

树枝状聚合物合成方法的新进展

朱鸣岗, 张其震^{*}, 侯昭升

(山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要:总结了树状聚合物的几大类合成方法, 及其反应机理, 着重介绍了这方面的一些最新的发展。

关键词:树状聚合物; 超枝聚合物; 树状大分子; 合成方法

树状大分子(DENDRIMER)是通过枝化基元逐步反应得到的、高度枝化的、具有树枝状结构的超大分子。其结构有着极好的几何对称性, 而且分子的体积、形状可以得到精确控制。但是其结构的完美性也要求在合成的每一步, 核心分子的末端活性基团必须反应十分完全, 且每一步的产物必需经过彻底纯化, 所以产率很低。这大大限制了树状大分子的工业生产。而超枝聚合物(HYPERBRANCHED POLYMER)^[1]的结构不要求高度完美, 支化度^[2]DB<100%, 且有着一定程度的分子量分布。超枝聚合物做为一种聚合物, 较之树状大分子更趋近于网状结构。一般采用一步聚合的方法来合成超枝聚合物, 所以易于工业化生产。这两类结构都高度枝化, 较之线性结构的物质, 都具有较高的溶解性和较低的粘度^[3], 被通称为树状聚合物(DENTRITIC POLYMER)。随着对树状聚合物各方面研究的不断深入, 许多独特的性质逐渐被人们发现, 其应用前景越来越引起人们的关注, 如在催化^[4,5]、医药^[6,7]、微电子^[8]、服装面料^[9~13]、染料^[14~19]、塑料^[20]、液晶材料^[21~23]、纳米新材料^[24,25]等方面, 都有许多新的应用。树状聚合物正处在广泛应用的前夕, 找到合理、高效的合成方法逐渐成为研究热点。树状聚合物已经经历了几十年的历史, 早期的发展情况已有人论述^[26]。本文对近几年来树枝状聚合物合成的新方法, 尤其是新机理进行了大致总结。

1 加成反应

作为一种基础的有机反应, 加成反应在树状聚合物的合成中得到了广泛的应用。含有硅氢键的化合物与不饱和化合物的加成反应, 既硅氢加成反应或硅氢化反应, 能将杂原子硅引入树状聚合物。Kim^[27]就是以 $\text{MeSi}-(\text{C}=\text{C}-\text{Ar})_3$ 为核, 交替利用 HSiMeCl_2 的加成反应和 $\text{Li}-\text{C}=\text{C}-\text{Ar}$ 的取代反应, 合成出了树枝状硅化合物(见图 1)。他在近期发表的论文中又利用类似的反应合成了新的树枝状硅化合物^[28,29]。此外 Caiguo Gong^[30]利用烯烃的硅氢加成修饰树状聚合物末端功能基团(见图 2)。

自由基加成也很常见。Hawker^[31]在 1995 年发表的以 4-[2-苯基-2-(1-2, 2, 6, 6-四甲基哌叮氧基)乙氧基]甲基-苯乙烯为单体合成树状聚合物的方法, 就属于自由基加成聚合。近几年来自由

基金项目:国家自然科学基金资助(项目编号:29874020, 59573029);

作者简介:朱鸣岗(1970—), 男, 1993 年毕业于山东大学化学学院, 获理学学士学位。现跟随张其震教授攻读硕士学位, 主要从事树状聚合物及液晶高分子的研究;

^{*} 通讯联系人。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

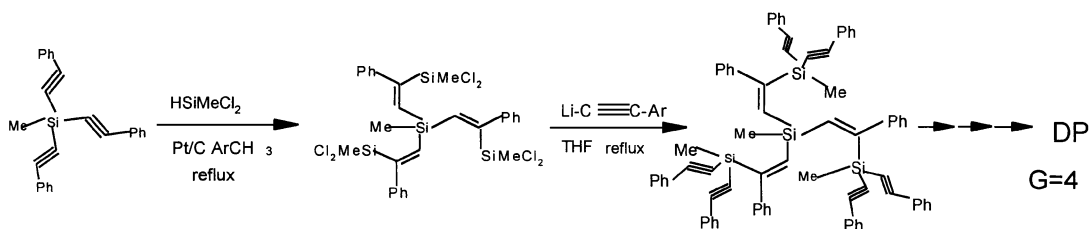
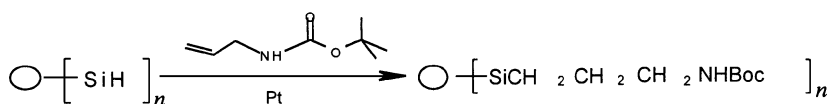
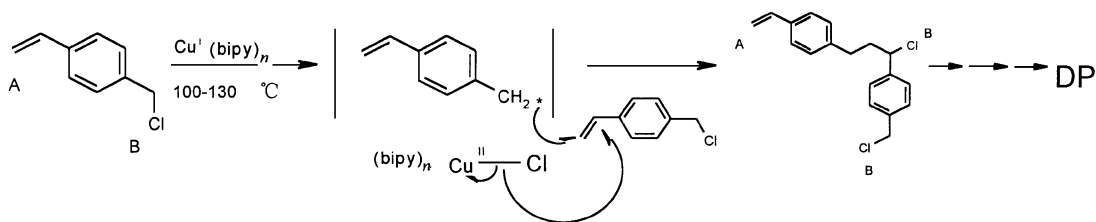


图1 硅氢加成之一
G=4 为第四代树状聚合物



○——为树状结构
图2 硅氢加成之二

基加成聚合又有了很大进展,出现了原子转移聚合(ATRP)。如图3所示的由对-氯甲基-苯乙烯^[32]合成树状聚合物的方法。氯原子在聚合物增长的每一步都在反应物与催化剂之间发生了转移。原子转移聚合具有反应简便、经济、可控制、产物的分子量分布窄等优点。



bipy 为 2,2'-联吡啶
图3 原子转移聚合

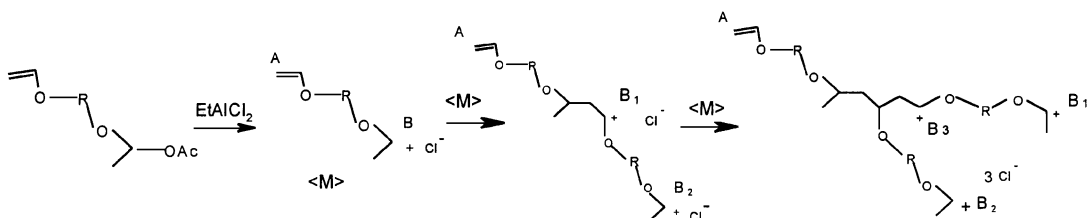


图4 阳离子加成聚合

很明显上面的反应^[33]是一个阳离子加成聚合(见图4)。它的独特之处在于它的单体是AB型的,却一样可以形成树枝状化合物。原因是它每聚合一个单体就增加一个新的阳离子活性反应基,使产物进一步枝化,而且个别反应基的失活不会影响树状聚合物的整体增长。

下图5中的化合物I^[34]是AB₂型单体,在Bu₄NF存在并加热的条件下,可以通过Diels-Alder[4

+2]反应合成树状聚合物。反应中羰基以 CO 脱去,五元环中的两个共轭双键与另一分子的 C—C 键发生环加成反应,生成新的苯环,进而将两个单体分子联在一起。Weil^[35]及 Wiesler^[36]采用类似的方法合成出聚亚苯基树状大分子。Hobson 和 Feast^[37,38]以 $\text{CH}_2=\text{CRC}(\text{=O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 为单体,利用 Michael 加成反应合成树状聚合物:聚酰胺-胺树脂(PAMAM),并对此类分子树枝内部具有的分子识别功能进行了深入研究。Web 等人^[39]利用乙酰苯的乙酰基邻位上的两个 H 与烯烃或炔烃加成制树状聚合物(见图 5)。

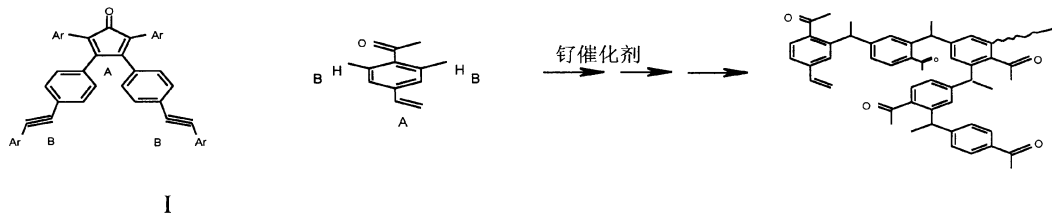


图 5 乙酰苯的加成聚合

Ashootosh 等人^[40]通过氨基与异氰酸根之间的加成反应合成出了以脲基连接的树状大分子。他们采用收敛法,用 5-氨基-邻苯甲酸乙酯和 Boc 保护的 5-氨基-间苯二甲酰叠氮分步制得巨大树楔。此反应定量进行,且副产物为 N_2 ,所以产物无须纯化。这在树状大分子的合成中是非常罕见的。

2 缩合反应

作者工作组^[41,43]在 1997 年首次合成出结构完美的液晶态树状大分子的工作中,就有两步重要反应步骤属于缩合反应(见图 6)。在步骤(1)中通过格氏反应脱去 MgCl_2 ,步骤(3)中通过醚化反应脱去了 HCl。

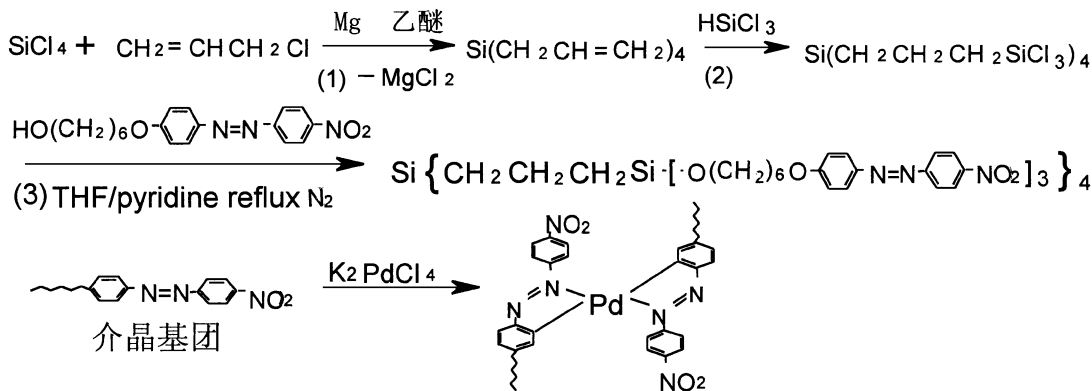


图 6 含钡树状金属配合物的合成

醇酸缩合反应是一种非常普遍的方法,如 2,2-二羟甲基-乙酸可通过酯化反应聚合成树状聚合物。Hult^[44]1996 年对酸催化由 2,2-二羟甲基-丙酸合成树状聚合物进行了更加深入的研究。他发现以多元醇为核心,可以防止交联,并降低分子量的分散性;只有在醇酸反应的转化率高于 92% 时,才可以合成出树状聚合物;提高反应转化率的方法有选择较低熔点的核心化合物,使反应混合

物分相,选择最佳反应时间,等等。

苄基氯或苯甲基醇经阳离子缩合生成树状聚合物。生成的苄基阳离子对另一分子的邻对位进行亲电取代(见图7)。1995年Feast^[45]用酯交换反应合成树状聚合物,以(II)为核心(B_3 型),用(III)(AB_2 型)与之反应,可以很好地控制产物的构型。

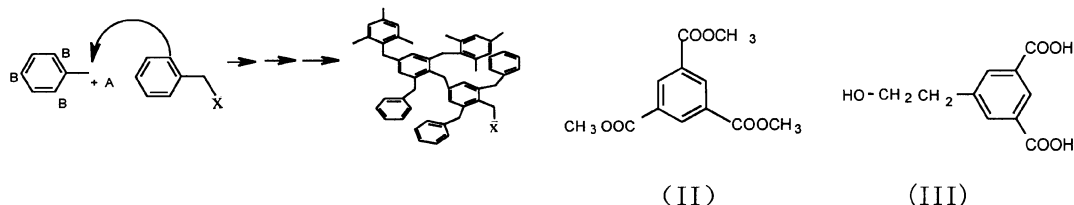


图7 苄基氯的阳离子缩合

聚酰胺类树状聚合物也是由缩聚反应制成的。Komber等人^[46]在2001年用1,3,5-苯三酸和对苯二胺,以三苯氧基膦和吡啶做为缩聚剂,在80℃的条件下,反应90min,制成分子量为42000的树状聚合物。用酰氯与胺基的缩聚^[47,50]一样可以制成树状聚合物,如3,5-二胺基-苯酰氯或3-胺基邻苯二酰氯的聚合。

聚醚类超枝聚合物数量不多,主要以聚苯醚和聚亚苯醚为主。在 K_2CO_3 的条件下,3,5-二羟基苯基溴可生成树状聚合物^[51],分子量随溶剂的不同而不同。2,4,6-三溴苯酚可通过自由基中间体生成树状聚合物^[52]。在加入引发剂之前,用KOH溶液尽可能多地溶解单体,可以提高产物的分子量。

3 开环聚合

近几年来,随着可控制的开环聚合技术同枝化技术相结合,不断出现了许多开环聚合的新单体,并且涉及到了许多新机理。如(IV)的聚合^[53](见图8)。首先 OH^- 夺取单体羟基的氢原子,生成一个 R_1O^- 离子,然后 R_1O^- 进攻另一分子中的三元环中的仲碳原子,并使之开环,又形成一个 R_2O^- 离子。此后另一单体将H转移给 R_2O^- ,本身成为酚盐,继续同(IV)中的另一三元环反应。如此不断地枝化反应下去。此反应的一个特征就是含有一个质子转移过程。用氯代醇代替碱做引发剂,可更有效的控制反应。

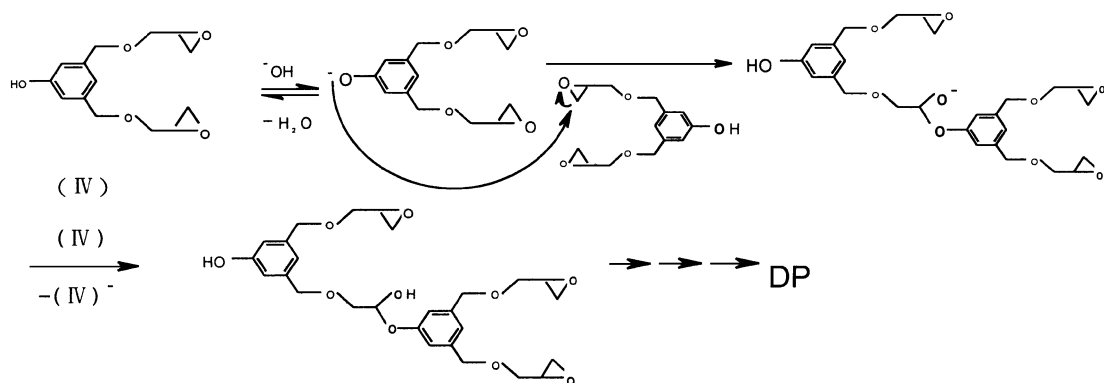


图8 开环聚合反应之一

Fr chet^[54]等人合成出了基于(V)为单体的超枝聚合物(见图9),反应如下:

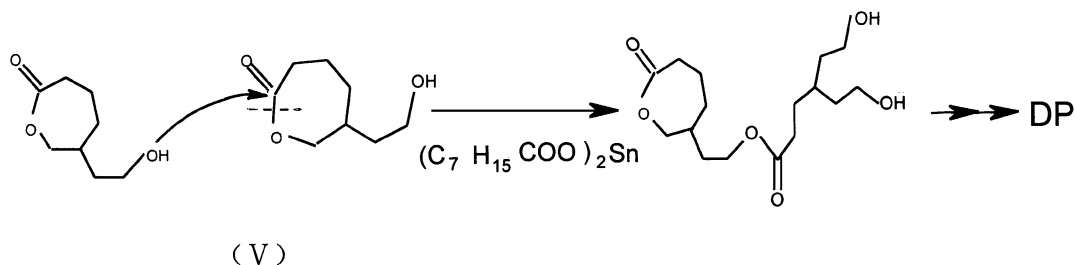


图9 开环聚合反应之二

反应的引发和持续都是通过伯醇的亲核取代的开环反应进行的。Frey 等人^[55,56]介绍了利用阴离子开环反应合成树状聚合物的方法(见图10)。首先催化剂夺去作为核心化合物的多元醇的羟基中的H,生成的3个氧负活性离子分别进攻(M)中的环仲碳原子,三元环开环后生成一个氧负活性离子,(M)中的羟基也同样演变成成为氧负活性离子,反应如此进行下去,最终可得超枝聚合物。此反应可得到分子量分布很窄的产物, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.1 \sim 1.4$,很有实用价值。可以用来合成水溶性的且生物相容性好的聚醚,制造染料的纳米级载体,以及液晶材料。

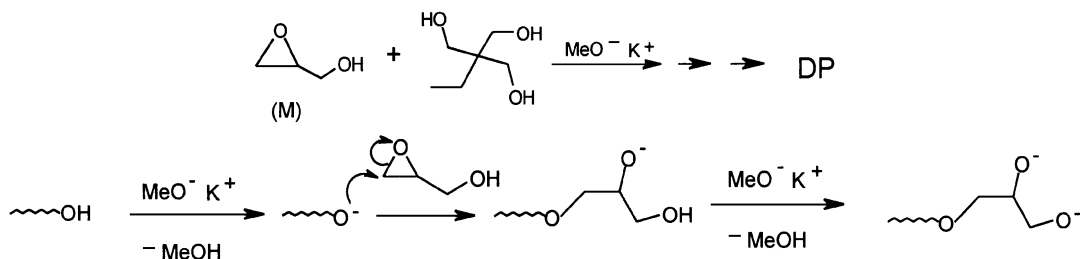


图10 开环聚合反应之三

4 乙烯基自缩聚聚合

1995年Fr chet 等人^[57]提出了乙烯基自缩聚聚合(SCVP)。其方法如下所示(见图11)。

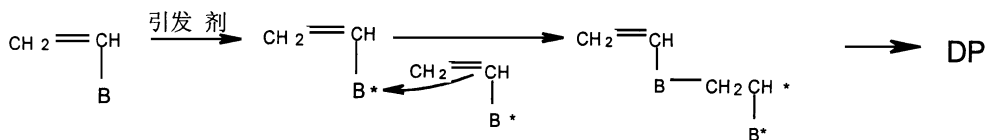


图11 AB型单体转化为AB₂型的自缩聚聚合

此类反应的特点为AB型单体可进一步转化为AB₂型,它属于链反应。2000年Hew^[58]等人在SCVP的基础上提出了AB/B'型单体的自由基交替共聚的方法,将乙烯基自缩聚聚合加以发展。反应可以在主链悬基团上以适当长度的间隔基进行进一步的枝化(见图12,13)。

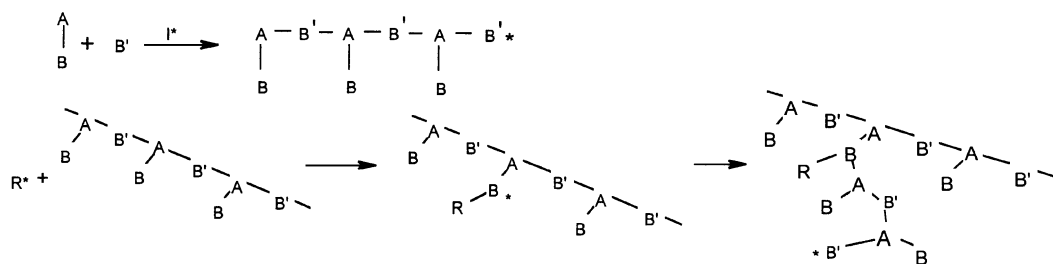


图 12 AB/B'型单体的自由基交替共聚

5 基团转移自缩聚聚合

Simon^[59]于1997年首次用基团转移自缩聚聚合来合成树状聚合物。其机理如下图14所示,反应每进行一步就有一个活性基团发生转移。Sakamoto^[60]在和Simon差不多的时间内用相同的单体做了类似的工作。他明确地指出“反应中,乙烯酮硅烷基缩醛基团是一个潜在的活性增长点。可以用一亲核试剂激活它,使之成为一个裸露的活性阴离子……将链内部的活性阴离子及时地隐化,可以提高支化度。”Mori^[6]等人用类似的方法合成了表面嫁接超枝化合物。

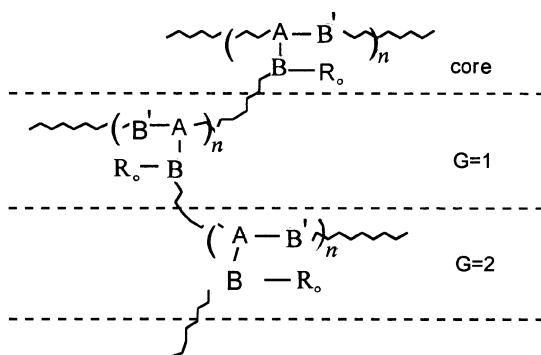


图 13 图 12 所示反应产物的整体结构
G=1(第一代树状聚合物);G=2(第二代树状聚合物)

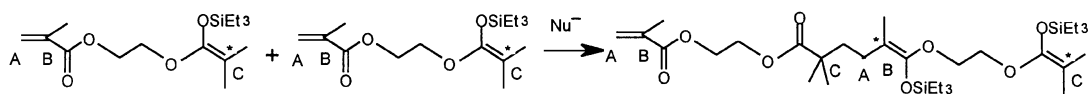


图 14 基团转移自缩聚聚合

6 络合反应

有一类含有金属元素的树状聚合物,由于他们独特的物理性质和在催化方面的应用前景,近几十年中逐渐成为一个新的研究热点。此类树状聚合物的合成过程中包含的络合反应,同前面的那些有机反应有着明显的不同。一般以含有孤电子对的非金属原子,如P、S等,同有空轨道的金属原子,如Au、Ru、Zn、Co、Pt、Cu、Ni等,络合形成配位键。如图15所示的反应就是在P-Ru之间形成了配位键^[62,64]。作者^[42]于1998年首次合成出了含钌的树状金属配合物,就是用碳硅烷树状分子的末端介晶基团同Pd(II)配合(见图6)。

Balzani等人^[65,66]合成出了直接以金属钌原子参予骨架构成的树状大分子。22个Ru原子将21个2,3-二(2-吡啶基)-吡嗪分子络合连接起来,分子外围还络合了24个2,2-二吡啶分子。此大分子可用做多电子转移催化剂,可强烈吸收可见光。van Bommel合成出了以铯原子为核的水溶性树状

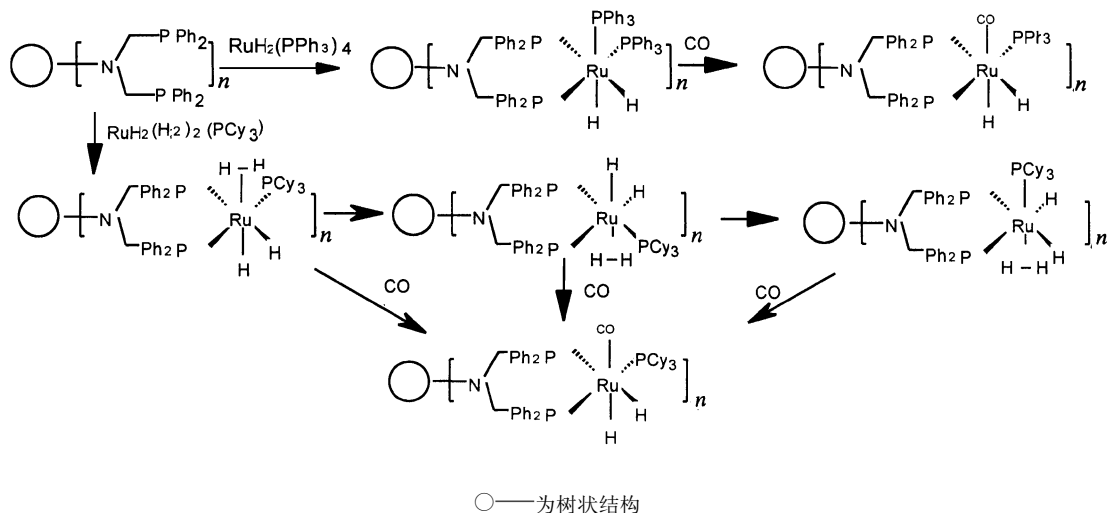


图 15 含钌树状金属配合物的合成

大分子^[67]。含有二茂铁的树枝状聚合物也是近年来的一个研究热点。王立等人对此进行了专门介绍^[68]。本文不再赘述。

7 固相聚合

由于空间位阻的原因,利用固相聚合很难得到高代的树状大分子^[69]。Bharathi^[70]推测这一特性在合成树状聚合物方面可以用来控制产物的分子量,并用实验验证了这一设想。他们以处于固相的邻苯二碘基团为活性核心增长点,以 3,5-二碘苯炔为单体,制得了分子量分布很窄的树状聚合物(聚合分散度 polydispersity < 1.3)。固相聚合还可以避免在溶液聚合中发生的分子内环化,确保由固相分离下来的聚合物仅有一个核心功能基团,易于制得内部结构相同的各种超枝共聚物。

8 结束语

树状聚合物是一个展现出旺盛生命力的年轻领域。在其性能与应用成为研究热点的同时,其合成方法有了很大发展,已从纯碳氢链,杂原子链,扩展到有机金属类,预计树状聚合物的工业化生产已为期不远。

感谢国家自然科学基金对本工作的资助。

参考文献:

- [1] Kim Y H, Webster O W. Polym Prepr (ACS Div Poly Chem), 1998, 29, 310.
- [2] Kim Y H, Webster O W. J Am Chem Soc, 1990, 112, 4592.
- [3] Wooley K L, Fr chet J M J, Hawker C J. Polymer, 1994, 35, 4489.
- [4] Persigehl P, West N, Zimmermann B, Nuyken O. Presented at the Freiburger Makromolekularem Koolquium, Freiburg, 2000.
- [5] Groot, D, Waal B F M, Reek J N H, Schenning, et al. J Am Chem Soc, 2001, 123(35), 8453.
- [6] Roy R, Zanini, D, Meunier S J, J Chem Commun, 1993, 1869.
- [7] Kobayashi H, Kawamoto S, et al. Bioconjugate Chemistry, 2001, 12(4), 587.
- [8] Hedrick J L, Hawker C J, Miller R D, et al. Macromolecules, 1997, 30, 7607.

- [9] Schmaljohann D, Voit B I, Jansen J F G A, Hedriks P. *Macromol Mater Eng*, 2000, 275, 31.
- [10] Johansson M, Hult A. *J Coat Technol*, 1995, 67, 35.
- [11] Hult A, Johansson M, Malmstrom E. *Macromol Sympo*, 1995, 98, 1159.
- [12] Gopala A, Wu H, Xu J, Heiden P J. *Appl Polym Sci*, 1999, 71, 1809.
- [13] Huybrechts J, Dusek K. *Surf Coat Int*, 1998, 82, 124.
- [14] Sunder A, Kmer M, Hanselmann R. *Angew Chem*, 1999, 111, 3758.
- [15] Schmaljohann D, Potschke P, Voit B I. *Macromolecules*, 1999, 32, 6333.
- [16] Malmstrom E, Johansson M, Hult A. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197, 3199.
- [17] Schmaljohann D, Haussler L J A. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201, 49.
- [18] de Brabander van den Berg E M M, J C M (DSM Research) *Int Patent E097/1998*, 1996.
- [19] de Brabander van den Berg E M M, J C M (DSM Research) *Chem Abstr*, 1997, 127, 82286.
- [20] Huber T, Bomber H, Kronek J, Voit B J. *Macromol Chem Phys* 1996, 200, 126.
- [21] Sunder A, Quincy M, F, Frey H. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38, 2928.
- [22] Percec V, Kawasumi M. *Macromolecules*, 1992, 25, 3843.
- [23] Reina A, Gerken A, et al. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200, 1784.
- [24] Janssen J F G A, de Brabander van den Berg E M M, Meijer E W. *Science*, 1994, 266, 1226.
- [25] Gröhn F, Kim G, Bauer B J, et al. *Macromolecules*, 2001, 34(7), 2179.
- [26] 李于飞. 高分子通报, 1993, 3, 155.
- [27] Kim C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38, 2749.
- [28] Kim C, Kim H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 3287.
- [29] Kim C, Park E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 2308.
- [30] Caiguo Gong. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38, 2970.
- [31] Hawker C G, Frchet J M J, Grubbs R B, Dao J. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 10763.
- [32] Gaynor S G, Edelman S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1996, 29(3), 1079.
- [33] Aoshima S, Frchet J M J, Grub R B, Hemml M, Leduc M. *Polym Prepr*, 1995, 36(1), 531.
- [34] Berresheim A J, Müller K. *Chem Rev*, 1999, 99, 1747.
- [35] Weil T, Wiesler U M, Hermann A, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(33), 8101.
- [36] Wiesler U M, Berresheim A J, et al. *Macromolecules*, 2001, 34(2), 187.
- [37] Hobson L J, Feast W J. *Chem Commun*, 1997, 2067.
- [38] Hobson L J, Feast W J. *PMSE (ACS)*, 1997, 7, 220.
- [39] Lu P, Paulasaary J K, Weber W P. *Macromolecules*, 1996, 29, 8583.
- [40] Ashootosh V, Ambade, Anil Kumar. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39(9), 1295.
- [41] 张其震, 孙继润, 翟利. 高等学校化学学报, 1996, 17(12), 1958.
- [42] 张其震, 孙继润, 王大庆. 高等学校化学学报, 1998, 19(5), 827.
- [43] 张其震, 孙继润, 王大庆. 高等学校化学学报, 1998, 19(7), 1175.
- [44] Malmstroem E, Hult A. *Macromolecules*, 1996, 29, 1222.
- [45] Feast M J, Stainton N M. *J Mater Chem*, 1995, 5, 405.
- [46] Hartmut Komber, Brigitte Voit. *Macromolecules*, 2001, 87.
- [47] Rao P, Tam J P. *J Am Chem Soc*, 1994, 116, 6975.
- [48] Tam J P, Zavala F P. *WO*, 1990, 9011778.
- [49] Denkwalter R G, Kolc J, Lukasavage W G. *U S Pat*, 1981, 4289872.
- [50] Kim Y H. *J Am Chem Soc*, 1992, 114, 4947.
- [51] Uhrich K E, Hawker C J, Frchet J M J, Turner S R. *Polym Mater Sci Eng*, 1991, 64, 237.
- [52] Kim Y H. *Highly Branched Aromatic Polymers*, Vol. 2, Kim Y H Ed. JAI Press Inc., Hamptonhill, Middlesex, 1995, p123.
- [53] Chang H T, Frchet J M J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 2313.
- [54] Liu M, Vladimirov, Frchet J M J. *Macromolecules*, 1999, 32, 6881.

- [55] Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mulhaupt R. *Macromolecules*, 1999, 32, 4240.
- [56] Sunder A, Hanselmann R, Frey H. *Macromolecules*, 2000, 33, 309.
- [57] Fr chet J M J, Henmi H, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubbs R B. *Science*, 1995, 269, 1080.
- [58] Hewen L. *J Polym Sci Part A; Polym Chem*, 2000, 38, 3074.
- [59] Peter F W, Simon, Axel H E, Muller A C S. *Polym Preprint*, 1997, 38(1), 498.
- [60] Sakamoto K, Aiimiya T, Kira M. *Cjem Lett*, 1997, 1245.
- [61] Mori H, Boer A, Krausch G, Müller A. H. E. *Macromolecules*, 2001, 34(20), 6871.
- [62] Bradaji M, Caminade A-M, Majoral J-P, Chaudret B. *Organometallics*, 1997, 16, 3489.
- [63] Bradaji M, Kustos M, Caminade A M, Majoral J P, Chaudret B. *Organometallics*, 1997, 16, 403.
- [64] Fiona J, Stoddart, Thomas Welton. *Polyhedron*, 1999, 18, 3575.
- [65] Serroni S, Denti G, Campagna S. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31, 1493.
- [66] Balzani V, Campagna S, Denti G. *Coordination Chemistry Reviews*, 1994, 132(5), 1.
- [67] van Bommel K J C, Metselaar G A et al. *J Org Chem*, 2001, 66(16), 5405.
- [68] 王立, 程建国, 潘杰, 封麟先. *高分子通报*, 2001, 3, 75.
- [69] Bharathi P, Patel U, Kawaguchi T, Pesak D J, Moore J S. *Macromolecules*, 1995, 8, 5955.
- [70] Bharathi P, Jeffrey S, Moore. *J Am Chem Soc*, 1997, 119, 3391.

The Sythetic Methods of Dendrtic Polymer

ZHU Ming-gang, ZHANG Qi-zhen, HOU Zhao-sheng

(*Chemistry & Chemical Engineering College of Shandong University, Jinan 250100, China*)

Abstract: The sythetic methods and the sythetic mechanicisms of dendritic polymers were reviewed, and some new developments in this respect were introduced.

Key words: Dendritic polymer, Hyperbranched polymer, Dendrimer, Synthetic method

(上接第 25 页)

The Developement of Research on New-bridged Metallocenes in Catalytic Olefin Polymerization

HOU Wei-feng, SUN Jun-quan*

(*United Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: New development of bridged metallocene catalysts for ethylene polymerization, α -olefin polymerization and ethylene/ α -olefin copolymerization was reviewed. Our review will foculs our attention on the effect of the nature of bridges.

Key words: Bridged metallocene catalysts; Olefin polymerization; The nature of bridge and the perfor-
mance of catalysis; Ge Sn B P N O bridge