

·研究简报·

末端带有溴甲基基团的柱状树枝化聚酰胺的合成与表征^{*}

苗艳茹 徐伟箭^{**} 刘美华 俞 霞 朱林英 熊远钦

(化学/生物传感和化学计量学国家重点实验室 湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘 要 采用大分子单体的方法合成了一种含大量溴甲基官能团端基,主链和侧链均为聚酰胺的功能化柱状树枝化聚酰胺.氯化亚砷的新活化工艺使整个合成过程不需要保护和去保护的步骤且减少了副反应的产生,从而使得合成和纯化更加简单.产物的结构通过红外和核磁得到了证实.由分子量测试知,聚酰胺的重均分子量(M_w)为 5.01×10^4 ,分子量分布为 2.74.由溶解性测试知,该聚合物能溶解于 *N*, *N'*-二甲基甲酰胺、*N*, *N'*-二甲基乙酰胺、二甲亚砷、1-甲基-2-吡咯烷酮和硫酸等溶剂,溶解性能得到了大大的提高,主要是由于侧链树枝化单元和末端溴甲基存在的缘故.由粘度测试知,该聚酰胺的粘度低,主要是由于侧链树枝化单元的屏蔽效应.该聚合物的热性能也由 TGA 测试得到了表征,结果表明该聚酰胺具有良好的热性能.由于该聚酰胺外端具有大量的溴甲基基团,它可以作为原子转移自由基聚合反应的引发剂来合成大型的梳形聚合物,另外通过把它外围的溴甲基转化为其它的功能化基团,可以使它应用于其它更广的领域.

关键词 功能化, 柱状树枝化聚酰胺, 氯化亚砷, 溴甲基基团

柱状树枝化聚合物是一类新型的梳形聚合物,聚合物的侧链为树枝化单元^[1,2].该聚合物的结构特点是高度支化和具有多官能团,与线型聚合物相比具有良好的溶解性和较低的粘度,且其分子尺寸通常在纳米尺度范围,这些结构特点和性能使其在催化、自组装、医药、和光电功能材料等不同领域得到广泛的应用^[3~8].

尽管柱状树枝化聚合物的发展很快,但是仍有一些方面有待改进,如链长的控制和表面修饰^[9].近几年有关功能化柱状树枝化聚合物合成的报道越来越多,但是这些功能化柱状树枝化聚合物的合成都需要保护和去保护步骤,而保护和去保护步骤不仅条件苛刻而且步骤比较繁琐^[10~12].目前,有关柱状树枝化聚酰胺合成的文献报道,特别是主链和侧链均为聚酰胺的柱状树枝化聚酰胺的很少^[13~15].

氯化亚砷是合成聚酰胺的有效活化剂,已用于树形聚酰胺的合成,但文献报道的方法都存在一个共同的缺点,活化工艺中氯化亚砷的纯化过程很复杂,且氯化亚砷与不同代数的树枝化单元的羧基的化学计量比很难确定^[16].随后研究者们开发了一种优化氯化亚砷的活化方法^[14],但此法由于酰氯和 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)在室温以上

会发生反应而存在缺陷.为此,本研究组采用了一种新的氯化亚砷活化工艺合成树枝化单元和大分子单体.

本文采用大分子单体的方法^[17]合成了一种含大量溴甲基官能团端基,主链和侧链均为聚酰胺的功能化柱状树枝化聚酰胺.新的氯化亚砷活化工艺使整个合成过程不需要保护和去保护的步骤且减少了副反应的发生,从而使得合成和纯化变得简单.

1 药品

3,5-二氨基苯甲酸(98%),深圳迈瑞尔化学技术有限公司(ABCR GmbH&Co. KG);5-氨基间苯二酸(95%)和溴乙酰溴(98%),阿法埃莎天津化学有限公司(Alfa Aesar);氯化亚砷(SOCl_2),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;1-甲基-2-吡咯烷酮(98%, NMP),国药集团化学试剂有限公司;*N*, *N'*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;4,4'-二氨基二苯醚,化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司.

2 G1 和 G2 树枝化单元的合成(3,4)

G1 树枝化单元(3)的合成是将 3,5-二氨基苯甲酸(2) (3.04 g, 20 mmol) 和 NMP 溶剂(25 mL) 加入到反应瓶中,在氮封条件下搅拌溶解,控制反应

^{*} 2007-07-30 收稿,2007-08-30 修稿 湖南大学化学/生物传感和计量学国家重点实验室开放基金(基金号 200603)资助项目;

^{**} 通讯联系人, E-mail: weijxu_59@sohu.com

温度在 $-15 \sim -20^{\circ}\text{C}$, 然后向体系缓慢滴加溴乙酰溴(1) (12.12 g, 60 mmol). 滴加完毕, 恒温反应 1 h 后, 再把反应温度分别控制在 0°C 左右反应 8 h 和室温 2 h. 反应结束后用稀盐酸水溶液对反应物进行沉析, 得大量浅灰色沉淀, 所得粗产品再用 DMF 和去离子水进行沉析, 过滤产物用大量水洗涤后 70°C 下真空干燥得产品 3, 产率为 91%.

G2 树枝化单元 4 的合成是先将 G1 树枝化单元进行活化, 即将 G1 树枝化单元 3 (3.94 g, 10 mmol) 和氯化亚砷 (20 mL) 加入到反应瓶中, 在 80°C 下活化 4 h, 过量的氯化亚砷通过减压蒸馏除去, 之后将反应物降温至 0°C 左右, 加入 NMP 溶剂 (10 mL), 搅拌混合均匀. 然后在氮气氛围下加入含 3,5-二氨基苯甲酸 2 (0.73 g, 4.8 mmol) 的 NMP 溶液, 继续恒温反应 30 min 后于室温下反应 20 h. 反应结束后用稀盐酸水溶液对反应物进行沉析, 得大量灰色沉淀, 抽滤, 用水和甲醇洗涤, 收集滤饼, 于 70°C 下真空干燥得产品 4, 产率为 95%.

3 G2 大分子单体的合成(6)

先将 G2 树枝化单元 4 (2.71 g, 3 mmol) 活化, 其活化工艺同 G1 树枝化单元 3 的活化, 活化时间为 8 h. 然后在氮气气氛下向反应器中加入含 5-氨基间苯二酸 5 (0.55 g, 2.89 mmol) 的 NMP 溶液, 在 0°C 下反应 1 h, 然后于室温下继续反应 22 h. 反应

物的后处理工艺同产物 4, 得产品 6, 产率为 93%.

4 芳香柱状树枝化聚酰胺的合成(8)

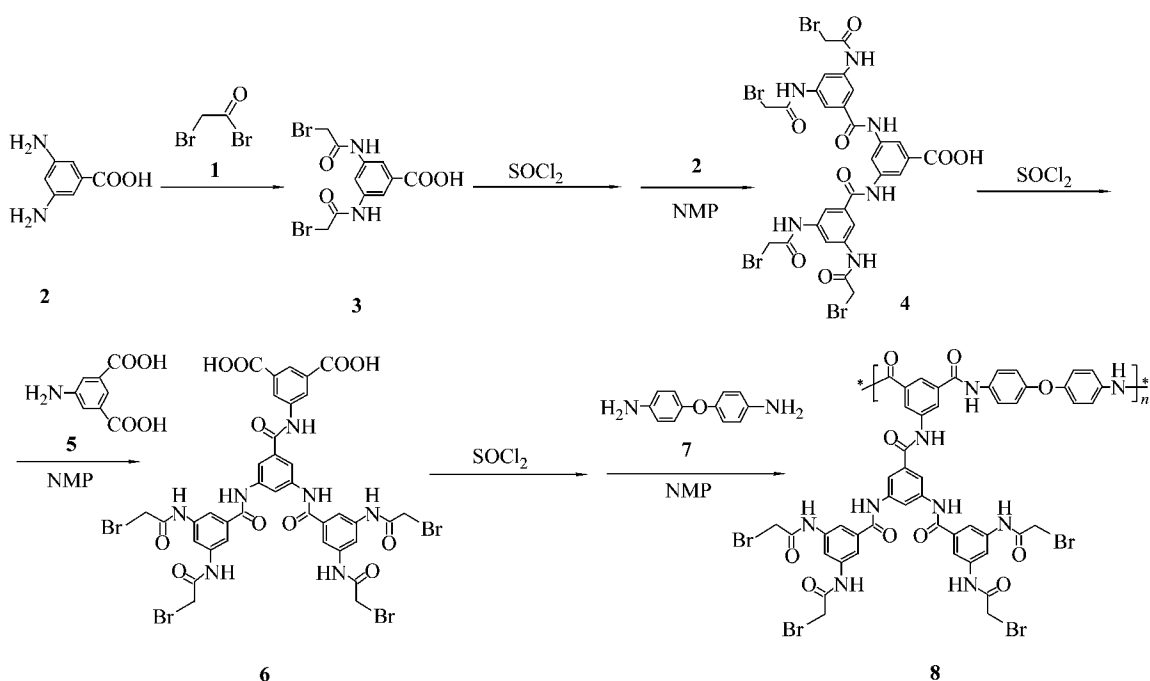
先将 G2 大分子单体 6 (2 mmol, 2.13 g) 活化, 其活化工艺同 G1 树枝化单元 3 的活化, 活化时间延长为 24 h. 然后在氮气气氛下向反应器中加入含 4,4'-二氨基二苯醚 7 (0.28 g, 1.4 mmol) 的 NMP 溶液, 在 0°C 下反应 2 h, 然后于室温下继续反应 24 h. 反应结束后用稀盐酸水溶液对反应物进行沉析, 充分搅拌后得大量灰褐色沉淀, 抽滤, 滤饼分别用丙酮和乙醚洗涤数次, 60°C 真空干燥得产品 8, 产率为 85%.

5 测试与表征

分子量测定在 Waters-1515/2414 凝胶渗透色谱仪上进行, 聚苯乙烯为标样, DMF + 0.01 mol/L LiBr 为流动相 (1 mL/min), 特性粘度用乌式粘度计于 25°C 下测得, 样品溶于 DMF 中配成浓度为 0.5 g/dl 的溶液; 红外光谱在 WOF-410 傅立叶变换红外光谱仪上获得, 核磁共振谱在 INOVA-400 型核磁共振仪上获得, TMS 为内标, DMSO 为溶剂; TGA 在 STA449C 型综合热分析仪上获得, N_2 气氛, 升温速率为 10 K/min.

6 合成产物的 FTIR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 分析

目标产物的合成路线如示意图 1 所示.



Scheme 1 The synthesis of the resulting polyamide

产物 3、4、6、8 的 FTIR 图谱显示的 $1655 \sim 1685 \text{ cm}^{-1}$, $1543 \sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ 分别为酰胺羰基的 I、II 吸收谱; $1444 \sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环的伸缩振动吸收谱; $679 \sim 685 \text{ cm}^{-1}$ 为末端碳溴键 (C—Br) 的伸缩振动吸收谱。另外产物 3、4、6 的 FTIR 图谱显示的 $1680 \sim 1685 \text{ cm}^{-1}$ 为羧基中羰基的伸缩振动吸收谱, 产物 8 的 FTIR 图谱显示的 1227 cm^{-1} 为芳香醚的特征吸收谱。这些结果符合所合成产物中存在的官能团, 初步证明已经合成了所要得到的产物。

图 1 为化合物 3、4 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 其中各组氢质子的归属如图中所示。化合物 3 的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 4.06 (s, 4H, CH_2), 7.96 (d, 2H, ArH), 8.19 (q, 1H, ArH), 10.64 (s, 2H, CONH)。化合物 4 的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 4.29 (m, 8H, CH_2), 7.86 (d, 4H, ArH), 8.13 (d, 2H, ArH), 8.20 (t, 2H, ArH), 8.56 (d, 1H, ArH), 10.63 (s, 4H, CONH), 10.64 (s, 2H, CONH)。分析化合物 3 和 4 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱可知, 化合物已合成。

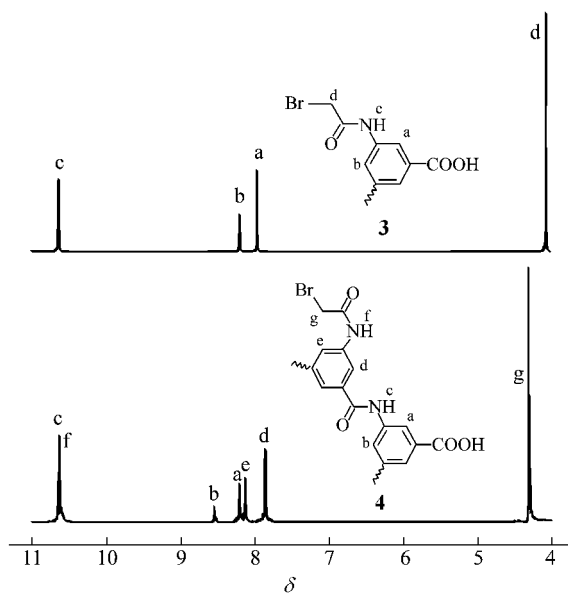


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the compounds 3 and 4

图 2 为化合物 6 和聚合物 8 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 各组氢质子的归属已在图中标明。

化合物 6 的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 4.32 (s, 8H, CH_2), 7.90 (d, 4H, ArH), 8.07 (d, 2H, ArH), 8.20 (s, 2H, ArH), 8.24 (s, 1H, ArH), 8.49 (s, 1H, ArH), 8.69 (d, 2H, ArH), 10.63 (t, 4H, CONH), 10.68 (s, 2H, CONH), 10.77 (s, 1H, CONH)。由化合物 6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可知, 该化合物的结构符合

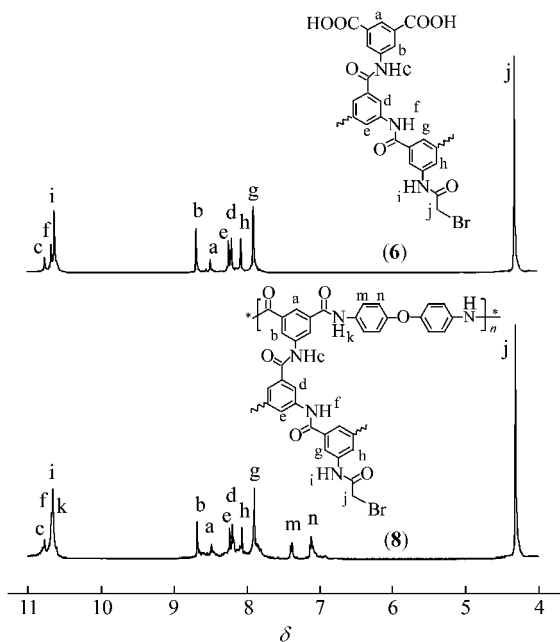


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the compounds 6 and 8

预想的结构。

聚合物 8 的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 4.28 (d, 8H, CH_2), 7.11 (t, 4H, ArH), 7.35 (d, 4H, ArH), 7.90 (m, 4H, ArH), 8.07 (d, 2H, ArH), 8.20 (d, 2H, ArH), 8.23 (s, 1H, ArH), 8.50 (d, 1H, ArH), 8.68 (t, 2H, ArH), 10.62 (s, 2H, CONH), 10.66 (t, 4H, CONH), 10.68 (s, 2H, CONH), 10.77 (d, 1H, CONH)。由聚合物 8 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱可知, 化合物 6 中的氢质子化学位移在聚合物 8 中都能找到, 且在 $\delta = 7.11$ 和 $\delta = 7.35$ 处出现了两个新的质子化学位移, 此位移为 4,4'-二氨基二苯醚的苯环中的氢质子化学位移, 证明了聚酰胺的合成。为了更进一步证明柱状树枝化聚酰胺的合成, 对聚合物 8 作了 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱。聚合物 8 的 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, δ): 43.55, 113.18, 114.29, 115.52, 118.82, 119.63, 122.27, 124.82, 125.01, 131.71, 135.70, 136.40, 138.94, 139.42, 165.02, 165.81, 166.51。分析可知, 聚合物 8 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中没有主链上芳环的质子信号, 这是由于该聚合物侧链即 G2 树枝化单元体积大而引起的屏蔽效应。综上所述, 柱状树枝化聚酰胺的合成是可行和成功的。

7 柱状树枝化聚酰胺的性能测试

由 GPC 测试知, 柱状树枝化聚酰胺的重均分子量 (M_w) 为 5.01×10^4 , 分子量分布 (M_w/M_n) 为 2.74。由粘度测试知, 该聚酰胺的特性粘度较小为 0.09 dL/g , 这是由侧链的树枝化单元的屏蔽作用

所致.

溶解性能测试表明,该聚酰胺的溶解性能得到了很大的提高,能溶解于 NMP、DMF、DMAc、DMSO 和硫酸等溶剂,这是因为 G2 树枝化单元大大破坏了分子间形成氢键的能力且树枝化单元内有很大的空腔有利于溶剂分子的进入,同时溴甲基基团增强了分子与溶剂分子相互作用的能力,从而导致聚酰胺的溶解性能得到了提高.

通过 TGA 对聚酰胺的热性能进行了表征,结果表明该聚合物的初始热分解温度(失重率为 10%)为 220℃,见图 3,有良好的热稳定性.

综上所述,本文介绍了一种新型的功能化柱状树枝化聚酰胺的简单合成与表征,并对其性能进行了研究,结果表明该聚酰胺具有很好的溶解性能,较低的黏度和较好的热稳定性能.由于该聚酰胺外端具有大量的溴甲基基团,它可以作为原

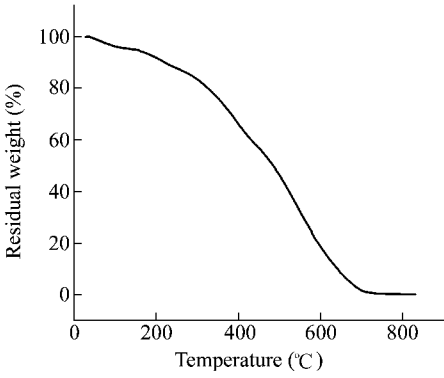


Fig. 3 TGA curves of polyamide 8

子转移自由基聚合反应的引发剂来合成大型的梳形聚合物,另外通过把外端的溴甲基转化为其它的功能化基团可以使它应用于其它更广阔的领域.

REFERENCES

1 Frauenrath H. Prog Polym Sci,2005,30 325 ~ 384
2 Fréchet, J M J. J Polym Sci Part A Polym Chem,2003,41 3713 ~ 3725
3 Liang C O, Helms B, Hawker C J. Chem Commun,2003 2524 ~ 2525
4 Virgil P. J Am Chem Soc,2005,127 15257 ~ 15264
5 Shi W, Zhang Y, Liu C, Wang Z, Zhang X, Zhang Y, Chen Y. Polymer,2006,47 2499 ~ 2504
6 Sun Wendong(孙文东), Hu Zhicheng(胡志成), Pan Caiyuan(潘才元). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(5) 692 ~ 696
7 Frank H, Ling J. Org Chem,2002,67 1993 ~ 2002
8 Fu Y. Macromolecules,2004,37 6395 ~ 6400
9 Neubert I, Schlüter A D. Macromolecules,1998,31 9372 ~ 9378
10 Zhang A, Barner J, Gössl I, Rabe J, Schlüter A D. Angew Chem Int Ed,2004,43 5185 ~ 5188
11 Zhang A, Vetter S, Schlüter A D. Macromol Chem Phys,2001,202 3301 ~ 3315
12 Vetter S, Koch S, Schlüter A D. J Poly Sci Part A Polym Chem,2001,39 1940 ~ 1954
13 Zhang A, Okrasa L, Pakula T, Schlüter A D. J Am Chem Soc,2004,126 6658 ~ 6666
14 Liu M, Xu W, Xu X, Lu Y. J Appl Polym Sci,2007,105 3087 ~ 3096
15 Liu M, Xu W, Xu X, Lu Y, Miao Y. Chinese Chemical Letters,2006,17 1507 ~ 1510
16 Washio I, Shibasaki Y, Ueda M. Macromolecules,2005,38 2237 ~ 2247
17 Zhang A, Wei L, Schlüter A D. Macromol Rapid Commun,2004,25 799 ~ 803

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A DENDRONIZED POLYAMIDE WITH BROMOMETHYL GROUPS IN THE PERIPHERY

MIAO Yanru, XU Weijian, LIU Meihua, YU Xia, ZHU Linying, XIONG Yuanqin

(State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry & Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract A novel functionalized dendronized polyamide decorated with a lot of bromomethyl groups in the periphery has been reported by the macromonomer route. The resulting polyamide had both a polyamide backbone and polyamide dendrons. A new activating procedure of thionyl chloride as an activating agent was adopted to synthesize the dendrons, macromonomer and polyamide. This activating procedure eliminated the protection/deprotection procedure and reduced side reactions. The syntheses of the products adopted the method of the convergent synthesis which was carried out by a two-step method involving **1** the activation of carboxylic groups with thionyl chloride and **2** condensation with an unprotected AB₂ building block. The structures of the products were confirmed by Fourier transform infrared and NMR spectral analyses. The gel permeation chromatography analyses (GPC) of the resulting polyamide showed a typical weight-average molecular weight (M_w) of 5.01×10^4 versus polystyrene and a polydispersity of 2.74. The solubility of the resulting polyamide was improved remarkably because of the introduction of the dendritic fragments and the existence of the periphery functional groups. The resulting polyamide could easily dissolve in aprotic polar solvents such as *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), dimethyl sulfoxide (DMSO), *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and sulfuric acid (H₂SO₄). The inherent viscosity of the resulting polyamide was low because of the presence of the dendritic fragments, and it was 0.09 dL/g. The thermal properties were also studied by thermogravimetric analysis (TGA), and the result showed that the resulting polyamide had good thermal properties. Because of a lot of bromomethyl groups in the periphery, the resulting polyamide could be used as a initiator for atom transfer radical polymerization (ATRP) to synthesize “hairy” functional derivatives and could also be applied in many fields through converting bromomethyl groups into other desired groups such as amino and hydroxyl groups.

Keywords Functionalized, Dendronized polyamide, Thionyl chloride, Bromomethyl groups