

教 学

再活化链式聚合

危 岩^{1*}, 逢杰斌², 丘坤元²

(1 蔚硕大学化学系, 费城 宾州 19104, 美国;

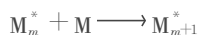
2 北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系, 北京 100871)

摘要:基于传统的链式聚合和逐步聚合二种高分子链增长过程, 提出了再活化链式聚合。按此聚合机理, 高分子的链增长是通过将一个非活性或睡眠状态的链(M_m)重新活化为活性种(M_m^*), 活性种再和一个单体(M)反应, 生成一个较大分子量的休眠产物(M_{m+1})来实现的。再活化链式聚合主要例子包括苯胺和或许其它芳香族单体的氧化聚合, 活性自由基聚合, 以及核酸和蛋白质合成中的生物聚合。

关键词:再活化链式聚合; 非经典的链式聚合; 苯胺的氧化聚合; 活性自由基聚合; 生物聚合

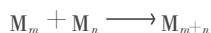
引 言

大自然在生物聚合方面非常巧妙, 能够合成出具有象像核酸、蛋白质、多糖和顺式聚异戊二烯等复杂结构的大分子。卡洛泽斯(Carothers)在 1929 年建立了合成高分子化学的概念, 提出了二种经典的高分子链增长过程^[1], 即现代术语中所谓的链式和逐步聚合^[2,3]。在经典的链式聚合中(反应式 1), 高分子链增长是通过活性种(M_m^*)和一个单体(M)反应来形成多一个单体单元的活性种(M_{m+1}^*)来实现的。按照活性种的类型, 目前已经发展有自由基^[4]、离子^[5]、基团转移^[6]、齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta)^[7]和其它金属参与或催化^[8]等多种聚合方法。



反应式(1)

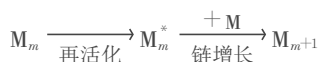
在经典的逐步聚合中(反应式 2), 链增长是通过两个任意长度(M_m 和 M_n)的多官能度反应物间官能团的反应来完成, 以生成一个更大分子量(M_{m+n})的化合物。



反应式(2)

1 一种新聚合机理(模式)

本文提出了一种新的聚合机理——称作再活化链式聚合(reactivation chain polymerization, RCP)^[9,10], 该机理适合于许多合成或生物大分子的链增长过程。在此理论(反应式 3)中, 高分子的链增长是通过将一个非活性或睡眠状态的链(M_m)重新活化即再活化为活性种(M_m^*), 活性种再和一个单体(M)反应, 生成一个较大分子量的休眠产物(M_{m+1})来实现的。



* 通讯联系人: 北京大学客座教授, E-mail: weiyen@drexel.edu;

逢杰斌现在美国作博士后研究(Advanced Materials Lab, University of New Mexico, Albuquerque, NM 87106, USA)。

反应式(3)

休眠种 M_{m+1} 重新被活化成活性种 M_m^* , 活性种再和单体反应完成另一个链增长步骤, 生成休眠种 M_{m+2} 。这个过程可以重复下去以生成高分子。这个再活化过程可以通过化学(例如氧化)的、物理(例如加热或辐射)的、或生物(酶催化)的方法实现。这个聚合过程既不是经典的链式聚合, 也不是经典的逐步聚合机理。然而, 它的特征和经典链式聚合比较接近(因此, 该聚合过程也可以称作“非经典链式聚合”)。在适当的条件下, 通过不重新活化休眠链可以在期望的阶段停止聚合过程, 因而过程变成一个活性聚合过程。非经典链式聚合的主要例子包括苯胺^[11,12] 和或许其它芳香族单体^[13] 的氧化聚合, 活性自由基聚合^[14~17], 以及核酸和蛋白质^[18] 合成中的生物聚合。

氧化聚合是一种合成聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩^[19,20] 等导电高分子的重要方法。通过详细的动力学研究^[11,12] 已经建立了聚苯胺链增长机理。如示意式 I 所示, 聚合过程从苯胺低聚物或聚合物(即反应式 3 中的 M_m) 休眠链开始。在催化剂或应用电位的存在下, 该休眠链可以被氧化(重新活化)成活性种, 象亚氨基正离子(iminium)或氮正离子(nitrenium) (M_m^*)。活性种 M_m^* 进攻中性的苯胺单体(M), 接着脱去一个质子生成一个新的更高分子量的休眠种(M_{m+1})。这个过程重复下去, 形成更大分子量的低聚物以至最终高分子^[12]。这个聚合机理很明显是再活化链式聚合, 属于非经典的链式聚合, 并且也不是以前所公认的经典逐步聚合机理^[3,19]。



示意式 I R = 增长链或引发剂如 Ph (PPDA) 或 H (PDA)

Scheme I R = propagating chain or initiator such as Ph (PPDA) or H (PDA)

2 新机理的应用

作者已经成功地应用该新机理合成具有可控端基和分子量的结构明确(well-defined structure)的苯胺低聚物。由再活化链式聚合机理的链增长特征可以预测, 最终所得聚合物的分子量应该随着 $[M]/[M_m]$ 比例的减小而下降^[2,3]。因此, 不同量的芳香胺添加剂象 *N*-苯基-1,4-苯二胺(PPDA, 苯胺二聚体)被引入到苯胺聚合体系中(见示意式 I, $R=Ph$), 聚合在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作氧化剂, 盐酸溶液作介质中进行。聚合条件和传统的苯胺聚合^[20] 一样, 除了存在添加剂以外。

PPDA 可以被看作一个链引发剂或休眠链(M_m , $m=2$), 它可以通过氧化被重新活化为活性链 M_m^* 。 M_m^* 对苯胺单体(M)发生亲电芳香取代反应产生一个休眠的苯胺三聚体(M_{m+1})。该过程重复下去以得到较大分子量的低聚物。由于苯胺(1.03V 相对于饱和甘汞电极 SCE)比二聚体(0.50V 相对于 SCE)以及后来的较高分子量低聚物具有高得多的氧化电位^[12], 因此生长链的数目主要由开始加入体系的 PPDA 的量决定。因此, 增加 PPDA 的浓度(即减小 $[M]/[M_m]$ 比例)应导致分子量下降。事实中, 作者已经发现随着 PPDA 浓度增大, 聚合物分子量显著下降(见图 1a)。

当 PPDA 为 20 mol % 时, 以聚苯乙烯为标样, 凝胶渗透色谱(GPC)所测得的数均分子量 M_n 仅约为

2600。产物最好称作低聚物。并且,随着 PPDA 浓度增大,分子量分布或多分散性(即重均分子量对数均分子量的比)变窄(见图 1b)。这些现象和所假设的机理相一致。这样,当所加 PPDA 浓度低时,生长链的

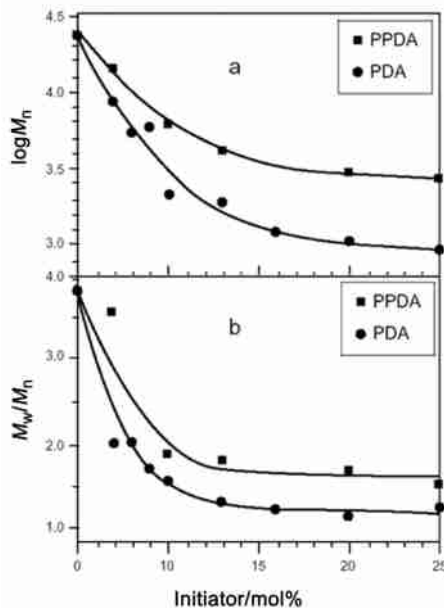


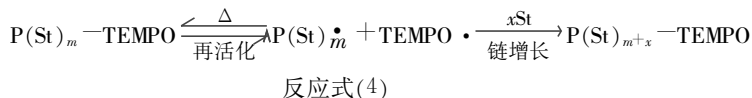
图 1 在苯胺的氧化聚合中引发剂 PPDA 和 PDA 的添加量(相对于苯胺单体的摩尔含量)对苯胺聚合物或低聚物的数均分子量(M_n)(图 a)和分子量分布(M_w/M_n)(图 b)的影响

Figure 1 Effect of the amount (mol-% based on the aniline monomer) of PPDA and PDA as initiator in the oxidative polymerization of aniline on (a) the number-average molecular weight (M_n) and (b) polydispersity (M_w/M_n) of aniline polymers or oligomers.

总数目 $[M_m]$ 既包括开始加入的 PPDA,又包括单体苯胺相对慢的氧化二聚作用产生的 PPDA^[12]。结果,增长链的数目随着聚合过程的进行而变化,导致宽的分子量分布。在高的 PPDA 浓度情况下,增长链的数目主要来自于开始添加的 PPDA,其数量稳定,导致较低的分子量多分散性。此外添加剂也能使得聚苯胺产物形成更精细的纳米结构。

在以 1,4-二苯胺(PDA)为添加剂的苯胺聚合中(见式 I, $R=H$),分子量和分子量分布均随着 PDA 浓度的增大而下降(见图 1)。再者,由于 PDA(0.62 V 相对于 SCE)具有比苯胺低的氧化电位^[12],它可以被看作起引发作用的休眠链。所得低聚物具有两个氨基端基,可以用来制备许多新的有机或高分子化合物^[21,22]。值得注意的是,在 DPA 对苯胺的摩尔比是 1:2 时,聚合停在三聚体阶段,从而一步生成端基均为氨基的三聚苯胺^[21]。不论是 PDA 还是 PPDA,添加量 $\geq 2\sim 5\text{mol}\%$ 时,产物的 GPC 图均从双峰^[23]变成一个窄的单峰。

最近在合成高分子化学中的成就之一是乙烯基类^[14~16]或环状^[17]单体的活性自由基聚合。其中的关键因素之一是增长的自由基链和封端剂 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基(TEMPO)反应生成休眠种。对于高分子链增长(反应式 4 以聚苯乙烯为例^[15]),休眠链 $P(\text{St})_m$ (TEMPO 通过 TEMPO 封端基团的热裂解而重新活化生成自由基链 $P(\text{St})_m\cdot$ 。依靠反应条件和自由基的寿命,一个或多个单体单元(St)加到重新活化的链上,接着重新被 TEMPO 封端生成具有更高分子量的休眠种 $P(\text{St})_{m+x}$ (TEMPO。这个过程具有再活化链式聚合(反应式 3)的特征。



重新活化也可以通过光化学来完成^[16]。封端剂浓度高时,重新活化的自由基的固定浓度比较低,因此链转移和链终止的发生几率最小化或者说可以被排除,结果形成活性聚合。类似的,在金属催化的原

子转移自由基聚合(ATRP)^[14b]中,重新活化是通过金属复合物从烷基卤化物链中提取卤素原子生成活性烷基自由基来实现的,活化的自由基可以继续增长,也可以从金属催化剂中夺回卤素原子再形成休眠种。

生物聚合被认为是自然界的造化,因此作为一个分开的课题被独立于合成高分子化学的聚合理论之外。根据生物化学中普遍认可的理论^[18],核糖核酸(RNAs)和蛋白质的合成包括脱氧核糖核酸(DNA)和信使RNA(*mRNA*)模板。在RNA合成的生长(高分子增长)阶段,RNA聚合酶在3'到5'方向上移动和展开DNA模板的17对Watson-Crick碱基对,形成转录“气泡”。这个气泡包含有RNA聚合酶、DNA和在3'位末端具有催化点的初期RNA, RNA中3'-羟基的位置使它很容易和三磷核糖核苷酸的 α -磷原子反应^[18,24]。一旦气泡形成,初期RNA中的3'-羟基变成一个活性种,它和与DNA模板上的碱基互补的三磷核糖核苷酸反应,生成具有较高分子量的RNA转录本。通过在DNA模板上沿5'方向移动转录气泡一个碱基对,新形成的休眠RNA链(M_m)被重新活化为具有活性3'-羟基的活性种 M_m^* 。再在催化位上加成一个互补的三磷核糖核苷酸(M)又生成一个休眠RNA(M_{m+1})以完成另一个链增长步骤。依照再活化的链式聚合机理,这个过程不断重复,聚合一直进行,直到到达DNA上的终止碱基序列。

蛋白质的合成(翻译)按照RNA转录的相同的机理进行^[18]。初期的肽-*tRNA*(M_m)从A(氨酰基)到P(肽基)核蛋白体位或核蛋白体到信使RNA(*mRNA*)模板的下一个密码子以及氨酰基-*tRNA*到空位A的键合可以被看作链的重新活化。活化的肽基链(M_m^*)在P位和氨酰基-*tRNA*(M)的反应完成链增长的另一步,以在A位生成更长的休眠链(M_{m+1})。类似的,纤维素^[25]的生物合成包括纤维素合酶的运动和尿苷5'-二磷酸-葡萄糖分子的键合(重新活化)以及两个糖基转移酶的合作将纤维素二糖单元加到纤维素链上(链增长)。

3 结束语

本文提出了一种新的聚合机理——再活化链式聚合机理,并且以苯胺的氧化聚合、活性自由基聚合,以及RNAs、蛋白质、纤维素的生物合成为例进行了说明。这样,所有已知的高分子形成过程,包括天然的或合成的,可以由三种基本机理解释:经典链式聚合、再活化链式聚合和经典逐步聚合。经典链式聚合可以看作是再活化链式聚合在再活化过程同时发生或非常快情况下的一种特例。尽管关于该新机理的完全适用范围仍在研究中,本文仅以具有可控分子量和端基以及低分子量分布的苯胺低聚物的合成为例说明了该新机理的应用。作者现在正在进行再活化链式聚合的概念模型的定量化工作,并且在努力发展一种适合于所有已知聚合过程的可能的统一机理。

致谢 作者非常感谢R. O. Hutchins, W. Magee和R. Dickstein对本工作的讨论以及所有进行与本文有关的实验测试工作的学生和同事。本工作得到NIH(DE-09848)和Akzo-Nobel Corp.的资助。

参考文献:

- [1] Carothers W H. J Am Chem Soc, 1929, 51, 2548; Chem Rev, 1931, 8, 353.
- [2] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953; Lenz R W. Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, Wiley, New York, 1967.
- [3] Odian G. Principles of Polymerization, 3rd ed Wiley New York, 1991.
- [4] Bevington J C. Radical Polymerization, Academic, New York, 1961.
- [5] Szwarc M. Nature, 1956, 178, 1168; Faust R, Kennedy J P. Polym Bull, 1986, 15, 317.
- [6] Webster O W, Hertler W R, Sogah D Y, Farnham W B, RajanBabu T V. J Am Chem Soc, 1983, 105, 5706.
- [7] Boor J Jr. Ziegler-Natta Catalysis and Polymerizations, Academic, New York, 1979.
- [8] Grubbs R H, Tumas W. Science, 1989, 243, 907; Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1995, 117, 6414.
- [9] Wei Y. J Chem Educ, 2001, 78(4), 551.
- [10] Wei Y. Preprints (Part 1) IUPAC World Polymer Congress 2002, 39th International Symposium on Macromolecules, July 7-12, 2002, Beijing, China, p14.
- [11] Wei Y, Sun Y, Tang X. J Phys Chem, 1989, 93, 4878; Wei Y, Tang X, Sun Y, Focke W W. J Polym Sci, A: Polym Chem, 1989, 27, 2385;

- Wei Y, Ramakrishnan H, Patel S A. *Macromolecules*, 1990, 23, 758; Wei Y, Hsueh K F, Jang G W. *Polymer*, 1994, 35, 3572; Wei Y, Li S, Jia X, Chen M H, Mathai M W, Yeh J M, Li W, Wang Z Y, Yang C, Gao J P, Jansen S A, Narkis M, Siegmann A, Hsieh B R. In *Semiconducting Polymers: Applications, Properties and Synthesis*; Hsieh B R, Wei Y. Eds.. ACS Symposium Series 735; American Chemical Society, Washington, DC, 1999, p 384-398.
- [12] Wei Y, Jang G W, Hsueh K F, Chan C C, Hariharan R, Patel S A, Whitecar C K. *J Phys Chem*, 1990, 94, 7716.
- [13] Wei Y, Chan C C, Jang G W, Tian J. *Chem Mater*, 1991, 3, 888; Wei Y, Tian J, Yang D. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1991, 12, 617.
- [14] (a) Webster O W. *Science*, 1991, 251, 887; (b) Patten T E, Xia J, Abernathy T, Matyjaszewski K. *Science*, 1996, 272, 866.
- [15] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. *Trends Polym Sci*, 1994, 2, 66.
- [16] Otsu T, Yoshida M. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1982, 3, 127.
- [17] Wei Y, Connors E J, Jia X, Wang B. *Chem Mater*, 1996, 8, 604.
- [18] Stryer L. *Biochemistry*, 4th ed; Freeman, New York, 1995, p 841-910.
- [19] Skotheim T A Ed. *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, New York, 1986, Vols. 1 and 2. Genies E M, Boyle A, Lapkowski M, Tsintavis C. *Synth. Met*, 1990, 36, 139.
- [20] MacDiarmid A G, Chang J C, Richter A F, Somasiri N L D, Epstein A J. In *Conducting Polymers*, Alcaer L. Ed, Reidel, Holland, 1987, p 105-120.
- [21] Wei Y, Yang C, Ding T. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37, 731.
- [22] Wang Z Y, Yang C, Gao J P, Lin J, Meng X S, Wei Y, Li S. *Macromolecules*, 1998, 31, 2702.
- [23] Tang X, Sun Y, Wei Y. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1988, 9, 829.
- [24] Daube S S, von Hippel P H. *Science*, 1992, 258, 1320.
- [25] Arioli T, Peng L, Betzner A S, Burn J, Wittke W, Herth W, Camilleri C, H² fe H, Plazinski J, Birch R, Cork A, Glover J, Redmond J, Williamson R E. *Science*, 1998, 279, 717.

Reactivation Chain Polymerization

WEI Yan¹, PANG Jie-bin², QIU Kun-yuan²

(1 *Department of Chemistry, Drexel University, Philadelphia, PA 19104, USA*

2 *Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)*

Abstract: A new general mechanism of polymerization, reactivation chain polymerization, has been proposed based on the classical chain and step polymerization mechanisms. According the present mechanism, the polymer chain propagation is accomplished by reactivating a nonreactive or dormant chain (M_m) to a reactive species (M_m^*), which reacts with a monomer (M), leading to formation of a dormant product with higher molecular weight (M_{m+1}). Major examples of the reactivation chain polymerization include the oxidative polymerization of aniline and probably other aromatic monomers, living radical polymerization, and biological polymerization for the synthesis of nucleic acids and proteins.

Key words: Reactivation chain polymerization; Nonclassical chain polymerization; Oxidative polymerization of aniline; Living radical polymerization; Biological polymerization