

有机磺酰氯在自由基聚合中的应用进展

李翠萍*, 周天柱, 朱天文

(云南大学化学科学与工程学院, 云南大学自然资源药物化学教育部重点实验室, 昆明 650091)

摘要:有机磺酰氯存在下的自由基聚合(Radical polymerization, RP)具有反应条件温和、体系组成简单、单体适用范围较广的优点。本文主要概述了有机磺酰氯在自由基聚合中的应用, 主要包括原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)的引发剂、单电子转移活性自由基聚合(Single-electron transfer living radical polymerization, SET-LRP)的引发剂和普通自由基聚合的链转移剂。并分析了以上三种应用单体的适用范围、有机磺酰氯结构与聚合活性的关系以及有机磺酰氯(多官能团有机磺酰氯引发剂和链转移单体)在聚合物分子设计中的应用。

关键词:有机磺酰氯; 引发剂; 链转移剂; 原子转移自由基聚合(ATRP); 单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP); 自由基聚合

引言

有机磺酰氯是一类反应性能多样化的有机化合物原料, 在有机合成、药物合成、分离等领域已经呈现非常重要的应用价值^[1~3]。其中过渡金属催化和常规引发剂诱导的有机磺酰氯加成到烯烃上合成 β -氯代酮是一个非常重要的有机反应, 其涉及的机理是原子转移自由基加成(ATRA)^[4,5]。这些广为熟知的有机磺酰氯在有机合成中的应用本文将不会涉及。本文主要概述有机磺酰氯在自由基聚合中的应用: 原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)的引发剂, 单电子转移活性自由基聚合(Single-electron transfer living radical polymerization, SET-LRP)的引发剂及最近报道的普通自由基聚合的链转移剂。其存在下的自由基聚合(Radical polymerization, RP)具有反应条件温和、体系组成简单、单体适用范围较广的特点。

1 原子转移自由基聚合(ATRP)的引发剂

原子转移自由基聚合(ATRP)是以简单有机卤化物为引发剂、过渡金属络合物为催化剂, 通过氧化还原反应, 在活性种与休眠种之间建立可逆动态平衡, 实现对聚合反应控制的活性自由基聚合方法。自从 1995 年以来, 旅美学者王锦山博士^[6]和 Sawamoto^[7]首次发现 ATRP 以来, 由于其催化剂价格低、聚合速率快、得到的聚合物具有良好的末端结构, 分子量可控, 分子量分布窄和精确的分子结构等优点, ATRP 已经成为分子设计的有力工具。经常使用的引发剂分为两类: 烷基卤化物和烷基、芳基磺酰氯。第一类引发剂: 烷基卤化物, 要求其结构和烷基卤化物加成到单体得到的增长链末端的结构相近, 以使引发速率和增长速率级数相同, 得到聚合物分子量分布较宽, 且在引发反应中, 碳中心自由基的高活性容易引起偶合, 歧化或链转移终止, 导致引发效率低于 1.0^[8]; 第二类引发剂: 烷基、芳基磺酰氯, 是过渡金属

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.01.003

收稿: 2016-03-28; 修回: 2016-05-31;

基金项目: 国家自然科学基金(51563023, 51003091), 云南省应用基础研究基金(2013FB002), 云南省教育厅基金(2013Y361, 2010Y240), 云南大学青年骨干教师基金(XT412003)资助;

作者简介: 李翠萍(1979—), 女, 云南通海人, 副研究员, 主要从事活性自由基聚合, 功能高分子材料方面的研究工作;

* 通讯联系人, E-mail: licp830@iccas.ac.cn.

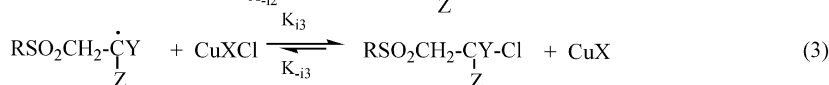
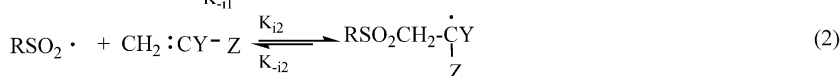
催化 ATRA 反应的有效引发剂^[4,5]。CuCl、CuCl₂、RuCl₂(PPh₃)₃ 和其它过渡金属化合物是芳基磺酰氯加成到烯烃的 ATRA 反应的有效催化剂。亲电的磺酰自由基能够可逆和选择性地加成到亲核的烯烃上^[9], 因此, 有机磺酰氯将为 ATRP 提供一种制备末端功能化聚合物的新型引发剂^[10]。

基于以上特点, Percec 研究组于 1995 年首次在 ATRP 中引入有机磺酰氯^[11]。由于有机磺酰氯的 S-Cl 键易断裂, 产生的磺酰自由基比碳自由基稳定, 因此副反应较少。其次, 有机磺酰氯对许多烯烃都是原位加成产生 β-氯代磺一元产物, 与烷基卤化物引发剂相比, 其适用的单体更广、更普遍。最后, 由于其引发速率比增长速率高 2~4 倍, 聚合物分子量分布比烷基卤化物引发得到的聚合物分子量分布窄, 有机磺酰氯的引发效率为 1^[12~14]。

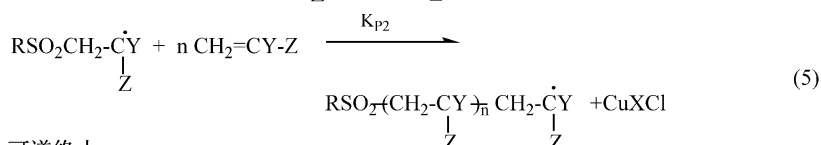
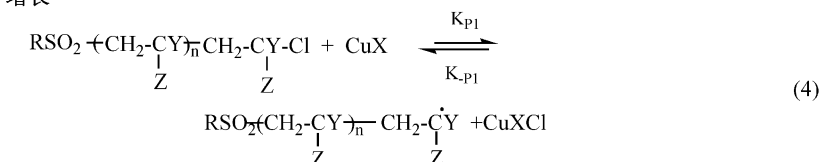
1.1 有机磺酰氯引发的 ATRP 机理

有机磺酰氯引发的 ATRP 机理如图 1 所示^[12,13]。从图中可知: 虽然此聚合机理的增长和可逆终止与烷基卤化物引发 ATRP 的相应步骤相似^[15,16], 但引发步骤有着本质的不同。其不同点如下:

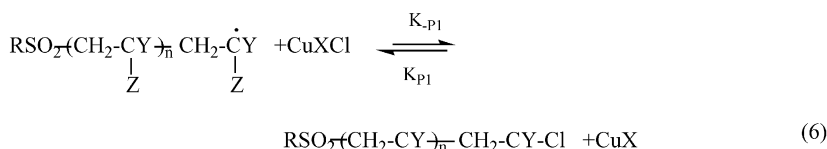
引发



增长



可逆终止



不可逆终止

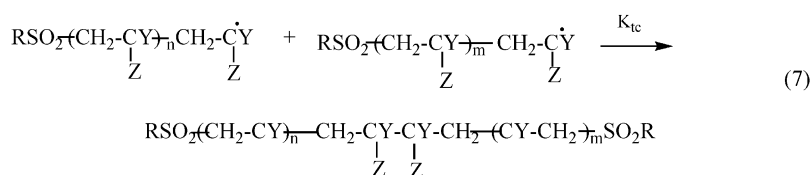


图 1 有机磺酰氯引发的 ATRP 机理^[12,13]

Figure 1 Mechanism of ATRP initiated with sulfonyl chlorides^[12,13]

(1) 金属催化还原有机磺酰氯为相应的磺酰自由基的速率比烷基卤化物快, 从而使其引发速率比增长速率快。引发速率比增长速率快是活性自由基聚合制备窄分布聚合物的一个首要条件^[8]。磺酰自由基的快速形成和及其低的二聚倾向证实了磺酰自由基可定量和快速加成到活化烯烃上;

(2) 如果是芳基磺酰氯, 因为磺酰自由基和苯环无共轭效应, 芳基磺酰氯上取代基的性质对其还原和引发速率影响较小;

(3) 磺酰自由基加成到烯烃上是可逆的(图 1, eq2), 这改变了整体的引发动力学;

(4) 磺酰自由基加成到烯烃上的速率是由烯烃上取代基的性质和其通过共振稳定产生自由基的能力决定的。这一步的平衡常数取决于单体, 它间接控制了引发阶段的自由基的浓度。

磺酰自由基二聚可能的反应产物如图 2 所示^[12]。在没有单体存在下, 只观察到歧化反应产物(磺酰氧和亚磺酰自由基)(见图 2, eq4)。虽然磺酰氧自由基也能引发聚合, 但亚磺酰自由基不能引发。它们的加成产物亚磺酰磺酸酯(eq3)也能再断裂产生磺酰自由基。这些反应的总结果是虽然磺酰自由基可偶联, 但其偶联是可逆的, 所以可快速达到平衡而稳定。当烷基卤化物作为引发剂时, 引发受永久自由基效应控制^[17]。而当有机磺酰氯为引发剂时, 由于在引发阶段, 形成可逆偶合产物, 此现象被抑制。

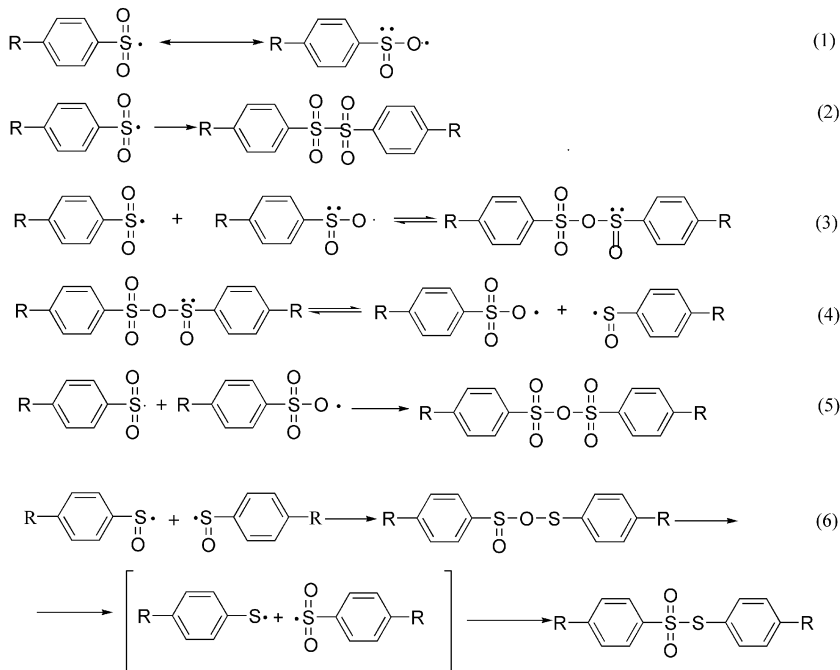


图 2 磺酰自由基二聚机理^[12]

Figure 2 Mechanism of the sulfonyl radical dimerization^[12]

1.2 聚合体系

自从 Percec 首次把有机磺酰氯用于 ATRP 体系以来, 由于其磺酰自由基比碳自由基稳定, 磺酰自由基的活性受取代基的影响很小, 官能团不影响其加成到烯烃的活性, 磺酰自由基加成到烯烃的速率受侧基、取代基的影响较少, 其二聚倾向较小等较多优点, 因此不需要针对特定的单体选择特定的引发剂, 其已经成为 ATRP 的一种通用引发剂^[18]。至今为止, 芳基磺酰氯和烷基磺酰氯已经用于苯乙烯, 甲基丙烯酸酯, 丙烯酸酯和丙烯腈的非均相和均相 ATRP 体系。

1.2.1 催化体系 有机磺酰氯引发的 ATRP, 首选的催化体系是卤化亚铜和取代/未取代的 2,2'-联吡啶(bpy)有机配体, 但此催化体系存在不足: (1) 空气氛围中, Cu(I) 易被氧化成 Cu(II); (2) CuCl 和 CuBr 催化得到的聚合混合物是酸性的, 因此限制了其应用; (3) Cu(I) 和 Cu(II) 在二齿或三齿配体的溶解性是不同的, 因此自由基增长物种的动力学和动态平衡受未知 Cu(I)/Cu(II) 摩尔比的影响。

基于此, Percec 于 1998 年将 Cu(0), Cu₂Y 和 CuY(Y=O, S, Se, Te) 和 2,2'-联吡啶(bpy), 4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶或 2-(2-吡啶)-4,5-二氢化咪^[19] 的催化体系引入到有机磺酰氯引发的 ATRP 体系中^[19]。结果表明, 此催化体系存在一个诱导期, 可替代 CuCl 和 CuBr 催化体系。Cu₂Y/bpy 和 CuY/bpy 催化体系诱导期的大小顺序为 Y=O<S<Se<Te。由于 Cu₂Y 和 CuY 的催化体系原位产生反应性可溶的 CuCl/CuCl₂ 的催化剂, 聚合速率加快, 分子量分布(M_w/M_n)变窄, 保持非酸性反应条件, 因此这类催

化剂可用于 ATRP 合成具有酸响应结构的聚合物。当 Cu_2O 、 Cu 、bpy 和相转移催化剂(PTCs)联用,可自动调节产生 $\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$ 催化剂,分子量分布比均相体系窄,聚合速率比非均相体系快,成为控制甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)和苯乙烯(St)聚合速率的简单和便利的方法。另一种报道加快聚合速率的方法是往 CuCl 、 Cu_2O 和 Cu 催化体系中加入羧酸盐^[20]。最近,他们又报道了一种基于有机铜的新催化体系 CuSbu/bpy 、 CuSPh/bpy 和 $\text{CuC}\equiv\text{CPh}/\text{bpy}$ ^[21]。结果表明:降低催化剂和有机磺酰氯的摩尔比,聚合实验速率常数降低,但引发效率增加,可能是由于 CuSbu 、 CuSPh 、 $\text{CuC}\equiv\text{CPh}$ 和有机磺酰氯原位产生 CuCl 的缘故。

通常情况下有机磺酰氯引发 ATRP 的聚合体系是非均相的,均相体系可通过选择配体、金属反离子(或两者)和 PTCs 改变催化体系的溶解性达到^[19]。1996 年,Percec 首次用被取代的联吡啶,使铜催化剂可溶,实现均相聚合,而基于 Rh 、 Pd 和 Ni 的催化体系,不需改变配体便可实现均相聚合^[14]。

1.2.2 引发剂 取代和未取代的芳基和烷基磺酰氯是 ATRP 的常规引发剂。就芳基磺酰氯引发剂而言,由于磺酰自由基和芳基不共轭,芳基磺酰氯加成到烯烃单体的模型反应未观察到苯环上不同取代基的电子效应对 ATRP 的影响。此特点可通过功能团取代的芳基磺酰氯引发的 ATRP 来制备末端功能化的聚合物(见图 3)^[18],如可在聚合物的末端引入吸电子基团和给电子基团— COOH 、— PhOH 、— NH_2 、— $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、— COCH_3 和 — $\text{N}=\text{N}$ —,且所有的引发剂不论取代基是在苯磺酰氯的邻位、间位、对位,或者无论取代基的性质是给电子基还是吸电子基,都能定量引发^[12],同时空间位阻对磺酰自由基的活性无影响或影响很小。

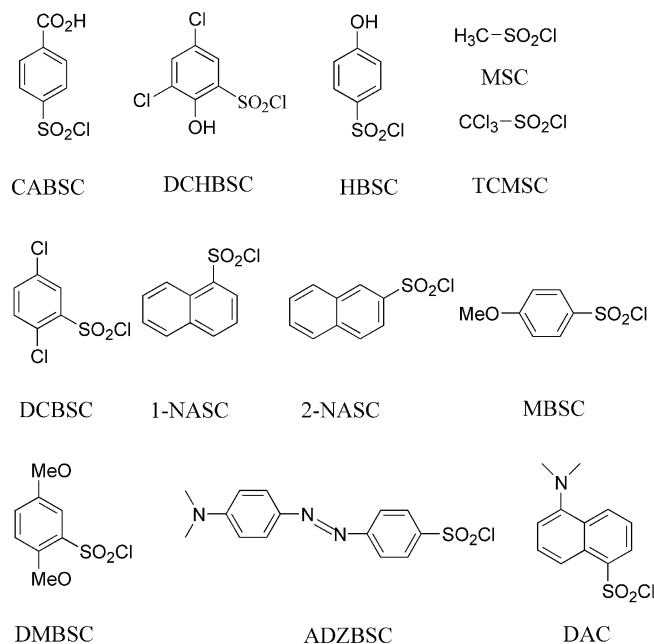
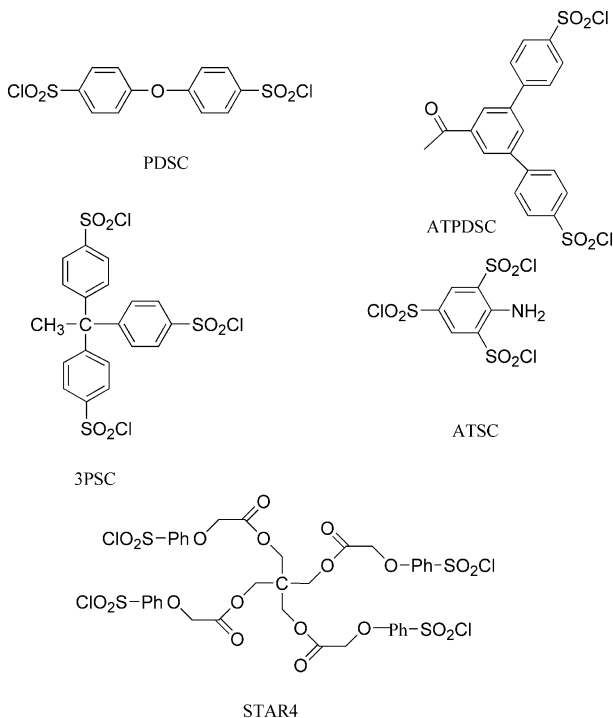


图 3 功能烷基和芳香基磺酰氯引发剂^[18]

Figure 3 Examples of functional alkyl and arylsulfonyl chloride initiators^[18]

多官能团有机磺酰氯引发剂也有报道^[12,18,22],因为相对有机磺酰氯加成到烯烃产生的 SO_2CH_2 来说,有机磺酰氯基团是极强的吸电子取代基,会影响了未反应的有机磺酰氯的活性,因此聚合反应中会有副反应产生。设计多官能团有机磺酰氯引发剂,应注意以下几点(见图 4):(1)减少或消除有机磺酰氯基团间的共轭;(2)通过给电子基(如— NH_2 、— OCH_3)抵消有机磺酰氯的强吸电子效应。

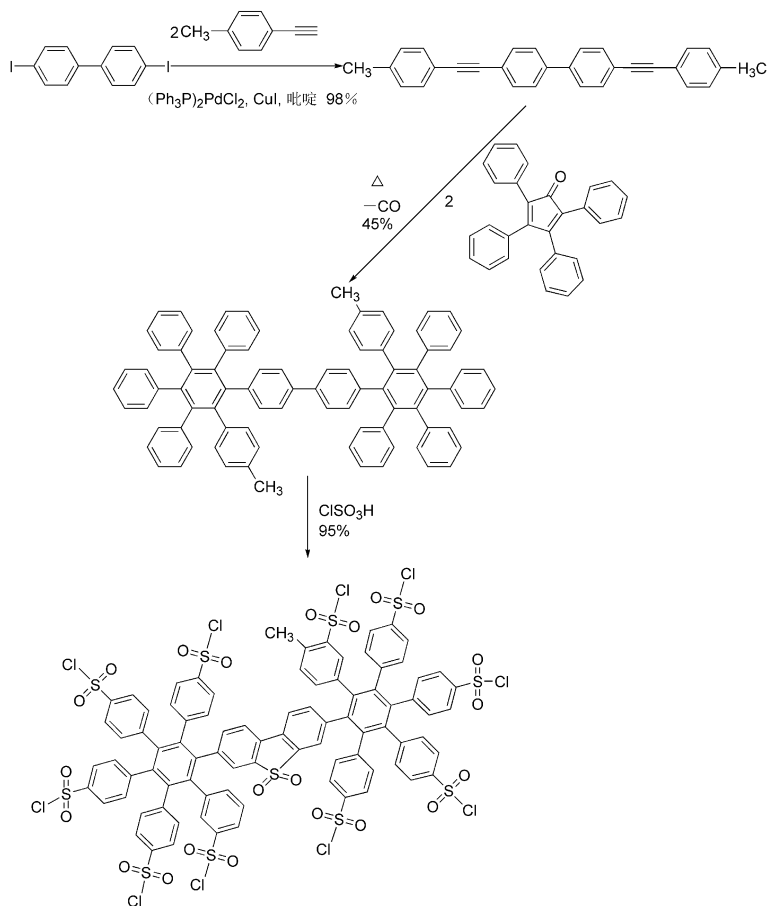
除了图 4 中 2-4 官能团有机磺酰氯引发剂以外,2002 年 Robello 利用先合成多重苯环中间体,然后再通过多重苯环磺酰氯化的方法合成了含有 4~10 个磺酰氯基团的多官能分子(见图 5)^[23],每一个磺酰氯基团都能引发 ATRP。这些多官能团磺酰氯引发剂可通过先核后壳的方法制备星型聚合物,得到的星

图 4 等活性多官能团有机磺酰氯引发剂^[12]Figure 4 Multisulfonyl chloride initiators with equal reactivity of the sulfonyl chloride^[12]

型聚合物分子量分布窄,臂数和分子量可控。其中甲基丙烯酸酯和苯乙烯的引发聚合效果较佳。这种通过多官能团磺酰氯合成星型聚合物的臂数由多官能团磺酰氯中磺酰氯基团的数量控制。为了合成树枝状的聚合物,Percec 发展了终止剂多官能团引发剂(TERMINI)法^[24]。方法如下:(1)首先通过含有 2~8 个磺酰氯的多官能团引发剂引发制备多臂星型聚合物;(2)然后在特定的单体转化率下,加入不可逆链终止剂(含有一个支化点和多个隐藏的磺酰氯引发点)直接给多臂星型聚合物带帽;(3)最后通过氯化反应把隐藏的磺酰氯引发点转换成具有引发活性的磺酰氯基团。利用这种方法可合成具有可控聚合度和窄分布的树枝形聚合物。聚合过程中加入的不可逆链终止剂活性分子,同时起到链终止剂和多官能团引发剂的作用,因此把这种活性分子定义为 TERMINI,最常用 TERMINI 是甲硅烷基烯醇醚。

1.2.3 单体 目前,有机磺酰氯引发的 ATRP 已经应用于苯乙烯^[10,11,13,14]、甲基丙烯酸酯^[10,22,25]、丙烯酸酯、丙烯腈^[26]和酚氧基联烯基醚^[27]。有机磺酰氯引发的 ATRP 中最成功的应用范例是甲基丙烯酸酯类,随后是苯乙烯和丙烯酸酯类。这三类单体,聚合内部遵循单体的一级动力学,外部表现为 Cu(I)Cl 的一级动力学,而引发过程是引发剂(内部)和 CuCl 浓度(外部)的一级动力学。催化剂浓度校正后的增长表观速率常数大小顺序为^[28]:甲基丙烯酸酯>苯乙烯>丙烯酸酯,与经典的绝对增长速率常数大小顺序相反(丙烯酸酯>甲基丙烯酸酯>苯乙烯),这是由于增长自由基不同的稳态浓度和体系中含有大量过量的休眠种 C-Cl 引起的。催化剂浓度修正后的引发速率常数大小的顺序为:苯乙烯>甲基丙烯酸酯>丙烯酸酯。对于上面所述的单体,引发效率均为 100%,引发表观速率常数分别是增长表观速率常数的 10^4 (苯乙烯和甲基丙烯酸酯)和 10^3 或 10^2 (丙烯酸酯)倍。这是由于丙烯酸酯产生的自由基非常活泼,聚合早期自由基大量终止,导致聚合物的分子量分布加宽,同时 Cu(II) 的大量产生降低了聚合速率的缘故。

有机磺酰氯引发的 ATRP 单体体系中,由于丙烯腈易与催化剂络合和其聚合物没有合适的溶剂,丙烯腈自由基和腈基共轭,自由基的活性介于丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯之间,导致丙烯腈的可控聚合难度较大。Percec 研究组于 2001 年首次报道了丙烯腈的 ATRP 均聚^[26],体系为 CuO (或 Cu_2O)/单烷基磺酰

图 5 多官能团磺酰氯引发剂的合成^[23]Figure 5 Synthesis of multisulfonyl chloride initiators^[23]

氯(或单/多芳基磺酰氯引发剂)。催化体系和引发剂的最佳匹配是 CuCl/bpy /三氯甲基磺酰氯(TCMSC)、 $\text{Cu}_2\text{O/bpy}$ /4-甲氧基苯磺酰氯(MBSC)和 CuO/bpy /甲基磺酰氯(MSC),并以 1,1,1-三(4-磺酰氯)乙烷(3PSC)作引发剂,在 $\text{Cu}_2\text{O/bpy}$ 催化体系中首次合成三臂星型聚丙烯腈(PAN)^[26]。

值得一提的是,在有机卤化物引发的甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP 中,由于 MMA 的 ATRP 平衡常数是最大的,即使极弱的催化剂也能催化 MMA 的 ATRP,导致其 ATRP 不可控。而有机磺酰氯引发的 MMA 的 ATRP,无论是 CuCl/bpy 的均相催化体系或 CuCl/bpy 的非均相催化体系,在芳基磺酰氯的芳基上引入 MeO —、 F —、 Me —、 NO_2 —、 HOOC —、 HO —、 $-\text{N}=\text{N}-$ 等功能团均不影响其聚合速率,分子量分布均小于 1.3,且具有较高的转化率($>80\%$),也符合活性聚合的特征。有机磺酰氯引发后的 ^1H NMR 谱图中有机磺酰氯邻位和间位 H 的化学位移全部右移,证明磺酰氯可定量引发和引发效率为 1。双磺酰氯^[13]和多磺酰氯^[12,23],如 PDSC、ATSC、3PSC、ATSC、STAR4(见图 4)和基于多元联二苯的多磺酰氯(见图 5),也成功地用于 MMA 的 ATRP,合成了臂数,分子量分布可控的多臂星型聚合物。2006 年北京化工大学付志峰课题组通过 *p*-乙烯基苯磺酰氯和苯乙烯的 RAFT 共聚合,得到分子量分布较窄的聚[苯乙烯-*co*-(*p*-乙烯基苯磺酰氯)],将其作为大分子引发剂,80℃ 下进行甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ATRP,制备了接枝长度可控的聚(苯乙烯-*graft*-甲基丙烯酸甲酯)^[29]。2010 年中科院院长春应化所李悦生课题组通过线型聚(乙烯-*co*-烯丙基苯)的氯磺酸化学改性,于苯环的对位引入磺酰氯基团,随后将其作为大分子引发剂,通过“grafting from”的方法合成聚烯烃-*graft*-PMMA 和聚烯烃-*graft*-PMA^[30]。

2 单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)的引发剂

进行有机磺酰氯引发的 ATRP 时,Percec 等发现当采用的催化体系为 $\text{Cu}(0)/\text{bpy}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{bpy}$ 和其混合体系时,非均相相转移催化体系的分子量和分子量分布的控制效果均优于有机磺酰氯引发, CuCl/bpy 催化的非均相 ATRP 体系。且 MBSC(见图 3)引发, CuCl 、 $\text{Cu}(0)$ 和 Cu_2O 催化的 BMA 的活性自由基聚合,碳酸盐的加入可提高聚合表观速率常数($k_{p, \text{app}}$),其中 $\text{Cu}(0)$ 催化的聚合速率最高^[20]。当时提出的机理是有机磺酰氯引发, $\text{Cu}(0)$ 和 Cu_2O 调节 BMA 和苯乙烯的活性自由基聚合在聚合的早期是通过金属或金属氧化物引发,随后聚合活性通过原位产生的 $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}/\text{bpy}$ 控制。较高的聚合表观速率常数($k_{p, \text{app}}$)被认为是由于 $\text{Cu}(\text{II})\text{Cl}_2/\text{bpy}$ 的还原所导致的。后来的研究结果通过有机磺酰氯极高的引发速率、高电子亲和能及实验观察到的形成自由基负离子中间体表明所有通过有机磺酰氯在 $\text{Cu}(0)$ 或 Cu_2O 下进行的引发很可能是通过非均相的外层单电子转移(OSET)实现的^[31]。基于此,Percec 于 2002 年^[32]和 2003 年^[33]在室温下采用 $\text{Cu}(0)/$ 三(2-氨基乙基)胺(TREN)或 $\text{Cu}(0)/$ 聚乙烯亚胺(PEI)作为催化体系,分别以 CHCl_3 和 CHI_3 作引发剂实现了氯乙烯在水相中的活性自由基聚合,并提出了单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)的概念^[34]。

作为 ATRP“近亲”的 SET-LRP,其机理与 ATRP 过程类似,均包含了休眠种和活化种的平衡过程,活化剂 $\text{Cu}(0)$ 与含卤素的引发剂发生氧化还原反应,从引发剂上夺取卤元素 X 生成 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$,同时产生自由基 $\text{P}_n\cdot$,原位生成的 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$ 在溶剂化作用和配体的作用下迅速歧化为初生态的 $\text{Cu}(0)$ 和钝化剂 $\text{Cu}(\text{II})\text{X}_2/\text{L}$,自由基 $\text{P}_n\cdot$ 在引发单体聚合的同时与钝化剂 $\text{Cu}(\text{II})\text{X}_2/\text{L}$ 发生氧化还原反应产生 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$ 和休眠种 $\text{P}_n\text{-X}$, $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$ 歧化产生的初生态 $\text{Cu}(0)$ 又继续催化聚合的进行,从而将自由基控制在较低的浓度,抑制了副反应的发生。SET-LRP 的催化循环过程和 ATRP 的有所不同, $\text{Cu}(0)$ 与 $\text{P}_n\text{-X}$ 发生氧化还原反应得到的瞬时中间体 $[\text{P}_n\cdots\text{X}]^-\cdot$ 阴离子自由基,迅速异裂为 $\text{P}_n\cdot$ 自由基和 X^- 阴离子, X^- 阴离子和 Cu^+/L 结合形成 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$,从而进入催化循环过程,而 ATRP 的活化过程是通过 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$ 直接与含卤素引发剂发生氧化还原反应生成的中间体 $[\text{P}_n\cdots\text{X}\cdots\text{CuX}/\text{L}]$ 的均裂实现的^[35]。研究表明:SET-LRP 的活化过程是通过非均相的外层单电子转移(OSET)实现的, ATRP 的活化过程是通过均相的内层电子转移(ISET)实现的;SET-LRP 的钝化是由大分子自由基和 $\text{Cu}(\text{II})\text{X}_2/\text{L}$ 的均相外层单电子转移控制的,钝化所需过量的 $\text{Cu}(\text{II})\text{X}_2/\text{L}$ 是由 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$ 迅速歧化原位生成,而不像 ATRP 中那样由反应初期大量的双基终止所产生的,即持久自由基效应。

芳基磺酰氯和烷基磺酰氯虽然也是 SET-LRP 经典的引发剂^[34],但在 DMSO 中^[36]和脂肪族含氮配体^[37,38]存在下易发生副反应,因此使用有机磺酰氯作引发剂时应选用可调解 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}$ 歧化的其它溶剂和多齿脂肪族含氮配体。如 2,2'-二磺酰氯基二苯醚(PDSC)为引发剂, $\text{Cu}(\text{I})/\text{bpy}$ 为催化剂进行 MMA 的 SET-LRP 时,虽然 bpy 在 DMSO 溶剂中并不能有效地调节 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$ 的歧化分解,但在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,却能实现 MMA 的 SET-LRP^[39]。PDSC 引发, $\text{Cu}(\text{I})/\text{bpy}$ 为催化剂的 MMA 的 SET-LRP 也可以在离子液体中实现,这是因为在离子液体中 CuI/bpy 的歧化分解是可实现的。同样地,如果芳香族的含氮配体也能有效地调节 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{L}$ 的歧化分解,有机磺酰氯也可在极性的有机溶剂中作为 SET-LRP 的引发剂实现单体的 SET-LRP。

3 普通自由基聚合的链转移剂

正如上面所介绍,有机磺酰氯在自由基聚合的研究主要集中于 ATRP 和 SET-LRP 的引发剂,但其作为链转移剂却被人们忽略了。1979 年 Matsuda 等^[40]采用常规的 P_n (聚合度)- C_{tr} 关系曲线, 60°C 下,表征了苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯普通自由基聚合中,芳烃磺酰氯和烷烃磺酰氯的链转移常数(C_{tr})。苯乙烯自由基对有机磺酰氯和 CCl_4 的链转移常数分别为 0.1~2.6 和 0.007~0.015,前者远远大于后者。他们

提出了如下链转移反应机理:



随后,我们进一步研究了以偶氮二异丁腈为引发剂,苯磺酰氯在苯乙烯的自由基聚合中的链转移机理。所得聚苯乙烯的末端结构通过核磁共振表明在每个聚合物链的 α -端和 ω -端分别冠以苯磺酰基和氯原子,并将得到的聚苯乙烯作为大分子引发剂进行苯乙烯和丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合(ATRP)。结果表明:随着聚合时间的增加,GPC 曲线向高分子量端移动且没有聚苯乙烯大分子引发剂的残余,说明苯磺酰氯的链转移过程涉及到氯原子的抽取过程。根据实验结果,我们提出了如下苯磺酰氯的链转移机理(见图 6)^[41]:

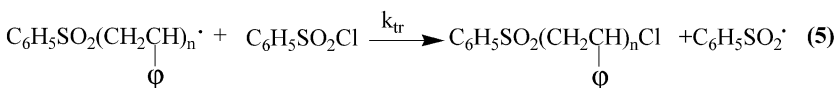
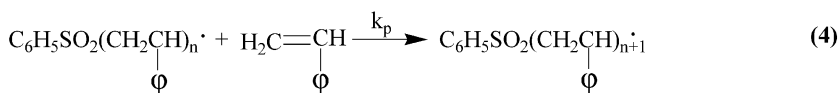
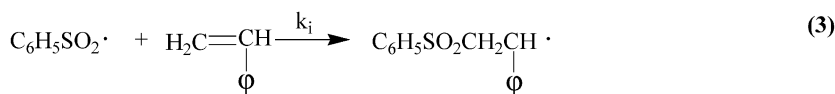
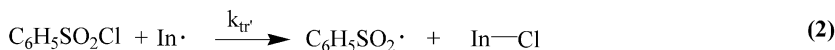


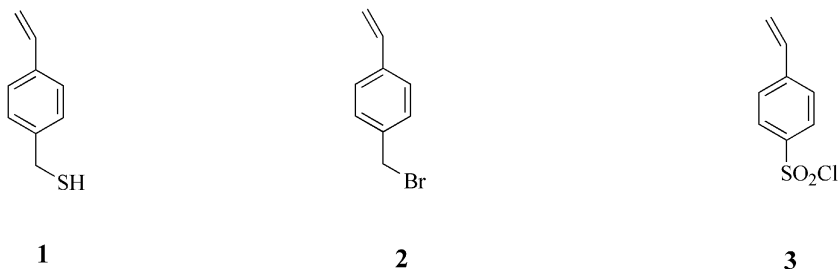
图 6 苯磺酰氯链转移机理^[41]

Figure 6 Chain transfer mechanism of benzene sulfonyl chlorides^[41]

Eq1-3 是引发步骤,其中 $\text{In}\cdot$ 代表引发剂自由基。引发剂自由基抽取苯磺酰氯上的氯原子,产生苯磺基自由基(见图 6,eq2),此自由基不可逆加成到苯乙烯单体上,产生苯乙烯自由基(见图 6,eq3),苯乙烯自由基随后再加成到苯乙烯上,产生聚苯乙烯自由基(见图 6,eq4)。增长的聚苯乙烯自由基从苯磺酰氯上抽取氯原子,形成 ω 端带有一个氯原子的聚苯乙烯死链,同时产生一个新的苯磺酰自由基(见图 6,eq5),此自由基再重复 eq3 至 eq5 的步骤,最终得到聚合物链的两端都分别冠以苯磺酰基和氯原子的聚苯乙烯。

考虑到苯磺酰氯对聚苯乙烯自由基较高的链转移常数(0.451^[40]和 0.443^[41]),我们合成了一种链转移单体 3-*p*-乙烯基苯磺酰氯(VBSC)^[42,43]。链转移单体(CTM)是同时含有可聚合双键和链转移基团的单体,其中链转移基团的链转移常数较大。从这一点上看,CTM 和 AB^* 单体较相似,都含有可聚合的双键,不同的是前者含有链转移基团,后者含有可通过可逆活化和失活化加成到单体上的引发基团。当 CTM 首先通过向 CTM 的链转移嵌入到聚合物链中时,将形成一个末端含双键的聚合物,此聚合物在随后的聚合反应中可作为大分子单体。当链转移单体(CTM)先通过和其它单体共聚合的方式嵌入到聚合物链中时,将形成含有链转移基团的聚合物,此聚合物在随后的反应中可作为大分子链转移剂。随着上述反应的交替进行,最终将形成支化聚合物^[42~46]。CTM 合成支化聚合物具有无凝胶产生、支化度可调、反应条件温和等优点。采用 CTM 合成支化聚合物,CTM 的链转移常数对最终所得聚合物的结构起及其重要的作用。当 CTM 的链转移常数在 1 附近时,将得到高度支化的聚合物;当 CTM 的链转移常数与 1 相差较大时,将得到含有少量侧链的线型聚合物^[44~46]。报道较多的链转移单体是 *p*-乙烯基苄硫醇 1 ($C_{tr}=15$)和 *p*-乙烯基苄溴 2 ($C_{tr}=0.015$),但由于链转移单体的 C_{tr} 与 1 相差较大,得到的聚合物是含有

少量侧链的线型聚合物。基于磺酰氯基团在 VBSC 中所处的化学环境与其在苯磺酰氯中所处的化学环境相似及 C_{tr} 较接近 1, 我们以偶氮二异丁腈为引发剂, 60°C 下, 进行了 VBSC 和苯乙烯(St)的普通自由基共聚合^[42]和可逆加成碎裂共聚合(二硫代苯甲酸(2-乙氧基羰基)-2-丙酯为 RAFT 试剂)^[43]。结果表明: 所得聚合物的分子量分布为多峰, 且数均分子量和分子量分布随着单体转化率的增加而增加, 表明随着聚合反应的进行, 越来越多的 VBSC 结构单元中磺酰氯基团参与链转移反应中, 形成支化点。与没有加 VBSC 的普通自由基聚合体系和 RAFT 体系相比, 聚合所得聚合物分子量分布较宽, 说明得到支化聚合物。¹H NMR 表征不同聚合阶段和不同 VBSC 投料比下所得产物。结果表明, 在每个支化点都含有磺酰基官能团, 且支化聚苯乙烯的生成主要是通过先共聚合形成大分子链转移剂, 然后聚苯乙烯自由基向此大分子链转移剂的链转移形成的。随着 VBSC 投料比的增加, 所得聚合物的支化度和 VBSC 单元在共聚合物中的组成也随着增加, 说明支化聚苯乙烯的组成和支化度可通过 VBSC 投料比进行调控。与其它合成支化聚合物的方法相比, 此聚合体系比较简单, 具有无凝胶产生、支化度可调、反应条件温和等优点。



随后我们又从理论上和实验上研究了 VBSC 和苯乙烯的普通自由基共聚合^[46]。VBSC 的链转移常数通过 Shi 建立的数学模型(Equation 1)^[47], 并结合曲线拟合的方法测定。式中 a , x 和 y 分别为共单体/CTM 的投料摩尔比, CTM 中链转移基团的转化率和双键的转化率。 C_{tr} 是 CTM 的链转移常数。Equation 1 给出了聚合过程中, 双键转化率和 CTM 中链转移基团转化率之间的关系, 因此通过原位¹H NMR 测出一定共单体/CTM 投料摩尔比下, 双键转化率和 CTM 中链转移基团转化率之间的实验曲线, 再和上式不同 C_{tr} 得出的理论曲线作比较, 即可求出 CTM 的 C_{tr} 。

$$y = 1 - \frac{C_{tr}}{1+a} (1-x) \left[\frac{1}{C_{tr}-1} + \left(\frac{a+1}{C_{tr}} + \frac{1}{1-C_{tr}} \right) (1-x)^{\frac{1}{C_{tr}}-1} \right] \quad \text{Equation 1}^{[47]}$$

图 7 和图 8 分别给出了 7.9:1 和 11.0:1 St/VBSC 投料比下, 双键转化率和磺酰氯转化率的计算模拟曲线和实验曲线。从图中可知实验曲线和 $C_{tr}=0.3$ 所得的理论曲线拟合较好, 因此 VBSC 的 C_{tr} 为 0.3。根据 Shi 所提出的数学模型, S_n (数均支链长) 和 x 之间的关系如 Equation 2 所示。当 St/VBSC 投料摩尔比 a 为 0 时, 即 VBSC 的均聚, S_n 和 x 之间的关系如图 9 所示。从图中可知, 随着磺酰氯链转移基团转化率的增加, S_n 逐渐减少, 当 S_n 为 1, 双键的转化率为 100% 时, 磺酰氯基团的转化率达到最大值 40%。当 St/VBSC 投料比大于 1 时, 如 3:1 和 7.9:1, 即 VBSC 和苯乙烯的共聚合, 双键的转化率为 100% 时, 磺酰氯基团的转化率分别为 63% 和 73%, 和我们之前得到的共聚合结果一致^[42]; 如当 VBSC 投料比为 9.55%, 单体转化率为 92.0% 时, 共聚合物中仍然有 21% 的磺酰氯基团。

$$S_n(x) = \frac{C_{tr}}{C_{tr}-1} + \left(\frac{a+1}{C_{tr}} + \frac{1}{1-C_{tr}} \right) (1-x)^{\frac{1}{C_{tr}}-1} \quad \text{Equation 2}^{[47]}$$

基于上述的实验结果, 我们提出了 VBSC 和苯乙烯的共聚合过程(见图 10): 由于 VBSC 的 C_{tr} (0.3) 小于 1, 因此在聚合反应的初期, 倾向于 VBSC 和苯乙烯的共聚合, 形成带有磺酰氯侧基的线型共聚物, 这和我们前期报道的聚合初期大分子单体的含量较低, 而大分子链转移剂的含量较高的结果一致(见文献 42, 表 3)。随着聚合反应的进行, 共聚物中的侧基磺酰氯基团发生链转移反应, 形成支化聚合物, 因此最终得到的支化聚合物含有残余的磺酰氯基团。支化聚合物上残余的磺酰氯基团可进一步作为 AT-RP 的大分子引发剂合成复合结构的支化聚合物或作为反应中间体合成功能聚合物。FTIR 表明磺酰氯和

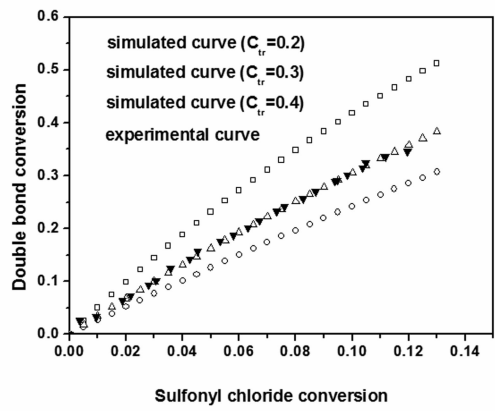


图 7 7.9:1 St/VBSC 投料比下,双键转化率和磺酰氯转化率的计算模拟曲线和实验曲线^[46]

Figure 7 Computer simulated and experimentally measured conversion of double bond versus conversion of sulfonyl chloride group at the St/VBSC feed ratio of 7.9:1^[46]

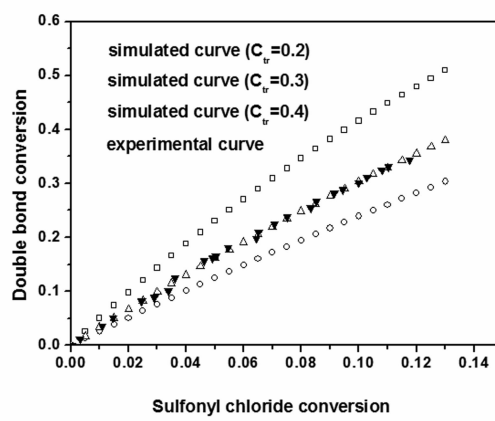


图 8 11.0:1 St/VBSC 投料比下,双键转化率和磺酰氯转化率的计算模拟曲线和实验曲线^[46]

Figure 8 Computer simulated and experimentally measured conversion of double bond versus conversion of sulfonyl chloride group at the St/VBSC feed ratio of 11.0:1^[46]

磺基的特征峰强度随着 VBSC 投料比的增加而增强。支化聚合物的玻璃化转变温度(T_g)也呈现同样的趋势^[46]。

4 展望

有机磺酰氯在自由基聚合中的应用主要集中于 ATRP 和 SET-LRP 的引发剂、普通自由基聚合的链转移剂。其中,三种应用中,又以作为 ATRP 和 SET-LRP 的引发剂研究较普遍。相比较有机卤化物引发的 ATPP,有机磺酰氯引发的 ATRP 具有引发效率高、不需根据单体的结构选择特定的有机磺酰氯引发剂、所得聚合物的分子量多分散指数较小等特点,目前有机磺酰氯已经成为 ATRP 的通用引发剂。同时由于其磺酰自由基比碳自由基稳定、磺酰自由基的活性受取代基的影响很小、功能团不影响其加成到烯烃的活性,因此利用有机磺酰氯为 ATRP 引发剂可合成末端功能化的聚合物。不足之处主要来源于有机磺酰氯:有机磺酰氯遇水分解放出具有刺激性和腐蚀性的氯化氢气体,其本身具有刺激性气味。作为 ATRP“近亲”的 SET-LRP,芳基磺酰氯和烷基磺酰氯虽然也是 SET-LRP 经典的引发剂,但在选择溶剂和配体时应选用可调解 Cu(I)/X 歧化的溶剂和多齿脂肪族含氮配体,如最近报道的在离子液体中可

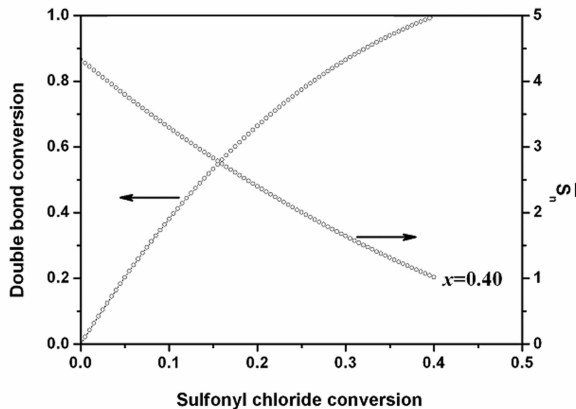


图 9 双键转化率, $\bar{n}$ 和磺酰氯基团转化率之间关系的计算模拟曲线 ($C_{tr}=0.3$, St/VBSC 投料比 $a=0$)^[46]
Figure 9 Computer simulated curves for conversion of double bond and the number average chain length from every sulfonfyl radical versus conversion of sulfonfyl chloride group ($C_{tr}=0.3$, St/VBSC feed ratio $a=0$)^[46]

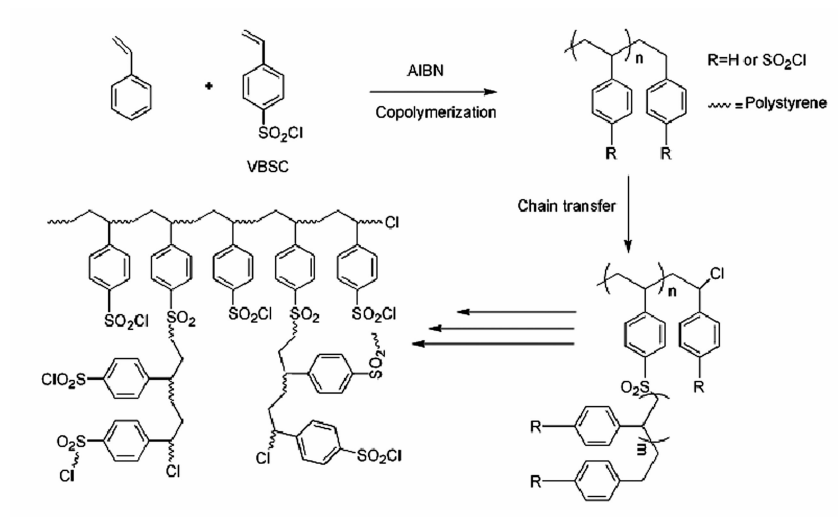


图 10 VBSC 和苯乙烯共聚合的示意图^[46]
Figure 10 Schematic illustration of copolymerization of VBSC with styrene^[46]

实现常规 Cu(I)/bpy 催化体系,二磺酰氯基二苯醚(PDSC)为引发剂的甲基丙烯酸甲酯的 SET-LRP。而有机磺酰氯作为普通自由基聚合中的链转移剂,其研究及进展远不如作为 ATRP 和 SET-LRP 引发剂活跃,但有机磺酰氯存在下的普通自由基聚合在不需加入催化剂的情况下,由于有机磺酰氯的链转移作用,可在聚合物的两端分别冠以芳基/烷基磺酰基团和氯基团,此末端带有氯原子的聚合物又可作为 ATRP 的引发剂合成嵌段共聚物,具有聚合条件温和、聚合物无颜色、聚合体系无需催化剂等优点,尤其是在通过链转移单体(VBSC)合成支化聚合物方面具有链转移常数较接近 1,支化度可通过 VBSC 的投料比控制、不产生凝胶及含有残余的磺酰氯基团等特点,赋予了有机磺酰氯存在下的自由基聚合以更新的吸引力。相信随着研究工作的进一步开展,更多利用有机磺酰氯的链转移反应合成支化聚合物、嵌段共聚物及接枝聚合物的论文将会面世。

参考文献:

- [1] Mentel M, Schmidt A M, Gorray M, Eilbracht P, Breinbauer R. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(32): 5841~5844.
- [2] Jeon M K, Kim M S, Kwon J J, Gong Y D, Lee D H. Tetrahedron, 2008, 64(38): 9060~9072.

- [3] Zander N, Frank R. Tetrahedron Lett, 2001, 42(44): 7783~7785.
- [4] Truce W E, Goralski C T, Christensen L W, Bavry R H. J Org Chem, 1970, 35(12): 4217~4222.
- [5] Kamigata N, Sawada H, Kobayashi M. J Org Chem, 1983, 48(21): 3793~3796.
- [6] Wang J S, Matyjaszewsky K. J Am Chem Soc, 1995, 117(20): 5614~5619.
- [7] Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules, 1995, 28(20): 1721~1724.
- [8] Matyjaszewsky K, Wang J L, Grimaud T. Macromolecules, 1998, 31(5): 1527~1534.
- [9] Matsuda M, Iino M, Hivayama T, Miyashita T. Macromolecules, 1972, 5(3): 240~246.
- [10] Grubbs R B, Dean J M, Bates F S. Macromolecules, 2001, 34(25): 8593~8595.
- [11] Percec V, Barboiu B. Macromolecules, 1995, 28(23): 7970~7972.
- [12] Percec V, Barboiu B, Bera T K, van der Sluis M, Grubbs R B, Frechet J M J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(S1): 4776~4791.
- [13] Percec V, Kim H J, Barboiu B. Macromolecules, 1997, 30(21): 6702~6705.
- [14] Percec V, Barboiu B, Neumann A, Ronda J C, Zhao M. Macromolecules, 1996, 29 (10): 3665~3668.
- [15] Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. Chem Rev, 2001, 101(12): 3689~3746.
- [16] Matyjaszewski K, Xia J. Chem Rev, 2001, 101(9): 2921~2990.
- [17] Fische H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(13): 1885~1901.
- [18] Percec V, Kim H J, Barboiu B. Macromolecules, 1997, 30(26): 8526~8528.
- [19] Barboiu B, Percec V, van der Sluis M. Macromolecules, 1998, 31(12): 4053~4056.
- [20] van der Sluis M, Barboiu B, Pesa N, Percec V. Macromolecules, 1998, 31(26): 9409~9412.
- [21] Percec V, Asandei A D, Asgarzadeh F, Barboiu B, Holerca M N, Grigoras C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(24): 4353~4361.
- [22] Percec V, Barboiu B. Polym Prepr, 1997, 38(1): 733~733.
- [23] Robello D R, Andre A, Mccovick T A, Kraus A, Mourey T H. Macromolecules, 2002, 35(25): 9334~9344.
- [24] Percec V, Grigoras C, Bera T K, Barboiu B, Bissel P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43, 4894~4906.
- [25] Wang G, Zhu X, Cheng Z, Zhou N, Lu J. Polym J, 2003, 35(4): 399~401.
- [26] Percec V, Barboiu B. Macromolecules, 2001, 34(25): 8626~8636.
- [27] Zhang X, Yuan L, Yang D. Acta Chim Sinica, 2009, 67(16): 1897~1902.
- [28] Percec V, Kim H J, Barboiu B. J Am Chem Soc, 1998, 120(2), 305~316.
- [29] Li C, Shi Y, Fu Z. Polym Int 2006, 55(1): 25~30.
- [30] Liu X H, Zheng Y, Pan L, Li Y G, Li Y S. J Appl Polym Sci, 2010, 117(1): 450~457.
- [31] Tamba M, Dajka K, Ferrerri C, Asmus K D, Chatgiliaglu C. J Am Chem Soc, 2007, 129(28): 8716~8723.
- [32] Percec V, Popov A V, Ramirez-Castillo E, Monteiro M, Barboiu B, Weichold O, Asandei A D, Mitchell C M. J Am Chem Soc, 2002, 124(18): 4940~4941.
- [33] Percec V, Popov A V, Ramirez-Castillo E, Weichold O. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41(21): 3283~3299.
- [34] Percec V, Guliasvili T, Ladislav J S, Wistrand A, Stjerndahl A, Sienkowska M J, Monteiro M J, Sahoo S. J Am Chem Soc, 2006, 128(43): 14156~14165.
- [35] Rosen B M, Percec V. Chem Rev, 2009, 109(11): 5069~5119.
- [36] Boyle R E. J Org Chem, 1966, 31(11): 3880~3882.
- [37] Gurr P A, Mill M F, Qiao G G, Solomon D H. Polymer, 2005, 46(7): 2097~2104.
- [38] Plessis C, Arzamendi G, Alberdi J M, van Herk A M, Leiza J R, Asua J M. Macromol Rapid Commun, 2003, 24(2): 173~177.
- [39] Percec V, Grigoras C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005(22): 43, 5609~5619.
- [40] Iino M, Igarashi M, Matsuda M. Macromolecules, 1979, 12(4): 697~699.
- [41] Li C, Fu Z, Shi Y. Macromol Res, 2009, 17(8): 557~562.
- [42] Li C, Wang J, Lin J, Shi Y, Fu Z. Macromo Res, 2011, 19(8): 770~777.
- [43] Li C, Wang J, Lin J, Shi Y, Fu Z, Liu Z. Macromo Res, 2012, 20(8): 858~867.
- [44] Tung L H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1981, 19(12): 3209~3217.
- [45] Tobita H. Macromolecules, 1997, 30(6): 1693~1700.
- [46] Li C, Huang R, Wang J, Liu Z. Chin J Polym Sci, 2013, 31(10): 1404~1414.
- [47] Liu J, Wang Y, Fu Q, Zhu X, Shi W J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46(4): 1449~1459.

Progress of Sulfonyl Chlorides in the Radical Polymerization

LI Cui-ping*, ZHOU Tian-zhu, ZHU Tian-wen

*(School of Chemical Science and Technology, Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource,
Ministry of Education, Yunnan University, Kunming 650091, China)*

Abstract: Attractive features of radical polymerization (RP) in the presence of sulfonyl chloride include mild reaction condition, simple system composition, and great monomer versatility. This paper summarized the application of sulfonyl chloride in radical polymerization, including the initiator of atom transfer radical polymerization (ATRP), the initiator of single-electron transfer living radical polymerization (SET-LRP) and the chain transfer agent (CTA) of conversional radical polymerization. This paper gave a general overview about the applicability to different monomers for various applications, the relationship of reactivity with the structure of sulfonyl chloride and the polymer synthesis based on sulfonyl chloride (multisulfonyl chloride initiator and chain transfer monomer).

Key words: Sulfonyl chlorides; Initiator; Chain transfer agent (CTA); Atom transfer radical polymerization (ATRP); Single-electron transfer living radical polymerization (SET-LRP); Radical polymerization