

RAFT 聚合合成一种即含甲酰基又含手性 β -蒎烯单元聚合物*

肖乃玉** 赵晓娟 白卫东 陈海光

(仲恺农业工程学院轻工食品学院 广州 510225)

摘 要 设计并合成了一种新型含甲酰基同时又含 β -蒎烯单元的新单体 2- β -蒎氧基-5-乙烯基苯甲醛 (POVB), 选择苯基双硫代乙酸 1-苯基乙酯 (PEPDA) 为 RAFT 试剂、以 AIBN 为引发剂、在 60℃ 下 THF 中实现了 POVB 的“活性”/可控 RAFT 自由基聚合. 单体浓度半对数 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合时间符合线性关系, 聚合过程呈现一级动力学特征; 聚合物分子量 (M_n) 随单体转化率几乎线性增加, 而且整个反应过程中分子量分布 ($M_w/M_n < 1.2$) 保持在较窄的范围. $^1\text{H-NMR}$ 的分析进一步证实了聚合物链的末端精细结构. 此外, CD 谱结果表明手性单元 β -蒎烯基能赋予聚合物以光学活性.

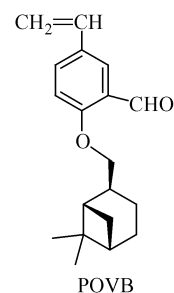
关键词 RAFT 聚合, 甲酰基, β -蒎烯, 光学活性聚合物

手性聚合物或称光学活性聚合物具有许多特殊的性质, 可以作为聚合物手性催化剂或手性试剂以及外消旋混合物手性吸收剂, 在不对称有机合成和外消旋体的分离等方面得到广泛的应用^[1,2]; 同时由于生命系统和生物高分子都具有手性特征, 手性聚合物还在生物材料、生物活性物质的合成以及手性药物的合成或传输等领域也具有广泛的应用前景^[3,4], 因此受到人们极大的关注.

手性乙烯基单体及其聚合的研究自上世纪 70 年代开始以来一直比较活跃. 近年来, 报道较多的是带手性侧基的丙烯酸酯、丙烯酰胺类等新单体的合成以及相应聚合物光学活性的研究^[5~8], 其中以含氨基酸手性侧基的聚合物由于其在生物相容性材料方面具有潜在应用价值而倍受关注^[3,6]. 另一方面含甲酰基聚合物也一直引起人们的研究兴趣, 这是因为甲酰基可以在温和条件下实现功能基转化获得各种所期望的功能基^[9~15], 具有通用、灵活、方便使用等优点. 但在相关的合成和应用研究中, 所涉及到的含甲酰基聚合物之外几乎全部是由丙烯醛单体的均聚合或与其他乙烯基单体如苯乙烯的共聚合获得. 丙烯醛聚合物只含有单一的反应性甲酰基功能团, 使其性能设计受限.

本文设计合成了一种新型含甲酰基的乙烯基手性单体 (简称 POVB), 其手性单元通过自然界来源丰富的手性化合物蒎烯作为手性源而引进,

结构式如下:



由 POVB 所得聚合物既含有活泼的甲酰基在温和的条件下能与一系列羰基试剂如肼、胺、氨基酸等发生反应生成相应的衍生物^[16,17], 可用于新聚合物合成的分子设计; 同时手性单元赋予聚合物具有光学活性, 在聚合物的甲酰基与底物进行化学反应或物理吸附时能创造一不对称 (手性) 环境, 有利于识别消旋体, 在不对称有机合成和外消旋体分离等方面具有潜在应用价值.

另一方面, 活性聚合特别是活性自由基聚合是构筑精确而又具有复杂结构聚合物最有效的手段之一. 可逆加成-断裂链转移 (RAFT) “活性”/可控自由基聚合由于具有适用单体范围广泛、聚合反应条件温和等优点^[18~20], 较先前已报道的氮氧调节自由基聚合、原子转移自由基聚合等“活性”/可控聚合体系具有更强的分子设计能力^[21,22]. 因此, 在设计合成 POVB 单体的基础上, 本文还进一步利用 RAFT 聚合技术实现它们的“活性”/可控自由基聚合.

* 2009-10-26 收稿, 2009-12-07 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: xnaiyu@yahoo.com.cn

1 实验部分

1.1 化学试剂与纯化

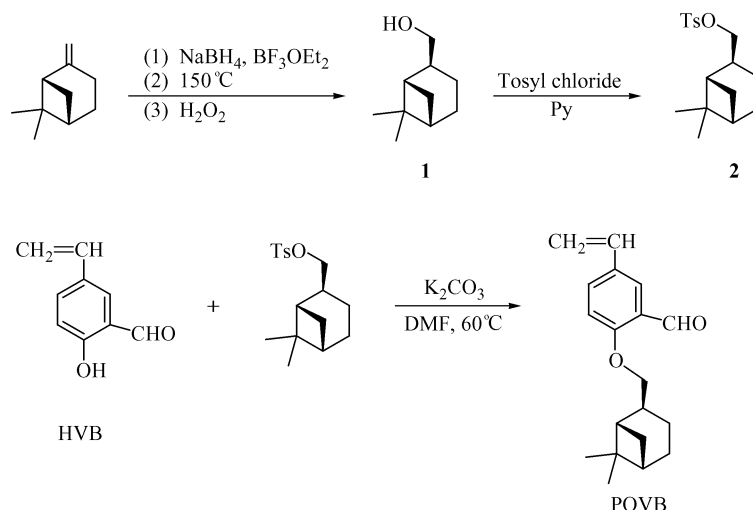
硼氢化钠 (NaBH_4 , Aldrich, 纯度 > 99%), 三氟化硼乙醚 (BF_3OEt_2 , Aldrich, 纯度 > 99%), 对甲基苯磺酰氯 (Tosyl Chloride, Aldrich, 纯度 > 99%), 碳酸钾 (K_2CO_3 , 广州化学试剂厂, 纯度 > 99%), 双氧水 (H_2O_2 , 广州化学试剂厂, 纯度 > 99%) 直接使用; 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN, 上海化学试剂四厂, AR) 从甲醇中重结晶 2 次; β -蒎烯 (Aldrich, 99%), 二乙二醇二甲醚、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 广州化学试剂厂, AR) 和吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 广州化学试剂厂, AR) 用 CaH_2 除水干燥

24 h 后新蒸使用; 四氢呋喃 (THF, 广州化学试剂厂, AR) 在 P_2O_5 中回流、蒸馏, 再加金属钠、以二苯甲酮为指示剂, 加热回流至深蓝色; 水杨醛 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, 北京市旭东化工厂, CR), 三聚甲醛 (广州化学试剂厂, AR), 盐酸 (HCl, 广州化学试剂厂, AR), 氢氧化钠 (NaOH, 广州化学试剂厂, AR) 直接使用.

RAFT 试剂双硫代苯甲酸 1-苯基乙酯 (PEDB)^[23] 和苯基双硫代乙酸 1-苯基乙酯 (PEPDA) 按文献合成^[24]; 2-羟基-5-乙烯基水杨醛 (HVB) 的合成和表征按文献进行^[25], 并稍作改动.

1.2 单体 POVB 的合成

POVB 的合成流程如示意图 1 所示.



Scheme 1 Synthesis of 2- β -pinenyloxy-5-vinylbenzaldehyde (POVB)

1.2.1 化合物 1 的合成 将 250 mL 的两口烧瓶在灼烧下抽真空除水后, 充入氮气, 在氮气的保护下加入 β -蒎烯 (24.3 mL, 150 mmol), 硼氢化钠 (1.89 g, 75 mmol) 和无水二乙二醇二甲醚 50 mL, 在室温 (水浴) 下滴加 BF_3OEt_2 (7 mL, 56 mmol) 的二乙二醇二甲醚 (10 mL) 溶液, 烧瓶中溶液为无色, 并有白色沉淀. 在室温下搅拌 1 h, 然后油浴升温至 150°C , 反应 4 h. 冷却至室温, 冰浴下依次加入 20 mL 水和 33 mL 3 mol/L 的氢氧化钠溶液, 最后滴加 16.5 mL 30% 的 H_2O_2 溶液, 在室温下搅拌 3 h. 将反应混合物倒入水中后, 用乙醚萃取 3 次, 萃取液用等体积的冰水混合物洗 5 次以除去二乙二醇二甲醚, 最后用无水硫酸镁干燥过夜, 旋转蒸发除去乙醚, 减压蒸馏得到无色黏稠状液体 20.0 g, 产率为 86%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ): 0.79 (s, 3H), 1.12 ~ 1.20 (m, 4H), 1.24

(d, 1H), 1.52 ~ 2.10 (m, 7H), 2.69 (s, 1H), 3.32 (d, 2H).

1.2.2 化合物 2 的合成 将上步所得的化合物 1 (15.4 g, 100 mmol) 加入 250 mL 的两口烧瓶中用 60 mL 无水吡啶溶解, 在氮气保护冰浴下分批加入对甲基苯磺酰氯 (29.4 g, 154 mmol), 室温下搅拌反应 16 h, 溶液呈黄色, 并有白色吡啶盐沉淀生成. 将反应物倒入 10% 盐酸-冰混合物中, 用乙醚萃取 3 次, 然后依次用 5% NaHCO_3 洗涤 3 次, 用蒸馏水洗至萃取液呈中性, 用饱和食盐水洗涤 2 次, 最后萃取液用无水硫酸钠干燥过夜, 旋转蒸发除去乙醚, 加入少许乙醚, 在冰水中结晶, 结晶物为白色晶体, 抽滤后用冷的乙醚洗 3 次 (产物在乙醚中有一定溶解度), 收集产物后, 真空干燥称重 27.4 g, 产率为 89%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ): 0.76 (s, 3H), 1.07 ~ 1.18 (m, 5H),

1.53 ~ 1.83 (m, 5H), 1.92 ~ 2.00 (m, 1H), 2.27 (q, 1H), 2.43 (s, 3H), 3.78 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.75 (d, 2H).

1.2.3 POVB 的合成 将 2-羟基-5-乙基苯甲醛 (HVB, 4.44 g, 30 mmol) 和 K_2CO_3 (4.14 g, 30 mmol) 加入 100 mL 两口烧瓶中并用 15 mL DMF 溶解, 将化合物 **2** (9.24 g, 30 mmol) 用 20 mL DMF 溶解后, 在氮气气氛中室温下缓慢滴入烧瓶中, 滴加完毕, 升温至 65℃ 搅拌 24 h. 停止反应, 冷却至室温, 然后将反应物倒入蒸馏水中, 用乙酸乙酯萃取 2 次. 萃取液用 10% $NaHCO_3$ 洗涤 2 次, 用蒸馏水洗至呈中性, 再用饱和食盐水洗涤 2 次, 收集萃取液, 加无水硫酸镁干燥过夜, 将干燥后的萃取液旋转蒸发除去乙酸乙酯, 用硅胶柱色谱分离, 依次用石油醚, 乙酸乙酯/石油醚 (1:50 V/V) 洗脱, 收集产品, 真空干燥得白色固体 4.78 g, 产率为 56.2%. mp = 48 ~ 49℃. ^1H -NMR ($CDCl_3$, TMS, δ): 10.48 (s, 1H, 甲酰基氢), 7.86 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, 3-芳环氢), 7.58 (dd, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz, 1H, 5-芳环氢), 6.95 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, 6-芳环氢), 6.67 (dd, $J_1 = 10.8$ Hz, $J_2 = 17.4$ Hz, 1H, =CH—), 5.72 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H, *cis*-CH₂ =), 5.23 (d, $J = 11.1$ Hz, 1H, *trans*-CH₂ =); 3.90 ~ 3.86 和 2.60 ~ 0.92 (m, 17H, β -蒎氧基氢). 元素分析 ($C_{19}H_{24}O_2$): C 80.52%, H 8.67% (理论值: C 80.24%, H 8.51%), FAB MS: m/z $C_{19}H_{24}O_2$ 的计算值为 284.40; 实验值为 284 (M^+).

1.3 POVB 的一般自由基聚合

在充满氮气的手套箱中, 往安培瓶中加入由 POVB (1.0 g, 3.6 mmol)、AIBN (0.9 mg, 5.4 μ mol) 组成的 THF 溶液 (3.0 mL), 然后进行 3 次冷冻—抽真空—充氮气解冻除氧过程后真空熔封, 在 60℃ 油浴中反应. 在预定的时间打破安培瓶, 将反应液倒入大量甲醇中沉淀, 静置过夜, 离心分离后在 40℃ 下真空干燥至恒重. 单体转化率由重量法测得.

1.4 POVB 的 RAFT 聚合

一个典型的反应步骤如下, 在充满氮气气氛的手套箱中配置由 POVB (6.1 g, 21.6 mmol)、PEPDA (17.6 mg, 64.8 μ mol) 和 AIBN (5.3 mg, 32.4 μ mol) 组成的 THF 母液 (18 mL), 将所得溶液均匀地分装入 6 个安培瓶中, 然后进行 3 次冷冻—抽真空—充氮气解冻除氧过程后真空熔封,

在 60℃ 油浴中反应. 在预定的时间打破安培瓶, 将反应液倒入大量甲醇中沉淀, 静置过夜, 离心分离后在 40℃ 下真空干燥至恒重. 单体转化率由重量法测得.

1.5 仪器与表征

^1H -NMR 分析在室温下、Varian Unity Inova 300 核磁共振仪上进行 (以 $CDCl_3$ 为溶剂, $Si(CH_3)_4$ 为内标). 元素分析在 Elemental Vario EL 元素分析仪上测定. 热分析数据以 Netzsch TG/209 热分析仪测得, 氮气保护, 升降温速度均为 20 K/min. DSC 分析在 Netzsch DSC/204 仪上进行, 以 20 K/min 的扫描速率, 从 25℃ 升温至 200℃, 稳定 5 min, 再以 20 K/min 的速度降温至室温, 取第 2 次升温过程的数据, 钢 (In) 校正温度和热焓值.

产物分子量及分子量分布 (M_w/M_n) 在 35℃、THF 为流动相、流速 1 mL/min 的条件下, 采用 Waters-Breeze GPC 仪测定 (Water styragel 柱 HR1、HR3 和 HR4, 有效测量范围 100 ~ 5000、500 ~ 30000 和 5000 ~ 600000; 标准样, 聚苯乙烯; 折光指数检测器 RI-2414).

聚合物的光学活性用比旋光度和圆二色光谱测得. 比旋光度 ($[\alpha]_{25}^{589}$) 在 JASCO Model P21030 型旋光仪上 (25℃) 用波长为 589 nm 的光测定, 使用 10 cm 光程的石英池, 溶剂为 THF. 圆二色光谱 (CD) 采用 JASCO J-810 圆二色谱仪测定, 使用光程为 10 mm 的石英池, 以 THF 作溶剂, 扫描范围 250 ~ 700 nm, 速率 100 nm/min, 扫描 4 次, 操作温度为 25℃.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成

设计了一种既含甲酰基又含 β -蒎烯手性单元的新单体 POVB, 它可以很容易地通过 2-羟基-5-乙基苯甲醛与化合物 **2** 反应获得 (示意图 1). 用元素分析、MS 和 ^1H -NMR 等测试手段证实了所设计合成的单体 2- β -蒎氧基-5-乙基苯甲醛 (POVB) 的结构. 在 ^1H -NMR 上, 出现乙烯基 (a, b)、甲酰基 (d) 和 β -蒎氧基 (g, m) 的特征吸收, 其它吸收峰的归属在图 1 中也一一得到指证.

2.2 一般自由基聚合及聚合物性能

在进行“活性”/可控 RAFT 自由基聚合前, 先考察了新单体的普通自由基聚合, 以 THF 为溶剂、AIBN 为引发剂、60℃ 下进行 POVB 的自由基

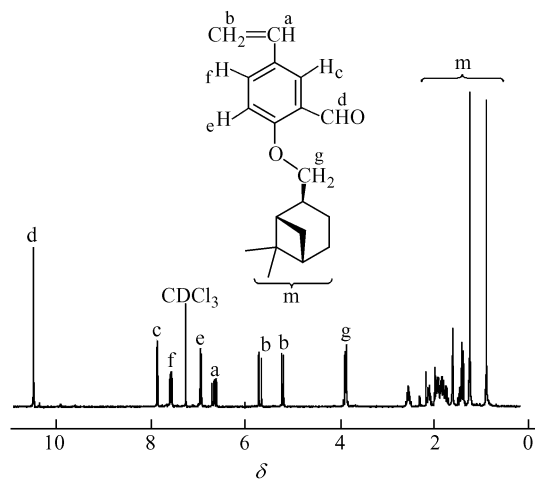


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum (300 MHz, CDCl_3 , room temperature) of 2- β -pinenyloxy-5-vinylbenzaldehyde (POVB)

聚合时 ($[\text{POVB}] = 1.2 \text{ mol/L}$, $[\text{AIBN}] = 1.8 \text{ mmol/L}$), 可获得一白色固体树脂状产物, 8 h 单体转化率为 23.6%, 经 GPC 检测聚合物的数均分子量 M_n 和重均分子量 M_w 分别为 140300 和 321300.

采用 AIBN 为引发剂得到的 POVB 聚合物外观为白色树脂状固体产物, 在四氢呋喃、氯代甲烷、丙酮、乙醚等常见溶剂中具有一定的溶解性. 通过 TGA 和 DSC 表征了聚合物的热性能. TGA 分析结果 (图 2) 表明 POVB 聚合物具有很好的热稳定性, 一直加热到 220 $^\circ\text{C}$ 才开始失重. 图 3 为 POVB 聚合物的 DSC 分析结果, 可以发现该聚合物具有较高的玻璃化转变温度 ($T_g = 147.2^\circ\text{C}$), 这主要是由于聚合物带有大位阻侧基.

2.3 POVB 的 RAFT 聚合

2.3.1 RAFT 聚合动力学 采用 RAFT 聚合方法考察了实现 POVB“活性”/可控自由基聚合的可能性. RAFT“活性”/可控自由基聚合是通过在一般自由基聚合体系中添加一种具有特殊结构的链转移剂, 即 RAFT 试剂, 来实现控制聚合目的. 常用、有效的 RAFT 试剂是一些硫代硫羰基化合物 $\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{S}-\text{R}$, 其中 Z 基通过活化 $\text{C}=\text{S}$ 键来提高与链增长自由基的加成活性进而形成中间体自由基, 而 R 基则是具有好的离去能力且能有效地再引发单体聚合的均裂离去基团 (示意图 2). 选择合适的 RAFT 试剂以满足特定的单体是成功实现 RAFT“活性”/可控自由基聚合的关键^[26].

曾有文献报道 RAFT 试剂 PEDB 在宽泛的单体范围内如苯乙烯^[27,28]、丙烯酸^[29]、丙烯酸甲

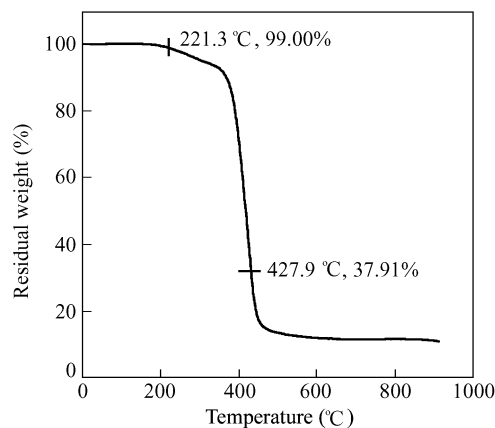


Fig. 2 Thermogravimetric analysis curve of poly(POVB) measured under nitrogen at a heating rate of 20 K/min

poly(POVB) (M_n measured by gel permeation chromatography = 140300, $M_w/M_n = 2.29$) was obtained with AIBN at 60 $^\circ\text{C}$ in tetrahydrofuran for 8 h: $[\text{POVB}] = 1.2 \text{ mol/L}$, $[\text{AIBN}] = 1.8 \text{ mmol/L}$

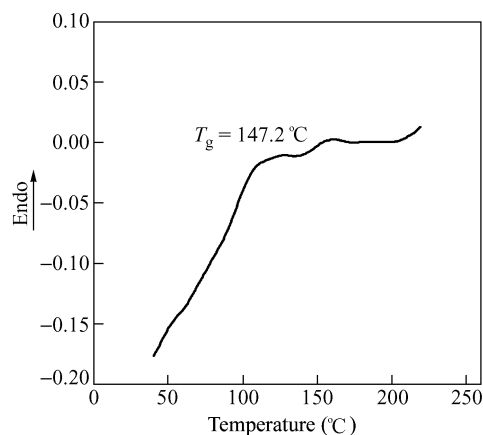
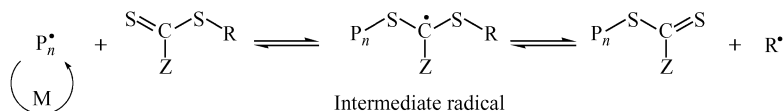


Fig. 3 Differential scanning calorimetry analysis of poly(POVB) measured under nitrogen at a heating rate of 10 K/min

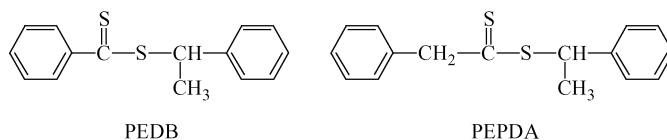
poly(POVB) (M_n measured by gel permeation chromatography = 140300, $M_w/M_n = 2.29$) was obtained with AIBN at 60 $^\circ\text{C}$ in tetrahydrofuran for 8 h: $[\text{POVB}] = 1.2 \text{ mol/L}$, $[\text{AIBN}] = 1.8 \text{ mmol/L}$

酯^[30]等的 RAFT 聚合过程中均表现出良好的可控性. 因此, 我们尝试采用 PEDB (结构式如示意图 3 所示) 为 RAFT 试剂、AIBN 为引发剂、在 60 $^\circ\text{C}$ 下 THF 中来实现 POVB 的“活性”/可控 RAFT 自由基聚合. 聚合结果列于表 1 中.

与不加 RAFT 试剂的体系 (表 1, entry 1) 相比, 加入 RAFT 试剂后聚合产物分子量变低、分子量分布较窄 (表 1, entry 2、3), 显示出某些“活



Scheme 2 Mechanism of the RAFT process



Scheme 3 Structures of PEDB and PEPDA

性”/可控聚合反应的特征. 然而由于 PEDB 的存在, 使聚合反应出现了严重的阻聚现象. 例如不加 PEDB 时, 8 h 下单体转化率为 23.6%; 而加 PEDB 后, 单体转化率只有 7.5%. 这种阻聚现象产生的原因可能是因为在聚合反应中, PEDB 参与链转移后形成的大分子中间体自由基较稳定, 不易断裂生成具有再引发活性的自由基(示意图 2)^[24]. 为了解决此问题, 我们改用 RAFT 试剂 PEPDA, 与 PEDB 相比, PEPDA 的 Z 基团由共轭稳定性较弱的苄基代替了前者共轭稳定性较强的苯基(示意图 3), 使中间体自由基的稳定性降低, 如此可能会使中间体自由基易于发生断裂, 而建立一个快速的 RAFT 平衡^[23]. 结果如预期所料, 当 PEPDA 作为 RAFT 试剂时, 阻聚现象明显变弱, 更为重要的是聚合产物分子量分布仍保持较窄(表 1, entry 3).

Table 1 Polymerization of POVB in the presence of PEDB and PEPDA^a

Entry	RAFT agent ^b	Conversion (%)	M_n	M_w/M_n
1	None	23.6	140300	2.29
2	PEDB	7.5	5010	1.09
3	PEPDA	13.9	9900	1.10

^a Conditions: at 60°C in THF for 8 h, [POVB] = 1.2 mol/L, [AIBN] = 1.8 mmol/L; ^b [RAFT]₀/[AIBN]₀ = 2

为了证明在 RAFT 试剂 PEPDA 存在下 POVB 聚合的“活性”/可控特征, 我们对其聚合动力学进行了考察. 图 4 为该聚合体系的半对数动力学曲线, 图 5 为相应的聚合产物分子量(M_n)及分子量分布(M_w/M_n)随单体转化率的变化曲线. 从图中可以看出, 单体浓度半对数 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合时间符合线性关系, 聚合过程呈现一级动力

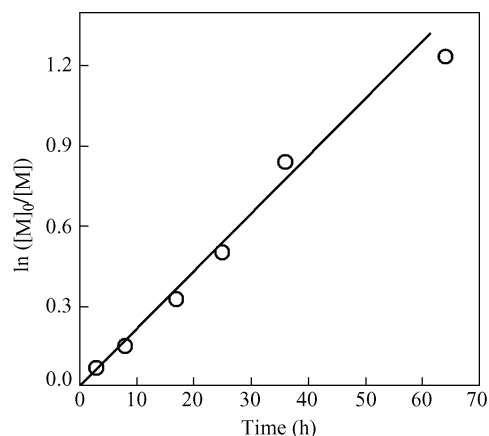


Fig. 4 Semilogarithmic kinetic plot for the RAFT polymerisation of POVB with AIBN as an initiator and PEPDA as a RAFT agent at 60°C in tetrahydrofuran
[POVB] = 1.2 mol/L, [AIBN] = 1.8 mmol/L,
[PEPDA] = 3.6 mmol/L

学特征. 与此同时, 正像其它的“活性”/可控聚合一样, 聚合物分子量(M_n)随单体转化率几乎线性增加, 整个反应过程中分子量分布($M_w/M_n < 1.2$)保持在较窄的范围, 只是在单体转化率较高时略变宽. 以上结果表明, 在 RAFT 试剂 PEPDA 存在下 POVB 自由基聚合呈现“活性”/可控聚合的特征.

可是, 只有当单体 POVB 的转化率低于 71% 时, 聚合反应才能体现出以上“活性”/可控的特征. 当转化率超过 71% 时, 聚合速率明显降低并偏离“活性”行为. 这一现象同样出现在别的已报道的 RAFT 聚合体系中^[31,32], 其原因可能是由于聚合后期, 体系中发生不可逆链终止和/或其它副反应, 从而导致 RAFT 试剂休眠种的失活^[33~35].

根据聚苯乙烯标准得到的 GPC 分子量 M_n (GPC) 普遍低于按 RAFT 聚合机理计算得到的理

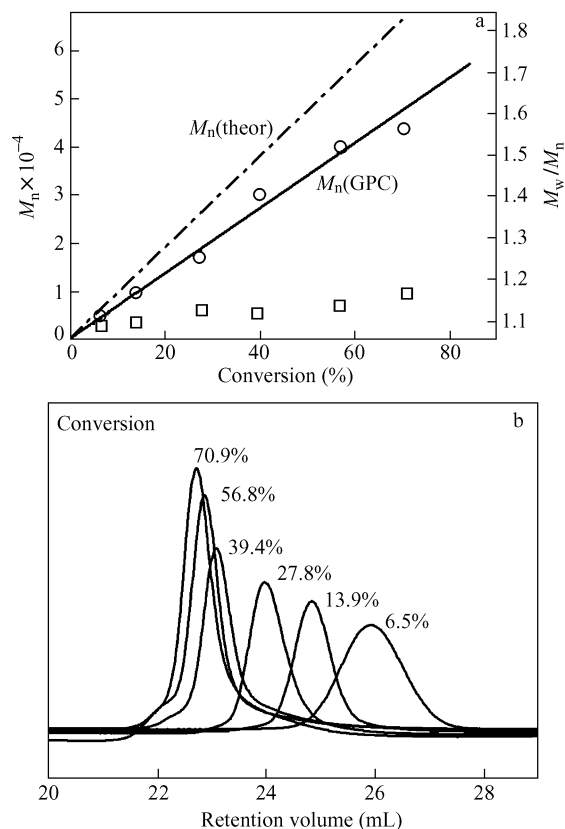


Fig. 5 (a) M_n (○), M_w/M_n (□) and (b) GPC curves of poly(POVB) obtained with AIBN as an initiator and PEPDA as a RAFT agent at 60°C in tetrahydrofuran [POVB] = 1.2 mol/L, [AIBN] = 1.8 mmol/L, [PEPDA] = 3.6 mmol/L; $M_n(\text{theor})$: theoretical M_n ; $M_n(\text{GPC})$: M_n measured by gel permeation chromatography

论分子量 $M_n(\text{theor})$ ($M_n = [\text{POVB}]_0 \times M_{\text{POVB}} \times \text{conversion} / [\text{PEPDA}]_0 + M_{\text{PEPDA}}$; M_{POVB} 和 M_{PEPDA} 分别是单体和 RAFT 试剂的分子量). 引起这种偏离主要是由于聚合物 POVB 和 GPC 标准物聚苯乙烯之间不同的流体力学体积造成的.

2.3.2 聚合物 POVB 的结构分析 通过 $^1\text{H-NMR}$ 来分析聚合物 POVB 的结构, 图 6 是 60°C、THF 中, PEPDA/AIBN 引发体系所得的 POVB 的聚合物 [$M_n(\text{GPC}) = 4600$, $M_w/M_n = 1.09$] 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱. 可见, 图中出现聚合物主链 POVB 单元的特征吸收峰, 如甲酰基氢(b), β -蒎氧基氢(c, d)以及芳香环氢(a). 进一步观察我们发现, 聚合物中甲酰基氢与芳香环上的氢的积分面积比是 1:3, 表明在 RAFT 聚合过程中 POVB 的功能团甲酰基没有发生副反应. 除特征吸收峰外, 在 $\delta = 4.1$ 处明显观察到来自 PEPDA 的 $[\text{S} = \text{CCH}_2 - (\text{Ph})\text{S}-]$ 的亚甲基氢(e)特征吸收峰, 同时在 δ

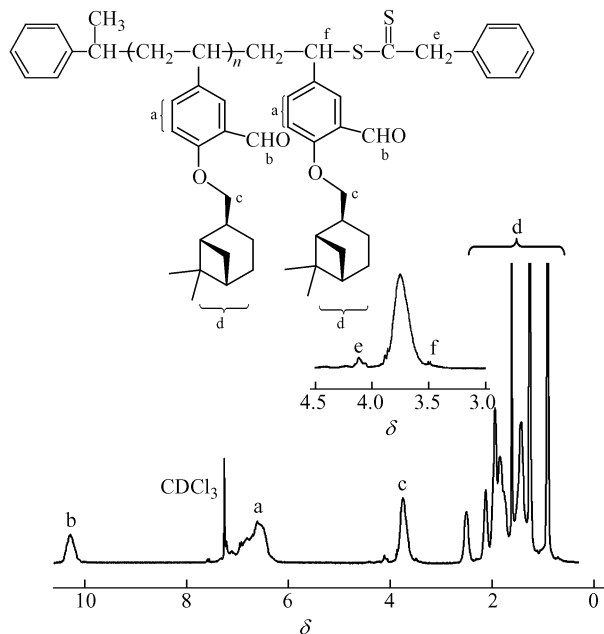


Fig. 6 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , room temperature) spectrum of poly(POVB) (M_n measured by gel permeation chromatography = 4640, $M_w/M_n = 1.12$) obtained with AIBN as an initiator and PEPDA as a RAFT agent at 60°C in tetrahydrofuran for 3 h [POVB] = 1.2 mol/L, [AIBN] = 1.8 mmol/L, [PEPDA] = 3.6 mmol/L

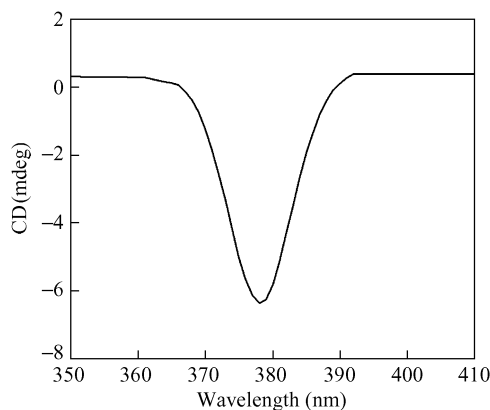


Fig. 7 CD spectra of poly(POVB) in THF at 25°C poly(POVB) (M_n measured by gel permeation chromatography = 140300, $M_w/M_n = 2.29$) was obtained with AIBN at 60°C in tetrahydrofuran for 8 h [POVB] = 1.2 mol/L, [AIBN] = 1.8 mmol/L

= 3.5 处也出现了位于末端与 PEPDA 碎片相连 POVB 链节次甲基(f)的特征吸收峰. 因此, 聚合物链末端是被 RAFT 试剂 PEPDA 碎片封端的, 这与普遍接受的 RAFT 聚合机理一致. 此外, 根据 $^1\text{H-NMR}$ 计算所得的分子量 $M_n(\text{NMR})$ 是 5680 [$M_n(\text{NMR}) = M_{\text{POVB}} \times b/e + M_{\text{PEPDA}}$, M_{POVB} 和

M_{PEPDA} 分别是单体 POVB 和 RAFT 试剂 PEPDA 的分子量, b 和 e 分别表示 b 和 e 峰的 $^1\text{H-NMR}$ 的积分面积, 而按 RAFT 聚合机理计算得到的理论分子量 $M_n(\text{theor})$ 是 6410, 两者是较接近的。

2.4 聚合物光学活性

通过比旋光度和圆二色谱对聚合物的光学活性进行了表征。旋光仪测得聚合物的比旋光度为 -7.87° , 单体的比旋光度为 -11.29° , 比旋光度值没有明显变化, 说明单体的光学活性在聚合过程中未消失。在 377 nm 处发现有一个明显的负 Cotton 效应(如图 7 所示), 进一步证明该聚合物

具有光学活性。

3 结论

设计了一种既含甲酰基又含 β -蒎烯手性单元的新单体 POVB, 该单体很容易进行自由基聚合, 聚合产物具有良好的热稳定性; 手性单元 β -蒎烯基赋予聚合物具有光学活性。选择 PEPDA 为 RAFT 试剂、以 AIBN 为引发剂、在 60°C 下 THF 中实现了 POVB 的“活性”/可控 RAFT 自由基聚合。与 PEDB 为 RAFT 试剂相比, 阻聚效应显著降低。

REFERENCES

- 1 Shinichi I, Ashraf A. Polym Adv Technol, 2001, 12: 670 ~ 679
- 2 SZhang Z B, Fujiki M, Motonaga M, McKenna C E. J Am Chem Soc, 2003, 125: 7878 ~ 7881
- 3 SHopkins T E, Wagener K B. Adv Mater, 2002, 14: 1703 ~ 1715
- 4 SDing K L, Du H, Yuan Y, Long J. Chem Eur J, 2004, 10: 2872 ~ 2884
- 5 SUno T, Habaue S, Okamoto Y. Chirality, 1998, 10: 711 ~ 716
- 6 SSanda F, Nakamura M, Endo T. Macromolecules, 1994, 27: 7928 ~ 7929
- 7 SLee Y K, Nakashima Y. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 1018 ~ 1025
- 8 SLee Y K, Onimura K. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 4315 ~ 4325
- 9 SChristman K L, Maynard H D. Langmuir, 2005, 21: 8389 ~ 8393
- 10 Lin C, Zhang Z P, Zheng J F, Liu M M, Zhu X X. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1719 ~ 1723
- 11 Slomkowski S, Basinska T, Miksa B. Polym Adv Technol, 2002, 13: 906 ~ 918
- 12 Salo H, Virta P, Hakala H, Prakash T P, Kawasaki A M, Manoharan M, Lönnberg H. Bioconjugate Chem, 1999, 10: 815 ~ 823
- 13 Sokolsky-Papkov M, Domb A J, Golenser J. Biomacromolecules, 2006, 7: 1529 ~ 1535
- 14 Shi M, Li A L, Liang H, Lu J. Macromolecules, 2007, 40: 1891 ~ 1896
- 15 Xiao N Y, Li A L, Liang H, Lu J. Macromolecules, 2008, 41: 2374 ~ 2380
- 16 Slomkowski S. Prog Polym Sci, 1998, 23: 815 ~ 874
- 17 Guo Xiaopeng(葛小鹏), Zhang Baowen(张宝文). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 2003, 19: 111 ~ 120
- 18 Chen Zhi(陈智), Wang Xiaolong(王晓龙), Zou You(邹游), Yang Yijun(杨一君), Ran Rong(冉蓉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (5): 451 ~ 458
- 19 Moad G, Mayadunne R T A, Rizzardo E, Skidmore M, Thang S H. Macromol Symp, 2003, 192: 1 ~ 12
- 20 Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Aust J Chem, 2005, 58: 379 ~ 410
- 21 Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Chem Rev, 2001, 101: 3689 ~ 3745
- 22 Matyjaszewski K, Xia J. Chem Rev, 2001, 101: 2921 ~ 2990
- 23 Quinn J F, Rizzardo E, Davis T P. Chem Commun, 2001, 11: 1044 ~ 1045
- 24 Perrier S, Barner-Kowollik C, Quinn J F, Vana P, Davis T P. Macromolecules, 2002, 35: 8300 ~ 8306
- 25 Wulff G, Akelah A. Makromol Chem, 1979, 179: 2647 ~ 2651
- 26 Zhang Xiaojuan(张肖娟), Gao Jing(高静), Luo Yingwu(罗英武). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (1): 83 ~ 87
- 27 Lansalot M, Davis T P, Heuts J P A. Macromolecules, 2002, 35: 7582 ~ 7591
- 28 Chong Y K, Krstina J, Le T, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Chiefari J, Thang S H. Macromolecules, 2003, 36: 2256 ~ 2272
- 29 Ladaviere C, Dorr N, Claverie J P. Macromolecules, 2001, 34: 5370 ~ 5372
- 30 Chong Y K, Le T, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. Macromolecules, 1999, 32: 2071 ~ 2074
- 31 Convertine A J, Lowe A B, McCormick C L. Biomacromolecules, 2004, 5: 1177 ~ 1180
- 32 Ren Y, Zhu Z L, Huang J L. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42: 3828 ~ 3835
- 33 Thomas D B, Sumerlin B S, Lowe A B, McCormick C L. Macromolecules, 2003, 36: 1436 ~ 1439
- 34 Thomas D B, Convertine A J, Hester R D, Lowe A B, McCormick C L. Macromolecules, 2004, 37: 1735 ~ 1741

35 Martina H S, Thomas P D, Anthony G F J. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2090 ~ 2097

REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION TRANSFER POLYMERIZATION OF POLYMERS CONTAINING BOTH FORMYL AND β -PINENE FUNCTIONAL GROUPS

XIAO Naiyu, ZHAO Xiaojuan, BAI Weidong, CHEN Haiguang

(College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225)

Abstract A new monomer 2- β -pinenyloxy-5-vinylbenzaldehyde (POVB) containing both formyl and β -Pinene functional groups, was designed and prepared readily by the reaction of β -pinenyl-4-methylbenzenesulfonate with 2-hydroxy-5-vinylbenzaldehyde, and its structure was confirmed *via* elemental analysis, MS and NMR spectroscopy. The conventional radical polymerization of the new monomer POVB was investigated with AIBN in THF at 60°C, and the polymer with high molecular weight ($M_n = 132100$, $M_w/M_n = 2.20$, measured by GPC) was obtained at 68% conversion in 24 h, indicating the new monomer exhibited good polymerization activity. The thermal properties of the polymer were studied using TGA and DSC. The polymer exhibited good thermal stability until 320°C, and had a relatively high glass transition temperature (T_g) at 130.6°C due to its bulky substituents. Furthermore, the “living”/controlled radical polymerization of POVB was successfully achieved using 2,2'-azobis(isobutyronitrile) as the initiator and 1-phenylethyl phenyldithioacetate (PEPDA) as the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agent at 60°C in tetrahydrofuran. Compared with 1-phenylethyl dithiobenzoate (PEDB), a much smaller retardation was observed using PEPDA as a RAFT agent. The polymerization followed first-order kinetics, the number-average molecular weight of the obtained polymers increased in direct proportion to the monomer conversion, and the molecular weight distribution was narrow (polydispersity index < 1.2). The chain and terminal structures of the obtained poly(POVB) were confirmed with the ^1H -NMR analysis. Moreover, the circular dichroism (CD) spectra of the resulting polymers in THF solutions confirmed that poly(POVB)s were optically active.

Keywords RAFT polymerization, Formyl-functionalized polymers, β -Pinene, Optically active polymer