

1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物键合壳聚糖衍生物的制备、表征及其催化性能研究

张磊¹, 徐秀娟^{2*}, 刘蒲^{1*}

(1. 郑州大学 化学与分子工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 中国烟草总公司 郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001)

摘要: 在环境友好介质水中, 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体与壳聚糖发生反应生成了离子液体键合壳聚糖衍生物(BFPyBr-b-CS). 通过红外光谱、核磁共振、X-射线衍射和热重等分析技术对离子液体键合壳聚糖衍生物进行了结构表征. 以BFPyBr-b-CS为催化剂, 研究了其在无溶剂条件下对芳香胺和碳酸乙烯酯进行N-羟烷基化反应的催化性能, 讨论了反应条件(催化剂用量、反应底物的物料比、反应温度和反应时间)对催化性能的影响.

关键词: 壳聚糖; 离子液体; 键合; 催化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

壳聚糖(CS)是通过甲壳素脱乙酰化形成的天然无毒生物高分子; 而甲壳素在自然界中广泛存在, 含量仅次于纤维素, 这使得壳聚糖成为廉价易得、且能生物降解的可再生材料, 具有独特的物理及化学特性, 受到材料界的广泛关注^[1], 尤其是壳聚糖及其衍生物负载过渡金属催化剂获得了一定的研究与应用^[2]. 由于壳聚糖含有丰富的活性基团, 以其为基材键合非金属催化单元的研究亦有所发展^[3-7].

芳香伯胺的N-羟烷基化反应在合成氨基醇中具有重要的应用, 因此引起研究者的广泛关注^[8-11]. 传统的N-羟烷基化反应试剂为环氧乙烷或环氧丙烷, 而这些环氧化合物具有高毒性和致癌性, 所以存在环境和人身安全问题. 另外, 由于这些环氧化合物的易燃性, 使得反应必须在较低的温度和密闭容器中进行^[12]. 改进的方法是用卤代乙醇或卤代异丙醇代替环氧化合物, 由于卤代醇也有高毒性和腐蚀性, 所以并不能从根本上改变反应存在的问题. 因此, 开发绿色的合成方法减少污染、提高反应的安全性是N-羟烷基化反应的重要研究方向. 碳酸乙烯酯熔点低、不易燃、无毒, 且反应副产物只有CO₂等优点, 作为芳香胺的羟烷基化试剂优于环氧化合物和卤代醇. 然而, 只有极少数文献

对碳酸乙烯酯和芳香胺的反应进行了研究. Shivarkar等^[13-14]分别报道了Na-Y分子筛对苯胺与碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯发生N-羟烷基化反应的催化作用, 结果表明碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯都具有良好的反应活性, 同时具有无毒、安全等优点, 所以可以有效替代环氧化合物. Selva等^[15]研究了膦离子液体对芳香胺与碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯发生N-羟烷基化反应的催化性能, 结果表明在反应温度高于140℃时, 不同的芳香伯胺与碳酸乙烯酯反应, 主要选择性地生成N,N-二羟乙基芳香胺. 但通过文献调研未发现含吡啶基离子液体键联壳聚糖衍生物催化芳香胺与碳酸乙烯酯反应的报道. 因此, 我们首先以壳聚糖为原料, 通过与1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物反应制备得到了1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体键合壳聚糖衍生物(如图式1所示); 并研究了其对芳香胺和碳酸乙烯酯发生N-羟烷基化反应的催化性能.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

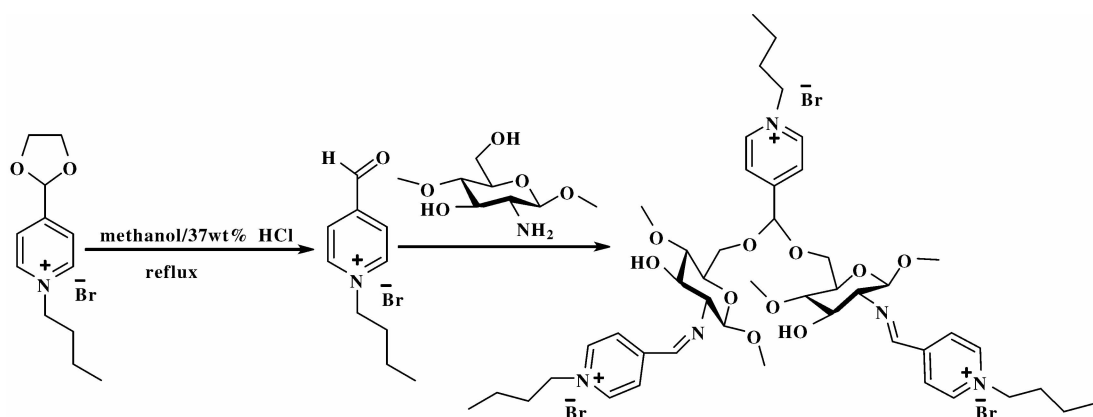
壳聚糖: 分子量 2×10^5 , 山东荣成鲁阳化学品公司, 使用前经脱乙酰处理, 其脱乙酰度大于98%;

收稿日期: 2015-07-14; 修回日期: 2015-08-16.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21404119)资助项目.

作者简介: 张磊(1988-), 女, 硕士研究生, E-mail: zhl882266@163.com.

* 通讯联系人, liupu@zzu.edu.cn; xxjwin@163.com.



图示 1 BFPyBr-b-CS 的合成
Scheme 1 Synthesis of BFPyBr-b-CS

4-吡啶甲醛、碳酸乙烯酯均为阿拉丁试剂公司分析纯试剂；苯胺：99%，天津市科密欧化学试剂有限公司；其它试剂均为分析纯。

Nicolet 380 型红外光谱仪 (FT-IR, KBr 压片)，美国热电公司；Bruker DPX-400 型超导核磁共振波谱仪，美国布鲁克公司；ESI-MS Agilent1100-Trap6320 质谱仪；Panalytical X'PertPro 型 X 射线粉末衍射仪，荷兰帕纳科公司；STA409PC 热重分析仪，德国耐驰仪器制造有限公司（氮气气氛，加热速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ）；Agilent 6890N 型气相色谱仪，氢火焰检测器，安捷伦科技上海分析仪器有限公司。

1.2 1-正丁基-4-吡啶甲醛缩乙二醇溴化物离子液

首先参照文献[16]报道的方法制备 4-吡啶甲醛缩乙二醇中间体：于 1 000 mL 三口圆底烧瓶中，加入 4-吡啶甲醛 (93.5 mmol)，400 mL 甲苯、乙二醇 (1 787 mmol) 和对甲苯磺酸 (4.7 mmol)，回流 5 h 后，冷却，旋转蒸发除去溶剂，加入二氯甲烷和水，并分出二氯甲烷萃取层，有机相用饱和碳酸氢钠溶液洗涤，无水硫酸钠干燥，柱层析法 (PE/EA = 3/1) 纯化得到 4-吡啶甲醛缩乙二醇产物 13.5 g，产率 95.6%。

参考文献[17]报道的方法制备 1-正丁基-4-吡啶甲醛缩乙二醇溴化物离子液体。于 100 mL 三口圆底烧瓶中，加入 4-吡啶甲醛缩乙二醇 (66.6 mmol)、40 mL 甲苯和溴丁烷 (89.3 mmol)，反应混合物回流 48 h，倾出上层的甲苯混合物，底部的粘稠物质用柱层析法 (二氯甲烷/甲醇 = 8/1) 纯化，真空 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h，得 1-正丁基-4-吡啶甲醛缩乙二醇溴化物离子液体产物 15.4 g，产率 80.6%。 ^1H

NMR (CDCl_3 , δ): 9.62 (*d*, $J = 6.7\text{ Hz}$, 2H), 8.08 (*d*, $J = 6.5\text{ Hz}$, 2H), 5.95 (*s*, 1H), 4.96 (*t*, $J = 7.4\text{ Hz}$, 2H), 4.52–3.71 (*m*, 4H), 2.22–1.84 (*m*, 2H), 1.69–1.23 (*m*, 2H), 0.90 (*t*, $J = 7.4\text{ Hz}$, 3H)。

1.3 BFPyBr-b-CS 的制备

于 250 mL 三口圆底烧瓶中，加入 1-正丁基-4-吡啶甲醛缩乙二醇溴化物离子液体 (6.0 g, 20.8 mmol)，甲醇 (105.9 mL) 和浓盐酸 (37%，44.4 mL)，反应混合物回流 48 h，旋转蒸发除去溶剂既得 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体。然后，向 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体中加入 2 次蒸馏水 (145.9 mL)，用 1 mol/L NaOH 溶液调节 $\text{pH} \approx 3$ ，加入壳聚糖 (2.4 g, 200 kDa)，油浴 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h。用 1 mol/L NaOH 溶液调节 $\text{pH} = 7 \sim 8$ ，用 2 次蒸馏水透析反应体系 48 h，然后用丙酮沉淀出反应物，真空 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h，得产物 3.9 g，产率 68.4%。

1.4 BFPyBr-b-CS 的催化性能

取一定量的芳香胺、碳酸乙烯酯和 BFPyBr-b-CS 于三口烧瓶中，反应混合物在一定温度和磁力搅拌下反应一定时间，反应结束后将反应体系溶于丙酮，并对其进行气相色谱分析，确定反应物苯胺的转化率和产物的选择性。催化产物通过柱层析法得到纯品进行表征确证。

2 结果与讨论

2.1 BFPyBr-b-CS 的表征

2.1.1 FT-IR 表征 壳聚糖 (200 kDa) 及其衍生物的 FT-IR 图谱见图 1。从壳聚糖 (a) 的红外光谱可

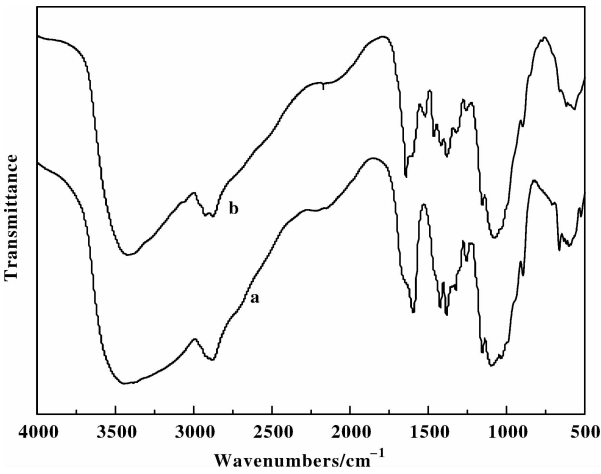


图1 壳聚糖(200 kDa, a)和BFPyBr-b-CS(b)的FT-IR 光谱
Fig. 1 FT-IR spectra of chitosan(200 kDa, a) and BFPyBr-b-CS (b)

以看出, 大约在 3442 cm^{-1} 处出现一宽峰, 是-OH 和-NH 的振动吸收峰; 在 2928 cm^{-1} 处出现一弱的 -CH 振动吸收峰; 在 1596 cm^{-1} 处出现-NH₂ 的振动吸收峰; 在 1649 cm^{-1} 处没有出现 C=O 振动吸收峰, 说明原料脱乙酰度完全; 此外, 在 1553 cm^{-1} 、

1097 cm^{-1} 和 1034 cm^{-1} 处分别出现 C—O—C 的振动吸收峰和糖环骨架的 C—O 吸收峰^[18]; 891 cm^{-1} 处是糖环伸缩振动吸收峰. BFPyBr-b-CS 的 FT-IR 谱图与壳聚糖的红外光谱相比, 在 1642 cm^{-1} 处出现一新峰, 归属于 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体的醛基与壳聚糖的氨基反应所形成的席夫碱键即 C=N 键, 而 1596 cm^{-1} 处的峰变弱, 证明壳聚糖原料中-NH₂ 数目减少. 在 3442 cm^{-1} 处出现的峰其宽度与壳聚糖原料相比降低, 证明壳聚糖的羟基与 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体的醛基发生缩醛反应. 1521 cm^{-1} 、 1463 cm^{-1} 处出现芳香环的特征振动吸收峰, 在 2928 cm^{-1} 处出现甲基的振动吸收峰, 而 891 cm^{-1} 处是糖环伸缩振动吸收峰还存在, 说明离子液体的化学修饰并没有改变壳聚糖的骨架. 以上分析表明, 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体键合到壳聚糖上, 并且没有改变壳聚糖的骨架结构.

2.1.2 NMR 表征 BFPyBr-b-CS 的 ¹H NMR 见图2. 从图2可以看出, 在 8.88 ~ 8.79 ppm 的峰归属于吡啶环上的 H10 和 H10', 在 8.27 ~ 8.04 ppm

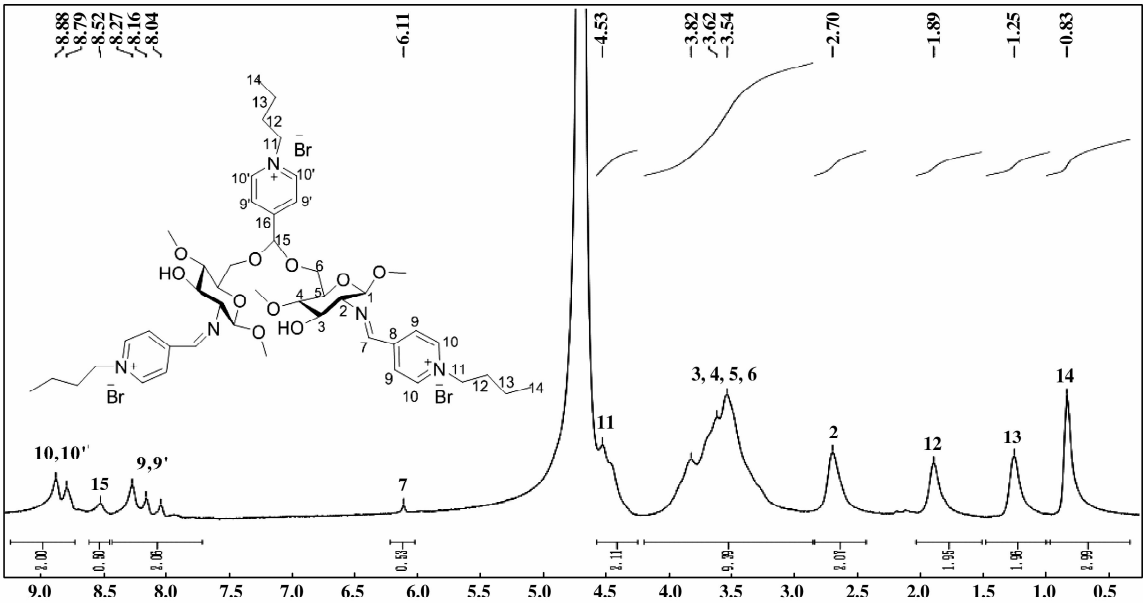


图2 BFPyBr-b-CS 的¹H NMR
Fig. 2 ¹H NMR of BFPyBr-b-CS

的峰归属于吡啶环上的 H9 和 H9', 在 8.52 ppm 的单峰归属于缩醛上的 H15, 在 6.11 ppm 的单峰归属于席夫碱上的 H7, 在 4.53 ppm 的单峰归属于离子液体烷基链上的 H11, 在 3.82 ~ 3.54 ppm 的多

重峰归属于壳聚糖环上的 H3、H4、H5 和 H6, 在 2.70 ppm 的单峰归属于壳聚糖上的 H2, 在 1.89 ppm、1.25 ppm 和 0.83 ppm 的单峰分别归属于离子液体烷基链上的 H12、H13 和 H14.

壳聚糖的取代度(DS) = $A_{14}/3A_2$, 其中 A_{14} 为烷基链 H14 的积分面积, A_2 是壳聚糖 H2 的积分面

积. 则壳聚糖的取代度为 50.0%. BFPyBr-b-CS 的 ^{13}C NMR 见图 3.

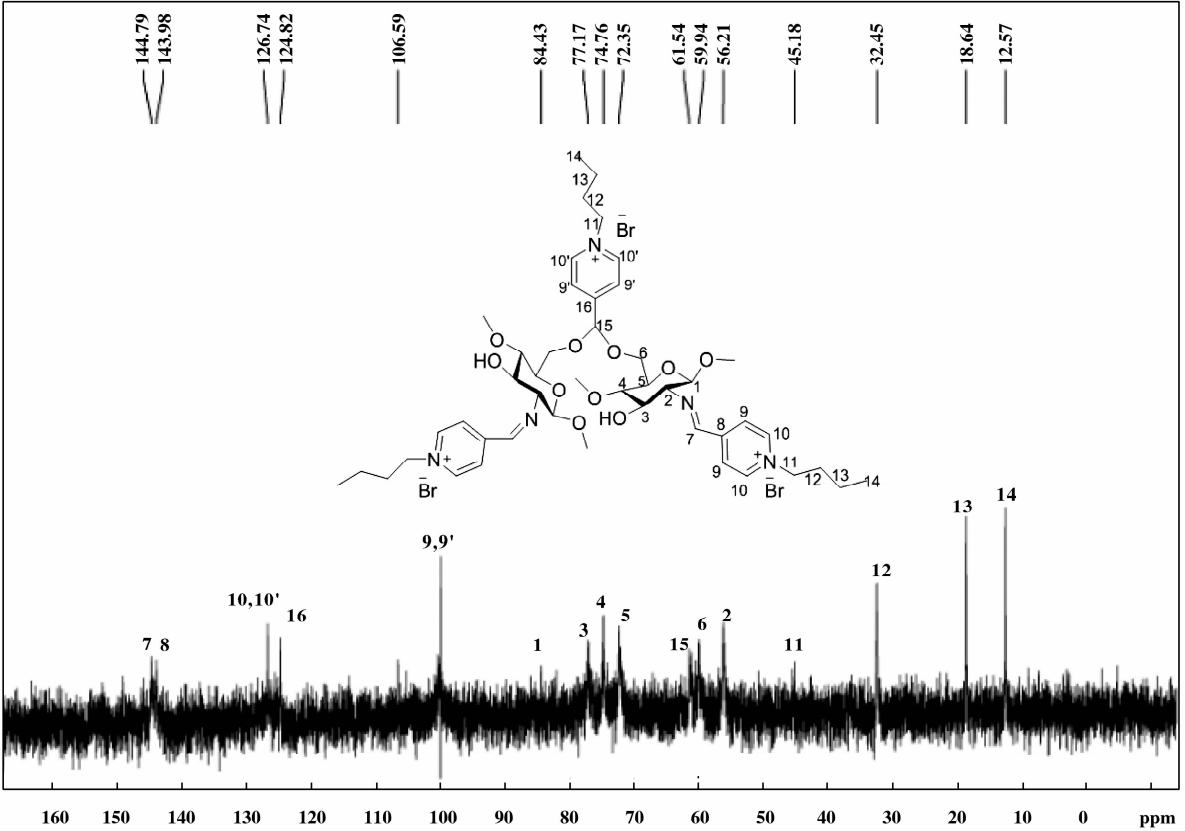


图 3 BFPyBr-b-CS 的 ^{13}C NMR
Fig. 3 ^{13}C NMR of BFPyBr-b-CS

从图 3 可以看出, 在 BFPyBr-b-CS 的 ^{13}C NMR 谱上出现 16 个峰值, 它与 BFPyBr-b-CS 中的碳原子数量一致. 峰的归属分别为: 144.79 ppm (C-7); 143.98 ppm (C-8); 126.74 ppm (C-10 和 10'); 124.82 ppm (C-16); 106.59 ppm (C-9 和 C-9'); 84.43 ppm (C-1); 77.17 ppm (C-3); 74.76 ppm (C-4); 72.35 ppm (C-5); 61.54 ppm (C-15); 59.94 ppm (C-6); 56.21 ppm (C-2); 45.18 ppm (C-11); 32.45 ppm (C-12); 18.64 ppm (C-13); 12.57 ppm (C-14).

从 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 的谱图更加证实了 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体不仅与壳聚糖的氨基发生反应生成席夫碱, 而且与壳聚糖的羟基发生反应生成缩醛.

2.1.3 XRD 表征 CS 和 BFPyBr-b-CS 的 XRD 图谱见图 4. 图 4 是壳聚糖及其衍生物的 XRD 表征. 壳聚糖的 XRD 谱表现出两个特征峰即 $2\theta = 10.4^\circ$ 和 $2\theta = 20.1^\circ$. 峰值在 $2\theta = 10.4^\circ$ 对应壳聚糖的 I 形晶

体结构 (壳聚糖分子内氢键), 而峰值在 $2\theta = 20.1^\circ$ 的更强的峰对应壳聚糖的 II 形晶体结构 (壳

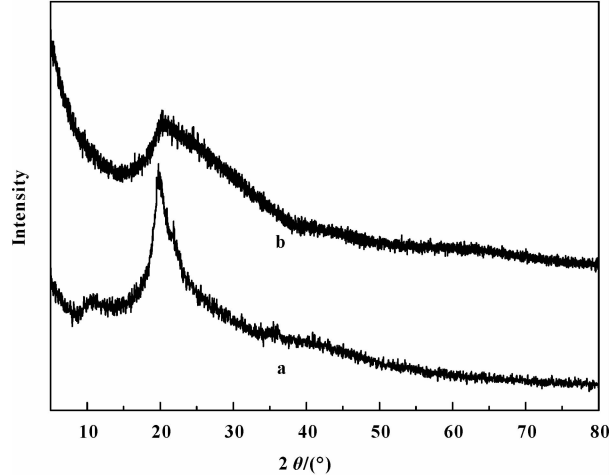


图 4 壳聚糖(200 kDa) (a) 和 BFPyBr-b-CS (b) 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of CS (200 kDa) (a) and BFPyBr-b-CS (b)

聚糖分子间氢键)。相比之下, 4-甲酰基-1-吡啶正丁基溴化物离子液体键联壳聚糖的 XRD 显示只有一个较弱的峰值为 $2\theta=20.6^\circ$, 表明 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体键联壳聚糖的结晶度低于壳聚糖. 这是由于壳聚糖的化学改性在某种程度上破坏了壳聚糖重复单元的规整结晶度, 实际上, 在壳聚糖的氨基和羟基位置上引入 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体形成席夫碱和缩醛破坏了聚合物分子间和分子内氢键所致.

2.1.4 TG/DTG 表征 壳聚糖和 BFPyBr-b-CS 的 TG/DTG 结果见图 5 和图 6. 由图 5 可知, 壳聚糖在 $56.4 \sim 140^\circ\text{C}$ 失重约 2.91%, 主要是壳聚糖吸附的自由水和结合水; 在 $271.9 \sim 400^\circ\text{C}$ 失重很快(最快为 305°C), 主要包括由糖环脱水、聚合物解聚等复杂的反应组成.

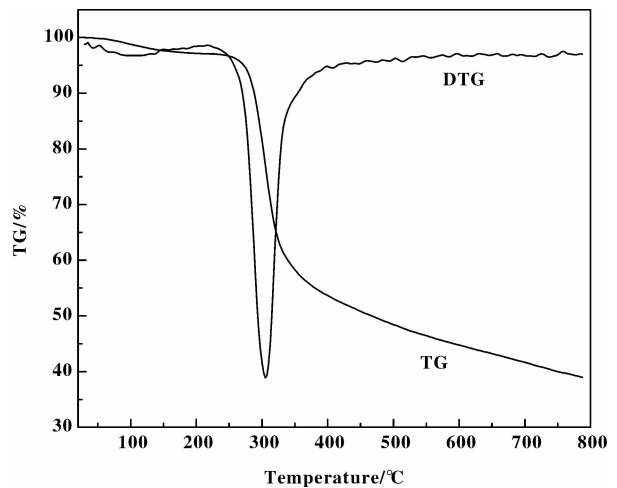


图5 壳聚糖(200 kDa)的 TG and DTG 图谱
Fig.5 The TG and DTG curves of chitosan(200 kDa)

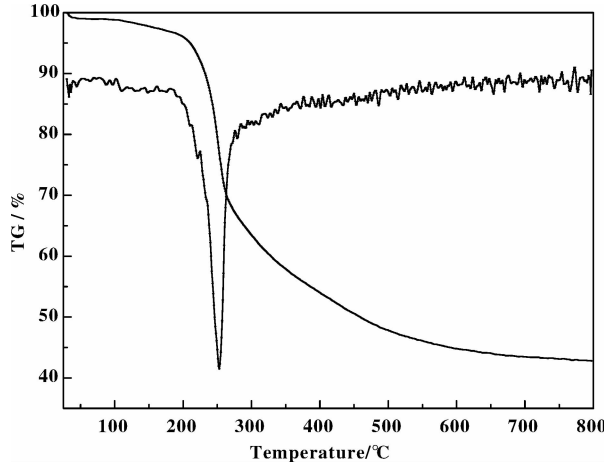


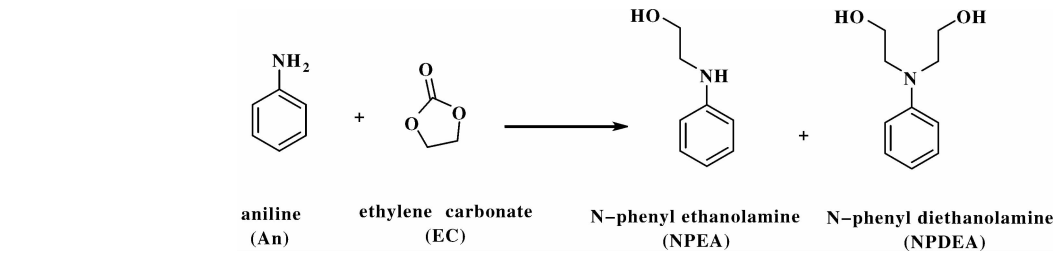
图6 BFPyBr-b-CS 的 TG and DTG 图谱
Fig.6 The TG and DTG curves of BFPyBr-b-CS

如图 6 是 BFPyBr-b-CS 的热重图谱, 与壳聚糖原料相比; 在 $248.7 \sim 316.7^\circ\text{C}$ 失重很快(最快为 272.4°C), 主要包括由小分子离子液体分解、糖环脱水、聚合物的解聚和分解等复杂的反应组成. 与壳聚糖原料相比, 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体键联壳聚糖衍生物的热稳定性下降, 其主要原因是引入离子液体进行化学改性的过程中, 破坏了分子内和分子间氢键作用, 使壳聚糖的结晶度下降, 所以热稳定性降低. 其结果与 XRD 相吻合.

2.2 BFPyBr-b-CS 的催化性能研究

2.2.1 反应条件对 BFPyBr-b-CS 活性的影响 以苯胺与碳酸乙烯酯的反应为模板, BFPyBr-b-CS 为催化剂, 研究反应条件对催化反应的影响. 其反应方程式见图式 2, 催化反应结果见表 1.

通过以上对催化剂用量、物料比、反应温度、



图式 2 苯胺和碳酸乙烯酯发生的 N-羟烷基化反应
Scheme 2 N-hydroxyl alkylation reaction of aromatic amine and ethylene carbonate

反应时间等因素的考察可知, 最佳反应条件为: 当 $n_{\text{苯胺}}$ 为 5.375 mmol 时, $n_{\text{aniline}} : n_{\text{ethylenecarbonate}} : n_{\text{BFPyBr group in BFPyBr-b-CS}} = 1 : 4 : 0.06$, 150°C 反应 5 h, 此时苯胺的转化率为 74.2%, NPEA 和 NPDEA 的

总选择性达 100%. 以 CS 为催化剂, 苯胺转化率为 40.0%, NPEA 和 NPDEA 的总选择性为 55.8%. 由此可见, 在壳聚糖中引入离子液体基团, 可大大提高其催化活性和目的产物的选择性.

表 1 不同反应条件对 N-羟烷基化反应催化性能的影响

Table 1 Effect of the reaction conditions on the catalytic performance of N-hydroxyl alkylation reaction

Entry	$n_{\text{EC}} : n_{\text{An}}$	$n_{\text{BPBr group in BFPyBr-b-CS}}$	Time /h	Temp. /℃	Cover. /% ^a	Selectivity/% ^a		
		$n_{\text{An}} (\times 10^{-2})$				NPEA	NPDEA	Others ^b
1	4	3	5	150	41.1	75.2	24.8	0.0
2	4	6	5	150	74.2	46.9	53.1	0.0
3	4	9	5	150	53.2	34.6	65.4	0.0
4	4	12	5	150	58.1	34.1	40.3	25.6
5	2	6	5	150	76.4	24.9	17.4	57.7
6	6	6	5	150	73.3	41.1	45.2	13.7
7	4	6	5	130	57.9	42.7	14.0	43.3
8	4	6	5	170	59.8	25.6	74.4	0
9	4	6	3	150	61.3	38.8	27.4	33.8
10	4	6	6	150	74.5	27.4	41.2	31.4

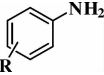
Reaction conditions: $n_{\text{aniline}} = 5.375 \text{ mmol}$; a. The conversion of aniline and the selectivity of product was determined by GC, the conversion was referred to aniline (the limiting reagent); b. Total selectivity of unidentified by-products.

离子液体键合壳聚糖衍生物作为催化剂，其 N-羟烷基化反应机理为壳聚糖的羟基与离子液体的阴离子起到协同催化作用^[3,5]。而 1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体与壳聚糖反应，不仅与壳聚糖的 $-\text{NH}_2$ 反应，还与壳聚糖的 $-\text{OH}$ 反应，则该催化剂的羟基减少，导致催化活性没有预期的效果好。

2.2.2 BFPyBr-b-CS 对不同反应的影响 在确定了 N-羟烷基化反应的最佳反应条件后，我们对 BF-PyBr-b-CS 对不同芳香胺反应的影响进行了研究，以考察 BFPyBr-b-CS 催化剂对催化反应底物的适用性。其实验结果如表 2 所示。
从表2可以看出,当苯环上含有供电子取代基

表 2 不同芳香胺对 N-羟烷基化反应催化性能的影响^a

Table 2 Effect of different aromatic amine on the catalytic performance of N-hydroxyl alkylation reaction^a

Entry		Conv. /% ^b	Selectivity/% ^b		
			NPEA	NPDEA	Others ^c
1	H	74.2	46.9	53.1	0
2	2-MeO	82.1	47.4	44.9	7.7
3	3-MeO	80.3	43.1	52.3	4.6
4	4-MeO	78.1	41.6	47.9	10.5
5	4-Me	79.3	35.2	45.4	19.4
6	4-Br	63.8	40.9	36.2	22.9
7	2-Cl	54.7	38.8	37.7	23.5
8	3-Cl	58.3	33.1	37.1	29.8
9	4-Cl	61.6	40.1	45.1	14.8
10	2,4-diCl	55.4	51.6	0	48.4
11	3-NO ₂	9.7	66.0	0	34.0
12	4-NO ₂	8.5	45.9	0	54.1

a. The reaction conditions as follows: 5.375 mmol aniline, $n_{\text{aniline}} : n_{\text{ethylenecarbonate}} : n_{\text{BFPyBr group in BFPyBr-b-CS}} = 1 : 4 : 0.06$, 150 °C for 5 h; b. The reaction conversion and the selectivity of product was determined by column chromatography, the conversion was referred to aromatic amine (the limiting reagent); c. Total selectivity of the unidentified by-product.

时活性增加(Entry 2-5);当苯环上含有吸电子取代基时活性减小(Entry 6-12).当苯环上含有供电子取代基甲氧基时,无论是在邻位、间位还是在对位,芳香胺的转化率有一定程度的提高,尤其是2-甲氧基苯胺(Entry 2)转化率达到82.1%,NPEA的选择性到了47.4%,NPDEA的选择性到了44.9%.当取代基为给电子能力稍弱的甲基时,对甲基苯胺的转化率与苯胺相比稍微提高,达到79.3%;NPEA的选择性到了35.2%,NPDEA的选择性到了45.4%.吸电子取代基无论是在邻位、间位还是在对位,芳香胺的转化率都降低.当取代基吸电子(如硝基)能力非常强时,芳香胺的转化率较低,尤其是4-硝基苯胺(Entry 12)在该反应中的转化率为8.5%,也未得到NPDEA产物.

虽然BFPyBr-b-CS对芳香胺和碳酸乙烯酯反应生成N-羟烷基化产物表现出一定的催化活性,但由于碳酸乙烯酯本身亦是良好的有机溶剂,对BFPyBr-b-CS具有一定的溶胀作用,因此在进行催化剂分离回收时,常常粘附在滤纸和瓶壁上,损失较大,不能体现催化剂重复使用的真实性,故未对其重复使用性进行研究.

3 结论

在水反应介质中,成功制备出了1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子液体键合壳聚糖衍生物新材料,其中1-正丁基-4-吡啶甲醛溴化物离子键合壳聚糖衍生物的取代度高达50.0%.其在苯胺与碳酸乙烯酯发生N-羟烷基化反应中表现一定的催化活性,即苯胺的转化率为74.2%,N-羟烷基化产物的总选择性达100%,并且该催化剂对含有供电子取代基的芳香胺具有较好的底物适用性.

参考文献:

- [1] Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications [J]. *Prog Polym Sci*, 2006, **31**: 603-632.
- [2] Liu Pu (刘蒲), Zhang Peng (张鹏), Wang Xiang-yu (王向宇). Study on the cross-coupling reaction about iodobenzene and styrene catalyzed by chitosan Schiff-base palladium catalyst (壳聚糖席夫碱钯配合物催化碘代苯与苯乙烯交叉偶联反应的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2006, **20**(4): 339-345.
- [3] Sun J, Wang J, Cheng W, et al. Chitosan functionalized ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of CO₂ [J]. *Green Chem*, 2012, **14**(3): 654-660.
- [4] Chen J X, Jin B, Li W, et al. Catalytic fixation of CO₂ to cyclic carbonates over biopolymer chitosan-grafted quaternary phosphonium ionic liquid as a recyclable catalyst [J]. *Appl Catal A*, 2014, **484**: 26-32.
- [5] Khalafi-Nezhad A, Mohammadi S. Chitosan supported ionic liquid: a recyclable wet and dry catalyst for the direct conversion of aldehydes into nitriles and amides under mild conditions [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(27): 13782-13787.
- [6] Kathalikkattil A C, Tharun J, Roshan R, et al. Efficient route for oxazolidinone synthesis using heterogeneous biopolymer catalysts from unactivated alkyl aziridine and CO₂ under mild conditions [J]. *Appl Catal A*, 2012, **447**: 107-114.
- [7] Zhao W, Qu C, Yang L, et al. Chitosan-supported cinchonine as an efficient organo catalyst for direct asymmetric aldol reaction in water [J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**: 367-371.
- [8] a. Benn M H, Owen L N, Creighton A M. Cytotoxic compounds. I. *p*-(N,N-di-2-chloroethyl)- and *p*-(N,N-di-2-bromoethylamino) thiophenol [J]. *J Chem Soc*, 1958, **1958**: 2800-2810.
b. ZHOU Ya (周亚), ZHANG Jing (张劲), LIU Yan-lin (刘艳玲), et al. The graft of chiral amino alcohol onto poly(menthyl vinyl ketone) and their asymmetric induction in the Henry reaction (接枝于聚薄荷基丙烯醇的手性氨基醇的合成及其对Henry反应的不对称催化作用的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 493-501.
- [9] Heilporn S B F, Daloze D, Braekman J C, et al. Synthesis of BAPTA-AM analogs capable of enhancing the vascular production of prostacyclin [J]. *Bull Soc Chim Belg*, 1994, **103**: 309-319.
- [10] Mao P C, Jean F, Leh H, et al. Inhibition of HIV integrase by 4-hydroxycoumarin dimer bearing aniline mustard moiety [J]. *Heterocycles*, 2001, **55**(7): 1263-1270.
- [11] Palmer B D, Wilson W R, Pullen S M, et al. Hypoxia-selective antitumor agents. 3. Relationships between structure and cytotoxicity against cultured tumor cells for substituted N,N-bis(2-chloroethyl) anilines [J]. *J Med Chem*, 1990, **33**: 112-121.
- [12] Yoshino T, Shigeru I, Komura H, et al. Synthetic studies with carbonates. Part 6. Syntheses of 2-hydroxyethyl derivatives by reactions of ethylene carbonate with carboxylic acids or heterocycles in the presence of tetraethylam-

- monium halides or under autocatalytic conditions[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans1*, 1977, **11**: 1266–1272.
- [13] a. Shivarkar A B, Gupte S P, Chaudhari R V. Synthesis of beta-amino alcohols from aromatic amines and alkylene carbonates using Na-Y zeolite catalyst [J]. *Synlett*, 2006, (9):1374–1378.
- b. Zhou Jing(周 静), Wang Bin-shen(王滨桑), Yang Si-juan(杨四娟), *et al.* Imidazolium ionic liquids cooperatively catalyzed the reaction of phenol and propylene carbonate(咪唑鎓离子液体协同催化苯酚与碳酸丙烯酯的反应) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(3): 266–270.
- [14] Kinage A, Upare P, Shivarkar A, *et al.* Highly regio-selective synthesis of β -amino alcohol by reaction with aniline and propylene carbonate in self solvent system over large pore zeolite catalyst[J]. *Green Sust Chem*, 2011, **1**(3): 76–84.
- [15] Selva M, Fabris M, Lucchini V, *et al.* The reaction of primary aromatic amines with alkylene carbonates for the selective synthesis of bis-*N*-(2-hydroxy) alkylanilines: the catalytic effect of phosphonium-based ionic liquids [J]. *Org Biomol Chem*, 2010, **8**: 5187–5198.
- [16] Wang C H, White A R, Schwartz S N, *et al.* Novel synthesis and functionalization of ortho - ortho disubstituted biphenyls and a highly condensed novel heterocycle using radical cyclization reaction[J]. *Tetrahedron*, 2012, **68**: 9750–9762.
- [17] Harjani J R, Singer R D, Garcia M T, Scammells P J. Biodegradable pyridinium ionic liquids: design, synthesis and evaluation[J]. *Green Chem*, 2009, **11**: 83–90.
- [18] Zhang C, Ping Q, Zhang H, *et al.* Synthesis and characterization of water-soluble O-succinyl-chitosan [J]. *Eur Pol J*, 2003, **39**: 1629–1634.

Preparation, Characterization and Catalytic Performance of 1-butyl-4-formylpyridin-1-ium Bromide Bonded on Chitosan Derivative

ZHANG Lei¹, XU Xiu-juan^{2*}, LIU Pu^{1*}

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001C China;

2. Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: 1-butyl-4-formylpyridin-1-ium bromide bonded on chitosan derivative (BFPyBr-b-CS) was synthesized by the reaction of 1-butyl-4-formylpyridin-1-ium bromide with chitosan in the environmentally friendly water medium. The characterization of BFPyBr-b-CS was carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), the nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray diffraction (XRD) and the thermo gravimetric (TG), respectively. Using BFPyBr-b-CS as catalyst, the catalytic performance on the N-hydroxyl alkylation reaction of aromatic amine and ethylene carbonate under the solvent-free conditions was studied. Effect of the reaction conditions (for example: catalyst dosage, reaction material ratio, reaction temperature and reaction time etc.) on its catalytic activity was investigated in details.

Key words: chitosan; ionic liquid; bonding; catalysis