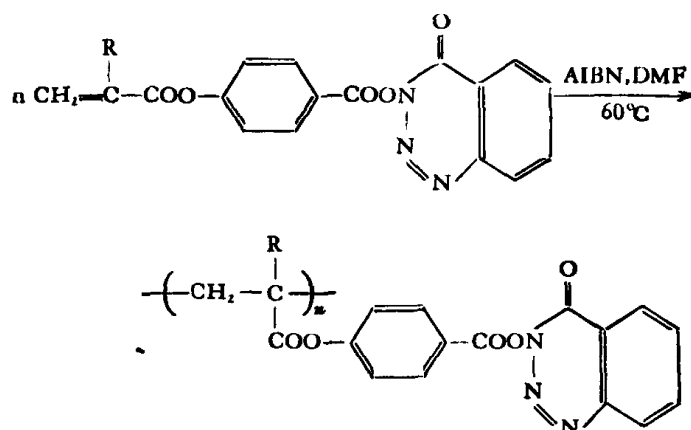
(II) 及 (III) 在 DMF 中容易进行溶液聚合,以偶氮二异丁腈 (AIBN) 为自由基引发剂,在 60°C 恒温水槽中聚合 24 小时,以甲醇为沉淀剂,则得相应的粉末状均聚物 (IV) 及 (V)。



(IV)

IV_a; R=H, P(AOObt)

IV_b; R=CH₃, P(MOObt)



(V)

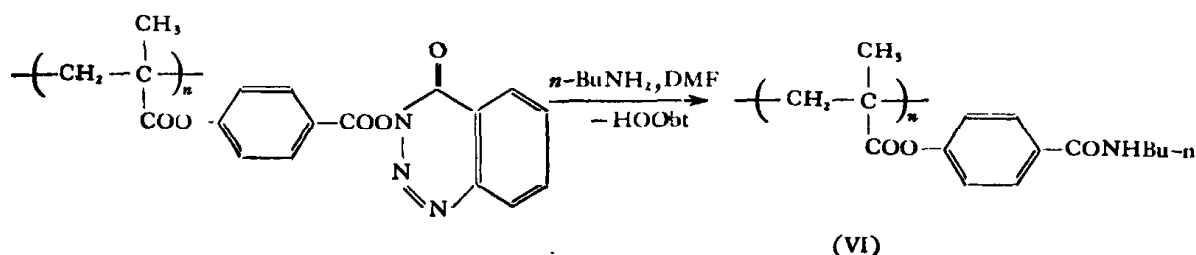
V_a; R=H, P(ABOObt)

V_b; R=CH₃, P(MBOObt)

所有均聚物 (IV) 及 (V) 皆溶于极性溶剂如二甲基亚砷 (DMSO) 及二甲基甲酰胺 (DMF) 中,它们的特性粘度、元素分析值及聚合反应的转化率见表 3。

均聚物 (IV) 及 (V) 与其相应的单体 (II) 及 (III) 在红外吸收光谱上有区别处,碳碳双键的特征吸收峰(位于 1630 cm^{-1} 附近)基本上消失。

均聚物 (IV) 及 (V) 的侧链上均悬挂有活泼的 HOObt 活性酯基团,这类反应性高聚物具有与正丁胺在较温和条件下(如室温)进行胺解反应,生成相应的具有侧链是酰胺基的高聚物的能力。如反应性的高聚物 (V_b) 在 DMF 溶剂中极易在室温下与正丁胺反应生成相应的具有酰胺基的高聚物 (VI)。



(VI)

表3 聚丙烯酸的 HOObt 活性酯的特性粘度及元素分析值

聚 合 物	转化率%	[η], 在 DMF 中, 25°C ml/g	元 素 分 析					
			计 算 值 %			分 析 值 %		
			C	H	N	C	H	N
IV _a	93	0.18	55.30	3.25	19.35	55.33	3.28	19.12
IV _b	100	0.16	57.14	3.92	18.17	56.80	3.79	17.93
V _a	83	0.17	60.53	3.29	12.46	60.63	3.56	12.49
V _b	95	0.21	61.54	3.75	11.96	61.17	3.55	11.59

这胺解反应是通过反应产物 (VI) 的红外吸收光谱来加以证明; 聚合物 (VI) 与反应性高聚物 (V_b) 在红外吸收光谱上有区别处是 HOObt 活性酯的羰基吸收峰消失, 而在 1640 厘米⁻¹ (第一吸收) 及 1530 厘米⁻¹ 处呈现较强的 -CONHBu-n 基的羰基特征吸收峰。此外聚合物 (VI) 的红外吸收光谱图基本上与我们前一简报中, 由聚 (对甲基丙烯酰氧基) 丁二酰亚胺 [P(MBOSu)] 与正丁胺的胺解反应产物的谱图相一致^[1]。这说明具有相同丙烯酰氧基骨架和不相同活性酯结构的聚合物, 在用同一胺化物进行胺解反应后可得到同一结构的 (VI) 聚合物。因此, 新类型的聚丙烯酸的 HOObt 活性酯具有与聚丙烯酸的 HOSu 活性酯一样地容易进行胺解反应的能力。

(II) 及 (III) 能与对甲基丙烯酰氧基苯甲酸单体及交联剂 4,4'-双甲基丙烯酰氧基二苯砒在二甲基甲酰胺溶剂中, 经自由基引发剂 AIBN 作用而得到相应的共聚合物。所有共聚物均是不溶于任何有机溶剂而只能在某些有机溶剂如四氢呋喃、氯仿等中溶胀。

致谢: 本工作中的红外吸收光谱承北京大学化学系有机化学教研室王显嵩同志拍摄, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 陆承勋、顾忠伟、冯新德、李德昌, 科学通报, 24(1979), 9: 391.