

具树状支化特征的高分子构筑单元及其聚合行为*

纪 涛 崔光磊 宣正乾 陈永明 李于飞**

(中国科学院化学研究所 中国科学院 中国石化总公司高分子化学联合实验室 北京 100080)

摘 要 合成了两种具树状支化特征的新化合物,这些楔形分子的弧形端围有多个羟基而顶端带双键,成为可聚合单体.同时研究了这类楔形分子在自由基引发体系中的聚合行为,结果表明,这些单体与一般烯丙基类单体的聚合行为一致,楔形分子的多个羟基及其分布基本不影响烯基的聚合活性.顶端为烯丙基醚的树状单体可与丙烯酸等带吸电子基团的单体共聚,但不能进行均聚;而顶端为甲基丙烯酸酯的树状单体均聚及与丙烯酸共聚的反应都可以顺利进行.这类多羟基的楔形分子水溶性非常好,由其构筑而成的聚合物大都也是水溶性高分子了.

关键词 树状楔形分子,树状大分子,自由基聚合

树状大分子是一个很年轻的领域,但目前十分活跃,尤其九十年代以来,研究报道数量呈指数级地迅速增加,成为国际上的研究热点之一^[1-5].这类大分子一般是从一个核心分子出发,有规律地重复支化生长,逐步构筑起来的类似树状分形的化合物,在结构与分子量方面具单分散性,典型的形状为球型或椭球型,外观精美、结构确定,在合成过程中分子的尺寸、形状及表面功能基都可准确控制.九十年代初美国 Fréchet 教授的小组为解决合成中的纯化问题开拓了“收敛法”^[6,7],即先建设分子的外围,合成一个个楔形单元,再将它们与核反应,构成完整的球型树状大分子.这些楔形分子后来被称为“树状合成子”(Dendron)^[5],能够与多种带活性基团的小分子或低聚物反应,“剪裁”及组合成各种新奇的高分子构筑^[8-13].

本文报道一类由楔形单元悬挂在柔性线型链上的新型高聚物(见下图中 A),它们在结构上与 Tomalia 的梳型树状分子有类同之处^[14,15](见下图中 B):



两种具树状支化特征的脂肪烃单体的合成方法见 Scheme 1,这类楔形分子的弧形端围有多个羟基,顶端带双键,使它们成为可聚合单体.对这两种化合物的聚合研究表明:它们都

* 1998-02-08 收稿, 1998-08-27 修稿;国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

可以与带吸电子基团的烯烃进行共聚, 烯丙基醚端楔形单体(1)的自由基均聚未获成功, 而带甲基丙烯酸酯端基的楔形单体(2)则很容易用自由基引发均聚. 这些多羟基楔形分子的水溶性非常好, 由其构筑而成的高聚物形成一类新型的水溶性聚合物.

1 实验部分

1.1 试剂与溶剂

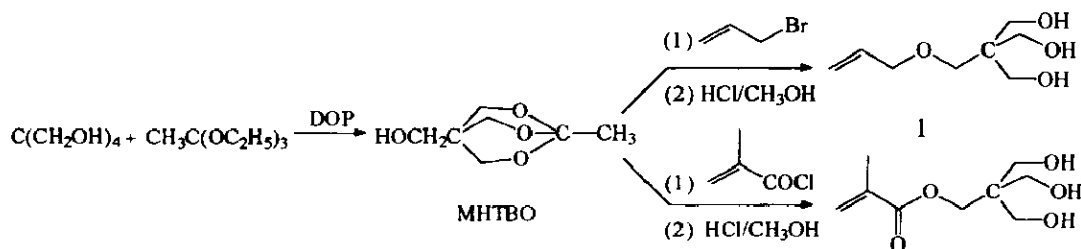
季戊四醇(C. P.), 邻苯二甲酸二异辛酯(98%, ACROS), 原乙酸三乙酯(97% GC, Fluka), 对甲苯磺酸(A. R.), 吡啶(A. R.), 溴丙烯(C. P. 使用前重新蒸馏), 甲基丙烯酸(C. P.), 二甲基亚砷(A. R.), 丙烯腈(A. R., 使用前精制)偶氮二异丁腈(C. P., 使用前重结晶), 过硫酸钾(A. R., 使用前重结晶), 亚硫酸氢钠(A. R.), 四氢呋喃(A. R., 用金属钠处理).

1.2 表征所用仪器

NMR: Unity 200 核磁共振谱仪; MS(EI): Kratos AEI-MS-50 质谱仪; MS(FAB): KYKY-ZHP-SA 质谱仪; Element Analysis: Carlo Erba 1106 及 ST02 元素分析仪; IR: Bruker ISF 113V 型 FTIR 谱仪; 熔点测定: 北京光学仪器三厂 X5 型熔点测定仪.

1.3 树状单体的合成

两种单体的合成途径见 Scheme 1:



Scheme 1 Synthesis of dendritic polymerizable monomers

1.3.1 1-甲基-4-(羟甲基)-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷(MHTBO)的合成 MHTBO的合成在对文献已有方法^[16]略加改进的基础上得到, 即将反应催化剂从对甲苯磺酸变成对甲苯磺酸吡啶盐(PPTS, 其合成参见文献[17]). 将季戊四醇(13.6g, 0.1mol)、原乙酸三乙酯(18.3mL, 0.1mol)、PPTS(0.5g)以及 100mL 邻苯二甲酸二异辛酯加入配有蒸馏装置的 250mL 单口瓶中, 于 140℃ 反应. 当所蒸出的乙醇达理论值 80% 左右时停止加热. 然后进行减压蒸馏(<66.7Pa), 从冷凝管中收集馏出物并在苯中重结晶, 得到 11.5g 白色晶体(产率 72%). 熔点: 110~112℃, ¹H-NMR(CDCl₃): 4.05(s, 6H), 3.49(d, 2H), 1.68(t, 1H), 1.48(s, 3H); Elemental Anal.: Calcd. (%): C 52.25, H 7.55; Found(%): C 52.5, H 7.56; MS(FAB)(M/Z, %): 161(M+H⁺, 100), 159(M-1, 30), 130(M+H⁺-CH₂OH, 7), 83(M+H⁺-2CH₂O-H₂O, 11).

1.3.2 季戊四醇单烯丙基醚(1)的合成 将 MHTBO(6.5g, 0.041mol), 溴丙烯(5.4g, 0.045mol)及 THF(10mL)加入装有冷凝管和滴液漏斗的 100mL 三口瓶中, 搅拌情况下升

温至 70~75℃. 将 60% NaOH 水溶液(1.8g NaOH 溶于 1.2mL 蒸馏水)缓慢滴入上述体系中, 滴完后体系继续反应 24h. 然后将产物倒入水中, 用乙醚萃取三遍并将乙醚层洗至中性, 干燥、过滤, 蒸发溶剂后得到 4.8g 浅黄色粘稠液(主要产物为 1-甲基-4-烯丙氧甲基-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷), 该产物未进一步纯化, 直接进行水解.

将上述未加以纯化的粗产物 4.8g 加入 50mL 单口瓶中, 再加入 30mL 甲醇, 0.3mL 浓盐酸及 5mL 蒸馏水的混合液, 体系在搅拌的情况下回流 8h. 将溶剂蒸发掉, 剩余物用柱色谱纯化(填料为 160~200 目硅胶), 得到 2.5g 产物(两步总产率 35%), 纯化后的化合物为无色粘稠液体. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 5.9(*m*, 1H), 5.2(*m*, 2H), 4.0(*d*, 2H), 3.7(*s*, 6H), 3.5(*s*, 2H), 3.0(*s*, 3H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 134, 116.7(C=C), 70.8, 72.2($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$), 62.4($-\text{CH}_2\text{OH}$), 45(叔 C); MS(FAB)(*M/Z*, %): 177($M + \text{H}^+$, 100), 159($M + \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 36), 101($M + 2\text{H}^+ - \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$, 40), 83($M + 2\text{H}^+ - \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 - 3\text{H}_2\text{O}$, 45), 71[($M - \text{C}_4\text{O}_3\text{H}_9$) $^+$, 90].

1.3.3 季戊四醇单甲基丙烯酸酯(2)的合成 将 MHTBO(9.0g, 0.06mol), 三乙胺(60mL, 0.6mol), 痕量对苯二酚及 50mL THF 加入装有滴液漏斗和温度计的三口瓶中并将体系降温至 0℃, 将溶于 200mL THF 的甲基丙烯酰氯(其合成方法参考文献[18])缓慢滴入反应体系, 45min 左右滴完, 让其再反应 1h, 过滤除去生成的沉淀物后将溶剂蒸发掉, 残余物溶于氯仿, 将其通过装有三氧化二铝的色谱柱除去三乙胺-盐酸盐(在后面的重结晶过程中该三乙胺-盐酸盐会引发产物的聚合), 最后将产物(即 1-甲基-4-甲基丙烯酰氧甲基-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷)在己烷中重结晶得到白色晶体 5.0g(产率 37%). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 6.1(*m*, 1H), 5.6(*m*, 1H), 4.0(*s*, 6H), 3.9(*s*, 2H), 1.9(*m*, 3H), 1.47(*s*, 3H); MS(FAB)(*M/Z*, %): 229($M + \text{H}^+$), 161 [$M + 2\text{H}^+ - \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCO}^+$, 19.53], 83 [$M + 2\text{H}^+ - \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}^+ - 2\text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, 64.17], 69[($M - \text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CCH}_3$) $^+$, 100].

将 30mL 甲醇, 0.3mL 浓盐酸及 5mL 水加入 50mL 单口瓶中, 混和均匀后再加入 4.0g 上述化合物及少量对苯二酚, 搅拌情况下回流 5h, 然后蒸发除去溶剂, 剩余物经硅胶柱色谱(填料为 160~200 目硅胶)纯化后得无色粘稠液体 3.0g(产率 84%). $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$: δ 6.0(*m*, 1H), 5.7(*m*, 1H), 4.0(*s*, 2H), 3.4(*s*, 6H), 1.9(*s*, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 169($-\text{CO}_2-$), 136, 127(C=C), 64($-\text{CH}_2\text{O}-$), 61($-\text{CH}_2\text{OH}$), 45.7(叔 C), 18.3($-\text{CH}_3$); MS(FAB)(*M/Z*, %): 205($M + \text{H}^+$, 39.62), 187($M + \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 48.87), 119 [$M + 2\text{H}^+ - \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 11.05], 101 [$M + 2\text{H}^+ - \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$, 19.18], 83 [$M + 2\text{H}^+ - \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}^+ - 3\text{H}_2\text{O}$, 17.82], 69[($M - \text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$) $^+$, 100].

1.4 聚合反应

1.4.1 季戊四醇单烯丙基醚与丙烯腈的自由基共聚 将季戊四醇单烯丙基醚(1)、丙烯腈及二甲基甲酰胺(DMF)按一定比例加入聚合管中, 用液氮进行冷冻脱气(即: 冷冻-抽真空-溶解-通氮气), 反复两次后, 在氮气气氛下加入 AIBN, 再重复冷冻脱气操作两至三次后于 70℃ 反应. 产物在甲醇中沉淀, 过滤干燥后得浅黄色固体. 聚合物的组成由元素分析

结果计算,粘度用乌氏粘度计在 DMF 溶液中测定,红外光谱(cm^{-1}): 3443, 2937, 2873, 2244, 1454, 1389, 1100, 1042.

1.4.2 季戊四醇单甲基丙烯酸酯的自由基均聚及其与丙烯腈的自由基共聚 将季戊四醇单甲基丙烯酸酯(2)、丙烯腈及水按一定比例加入聚合管中,用液氮进行冷冻脱气(同 1.4.1),反复两次后,在氮气气氛下加入过硫酸钾/亚硫酸氢钠,重复冷冻脱气操作两至三次后于室温下反应.反应停止后将大部分水蒸发掉,剩余物中加入少量甲醇使聚合物处于溶解状态,再用二氯甲烷将聚合物沉淀出来,过滤、干燥后得白色固体.聚合物的组成由元素分析结果计算,红外光谱(cm^{-1}): 均聚物: 3449, 2955, 2889, 1719, 1490, 1364, 1185, 1049. 共聚物: 3419, 2949, 2883, 2246, 1718, 1474, 1397, 1164, 1043.

2 结果与讨论

2.1 多羟基楔形分子的一般性质

本文报道的两个多羟基、可聚合楔形分子(1)和(2)文献报道较少,仅有化合物 2 的前体(1-甲基-4-甲基丙烯酰氧甲基-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷)在八十年代早期被用于开环聚合^[19].它们在一般条件下均很稳定,能够很好地经色谱提纯,其结构经表征可以确定.它们不但可以溶于丙酮、乙酸乙酯、甲醇、二甲基亚砷等有机溶剂,在水中也具有很好的溶解性,不但可以与水、而且与某些有机化合物如丙烯腈以任意比例互溶.这类化合物沸点非常高,在 $180^{\circ}\text{C}/13.3\text{Pa}$ 下没有被蒸馏出来.

两种多羟基楔形分子的合成途径类似,都由一个带双环原酸酯结构的醇 MHTBO 与相应的一个带烯基的卤化物进行亲核取代,然后再水解得到.但这类带有双环原酸酯的醚链中间产物却不太稳定,尤其是化合物 1 的前体(1-甲基-4-烯丙氧甲基-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷)对酸性十分敏感,即使是较弱的酸也会将双环破坏.为了防止在硅胶柱色谱分离过程中化合物被硅胶的酸性破坏,我们在实验中一般未将其进行分离,而是直接进行下一步的水解反应,水解后再通过色谱分离可以获得非常纯的目标产物.

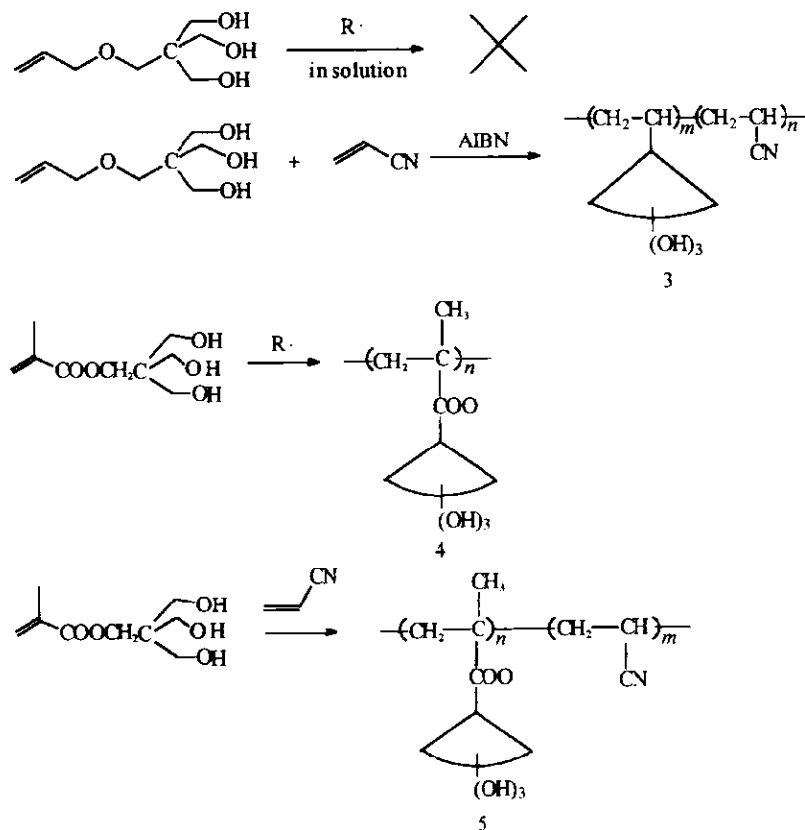
化合物 2 的前体(1-甲基-4-甲基丙烯酰氧甲基-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷)可以通过在己烷中重结晶加以纯化,但必须先过一遍中性三氧化二铝柱色谱之后再重结晶.这是因为在合成该化合物的过程中生成了大量的三乙胺-盐酸盐,且溶在溶剂 THF 中,不能用过滤完全除去,这种季胺盐的存在会使化合物在重结晶过程中发生聚合反应. Hall 教授八十年代早期曾报道该化合物在纯水中加热不能完全水解^[19],加入酸又会导至化合物的分解,因此没有得到化合物 2.我们采用甲醇-稀盐酸进行水解反应, TLC 表明该化合物确实有一部分发生了分解,但通过选择合适的反应时间可使化合物的分解降为最少,最佳反应时间大约为 5~6h.最后将粗产物通过硅胶柱色谱分离可得到纯化合物 2.

2.2 多羟基楔形分子的聚合行为

两种树状单体在自由基引发体系中的聚合行为如 Scheme 2 所示.

选择自由基引发来考察这类楔形分子的聚合行为一方面是由于大多数烯类单体对于自由基聚合的选择性较低,另一方面是考虑到尾端的羟基在离子型聚合过程中受影响的可能性.季戊四醇单烯丙基醚(1)的自由基均聚反应未获成功,这与一般乙烯基醚类单体、烯丙基类化合物的聚合规律一致.楔形分子 1 比上述两类单体的推电子作用更强,共振稳

定性可能更差,象烯丙基类单体一样在聚合时非常容易发生链转移反应,产生自阻聚现象.但它可与丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等分子进行共聚,其与丙烯腈共聚的有关实验数据列在表 1 中.这一特点也不难理解:一般乙烯基醚类单体及烯丙基类化合物的 e 值和 Q 值都较低,有的 e 值为负值^[20],通常可以与高 e 值的一些单体共聚,丙烯腈则是典型的高 e 值化合物.由此我们推测楔形分子 1 的多个羟基及它的扇形分布在聚合过程中基本不影响分子中双键的聚合活性,使它在 e - Q 图中可能接近一般烯丙基类的位置,烯丙基双键的富电子效应与丙烯腈双键的缺电子效应使二者有共聚的倾向.不过化合物 1 的共聚转化率仍比较低,从表 1 可见,反应只有当两种单体的摩尔比(M_1/M_2)比较小时才能进行,这可能与两种分子的 Q 值相差太大有关,也可能当 M_1 单体比例增大时,其阻聚效应相应增大,导致聚合反应困难.共聚物 3 可溶于极性有机溶剂如丙酮、二甲亚砆、二甲基甲酰胺等,在水中也有—定溶解性,但与共聚物 3 中楔形分子 1 的比例有关,这种多羟基分子的含量越高,共聚物的水溶性就越好.



· Scheme 2 Polymerizing behavior of dendritic monomers

季戊四醇单甲基丙烯酸酯(2)聚合行为与(1)有很大不同,它在自由基引发下既可均聚也可共聚,且转化率较高.但同样用 AIBN 为引发剂,在 70℃ 进行均聚及其与丙烯腈共聚反应时,体系易形成凝胶,又不溶于任何溶剂,因此我们把楔形分子 2 的聚合条件改为

室温下以过硫酸钾-亚硫酸氢钠为引发剂在水溶液中进行聚合, 结果反应进行顺利, 也不发生交联(见表 2)。

Table 1 Copolymerization of monomer 1 (M_1) with acrylonitrile (M_2)

M_1/M_2 Mole ratio	Reaction time (h)	Solvent	Yield (%)	Mole ratio in polymer ^c	η^b (L/g)
4/96	72	Trace DMF	1.3	1/16	0.1657
6/94	48	Trace DMF	1.8	1/12	0.1507
10/90	36	Trace DMF	1.6	1/11	0.0684
15/85	82	Trace DMF	trace		
20/80	36	H ₂ O ^a	trace		

Conditions: 70°C, 0.05mol% AIBN except as noted;

a Room temperature, 0.6g% K₂S₂O₈/NaHSO₃;

b Inherent viscosity was measured in an Ostwald viscometer in DMF at 25°C

Table 2 Polymerization of monomer 2 (M_1) with acrylonitrile (M_2)

M_1/M_2 Mole ratio	Reaction time(h)	Amt. of initiator(mole %)		Monomer conc. (g/mL)	Yield (%)	Mole ratio in polymer
		K ₂ S ₂ O ₈	NaHSO ₃			
1/0	72	0.05	0.13	0.11	90	
2/1	40	0.1	0.26	0.23	40	89/11
1/1	40	0.1	0.26	0.17	34	80/20
1/2	40	0.05	0.13	0.34	48	78/22
1/4	40	0.05	0.13	0.28	32	74/26
1/8	40	0.1	0.26	0.17	38	50/50

Conditions: at room temperature except as noted

在表中所列的反应条件下, 除了单体摩尔比为 $M_1/M_2 = 1/8$ 时在反应过程中有聚合物逐渐沉淀外, 其余的聚合反应均为均相反应. 由此我们推测楔形分子 2 的聚合活性可能与一般甲基丙烯酸酯类单体相似, e 值和 Q 值都远大于楔形分子 1. 所得到的季戊四醇单甲基丙烯酸酯的均聚物 4 及其与丙烯腈的共聚物 5 的溶解性能不同于共聚物 3, 它们是典型的水溶性高聚物, 却不溶于大多数有机溶剂. 尤其经纯化干燥后除了可部分溶于二甲基亚砷外, 在其它溶剂甚至水中则完全不溶, 致使粘度数据无法得到. 这种现象似乎随着聚合物中多羟基单体比例的增大而越发显著, Hall 教授八十年代初期用化合物 2 的前体 (1-甲基-4-甲基丙烯酰氧甲基-2, 6, 7-三氧杂双环[2, 2, 2]辛烷) 进行均聚及开环聚合时也观察到同类现象^[19], 目前还不能解释得很清楚, 有待于进一步的研究. 有一种可能是由于高分子链中多羟基的存在使分子链间的相互作用力大大增加, 而且这种作用力的增加是随着羟基的增多而增大的, 当高分子链间的作用力增大到大于溶剂分子与高分子链的作用力时, 高聚物的溶解性能就很差.

REFERENCES

- 1 Tomalia D A, Naylor A M, Goddard III W A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1990, 29: 138~175
- 2 Tomalia D A, Durst H D. *Top Curr Chem*, 1993, 165: 193~313
- 3 Issberner J, Moors R, Vögtle F. *Angew Chem Ing Ed Engl*, 1994, 33(23~24): 2413~2420
- 4 Dagani R. *C&E News*, 1996, 3: 30~38
- 5 Matthews O A, Shipway A N, Stoddart J F. *Prog Polym Sci*, 1998, 23: 1~56
- 6 Hawker C J, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 7638~7647
- 7 Wooley K L, Hawker C J, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 4252~4262
- 8 Zimmerman S C, Zeng F, Reichert D E, Kolotuchin S V. *Science*, 1996, 271: 1095~1098
- 9 Percec V, Heck J, Johansson G, Tomazos D, Kawasumi M, Chu P. *J M S Pure Appl Chem*, 1994, A31(11): 1719~1758
- 10 Percec V, Ahn C-H, Ungar G, Yeadley D J P, Moller M, Sheiko S S. *Nature*, 1998, 391: 161~164
- 11 Miller T M, Neenan T X, Zayas R, Bair H E. *J Am Chem Soc*, 1992, 114: 1018~1025
- 12 Xu Z, Kahr M, Walker K L, Moore S J. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 4537~4550
- 13 Pesak D J, Morre S J, Wheat E T. *Macromolecules*, 1991, 24: 1435~1438
- 14 Gibson W H. *Nature*, 1994, 371: 106~107
- 15 Tomalia D A, Hedstrand M D, Ferritto S M. *Macromolecules*, 1997, 30: 6467~6482
- 16 Yin R, Swanson D R, Tomalia D A. *Proc A C S Div Polym Mater Sci Eng*, 1995, 73: 277~278
- 17 Endo T, Mai C S, Okawara M, Bailey W J. *Polym J*, 1981, 13: 715~718
- 18 Miyashita M, Yoshikoshi A, Grieco P A. *J Org Chem*, 1977, 42: 3772~3774
- 19 Dovbenchuk E M, Pirig Y N, Tolopko D K. *Khim Prom Ukr*, 1969, 1: 10~11
- 20 Padias A B, Hall Jr H K. *Macromolecules*, 1982, 15: 217~223
- 21 Vollmert S. *Polymer Chemistry*. New York: Springer-Verlag, 1973. 137~144

DENDRITIC BUILDING BLOCKS AND THEIR
BEHAVIOR OF POLYMERIZATION

JI Tao, CUI Guanglei, XUAN Zhengqian, CHEN Yongming, LI Yufei

(PCLCC, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Two novel dendritic polymerizable monomers with multi-hydroxyl groups at the arch-deck and a vinyl group at the end of the wedge have been synthesized, their polymerization reactions by free radical initiation have been investigated. The results indicate that these molecules generally behave like those monomers containing allyl groups, which leads to a conclusion that the polymerization activities of the double bonds are not influenced by multiple hydroxyl groups nor their positions on the wedge. Dendron 1 with an allyl-ether end can be copolymerized with electron poor olefins such as acrylonitrile, but it does not homopolymerize, Dendron 2 with an methacrylate end undergoes both homo- and co-polymerization rapidly. These multi-hydroxyl wedges are water-soluble molecules and they build a new type of polymers consisting dendritic units hanging on a flexible linear chain. Most of these polymers are also water-soluble.

Key words Dendritic monomer, Dendritic polymer, Radical polymerization