

知识介绍

环状芳香低聚物的合成及应用研究进展^{*}闫 辉^{1,2,4}, 孟跃中^{2,3}

(1. 清华大学化学系, 北京 100084;

2. 中科院广州化学研究所, 广州 510650;

3. 中山大学理工学院能源与环境材料研究所, 广州 510275;

4. 中科院研究生院, 北京 100039)

摘要:综述了近年来环状芳香低聚物的合成及应用研究发展状况, 对其合成方法和应用情况进行了综述和分析, 并对今后的研究发展进行了预测。

关键词:环状物低聚物; 合成; 开环聚合; 应用

环状芳香低聚物是指主链上含有很少的脂肪族碳或不含脂肪族碳的环状低聚物或环状低聚物同系物构成的混合物, 相对分子质量一般在几百到几千的范围内, 是继冠醚、卟啉、杯芳烃之后被发现的一类新的环状结构化合物。

在 20 世纪中期就已经有了相当多的关于环状芳香低聚物的报道^[1~5], 但直到 20 世纪 80 年代才开始出现有目的的应用方面的研究^[4~7], 较成功的例子是 GE 公司在环状聚碳酸酯的合成和开环聚合的工作^[6,8,9]。它改变了在此之前那种发现、分离和确认在线型高聚物中存在环状副产物的研究状况, 进入了一个有目的的合成环状低聚物并进行有效的开环聚合研究的新阶段, 成为该领域中具有划时代意义的工作。

目前, 芳香大环化合物的研究已经不再局限于环状聚碳酸酯, 大环主链上含有各种基团的化合物时有报道。一些环状的酯^[1, 9~11]、醚^[5, 12~14]、酰胺^[15]、酰亚胺^[16]、硫醚^[17~21]、双硫醚^[22~26]、酮^[12~14, 20]、砜^[17, 27]、亚砜^[22]等都被合成出来, 并且发展出了一些新的合成方法, 如环化解聚和高聚物辅助合成等。环状物的应用也不再局限于用作合成高性能材料的中间体, 已经开始在分子识别和超分子化合物的构造等领域一显身手。

1 芳香环状低聚物的特点、分类及开环聚合

1.1 芳香环状低聚物的特点

它与线型高聚物及其它小分子环状低聚物相比在结构上或性能上有三个显著特点: (1) 在一定的条件下能进行由熵推动的开环聚合(ROP), 开环过程中不需要溶剂, 聚合过程中没有小分子副产物产生, 在短时间内达到较大相对分子质量等; (2) 熔融黏度低, 溶解性好, 允许通过一些反应性加工方法, 如反应性注塑成型、热压成型、熔融挤出、树脂传递成型等方法来制备高性能热塑性材料; (3) 由一系列聚合度不同的环状同系物组成。

这类环状低聚物最受重视的是作为开环聚合反应的单体, 环状预聚体的开环聚合制备高性能树脂是

基金项目:国家 863 计划项目(2003AA302410);

作者简介:闫辉(1978—), 男, 现为中科院广州化学研究所在读博士研究生, 主要从事功能高分子材料的合成及应用开发。

E-mail: yanhuicas@126.com.

其重要的应用领域。实际上环状芳香低聚物的研究是应用热塑性复合材料的制备而发展起来的,环状芳香低聚物的开环聚合技术为高性能树脂的加工带来了革命性的变革。因为 ROP 反应把低相对分子质量、低黏度的环状预聚体转化为高相对分子质量聚合物而不形成任何副产物,这对碳纤维或玻璃纤维增强的原位复合材料的制备具有重要的价值:它可以在树脂与纤维的浸渍和成型过程中使气泡的形成降低至最小程度,在模压或注射成型及树脂传递模塑也具有无可代替的重要性。

1.2 环状芳香低聚物的分类与命名

环状芳香低聚物的类别一般情况下不是按照国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)所建议的命名法,而是采用比较通俗易懂的方法——按照分子中的官能团来划分和命名的。常见的如环状芳香聚芳酯低聚物分子中含有酯基,环状芳香聚芳醚低聚物分子中含有醚键,环状芳香单硫醚低聚物分子中含有单硫醚键,环状芳香双硫醚低聚物分子中含有双硫醚键等。

1.3 开环聚合

开环聚合是聚合技术中的重要组成部分,是制备一系列重要高分子材料的基础。开环聚合反应通常分为三种类型:第一类反应伴有大量的反应热,如环氧化合物或环硫化化合物的开环聚合;第二类的聚合反应伴随着中等程度的放热,如己内酰胺的开环聚合;第三类是由熵推动的聚合反应,如环状硅氧烷的开环聚合。环的尺寸和环的张力将极大的决定着反应的热焓。然而熔融聚合又很容易进行的事实表明了熔融状态下,环状低聚物的结构要比对应的线型聚合物有序的多;在聚合温度下,线型聚合物链的热松弛也导致了线型聚合物链的自由度很大且结构紧凑,僵硬环状低聚物构型自由度少,这样熵推动的聚合反应便得以进行,因而反应热相对低。聚合反应是在一定平衡条件下进行的,致使转化率达到 100%,有相当比例的单体存在于反应体系中,聚合物的性能也会因为单体的存在受到影响,实际上环状芳香低聚物的开环聚合存在环-线平衡。

2 环状芳香低聚物的合成方法

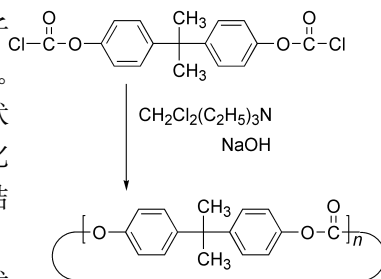
2.1 利用高稀释条件合成大环化合物

合成大环化合物的经典合成方法是利用高稀释条件。对于二官能度单体,在高稀释条件下,分子内碰撞的机会明显高于分子间碰撞的机会,这样就容易通过分子内反应而形成大环化合物。并且如果成环反应是不可逆反应,那么只需要反应活性种本身保持高稀释而不必考虑产物,这样反应体系中产物的最终浓度就可能达到相对较高的水平,即所谓的拟高稀释。这样的条件显然比简单的高稀释条件更具有应用价值,所以近些年来环状物合成研究主要集中在拟高稀释方法上。

在利用拟高稀释条件合成大环化合物的研究中一个比较成功的例子是通用电器(GE)公司在环状双酚 A 聚碳酸酯合成方面的研究^[6, 8, 9, 28]。该公司在 20 世纪 90 年代就开发了一种高效的在两相条件下来合成环状双酚 A 聚碳酸酯的方法(见式 1)。成环包括氯甲酸酯的部分水解和环化缩聚两个过程,通过仔细调整反应条件参数可以达到相当好的反应结果^[6, 29]。

目前,拟高稀释技术已经被用于很多大环化合物的合成。包括环状聚芳酯、环状聚芳醚、环状芳香族聚酰胺、环状聚酰亚胺、环状聚硫醚和环状聚双硫醚等^[14, 17, 21, 27, 30~34]。

与最初简单地在高稀释条件下合成大环化合物相比,拟高稀释技术使在合成过程中的溶剂使用量大幅度降低,提高了合成效率,这是它的一大优点,但是拟高稀释技术仍然有很多不足。因为在合成过程中分子间和分子内反应的竞争始终存在,所以在合成过程中不可避免地会生成一定量的线型化合物,这就使所合成的物质很难达到高纯度,而且由于环状物和线型物在结构上差别不大,有时会很难分离,这样就会导致开环聚合所得到的聚合物的性能与其它方法所得到的聚合物的性能有很大差距,影响了环状物的应用。



方程式 1 环状双酚 A 碳酸酯的合成

Scheme 1 Synthesis of cyclic bisphenol-A carbonates

2.2 利用环化解聚反应合成大环化合物

利用环化解聚反应来合成芳香大环化合物是近几年来发展起来的一种新的合成方法。这种方法是利用在一定条件下高聚物分子中的某些键可以断裂和重新生成,这样就形成了一个平衡,在较浓的溶液中,平衡倾向于形成线型聚合物,但在稀溶液中则倾向于形成环状物,这也为该类高分子材料的回收再利用提供了一个切实可行的途径,直到最近几年化学家们意识到利用这种方法可以在非高稀释条件下得到较高产率的环状物(一般可达到 50%~80%)。

从 1995 年开始,一些芳香族环状聚酯通过环化解聚的方法合成出来^[11, 28, 35]。这些反应通常都是在有机溶剂中进行,例如甲苯、氯苯、1,2-二氯苯等。利用四异丙氧基钛、二丁基锡氧化物等酯交换反应催化剂来催化反应。最近的报道中还见到了一些含醚键的高聚物的环化解聚^[36](见式 3-4),这些反应是以氟化铯为催化剂,在解聚过程中包含了一个由芳香亲核取代过程构成的平衡,这个过程可以被反应物中的羰基、砜等吸电子基团活化。

Liang 等^[37]采用 K_2CO_3 作催化剂在 DMAc 中进行线型高相对分子质量的聚芳双硫醚催化环化解聚得到相应的环状低聚物。

2.3 利用聚合物辅助合成大环化合物

目前文献中曾报道的另外一种合成环状物的方法是利用高聚物辅助合成,这种方法也是最近才发展起来的一种方法,主要应用在一些脂肪族化合物的合成上,如环状尼龙 11^[38]、环状尼龙 6^[39]、环状聚酯^[40]等。此方法的主要特点是在聚合物基体上接枝可以发生解聚成环的长的分子链,然后在一定条件下使之发生解聚成环反应,得到环状物。

一般来讲,用其它方法合成的环状物中一般都会伴随着生成一些分离会很困难或不可行线型的副产物,利用聚合物辅助合成的方法就可以避免生成线型产物。当反应发生时,不论发生分子内反应或分子间反应,只要形成线型产物,则必然有一端联结在聚合物床上,只有形成的小分子环状物才能离开聚合物床而进入到溶液中,所以最终溶液中的分子必然全部为环状物。

3 芳香大环化合物的应用

3.1 熵推动的开环聚合

到目前为止,芳香大环化合物的最主要的应用就是作为合成高性能聚合物的中间体,通过熵推动的开环聚合反应来合成线型大分子。开环聚合和环化解聚实际上是一对可逆反应。通过连接重复单元的化学键的打开和形成,开环聚合和环化解聚可以构成一个平衡过程。与通过环化解聚来合成环状物不同,开环聚合通常是在浓溶液中(更常见是在环状物熔体中)进行,这样分子间的反应将占有优势,最终会形成线型聚合物而不是环化产物。

在最简单的情况下,开环聚合反应只是化学键的断开和重新连接,不涉及不同种类化学键的反应,所以开环聚合反应几乎没有反应热(只是指芳香大环化合物的开环,不包括伴随其它种类化学键生成和比较大的张力释放的反应,如环氧键的开环以及其它六元环以内的小分子的开环),也没有挥发性副产物生成。在理想情况下最终所得聚合物的相对分子质量只取决于体系中端基的数量,包括体系中本身存在的和反应过程中引入到体系中的端基。同时,因为开环聚合是一个平衡反应,聚合物的相对分子质量很快就可以达到很高的数值,在理论上,相对分子质量分散系数应该趋近于 2.0。

芳香大环化合物的开环聚合过程中没有大量的反应热和挥发性副产物这两个优点使环状物特别适合于涂布工艺和反应性注塑成型/增强工艺,可以说是这两个加工工艺最理想的原料。由于环化解聚是开环聚合的逆过程,开环聚合所存在的另一个优势就是所形成的聚合物具有被容易回收利用的潜力。

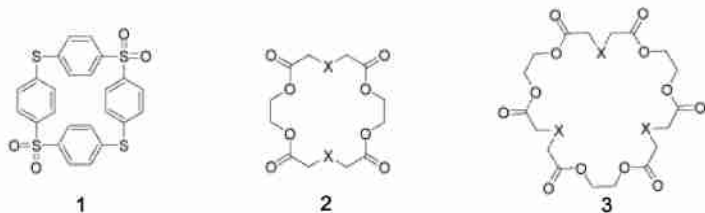
利用芳香大环化合物作为中间体来合成线型聚合物的研究已经相当广泛。Song 等利用芳香双硫醚环状低聚物与石墨复合制备导电复合材料^[41],Du 等与蛭石、蒙脱土等制备复合材料^[42]。在特定的条件下,前面所提到的环状物几乎都可以进行开环聚合生成高相对分子质量的聚合物。开环聚合反应可以按自由机聚合机理或阴离子聚合机理进行。

3.2 分子识别

芳香大环化合物的另一个潜在的应用是用于分子识别。很多分子识别体系都是由大环化合物构成^[43,44]。有时候识别功能仅依赖于大环分子所形成的环内空腔的大小,更多的时候是有存在复杂的分子间相互作用,如形成氢键或形成 π 给-受电子体系等。

正如前面所提到的,环状硫醚-砜二聚体(如化合物 **1**)可以形成一个“分子盒”,可能具有潜在的识别炔基和腈基的能力^[27]。

具有适当环大小的冠醚(可以被认为是环状烯基醚的低聚物)具有识别碱金属的阳离子和铵盐的能力,一些具有和冠醚类似结构的环状聚酯已经被一些化学家通过环化解聚的方法制备了出来^[45](如化合物 **2-3**),式中的 X 为 S, C, O 和 NCH_3 。



把通过环化解聚所得到的四个系列的环状低聚物(X 分别为 S, C, O 和 NCH_3)混合到一起,以二丁基锡氧化物为催化剂进行酯交换反应,就得到了化合物 **3**(产率约 75%,其中包含了所有 10 种可能结构)所表示的冠醚类似物。这种方法通常被称为组合合成或利用动态组合库(DCL)方法,这样就可以合成一“族”而不是一种用于分子识别研究的大环化合物。

很显然,有很多大环化合物具有潜在的分子识别能力,随着所合成的大环化合物的种类和量的增加,在这方面的研究必然会有一个迅速的提高。

3.3 构造超分子化合物

大环化合物的第三个潜在的应用领域是在超分子化学领域。目前已经有一些环状化合物被应用于构造新材料。例如,含有交联剂的环状二甲基硅氧烷^[46](见图 1-a)。在发生交联反应之前,环状物被线型分子串联着,这样产品就具有假轮烷聚合物(见图 1-b)和轮烷聚合物(见图 1-c)通常所具有的性质。

功能化大环化合物的应用大大增加了所能合成化合物结构的复杂性。Gibson 所领导的研究小组通过在有大环冠醚存在的条件下,利用分步增长或烯基聚合的方法制备了大量的轮烷聚合物和假轮烷聚合物并进行了大量的结构和性质方面的研究^[47]。

大环化合物在超分子化学领域的应用还处在起步阶段,大环化合物将来有可能在构造各种超分子结构的研究中大有作为。

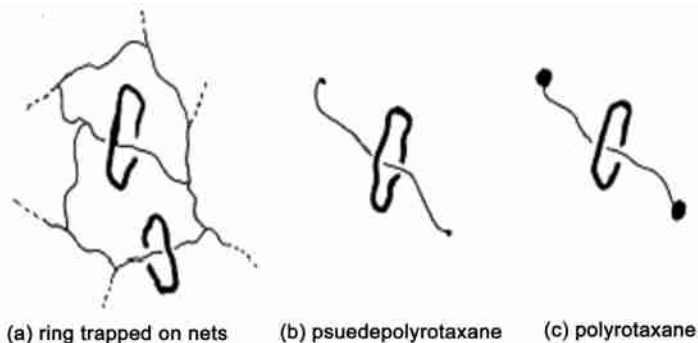


图 1 环状化合物制备超分子聚合物结构的一些方式
Figure 1 Some possible ways for cyclic oligomers incorporated into supramolecular polymeric structures

4 展 望

芳香大环化合物不仅应用于开环聚合技术,它在分子识别及超分子化学领域中也体现出愈来愈明显的价值,随着人们对芳香大环化合物的认识逐步加深,在 21 世纪,环状芳香低聚物将应用在人们生活的各个方面,而开发这类化合物的潜在的应用性将成为未来发展的主流,吸引越来越多的科研工作者的视线。

近来有关环状芳香低聚物的开环聚合方面的一些工作值得注意,如在对热力学推动的开环聚合反应的理解和认识的基础上提出了环化解聚反应,为人们提出了一个由非高稀释条件下制备环状芳香低聚物的新方法,并预言这一途径将成为今后合成芳香大环化合物的重要方法之一。

开环聚合反应可制备其它聚合反应不能制备的聚合物,以满足人们对聚合材料不同的要求。它的多样性和复杂性也引起高分子化学家的兴趣;它在工业上的广泛应用也进一步推动了基础研究的发展,逐步成为较系统的学科。

开环聚合反应是在高分子工业的发展中诞生和发展的,在国民经济中各个领域均有广泛的应用。21 世纪是空间技术飞速发展的时代,这将对高强度、耐高温、耐冲击的高分子及其复合材料提出更高的要求。突破传统观念,利用高性能的芳香大环低聚物的开环聚合技术将为制备先进树脂复合材料带来革命性的变革。今后,环状芳香低聚物的开环聚合会在开环聚合技术中占据越来越重要的地位。

参考文献:

- [1] Spanagel E W, Carothers W H. *J Am Chem Soc*, 1935, 57(5):929.
- [2] Feher F, Degen B. *Angew Chem*, 1967, 6(8):703.
- [3] Raasch M S. *J Org Chem*, 1979, 44(15):2629.
- [4] Houk J, Whitesides G M. *Tetrahedron*, 1989, 45(1):91.
- [5] Colquhoun H M, Dudman C C, Thomas M, et al. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1990:336.
- [6] Brunelle D J, Shannon T G. *Macromolecules*, 1991, 24(11):3035.
- [7] Delaviz Y, Gibson H W. *Macromolecules*, 1992, 25(19):.
- [8] Brunelle D J. Ring-Opening Polymerization: mechanisms, catalysis, structure, utility. In: Brunelle DJ, editor. Ring-Opening Polymerization: mechanisms, catalysis, structure, utility; 1993; New York; Hanser; 1993.
- [9] Brunelle D J, Takekoshi T. USP, 5407984. 1994.
- [10] Bryant J J L, Semlyen J A. *Polymer*, 1997, 38:2475.
- [11] Bryant J J L, Semlyen J A. *Polymer*, 1997, 38:4531.
- [12] Chan K P, Wang Y F, Hay A S. *Macromolecules*, 1995, 28:653.
- [13] Chan K P, Wang Y F, Hay A S, et al. *Macromolecules*, 1995, 28:6705.
- [14] Chen M, Gibson H W. *Macromolecules*, 1996, 29:5522.
- [15] Memeger W, Jr Lazar J, Ovenall D, Leach R A. *Macromolecules*, 1993, 26(14):3476.
- [16] Takekoshi T, Terry J M. USP, 5362845. 1994.
- [17] Babu J, Brink A E, Konas M, Riffle J S. *Polymer*, 1994, 35:4949.
- [18] Miyata H, Inoue H. USP, 5384391. 1995.
- [19] Wang Y F, Chan K P, Hay A S. *Macromolecules*, 1995, 28:6371.
- [20] Wang Y F, Chan K P, Hay A S. *Macromolecules*, 1996, 29:3717.
- [21] Wang Y F, Hay A S. *Macromolecules*, 1996, 29:5050.
- [22] Arterburn J B, Perry M C, Nelson S L, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119:9309.
- [23] Burns C J, Field L D, Morgan J, et al. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40(35):6489.
- [24] Ding Y, Hay A S. *Macromolecules*, 1996, 29:6386.
- [25] Ding Y, Hay A S. *Polymer*, 1997, 38:2239.
- [26] Field L, Barbee R B. *J Org Chem*, 1969, 34(1):36.
- [27] Baxter I, Colquhoun H M, Hodge P, et al. *J Chem Commun*, 1998, (2):4320.
- [28] Hubbard P A, Brittain W J, Mattice W L, Brunelle D J. *Macromolecules*, 1998, 31(5):1518.
- [29] Brunelle D J. New methods of polymer synthesis. London: Blackie; 1995.

- [30] Teasley M F, Wu D Q, Harlow R L. *Macromolecules*, 1998, 31(7);2064.
- [31] Mullins M J, Galvan R, Bishop M T, et al. *Polym Prepr Am Chem Soc Div Polym Chem*, 1992, 33;414.
- [32] Oae S, Tsuchida Y, Nakai M. *Bull Chem Soc Jpn*, 1971, 44;451.
- [33] Gibson H W, Nagvekar D S, Powell J, et al. *Tetrahedron*, 1997, 53(45);15197.
- [34] Peng P P, Hodge P. *Polymer*, 1998, 39(4);981.
- [35] Brunelle DJ, Takakoshi T. *USP*, 5407984. 1995.
- [36] Ben-Haida A, Baxter I, Colquhoun H M, et al. *J Chem Commun*, 1997;1533.
- [37] Liang Z A, Meng Y Z, Li L, et al. *Macromolecules*, 2004, 37,5837.
- [38] Hodge P, Peng P. *Polymer*, 1999, 40(7);1871.
- [39] Rothe M, Lohmuller M, Breuksch U, Schmidtberg G. *Angew Chem*, 1994, 33(19);1960.
- [40] Rothe M, Ziegger M. *Tetrahedron Lett*, 1994, 35(48);9011.
- [41] Song L N, Du X S, Xiao M, Meng Y Z. *Polym Adv Technol*, 2005, 16;323~327
- [42] Du X S, Xiao M, Meng Y Z, et al. *European Polymer J*, 2003, 39(8), 1735.
- [43] Cram D J, Cram J M. *Cambridge Royal society of chemistry*, 1994.
- [44] Diederich F. *Cambridge Royal society of chemistry*, 1991.
- [45] Monvisade P, Hodge P, Ruddick C L. *Chem Commun*, 1999;1987.
- [46] DeBolt L C, Mark J E. *Macromolecules*, 1987, 20(10);2369.
- [47] Gibson H W, Liu S, Lecavalier P, et al. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(3);852.

Development of Synthesis and Application Cyclic Aromatic Oligoerms

YAN Hui^{1,2,4}, MENG Yue-zhong^{2,3}

(1. *Repartment of Chemistry Tsinghua University, Beijing 100084, China*;

2. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 1122, Guangzhou 510650, China*;

3. *State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China*;

4. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

Abstract: Development and the rescent research of cyclic aromatic oligomers (CAOs) were presented. The typical synthesis method and applications of CAOs were introduced. Moreover the development direction of CAOs was pointed out.

Key words: Cyclic oligomers; Synthesis; Ring opening polymerization; Application