

·研究简报·

## AB<sub>2</sub> 型 $\beta$ -环糊精功能单体及其水溶性超支化聚合物的合成与表征<sup>\*</sup>

刘 涛 范晓东<sup>\*\*</sup> 田 威 黄 怡 姜 敏

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

**摘 要** 为了得到结构确定的  $\beta$ -环糊精大单体并用于超支化聚合,通过对  $\beta$ -环糊精上 6 位伯羟基和 2 位仲羟基的多步功能化改性得到了同时含有 Si—H 和  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  基团的 AB<sub>2</sub> 型  $\beta$ -环糊精大单体,并利用硅氢加成反应一步法合成了一种新型的水溶性超支化聚合物,其具有  $\beta$ -环糊精空腔和超支化空穴两种疏水单元,从而可构建出一种新颖的超分子体系.采用 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、飞行时间质谱和元素分析对 AB<sub>2</sub> 单体及其聚合物的结构进行了表征.结果表明,单体和聚合物的结构与所设计的分子结构相符合.凝胶渗透色谱/多角度激光光散射 (SEC/MALLS) 联用仪测得该聚合物的数均分子量、分子量分布及特性黏数分别为 36690、1.887 和 15.8 mL/g.

**关键词** AB<sub>2</sub> 型环糊精大单体,超支化聚合物,硅氢加成

超支化聚合物具有高溶解度、低黏度、高的化学反应活性等许多线型聚合物所不具有的独特的物理和化学性质,且与树枝状聚合物相比,其合成方法简单,易于纯化与分离,这使得超支化聚合物在聚合物共混、涂料、催化剂、光电材料和药物释放体系等诸多领域显示出潜在的应用前景<sup>[1~4]</sup>.环糊精(cyclodextrin, CD)是由多个葡萄糖分子以  $\alpha$ -1,4-糖苷键连接而成的锥形中空环状低聚糖,具有腔外亲水、腔内疏水的特性,正是这种“外亲水、内疏水”的特殊结构,使得 CD 具有识别多种客体分子并与之形成超分子包合物的能力<sup>[5~7]</sup>.通过各种技术将 CD 高分子化,既能保持 CD 原有的包合、缓释<sup>[8]</sup>能力,又兼备良好的机械性能和化学可调性<sup>[9]</sup>,因此在生物医学工程、环保、分离分析技术等领域具有广泛的应用前景.

自 20 世纪 90 年代初 Kim 等<sup>[10]</sup>制备出超支化聚苯以来,国内外的研究人员<sup>[11~15]</sup>采用自缩合乙烯基聚合、原子转移自由基聚合、质子转移聚合、离子聚合和开环聚合等聚合方法已合成出超支化聚丙烯酸类<sup>[11]</sup>、聚苯乙烯<sup>[12]</sup>、聚醚<sup>[13]</sup>、聚糖<sup>[14]</sup>、聚甘油<sup>[15]</sup>、聚酯<sup>[16]</sup>、聚酰胺<sup>[17]</sup>、聚酰亚胺<sup>[18]</sup>、芳香族聚合物<sup>[19]</sup>、聚有机硅烷<sup>[20]</sup>、聚醚酮<sup>[21]</sup>和聚醚砜<sup>[22]</sup>等多种具有不同结构和功能的超支化聚合物.但是,以 CD 为支化点或结构单元的超支化聚合物尚鲜见报道.在我们最近的工作中<sup>[23]</sup>,以 AB<sub>x</sub> 型

功能化  $\beta$ -CD 为单体的超支化聚合物被率先合成出来,但是 AB<sub>x</sub> 型  $\beta$ -CD 单体的结构仍不十分精确( $x$  可能为 2 或 3),这使得其聚合物的结构同样存在一定的不确定性<sup>[23]</sup>.因此,为进一步合成出结构确定的  $\beta$ -CD 大单体并用于超支化聚合,本文通过对 6 位单取代硅氢化  $\beta$ -CD (mono-6-ALA-TMDSO- $\beta$ -CD)<sup>[23]</sup>进一步功能化改性,得到了结构明确的 AB<sub>2</sub> 型  $\beta$ -CD 大单体,从而制备出具有明确结构的水溶性超支化聚合物.该聚合物兼有  $\beta$ -CD 空腔和超支化空穴两种疏水单元,从而可构建出一种新颖的超分子体系,并有望在药物控释、基因传输、分子识别与包合和自组装等领域得到新的应用.

### 1 实验材料与仪器

按文献<sup>[23]</sup>方法合成 mono-6-ALA-TMDSO- $\beta$ -CD.对甲苯磺酰氯( $p$ -TsCl),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙二胺(EDA),分析纯,郑州市嘉华化工有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),分析纯,天津市鸿业化工有限公司;二烯丙基胺,分析纯,山东邹平铭兴化工有限公司;氯铂酸(Pt 质量分数为 39),分析纯,陕西开达化工有限公司;氯化钠,分析纯,河北科宇生物化工有限公司.其它化学试剂均为分析纯,无需进一步提纯直接使用. Bruker AV-500 核磁共振仪,溶剂为

<sup>\*</sup> 2008-03-26 收稿,2008-04-28 修稿.国家自然科学基金(基金号 20674060)和陕西省自然科学基金基础研究计划(项目号 2007B16)资助项目;

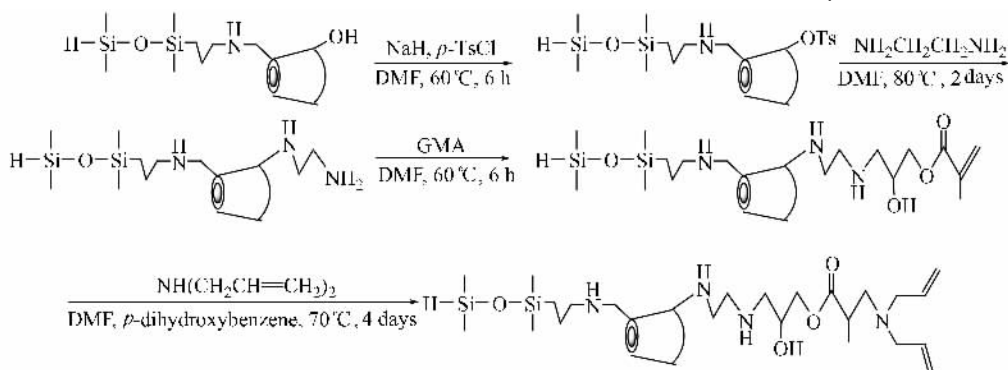
<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: xfangd@126.com

DMSO 或 DMF, 四甲基硅烷为内标; 德国 Vario EL III 型元素分析仪; 岛津 Kratos CFRplus 型飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 仪; 凝胶渗透色谱/多角度激光光散射 (SEC/MALLS) 联用检测装置, 以 DMF/LiCl 为流动相, 于 40℃ 测定分子量、分子量分布及特性黏数, 进样量 0.2 mL, 溶剂流出速度 0.5 mL/min.

## 2 AB<sub>2</sub> 型 β-CD 大单体的结构设计与表征

基于其他研究人员<sup>[24]</sup>和本课题组最近的研究成果<sup>[23,25]</sup>, 先将 H-Si 键引入 β-CD 母体作为 A 官能团, 然后对其单 2 位仲羟基进行磺酰化、胺化、环氧化改性, 最后通过迈克尔加成反应将烯丙基引入 β-CD 衍生物作为 B 官能团, 从而得到 AB<sub>2</sub> 型功能化 β-CD 大单体 (见示意图 1). 图 1 为 AB<sub>2</sub>

型 β-CD 大单体的 <sup>1</sup>H-NMR (a) 和 <sup>13</sup>C-NMR (b) 谱图. 从图 (a) 中可看出, 与 mono-6-ALA-TMDSO-mono-2-EDA-GMA-β-CD 相比, GMA 分子中双键和甲基上 δ = 6.03, 1.88 质子峰的消失, δ = 5.65, 5.16, 3.01 处二烯丙基胺上质子峰的产生, 说明迈克尔加成反应的发生. 图 (b) 中 δ = 166.5, 125.6, 18.1 处碳原子峰的消失, δ = 137.6, 117.3, 57.0, 15.4 处碳原子峰的出现, 进一步证明了 <sup>1</sup>H-NMR 的结论. 此外, 由飞行时间质谱测得其实际数均分子量为 1590.2, 与理论值 1589.8 相接近 (见图 2); C<sub>64</sub>H<sub>116</sub>O<sub>37</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 的元素分析数据 (计算值) (%): C 46.36 (46.25), H 7.63 (7.50), N 3.53 (3.37) 也进一步表明了 AB<sub>2</sub> 单体结构的正确性. 因此, 通过以上表征可以证实 AB<sub>2</sub> 型 β-CD 大单体已被合成.



Scheme 1 Synthetic routes of AB<sub>2</sub> type β-CD monomer

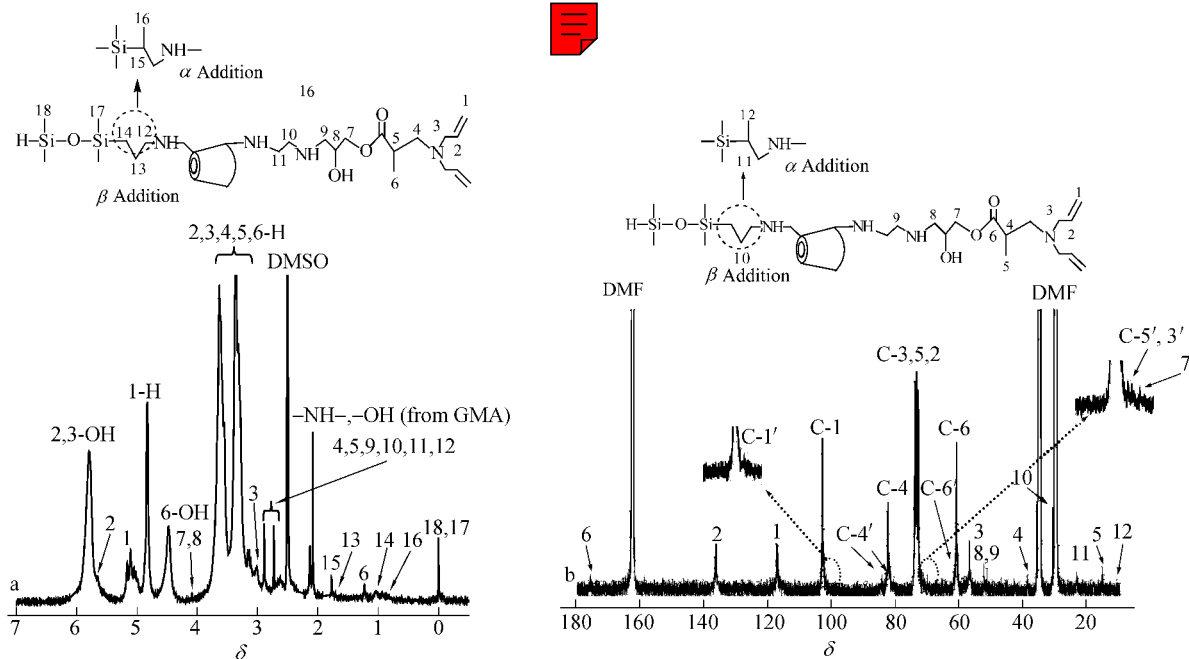


Fig. 1 <sup>1</sup>H-NMR (a) and <sup>13</sup>C-NMR (b) spectra of AB<sub>2</sub> type β-CD monomer

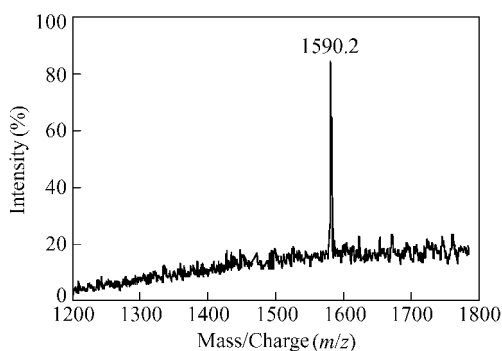
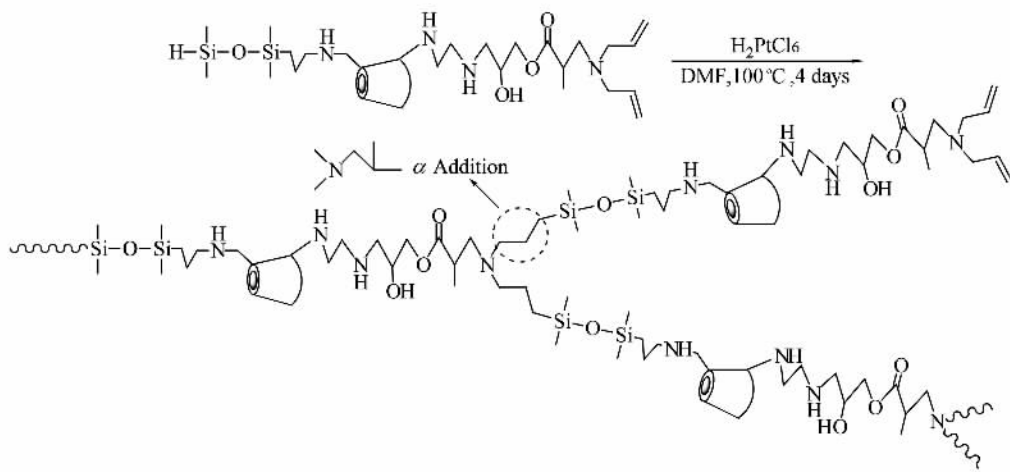


Fig. 2 MALDI-TOF spectrum of AB<sub>2</sub> type  $\beta$ -CD monomer

### 3 超支化聚( $\beta$ -CD)的结构设计与表征

以 AB<sub>2</sub> 型  $\beta$ -CD 单体为原料,在氯铂酸催化下,通过硅氢加成反应,一步法合成了带有  $\beta$ -CD 链节的超支化聚合物(见示意图 2). 图 33,3b 分别为其 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱图. 从图 3(a)图中可看出,与单体的 <sup>1</sup>H-NMR 相比,聚合物在  $\delta = 1.88$ , 2.28 处新出现的峰分别为  $\alpha$  和  $\beta$  加成所产生的次甲基和亚甲基上的质子峰,而  $\alpha$  加成所产生的亚甲基上的质子峰与溶剂峰重叠;从图 3(b)图中可看出,聚合物在  $\delta = 57.7, 51.8$  的新峰分别为  $\beta$



Scheme 2 Synthetic route of hyperbranched polymer based on AB<sub>2</sub> type  $\beta$ -CD monomer

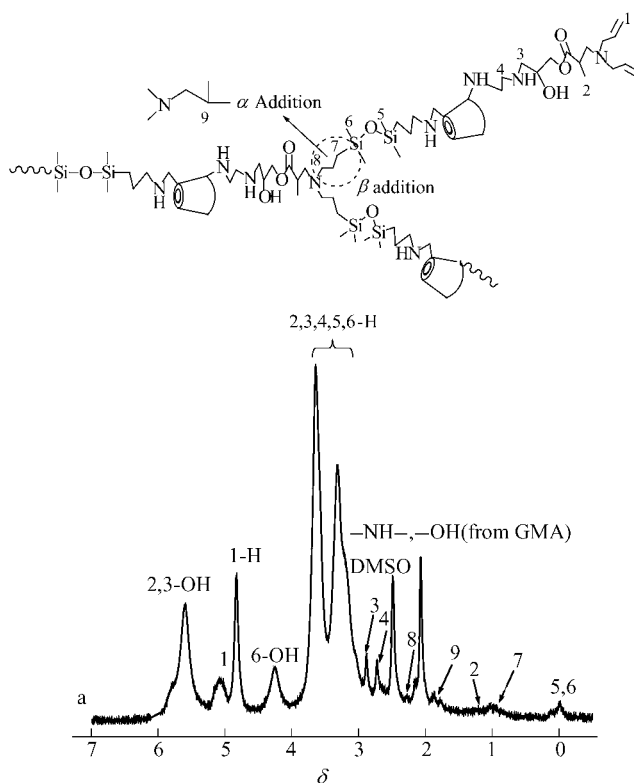


Fig. 3a <sup>1</sup>H-NMR (a) spectra of hyperbranched polymer based on AB<sub>2</sub> type  $\beta$ -CD monomer

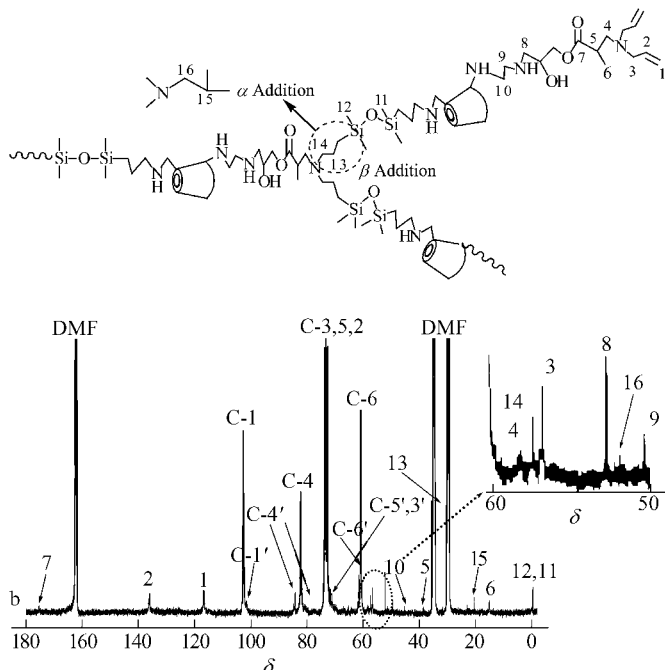


Fig. 3b <sup>13</sup>C-NMR (b) spectra of hyperbranched polymer based on AB<sub>2</sub> type β-CD monomer

和 α 加成所产生的亚甲基上的碳原子峰. 综合分析<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 谱图可知, 基于 AB<sub>2</sub> 型 β-CD 大单体的超支化聚合物已被制备. 此外, 由 SEC/MALLS 测试结果 (见图 4) 可得  $d_n/d_c =$

0.093,  $M_n = 36690$ ,  $M_w/M_n = 1.887$ ,  $\eta_n = 15.8$  mL/g. 这种超支化聚合物可溶于水, 微溶于 THF, 不溶于正己烷等非极性溶剂.

#### 4 结论

通过对 β-环糊精上 6 位伯羟基和 2 位仲羟基的多步功能化改性能得到同时含有 Si-H 和 -CH=CH<sub>2</sub> 基团的 AB<sub>2</sub> 型 β-环糊精大单体, 利用硅氢加成反应可以合成出一种新型的水溶性超支化聚合物, 其数均分子量、分子量分布和特性黏数分别为 36690、1.887 和 15.8 mL/g.

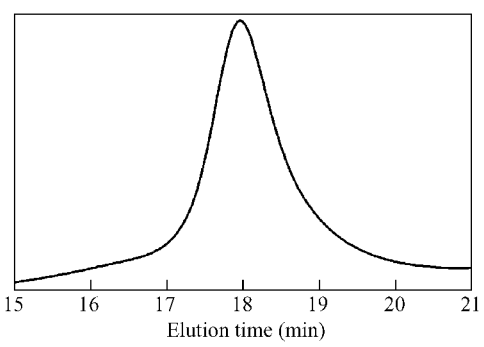


Fig. 4 SEC/MALLS spectrum of hyperbranched polymer based on AB<sub>2</sub> type β-CD monomer

#### REFERENCES

- 1 Kaneko Y, Imai Y, Shirai K, Yamauchi T, Tsubokawa N. Colloids and Surfaces A Physicochem Eng Aspects, 2006, 289(1-3) 212 ~ 218
- 2 Samuelsson J, Sundell P E, Johansson M. Prog Org Coat, 2004, 50(3) 193 ~ 198
- 3 Li J, Bo Z S. Macromolecules, 2004, 37 2013 ~ 2015
- 4 Takahito I, Seiji H, Shinya H, Takahiro U, Masataka K. Ionics, 2004, 10 450 ~ 457
- 5 Wenz G. Angew Chem Int Ed Engl, 1994, 33 803 ~ 822
- 6 Szejtli J. Chem Rev, 1998, 98 1743 ~ 1754
- 7 Breslow R, Yang Z, Ching R, Trojandt G, Odobel F. J Am Chem Soc, 1998, 120 3536 ~ 3537
- 8 David C B, Nigel M D, Ian G T. Int J Pharm, 2000, 197 1 ~ 11
- 9 Liu Qiong(刘琼), Fan Xiaodong(范晓东). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 2002, (5) 41 ~ 48

10 Kim Y H, Webster O W. *Macromolecules*, 1992, 25 (21) 5561 ~ 5572

11 Simon P F W, Müller A H E. *Macromolecules*, 2004, 37 7548 ~ 7558

12 Gaynor S G, Edelman S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1996, 29 1079 ~ 1081

13 Emrick T, Chang H T, Fréchet J M J. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2000, 38 4805 ~ 4820

14 Satoh T, Imai T, Ishihara H. *Macromolecules*, 2003, 36 6364 ~ 6370

15 Kainthan R K, Muliawan E B, Hatzikiriakos S G. *Macromolecules*, 2006, 39 7708 ~ 7717

16 Parker D, Feast W J. *Macromolecules*, 2001, 34 5792 ~ 5798

17 Ishida Y, Sun A C F, Kakimoto M. *Macromolecules*, 2000, 33 2832 ~ 2838

18 Hao J, Jikei M, Kakimoto M. *Macromolecules*, 2002, 35 5372 ~ 5381

19 Kang S H, Luo J D, Ma H, Barto R R, Frank C W, Dalton L R. *Macromolecules*, 2003, 36 4355 ~ 4359

20 Paulasaari J K, Weber W P. *Macromolecules*, 2000, 33 2005 ~ 2010

21 Hawker C J, Chus F. *Macromolecules*, 1996, 29 4370 ~ 4380

22 Matsumoto K, Ueda M. *Chem Lett*, 2006, 35 (10) 1196 ~ 1197

23 Tian Wei (田威), Fan Xiaodong (范晓东), Jiang Min (姜敏), Ding Wenxiu (丁文秀), Wang Hao (王昊), Liu Yuyang (刘郁杨). *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2008, 29 (1) 193 ~ 196

24 Breslow R, Yang Z, Ching R, Trojandt G, Odobel F. *J Am Chem Soc*, 1998, 120 3536 ~ 3537

25 Liu Y Y, Fan X D, Gao L. *Macromol Biosci*, 2003, 3 (12) 715 ~ 719

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AB<sub>2</sub> AN TYPE FUNCTIONAL  
β-CYCLODEXTRIN MONOMER AND ITS  
WATER-SOLUBLE HYPERBRANCHED POLYMER

LIU Tao, FAN Xiaodong, TIAN Wei, HUANG Yi, JIANG Min

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** To obtain well-defined structures of a β-cyclodextrin based monomer and its hyperbranched polymer, an AB<sub>2</sub> type monomer carrying Si—H and —CH=CH<sub>2</sub> groups was first synthesized *via* modification of C-2 and C-6 hydroxyl groups in β-cyclodextrin, respectively. And then, the water-soluble hyperbranched polymer was prepared *via* hydrosilylation using *N,N*-dimethylformamide as the solvent and H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> as the catalyst at 100℃. The molecular structures for both monomer and polymer were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MALDI-TOF MS and elemental analysis. It was found that the actual molecular structures for both monomer and polymer were identical with the designed structures, and there also existed α hydrosilylation and β hydrosilylation during polymerization, as a result, the hyperbranched polymer possesses a large amount of functional vinyl bonds around its end chains. The polymer synthesized is soluble in tetrahydrofuran slightly and insoluble in nonpolar solvents such as hexane. The molecular weight, molecular weight distribution and intrinsic viscosity of the polymer were measured as 36690, 1.887 and 15.8 mL/g, respectively by using size exclusion chromatography/multi-angle laser light scattering (SEC/MALLS) instrument. Due to two different cavities which are from β-cyclodextrin and the hyperbranched polymer, a possible novel spuramolecular system which may capsulize two more different molecules in a single polymer can be constructed.

**Keywords** AB<sub>2</sub> type cyclodextrin monomer, Hyperbranched polymer, Hydrosilylation