

·研究简报·

原子转移自由基法合成 4-(4'-甲氧基苯基甲亚胺)苯酚 功能化的六臂星型聚苯乙烯*

于喜飞^{1,2} 张 国^{1**}

(¹ 吉林大学化学学院 教育部汽车材料重点实验室 长春 130023)

石彤非^{2**} 安立佳²

(² 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

关键词 原子转移自由基聚合, 星型聚合物

星型聚合物由于其独特的构型及其粘弹性能使其可能在交联剂, 离子交换聚合物, 表面活性剂, 增容剂, 热塑性弹性体等方面得到广泛的应用. 星型聚合物按其链结构可以分为, 星型(嵌段)聚合物^[1], 星型-支化聚合物^[2], 星型-梳状聚合物^[3]. 星型聚合物的合成始于 20 世纪 50 年代活性负离子聚合^[4], 近年来, 随着可控/活性自由基聚合的发展, 结构可控的星型聚合物的合成又成为高分子合成领域关注的热点. 可控/活性自由基聚合合成星型聚合物的路线可以归结为核先(core-first)^[5]和臂先(arm-first)^[6]两种方法. 其中核先合成路线是以引发剂为活性中心, 单体插入聚合方式实现支链的链增长, 相对于臂先, 该路线具有更为温和的反应条件和更好的可控性等优点. 原子转移自由基聚合(ATRP)是一种重要的活性自由基合成方法, 目前被广泛用于可控聚合及高分子的功能化方面^[7-11].

本文采用原子转移自由基聚合的方法, 首先设计并合成了三 2, 2-二氯乙酸间苯三酚酯(TrDCAP)引发剂, 相对于其它引发剂, 其合成只需要一步简单的酯化反应即可得到, 然后以其为活性中心, 通过核先简单的路线合成了六臂星型聚苯乙烯(Arm-6 PS). 为了拓展此类高分子的应用, 我们希望合成具有功能性质的星型聚合物, 为此在此星型聚合物的末端引入了具有光学性质的芳香偶氮甲碱(4-(4'-甲氧基苯基甲亚胺)苯酚, AAP)功能化基团. 本文着重于此类功能性高分子

的合成, 其光学性质的系统研究工作将另文发表. 此外, 结合 FT-IR, ¹H-NMR, GPC, UV-Vis, 元素分析等现代仪器分析手段论证了从 TrDCAP 到 Arm-6 PS 及从 AAP 到功能化的六臂星型聚苯乙烯(Arm-6 PS-AAP)分子结构的正确性和完整性.

1 原料

2, 2-二氯乙酰氯(DCAC, 中国医药集团上海试剂公司, 99%), 间苯三酚(中国医药集团上海试剂公司, 99%), 4-甲基苯磺酸(北京化工厂, 99%), *N, N*-二甲基十六烷基溴化胺(北京化工厂, 99.5%), 4-甲氧基苯胺(Aldrich, 99%), 4-羟基苯甲醛(中国医药集团上海试剂公司, 99%), 2, 2'-联吡啶(bpy, 中国医药集团上海试剂公司, 99%), 氯化亚铜(中国医药集团上海试剂公司, 99%)和苯乙烯(St, 北京化工厂, 99%), 其纯化方法见相关的文献报道^[12].

2 仪器与测试

¹H-NMR 以 Bruker AV600 NMR 测定, 以四甲基硅烷(TMS)为内标. FT-IR 光谱以 Bruker Vertex-70 FT-IR 测定. 元素分析以 GmbH VarioEL 元素分析仪测定. 高分子的分子量与分子量分布以 Waters PL-GPC220 GPC, 在 30℃ 下, 以 PL EasiCal PS-1 为标样, 以 THF 为流动相(流速为 1.0 mL/min)测定. 紫外-可见光谱以 Shimadzu UV-2450 光谱仪测定. 旋光性以配有 Toshiba 钠灯的 Jasco DIP-360 数字光度计, 在 25℃ 下, THF 作溶剂, 1 dm 样品池测定.

* 2006-10-20 收稿, 2006-11-24 修稿. 国家自然科学基金青年基金项目(基金号 50503022, 20334010, 50390090, 50340420392); 国家重点基础研究发展规划项目(项目号 2003CB615600); 中国科学院知识创新工程方向性项目(项目号 KJCX2-SW-H07)资助; ** 通讯联系人,
E-mail: fshu@ciac.jl.cn; guozhang@jlu.edu.cn

3 4-(4'-甲氧基苯基甲亚胺)苯酚(AAP)的合成

AAP 的合成详见文献 [13]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO, δ , TMS): 10.04 [PhOH], 8.46 [$(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}=\text{N}$], 7.76、7.73 和 6.88、6.86 [$(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}=\text{N}$], 7.22、7.20 和 6.96、6.93 [$\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)$], 3.76 [OCH_3].

4 三 2,2-二氯乙酸间苯三酚酯(TrDCAP)的合成

将间苯三酚 (5.04 g, 40 mmol), 三乙胺 (32.38 g, 320 mmol), 二氯甲烷 120 mL 置于氩气保护的装有恒压滴液漏斗和回流水冷凝管的 250 mL 两颈烧瓶中, 将 2,2-二氯乙酰氯 (35.37 g, 240 mmol) 装入恒压滴液漏斗中, 在反应体系低于 5°C 的条件下, 控制在 40 min 内将 2,2-二氯乙酰氯滴加完毕, 并在此温度下继续反应 2 h, 60°C 下反应 4 h. 然后将反应所得的混合物装入 7 cm 中性氧化铝层析色谱柱 (长径比为 10:1) 中进行过滤, 并以 50 mL 二氯甲烷洗涤. 重复 3 次上述过滤过程后, 以旋转蒸发器除去溶剂, 再在 50°C 下进行真空干燥 48 h, 最后得到浅黄色晶体 TrDCAP, 收率 73%. FT-IR: $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1780\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{(\text{C}-\text{O}-\text{C})} = 1136\text{ cm}^{-1}$, $\delta_{(\text{C}-\text{Cl})} = 813\text{ cm}^{-1}$.

5 六臂星型聚合物, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OOCCH}(\text{PS})_2)_3$ 的合成

将 0.1836 g 的 0.4 mmol TrDCAP, 0.7500 g 的 4.8 mmol bpy, 0.2376 g 的 2.4 mmol 氯化亚铜, 10 mL 苯乙烯和 5 mL THF 置于 20 mL 聚合管中, 在真空线上进行‘冷冻—真空—解冻’处理 3 次后将聚合管封闭. 将反应混合物解冻后置于 130°C 油浴中反应 2 h. 将反应混合物溶于 50 mL 二氯甲烷中并以中性氧化铝层析色谱柱过滤 2~3 次后, 在 500 mL 甲醇中进行沉淀, 过滤, 甲醇洗涤后, 再在 50°C 下真空干燥 24 h, 最后得到白色粉末状产物.

6 功能化的 Arm-6 PS-AAP 的合成

在氩气条件下将 AAP (0.011 g, 0.05 mmol) 溶于 30 mL THF, 加热至回流后, 加入 10 mL 0.2% NaOH 水溶液并搅拌 10 min, 接着加入 N,N -二甲基十六烷基溴化胺 (0.0035 g, 0.01 mmol), 继续搅拌 10 min, 然后将 1.04 g Arm-6 PS 溶于 20 mL THF 中, 并滴加于反应体系, 继续反应 48 h, 反应混合物在 300 mL 甲醇沉淀, 过滤, 甲醇洗, 再在 50°C 真空干燥 24 h, 最后得到微黄色粉末状产物, 收率 78%. $M_{n,\text{GPC}} = 3.25 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.07$.

7 六臂星型聚合物, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OOCCH}(\text{PS})_2)_3$ 的水解

将 1.0 g Arm-6 PS (表 1 No. 1) 5% 氢氧化钠

水溶液 5 mL, THF 50 mL 置于 100 mL 单口烧瓶中, 60°C 下反应 72 h. 将反应混合物以氯仿萃取, 无水硫酸镁干燥, 沉淀于甲醇中, 过滤, 50°C 下真空干燥 48 h. $M_{n,\text{GPC}} = 1.05 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.08$.

8 讨论

示意图 1 给出了芳香偶氮甲碱 AAP, 引发剂 TrDCAP, 六臂星聚苯乙烯 (Arm-6 PS) 及其功能化 (Arm-6 PS-AAP) 的合成路线.

在 TrDCAP 的合成过程中需要过量的 DCAC 以确保间苯三酚完全酯化, 并且三乙胺与 DCAC 形成的络合物 ($[\text{Cl}_2\text{CHCOO}]^- [\text{Et}_3\text{N}]^+$) 可以进一步加速这种酯化反应. 此外, 在反应过程中, 由于 DCAC 极易因水解而失去酯化活性, 所以必须保持体系在氩气条件下反应. 在 AAP 合成的过程中, 也须在严格的氩气保护下进行, 主要由于 4-甲氧基苯胺和 4-羟基苯甲醛在溶液体系中极易被氧化. 在原子转移自由基聚合反应过程中, 由于催化剂氯化亚铜易被氧化而使活性聚合终止, 所以确保无氧状态是可控聚合顺利进行的必要条件. 随着聚合反应时间的延长, 聚合物的分子量逐渐增大, THF 可以使高分子活性中心在液相中充分扩散, 这使得高分子引发剂的活性中心不会因为链缠结而导致失去活性. 图 1 给出了 Arm-6 PS (表 1 No. 1) 聚合物的 GPC 曲线, GPC 曲线中对称的、窄的单峰说明了 ATRP 过程的可控性. 表 1 列出了不同反应时间对应的六臂星型聚苯乙烯的分子量和分子量分布, 当聚合时间达到 9 h 后随聚合时间的延长分子量增加幅度不大, 主要由于原子转移自由基聚合的方法所致, 但体系的 THF 含量增加时, 聚合物的分子量还会有所增加. 在 Arm-6 PS-AAP 合成过程中, N,N -二甲基十六烷基溴化胺起到了相转移催化剂的作用, 极大地缩短了反应时间. 关于 2,2-二氯乙酸酯 (Cl_2CHCOOR) 的同碳双活性中心的证据已经通过 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 及动力学数据在相关的文献中进行了详尽的论证 [12].

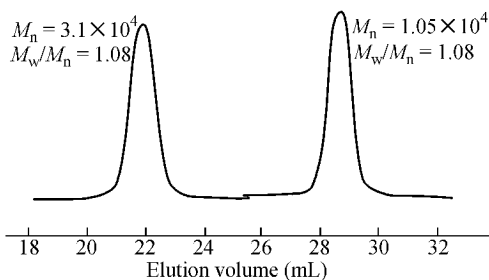
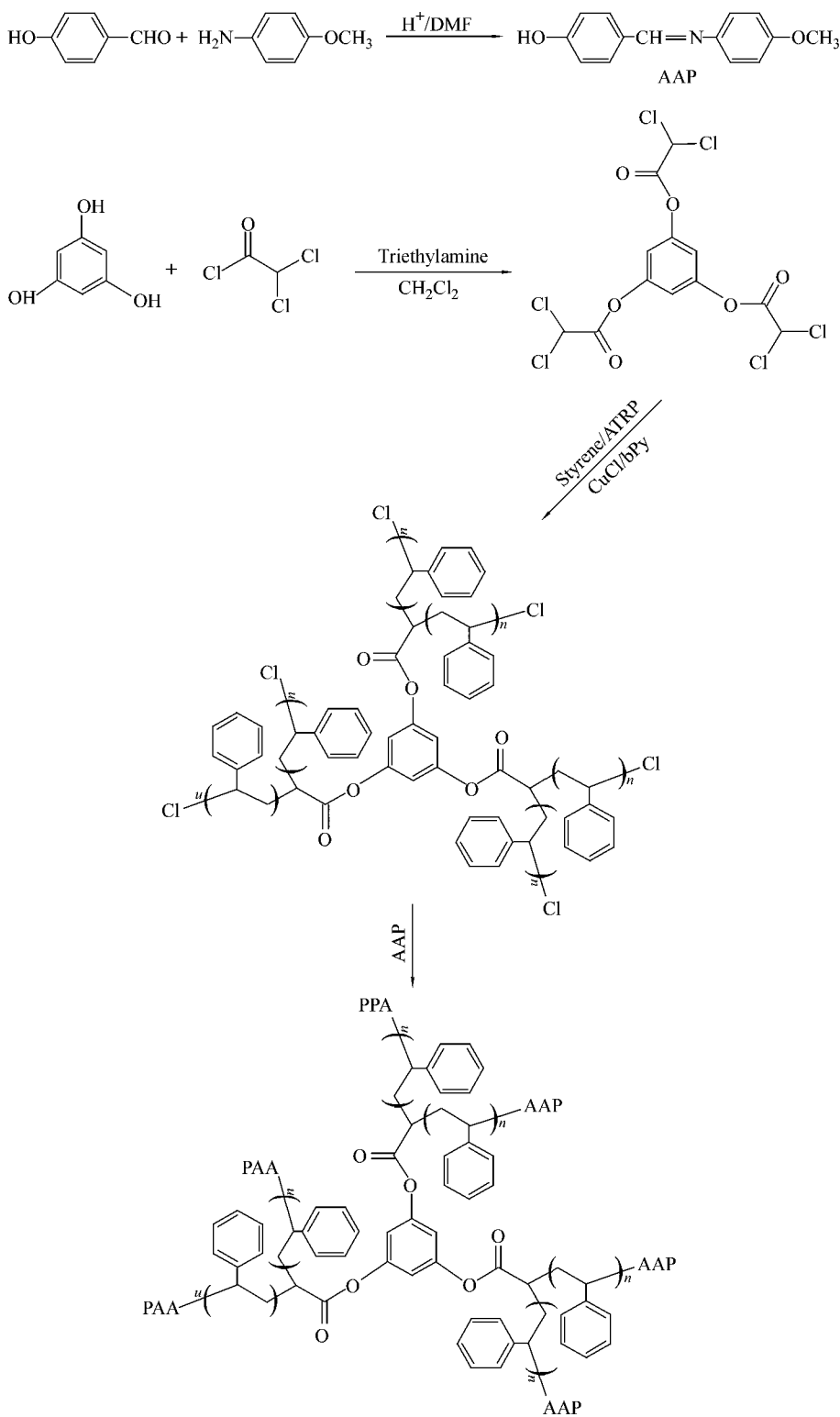


Fig. 1 GPC traces of Arm-6 polymer and hydrolytic polymer



Scheme 1 The synthesis strategy of the Arm-6 polystyrene

图 2 给出了 TrDCAP 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DCCl_3 , δ , TMS): 7.147 (Cl_2HCCOO), 6.147 (COOCH_2). TrDCAP 的元素分析结果(%): C 31.40 ;H 1.34 ;Cl 46.36 ;O 20.90 与理论值(%): C 31.41 ;H 1.32 ;Cl 46.35 ;O 20.92 较好地吻合. 通

过 FT-IR 谱图中酯键及 C—Cl 键的存在, $^1\text{H-NMR}$ 谱图中不同化学环境质子化学位移的归属以及元素分析测定值与理论值吻合的结果证实合成了 TrDCAP 的分子结构.

Table 1 Summary of molecular weight data for the Arm-6 PS by ATRP^a

No.	Sample	Time (h)	$M_{n, \text{GPC}} (\times 10^4)$	PDI
1	Arm-6 PS1	2	3.1	1.08
2	Arm-6 PS2	3	4.8	1.08
3	Arm-6 PS3	4	6.1	1.07
4	Arm-6 PS4	5	7.4	1.09
5	Arm-6 PS5	6	8.4	1.10
6	Arm-6 PS6	9	9.8	1.12

^aAll the polymers of Arm-6 PS were synthesized by the polymerization of styrene in THF at 130°C with different polymerization time ;The molar ratio of the TrDCAP: CuCl₂:bpy = 1:6:12, TrDCAP (0.4 mmol), styrene (10 mL), THF (5 mL)

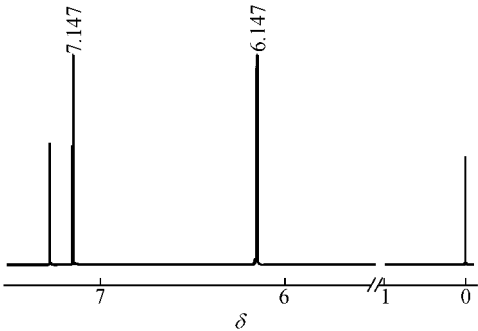


Fig. 2 The ¹H-NMR spectrum of the TrDCAP

图 3 为 Arm-6 PS 和 Arm-6 PS-AAP 的¹H-NMR 谱图, ¹H-NMR (600 MHz, DClCl₃, δ, TMS): Arm-6 PS, 7.25 ~ 6.30 (aromatic protons), 4.59 ~ 4.18 (CH₂ (Ph) CHCl), 1.98 ~ 1.31 (methylene and methane protons), 1.05 ~ 0.972 [CH₂ OOCCH (CH₂ CH (Ph) Cl)₂]; Arm-6 PS-AAP, 8.43 [(C₆H₄) CH=N], 7.25 ~ 6.45 [aromatic protons], 3.96 ~ 3.75 [CH₂ (Ph) CHOAAP], 3.66 [OCH₃], 其中 8.43 ((C₆H₄) CH=N) 单峰及 3.66 (—OCH₃) 处单峰以及图 3 中 e 到 e' 化学位移的改变证明了功能基团 AAP 的存在. 功能化的六臂星型聚苯乙烯相应的 FT-IR 谱中在 1602 cm⁻¹ 处有 C=N 的特征吸收峰. 元素分析数据 (%) : C 91.213 ; H 7.635 ; N 0.263 ; O 0.889 (理论值 (%)) : C 91.215 ; H 7.633 ; N 0.261 ; O 0.891). 元素分析结果表明没有 Cl 元素的存在, 而且各元素含量的实验值与理论值吻合. 图 4 给出了 AAP 及功能化的六臂星型聚苯乙烯的 UV-Vis 光谱图, 图中最高吸收峰均出现在 328 nm 处, 也提供了功能化的六臂星型聚苯乙烯结构的 UV-Vis 光谱证据. 此外, 图 1 给出了 Arm-6 PS (表 1 No. 1) 及其水解后的 PS 的 GPC 曲线. 曲线中给出了水解前 Arm-6 PS 的分子量及分子量分布

$M_{n, \text{GPC}} = 3.1 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.08$ 及水解后的分子量及分子量分布 $M_{n, \text{GPC}} = 1.05 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.08$ 水解前聚合物的分子量约为水解后聚合物分子量的 3 倍证明了星型结构的正确性. 通过¹H-NMR 的实验结果以及前述的 GPC 的实验结果充分地证明了 Arm-6 PS 和 Arm-6 PS-AAP 的结构. 功能化 Arm-6 PS-AAP 的摩尔旋光度, $[\phi]_D^{25} = +4.1$, 表明其具有光学活性.

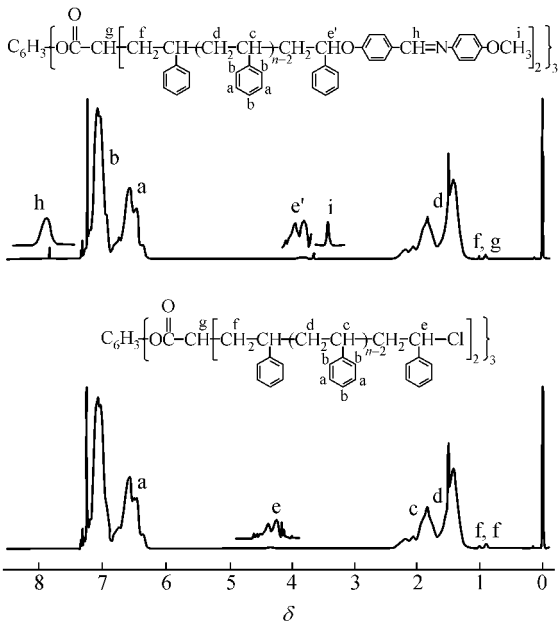


Fig. 3 The ¹H-NMR spectrum of the Arm-6 PS and functional Arm-6 PS-AAP

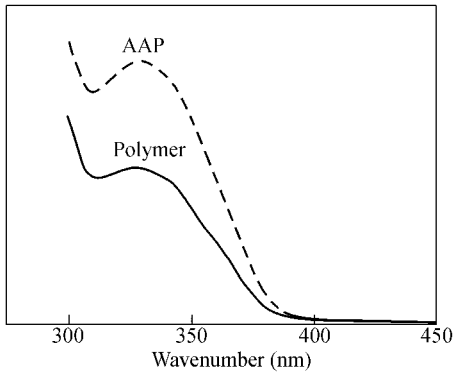


Fig. 4 The UV-Vis spectrum of the functional Arm-6 PS-AAP and AAP

综上所述, 本文设计并合成了原子转移自由基聚合的引发剂——三 2,2-二氯乙酸间苯三酚酯 (TrDCAP), 并以其为核合成了含有端基氯的六臂星型聚苯乙烯 (Arm-6 PS), 最后通过端基氯与具有酚羟基结构的 4-(4'-甲氧基苯基甲亚胺) 苯酚

(AAP)反应合成了含有链端 AAP 功能化的六臂星型聚苯乙烯 (Arm-6 PS-AAP) . 结合¹H-NMR, GPC, UV-Vis, FT-IR, 元素分析等仪器分析手段详尽地论证了 TrDCAP, Arm-6 PS 以及 Arm-6 PS-AAP 结构的正确性 .

REFERENCES

1 Tao L, Luan B, Pan C Y. *Polymer*, 2003, 44 (4) :1013 ~ 1020
2 Higashihara T, Nagura M, Inoue K, Haraguchi N, Hirao A. *Macromolecules*, 2005, 38 (11) :4577 ~ 4587
3 Uhrig D, Mays J W. *Macromolecules*, 2002, 35 :7182 ~ 7190
4 Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S, Iatrou H. *Chem Rev*, 2001, 101 :3747 ~ 3792
5 Hawker C J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1995, 34 :1456 ~ 1459
6 Bosman A W, Heumann A, Klaerner G, Benoit D, Frechet J M J, Hawker C J. *J Am Chem Soc*, 2001, 123 :6461 ~ 6462
7 Kamigaito K, Ando T, Sawamoto M. *Chem Rev*, 2001, 101 :3689 ~ 3745
8 Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev*, 2001, 101 :2921 ~ 2990
9 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117 :5614 ~ 5615
10 Yue Ling(岳玲), Zhang Xiaohong(张晓宏), Wu Shikang(吴世康) . *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (1) :80 ~ 85
11 Yu Tao(于涛), Wang Yun(王筠), Lu Dairen(鲁代仁), Bai Ruke(白如科), Lu Weiqi(陆伟琪) . *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (4) :597 ~ 602
12 Yu X F, Shi T F, Zhang G, An L J. *Polymer*, 2006, 47 (5) :1538 ~ 1546
13 Yu X F, Zhang G, Shi T F, Dutta P K, An L J. *e-Polymers*, 2006, no. 063

SYNTHESIS OF ARM-6 POLYSTYRENE BY ATOM
TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

YU Xifei^{1,2}, ZHANG Guo¹

(¹ College of Chemistry, Ministry of Education Key Laboratory of Automobile Materials, Jilin University, Changchun 130023)

SHI Tongfei², AN Lijia²

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A new initiator for atom transfer radical polymerization (ATRP), (Cl₂HCCOO)₃-C₆H₃, (TrDCAP), has been designed and successfully synthesized. ATRP of styrene was carried out by using TrDCAP as hexafunctional initiator and the CuCl/bpy catalyst at 130℃ in 30% THF *via* core-first strategy. The Arm-6 PS-AAP was synthesized by etherealization of Arm-6 PS and 4-(4'-methoxyphenylazomethine) phenol (AAP) . The initiator and the architectures of the Arm-6 PS were confirmed by ¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis and GPC.

Key words Atom transfer radical polymerization, Arm-6 polymer