

氢键型超分子聚合物的合成、结构与应用

吕亚非

(北京化工大学新型高分子材料的制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 氢键型超分子聚合物是重复单元经氢键相互作用连接在一起的阵列, 可生成液晶态, 多样化的几何形状和高有序的凝聚态结构。氢键的温度敏感性和可逆性导致氢键型超分子聚合物具有和传统共价键结合的聚合物不同的性能。氢键型超分子聚合物是一类动态的智能型功能高分子材料, 可在光化学、光电转换、非线性光学、弹性体、水凝胶和生物医用工程等领域广泛应用。本文从氢键型超分子聚合物化学(合成与机理)、物理(结构与性能)和工程(加工与应用)三个方面介绍氢键型超分子聚合物的进展。

关键词: 超分子聚合物, 氢键, 液晶, 自组装, 分子识别

1 概论

自 1922 年 Staudinger(诺贝尔化学奖得主)提出聚合物是由长链大分子构成的观点并开辟了聚合物化学研究领域以来, 共价键聚合物科学与工程得到了长足发展。在提出超分子化学概念的 Lehn 教授(诺贝尔化学奖得主)的倡导下, 超分子聚合物科学与工程包括超分子聚合物化学(合成与机理)、超分子聚合物物理(结构与性能)和超分子聚合物工程(加工与应用)也在上个世纪末蓬勃发展起来^[1]。与传统共价键结合的聚合物不同, 超分子聚合物的重复单元由可逆的和方向性的非共价键相互作用结合, 且非共价键相互作用要足够强并达到一定的聚合度^[2,3], 通过非共价键相互作用成为构造聚合物的新途径。超分子聚合物和共价键结合的聚合物共同组成了完整的聚合物科学与工程体系。根据非共价键相互作用的本质, 超分子聚合物可分类为氢键型、配位型或称为金属-超分子聚合物、 π - π 堆叠型、离子型和混合型(即同时存在两种不同类型的非共价键相互作用)^[3], 其中氢键型超分子聚合物的研究不仅可作为功能高分子材料应用, 对理解生命的起源和仿生研究也具有重要意义。

通过氢键从分子到超分子或超分子聚合物的自组装过程见图 1^[4]。苯甲酸具有一个羧基(官能团), 两个苯甲酸通过氢键连接生成超分子, 而超分子中含非共价键的结构单元称为合成子^[5], 对苯二甲酸通过羧基间形成氢键可生成超分子聚合物。

氢键的形成具有方向性和选择性, 键能为 5-65 kJ/mol, 是缺电子的氢原子与邻近的高电负性原子的相互作用, 用 $D-H \cdots A$ 表示。原子 D 称为氢键给体, 原子 A 称为氢键受体, D 和 A 都是高电负性的原子并且 D 必须有孤对电子。氢键的结构见图 2, 显示了给体、受体和静电荷性质^[6]。羧基-吡啶, 羧基-叔胺, 羧基-咪唑, 酚羟基-叔胺, 酚羟基-吡啶, 酚羟基-脲羰基等都可形成稳定的氢键^[7]。DNA 分子的双螺旋结构中碱基对(A-T 和 G-C)也是依靠氢键结合的。此外, 还有一些非常规的氢键(弱氢键), 如 $D-H \cdots \pi$ (π 键或离域 π 键), $D-H \cdots M$ (过渡金属离子), $D-H \cdots H-A$ ^[6]。单一氢键的缔合强度基本上取决于给体和受体的类型, 多重氢键的缔合强度不仅取决于给体和受体的类型和数量, 也取决于邻近给体和受体的位置, 因为吸引和排斥二次相互作用是一个附加的因素影响氢键的强度。吸引二次相互作用增加氢键缔合强度, 排斥二次相互作用减少氢键缔合强度。图 3 为 1-甲基胞嘧啶(C)和 9-甲基鸟嘌呤(G)形成的氢键与 1-甲基脲嘧啶(U)与 2,6-二甲基吡啶(DAP)形成的氢键强度的比较^[8]。

氢键型超分子聚合物的基本特征是建筑模块具有双或多位点, 这是设计氢键型超分子聚合物的基础。通过氢键相互作用可生成液晶态和多样化的几何阵列或拓扑结构。氢键型超分子聚合物已作为功能材料而广泛应用, 并通过多重氢键阵列, 形成液晶态和与其它非共价键相互作用的组合使超分子聚合

物作为工程材料的应用。

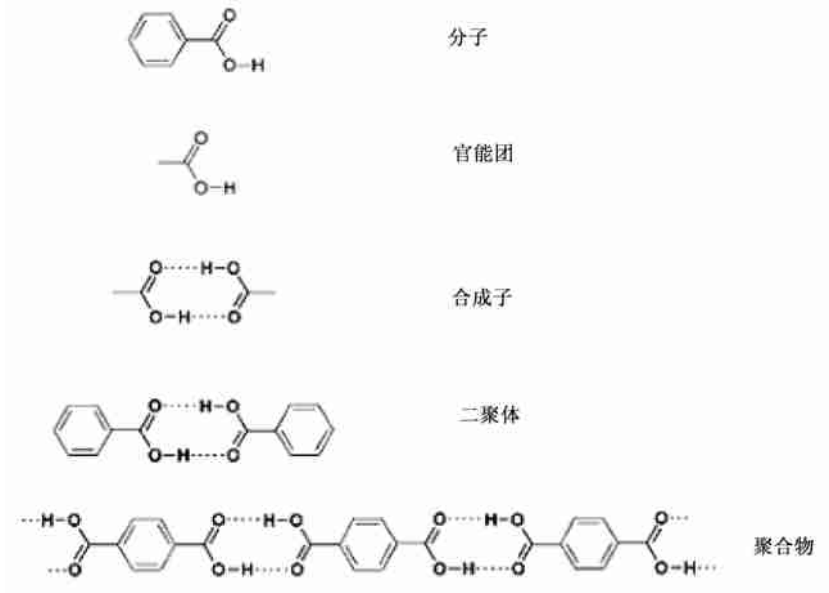


图 1 分子、合成子、超分子和超分子聚合物
Figure 1 Molecules, sythons, supramolecules and supramolecular polymers

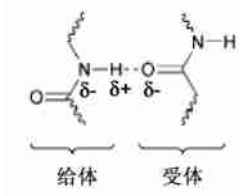


图 2 氢键的结构
Figure 2 Structure of hydrogen bond

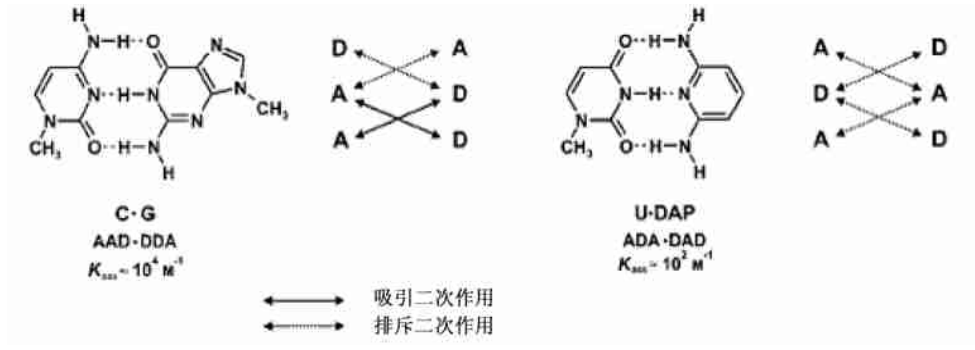


图 3 影响多重氢键缔合强度的因素
Figure 3 Factors affecting associate strength of multiple hydrogen bonds

2 氢键型超分子聚合物化学

2.1 线性主链

根据链结构,氢键型超分子聚合物可分为线性主链、侧链、螺旋链、拓扑链、树枝和栅格阵列等类型。经氢键组装的线性链超分子聚合物可分为两面性(Janus)分子氢键型和端基型。两面性分子氢键型主链超分子聚合物可用含两个氢键受体(A)和两个氢键给体(D)具有形成氢键的自互补性的脲嘧啶酮衍生物的氢键二聚体得到(见图 4)^[9]。

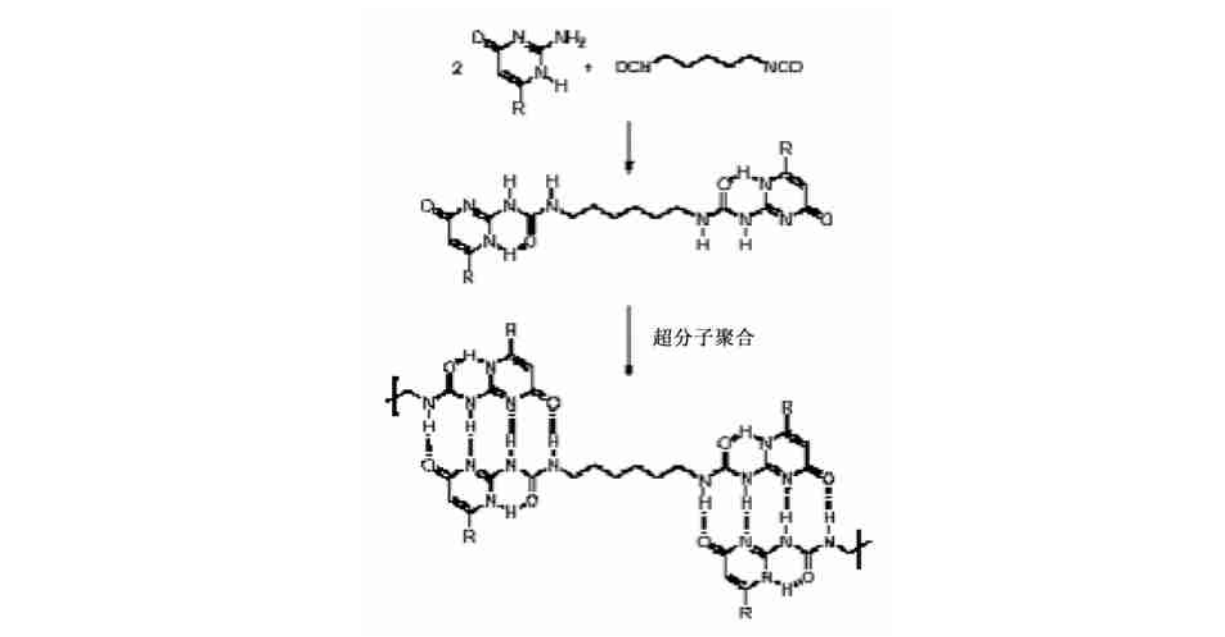


图 4 两面性分子(脲嘧啶酮衍生物)组装的氢键型超分子聚合物

Figure 4 Supramolecular hydrogen bonded polymer assembled by Janus molecule (ureidopyrimidnone)

含手性碳的酒石酸的衍生物(TP₂ 和 TU₂, 端基分别是 2,6-二乙酰胺吡啶和脲嘧啶)通过分子间三重氢键组装成超分子聚合物, 由于分子内氢键的协同作用可形成螺旋结构并具有液晶性(见图 5)^[1]:

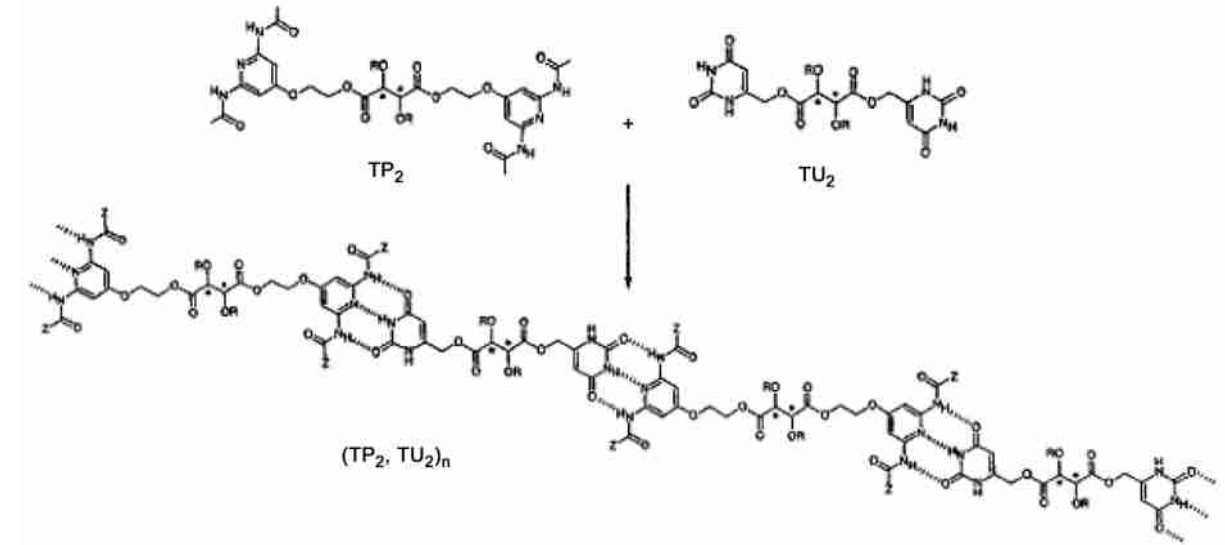


图 5 分子间氢键型超分子聚合物

Figure 5 Supramolecular polymer formed by intermolecular hydrogen bonding

利用超分子液晶基元(Supramolecular Mesogen)或称为扩展的液晶基元(Extended Mesogen)是制备高分子液晶材料的一个新途径, 例如苯甲酸衍生物和二吡啶衍生物可形成超分子液晶基元(见图 6)^[10]。许多氢键型超分子聚合物通过超分子液晶基元显示出液晶态。通过超分子液晶基元可组装成具有复杂形态的主链型、侧链型、组合型和网络型超分子液晶聚合物。

环己烷三羧基酰胺经三重氢键自组装可得到氢键型超分子交替共聚物^[11]。利用氢键可以制备氢键型超分子嵌段共聚物(见图 7)^[12]。

2.2 侧链

侧链含苯甲酸的聚丙烯酸酯与含吡啶酰胺的聚合物可经双重氢键(AD-DA)缔合形成侧链热致液晶型超分子聚合物(见图 8a), 其独特的形态见图 8b^[10]。

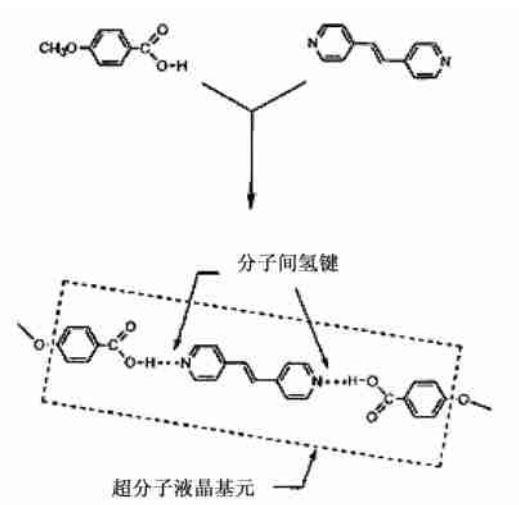


图 6 超分子液晶基元
Figure 6 Supramolecular mesogen

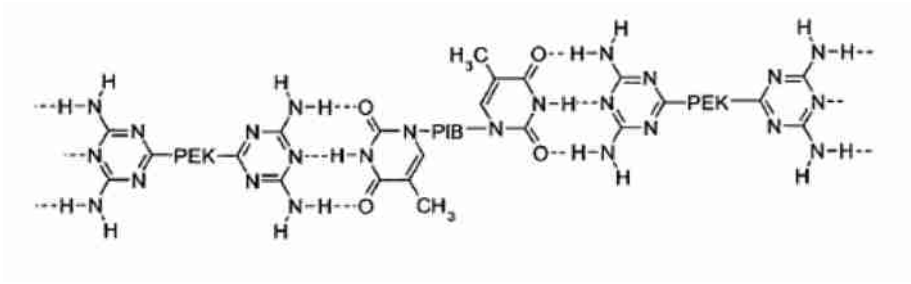


图 7 氢键型超分子嵌段共聚物的结构
Figure 7 Structure of a supramolecular hydrogen bonded block copolymer

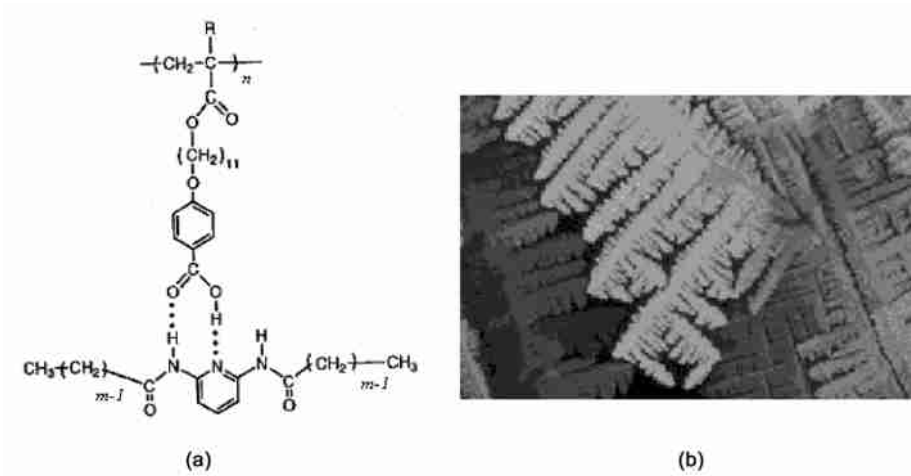


图 8 一种接枝型超分子液晶聚合物(a)的形态(偏光显微镜照片,b)
Figure 8 (a) A liquid crystal supramolecular hydrogen bonded graft copolymer; (b) morphology

2.3 螺旋链

螺旋链超分子聚合物的形成是通过每一个单体组分或建筑模块产生的两个沿线性序列的主相互作用和两个沿螺旋方向的次相互作用的协同。氢键相互作用是螺旋链生长的重要因素之一。生命科学中 DNA 就是两条核苷酸链通过碱基对之间的氢键相互作用形成的双螺旋结构。1,3,5-苯乙烯三酰胺衍生物具有 C₃ 对称性,由一个苯环和三个酰胺侧基组成,可以经三重分子间氢键生成超分子聚合物(见图 9a)并具有螺旋链结构(见图 9b)^[13]。

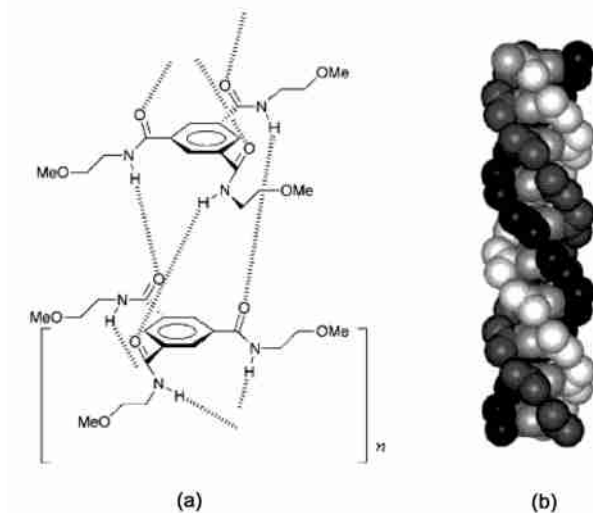


图 9 螺旋链超分子聚合物

(a) 分子结构; (b) 模型

Figure 9 Helical supramolecular polymer (a) chain structure; (b) model

2.4 拓扑链

重复单元由一个三位点 (B, A, B) 的线形分子穿过一个双位点 (A, A) 的环形分子 (假轮烷, pseudorotaxane) 所组成, 并且通过两个羰基间形成的氢键排列的阵列是具有拓扑链的氢键型超分子聚合物-假聚轮烷 (pseudopolyrotaxane)。大环冠醚 (DB24C8) 和含 N^+ 离子的二元酸化合物共结晶生成氢键型假聚轮烷 (见图 10) [14]。

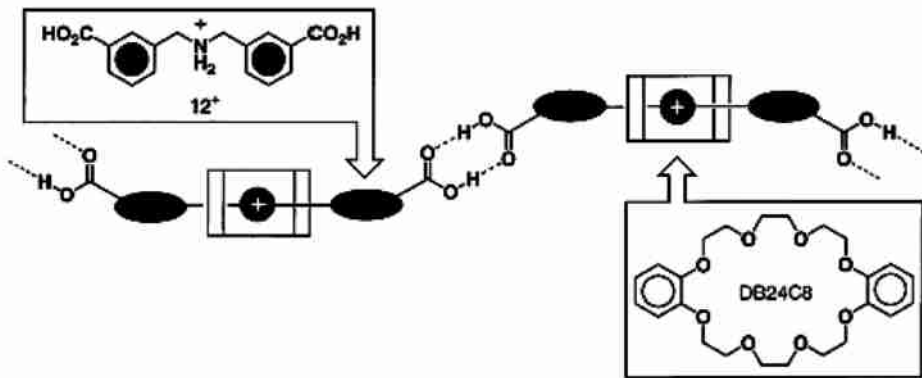


图 10 氢键型假聚轮烷

Figure 10 Hydrogen bonded pseudopolyrotaxane

2.5 氢键网络和氢键点阵

氢键网络在温度刺激下具有动态可逆性 (见图 11) [10]。三聚氰酸和三聚氰胺通过氢键形成的氢键点阵 [15]。

3 氢键型超分子聚合物物理

与共价键结合的聚合物比较, 共价键聚合物具有稳定的结构, 而通过非共价键得到的超分子聚合物则具有相对弱的稳定性但是动态 (可逆) 的结构。理论上超分子聚合物的形成有三种机理: 多阶开式缔合 (Multistage Open Association, MSOA), 螺旋生长 (Helical Growth, HG) 和开式液晶相生成 (Growth-coupled-to-orientation, SLC) [16]。氢键型主链超分子聚合物的形成符合 MSOA 机理。氢键型主链超分子聚合物的聚合度与缔合常数和溶液浓度成正比 (见图 12), 聚合度取决于溶液浓度和平衡常数 [17]。在氢键型超分子

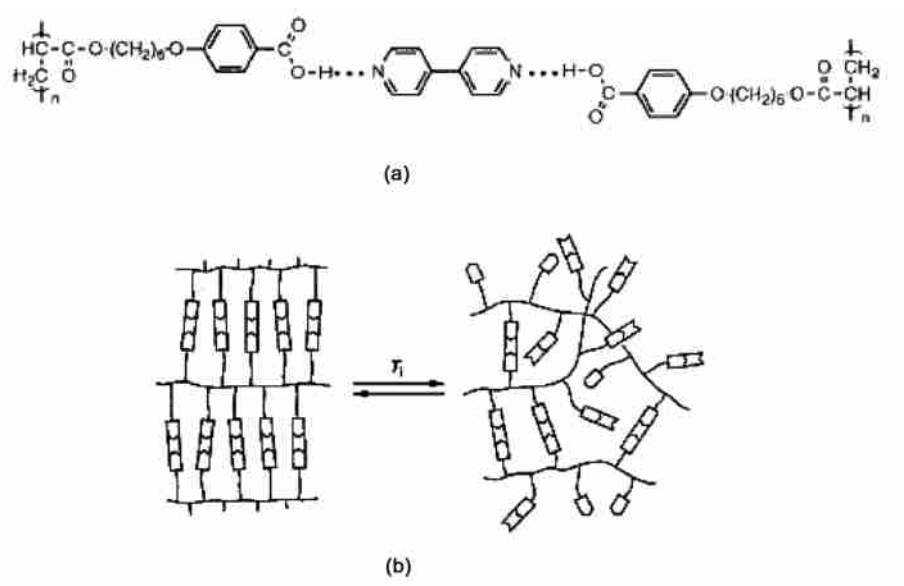


图 11 超分子液晶聚合物氢键网络(a)的可逆性(b)

Figure 11 (a) Network of liquid crystal supramolecular polymer; (b) reversible phase transition

聚合物形成过程中,随着二聚体的生成,单体浓度减少,而随着线性超分子聚合物的生成(产率提高),二聚体浓度减少(产率减少)^[2]。但主链液晶的氢键型超分子聚合物的形成符合 SLC 机理。螺旋链氢键型超分子聚合物的形成符合 HG 机理。

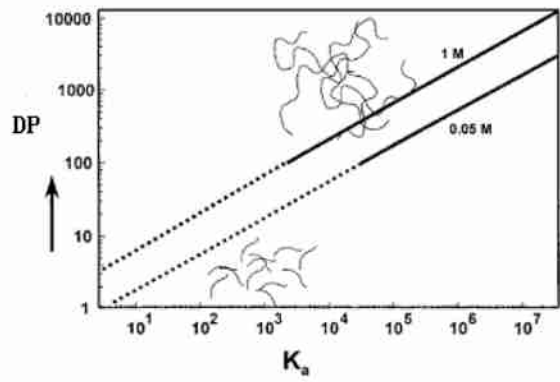


图 12 超分子聚合物的聚合度与缔合常数和溶液浓度的关系

Figure 12 Relationship between associate constant K_a and degree of polymerization DP as a function of concentration for supramolecular polymers

除了液晶态是氢键型超分子聚合物的重要形态,氢键型超分子聚合物还可具有结晶性。具有长链烷基的 5-烷氧基间苯二酸不仅可自组装成氢键型超分子聚合物,还可以是结晶性的超分子聚合物(见图 13)^[18]。

流变性能是超分子聚合物最重要的使用性能之一,能够反映出超分子聚合物的黏度随温度,浓度和其它外部变量的变化。一种含脲嘧啶酮的氢键型超分子聚合物的粘弹谱见图 14^[3]。复黏度(η^*)在高频率下下降意味着链解聚(氢键破坏)。作为工程材料使用的超分子聚合物的主要缺点是它们低的耐蠕变性和耐水性,可通过形成多重氢键阵列,液晶或结晶态和与其它非共价键相互作用的组合(氢键/ π - π 相互作用,氢键/配位相互作用)解决。

4 氢键型超分子聚合物工程

一般橡胶都具有不可逆的交联键。而通过形成超分子氢键网络可制备聚异戊二烯(IR)热可逆交联

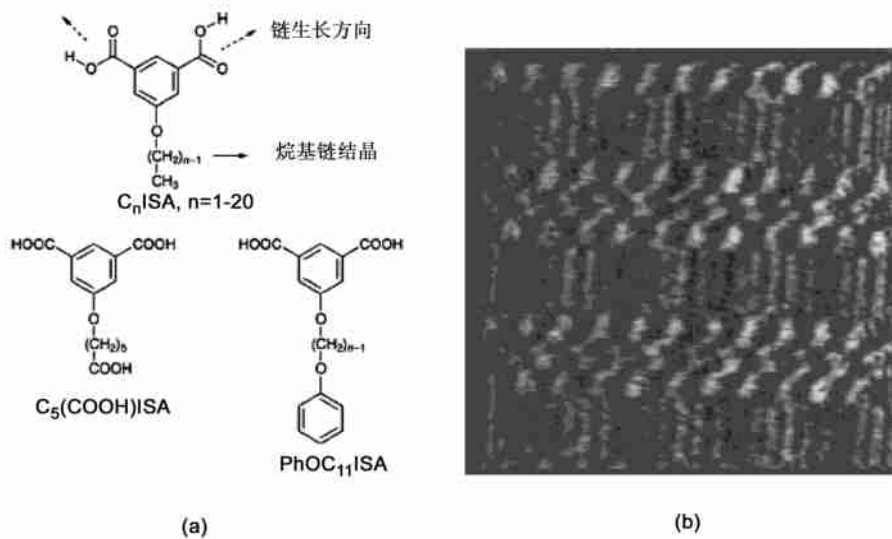


图 13 (a)结晶性的氢键型超分子聚合物;(b)形态

Figure 13 (a) Crystalline supramolecular hydrogen bonded polymers; (b) morphology

橡胶(Thermalreversible Crosslinking Rubber, TRC-IR)。该橡胶侧链上含 7 个氢键位点即三唑中的两个 N 和 N—H, 酰胺基团的 C=O 和 N—H, 羧酸基团的 C=O 和 O—H, 在室温可生成氢键网络, 在高温(185℃)氢键网络破坏^[19]。氢键作为扩链剂的应用架起了传统高分子材料和超分子高分子材料的桥梁。通过非共价键相互作用在不同条件下的可逆性, 不仅可以保持原有高分子材料的性质, 也可以改变原有高分子材料的性质, 还可以作为聚合物的扩链剂, 即通过反应性多重氢键合成子(含反应性异氰基的脲嘧啶酮衍生物)将含羟端基的聚(乙烯-丁烯)齐聚物扩链(见图 15)^[20]。端羟基聚(乙烯-丁烯)齐聚物是黏性液体, 经含反应性异氰酸酯基团的脲嘧啶酮(氢键扩链剂)扩链后成为弹性固体。

氢键型超分子聚合物(见图 16a)经三位点交联剂(见图 16b)作用后可形成超分子聚合物纤维^[1]。氢键组装形成二聚体/线性链的动态平衡性提供了对应于外部刺激如光或热而改变结构和性能的可能性, 例如偶氮苯连接环辛肽的光开关, 在紫外光辐照下, 偶氮苯连接环辛肽从线性链向分子间氢键的二聚体转变^[2]。

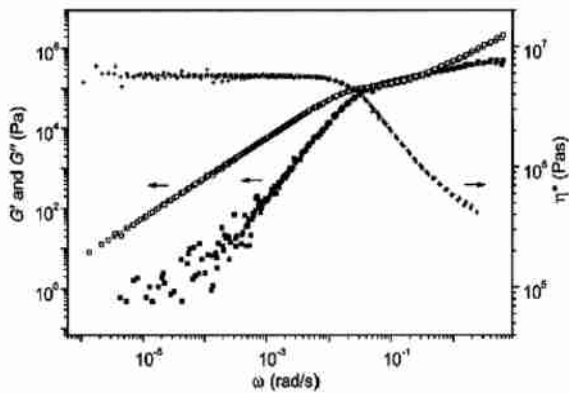


图 14 超分子聚合物的粘弹谱

Figure 14 Mechanical spectra of a supramolecular hydrogen bonded polymer

5 结语

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>
运用氢键给体和氢键受体的相互作用即合成子结构可以设计和组装各种类型的氢键型超分子聚合物及其阵列。多组分的氢键给体和受体也可利用分子识别原理进行设计和组装^[21]。氢键的可逆性提供

了氢键型超分子聚合物结构的多样化和广阔的应用前景。液晶态和氢键网络是氢键型超分子聚合物的最重要的两种形态。氢键型超分子聚合物属于功能高分子,但通过形成多重氢键和液晶态提高超分子聚合物的耐蠕变性将扩展超分子聚合物作为材料的应用。氢键型超分子聚合物的结构也是与生物高分子结构最相近的一类合成聚合物,对氢键型超分子聚合物链结构、形态与性能的研究将为新型仿生合成材料的开发打下坚实基础。

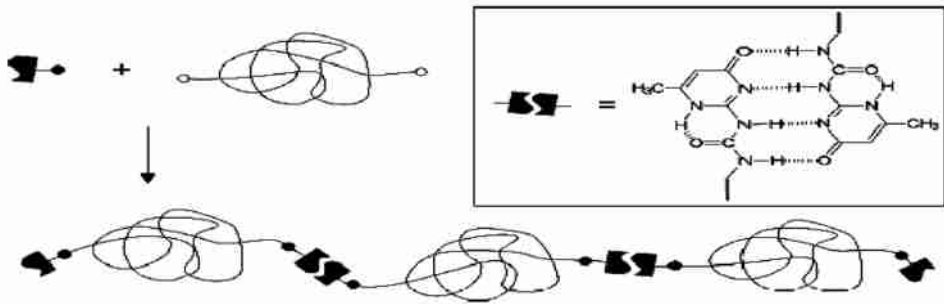


图 15 端羟基聚(乙烯-丁烯)齐聚物经氢键扩链的结构

Figure 15 Chain extension of telechelic poly(ethylene/butylenes) with quadruple hydrogen bonded ureidopyrimidinone units

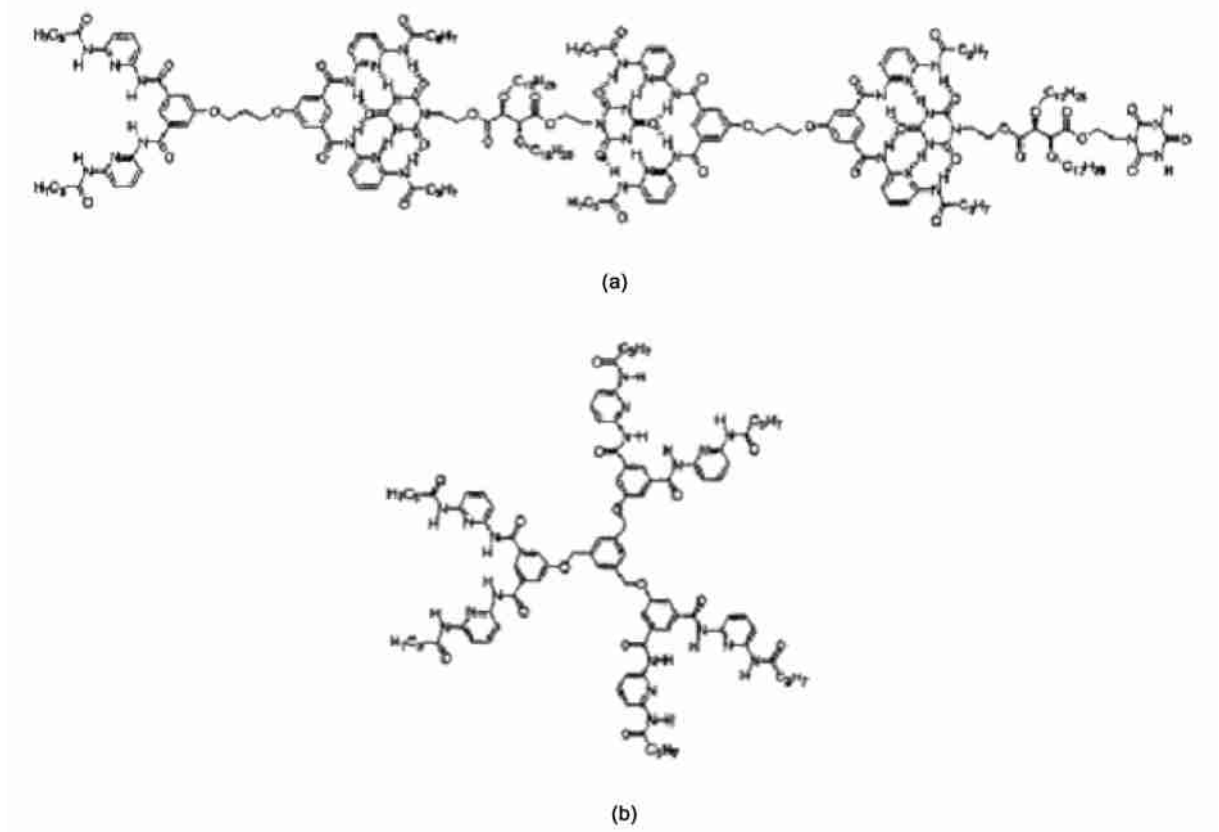


图 16 超分子聚合物纤维的组成

(a)超分子聚合物;(b)交联剂

Figure 16 Structure of a supramolecular polymer fiser (a) Supramolecular polymer; (b) tritopic cross linking unit

参考文献:

[1] Lehn J M. Polym Int 2002, 51, 825~839
[2] Sijbessma R P, Cate T. Macromol Rapid Commun, 2003, 23, 1094~1112.
[3] Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W. MRS Bull, 2000, (4); 49~53.

- [4] Dejiraju G R· J Mol Structure, 2003, 656, 5~15.
- [5] 周公度·大学化学,2002, 17(1): 1~12.
- [6] Cooke G, Rotello V M· Chem Soc Rev, 2002, 31, 275~286.
- [7] 谌东中, 万雷, 方江邻, 余学海·高分子通报, 2002, (3): 5~18.
- [8] Prins L J, Reinhoudt D N, Timmerman P· Angew Chem Int Ed, 2001, 40, 2382~2426.
- [9] Schmuck C, Wienand W· Angew Chem Int Ed, 2001, 40, 4363~4369.
- [10] Kato T, Mizoshita N, Kanie K· Macromol Rapid Commun, 2001, 22, 797~814.
- [11] Takasawa R, Murota K, Yoshikawa I, Araki K· Macromol Rapid Commun, 2003, 24, 335~339.
- [12] Binder W H, Kunz M J, Ingolic E· J Polym Sci Polym Chem, 2004, 42, 162~172.
- [13] Lightfoot M P, Mair F S, Pritchard R G, Warren J E· Chem Commun, 1999, 19, 1945~1946.
- [14] Fyfe M C T, Stoddart J F· Coordination Chem Rev, 1999, 183, 139~155.
- [15] Sherrington D C, Taskinen K A· Chem Soc Rev, 2001, 30, 83~93.
- [16] Ciferri A· Macromol Rapid Commun, 2002, 23, 511~529.
- [17] Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P· Chem Rev, 2001, 101, 4071~4097.
- [18] Valiyaveetil S, Mullen K· New J Chem, 1998, 89~95.
- [19] 知野圭介, 芦浦诚, 名取润一郎, 川面哲司·日本橡胶协会志(日), 2002, 75, 482~487.
- [20] Folmer J B B, Sijbesma R P, Versteegen R M, Rijt J A F, Meijer E W· Adv Mater, 2000, 12, 874~878.
- [21] Shibaev P V, Jensen S L, Andersen P, Schaumburg K, Plaksin V· Macromol Rapid Commun, 2001, 22, 493~497.

Synthesis, Structures and Applications of Hydrogen Bonded Supramolecular Polymers

LV Ya-fei

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Hydrogen bonded supramolecular polymers are composed of monomeric units brought together through hydrogen bonding interactions, which show versatile morphologies, architectures and topological structures. Hydrogen bonds in supramolecular polymers are dynamically reversible and therefore, hydrogen bonded supramolecular polymers are smart and functional polymer materials. Supramolecular polymers based on hydrogen bonding have been utilized as electro-optic devices, nonlinear optical materials and biomaterials to engineering applications. In this paper, the synthesis, structures, and applications of hydrogen bonded supramolecular polymers are introduced.

Key words: Supramolecular polymers; Hydrogen bond; Liquid crystals; Self-assembly; Molecular recognition