

点击化学在非线型聚合物设计与合成中的应用

饶静一 徐建 张彦峰 李昌华 刘世勇*
(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘要 将 Click 反应(点击化学)与原子转移自由基聚合(ATRP),开环聚合(ROP),以及可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合等方法相结合,成功设计并合成了一系列不同拓扑结构、不同组成且结构明确的非线型聚合物。其主要设计思想是:首先通过各种活性/可控自由基聚合方法将叠氮和炔基等特定的 Click 反应位点引入高分子链;然后在 Cu(I)的催化下进行 Click 反应,从而得到特定链构造的非线型聚合物。包括环状聚合物、ABC 三杂臂星型聚合物、ABCD 四杂臂星型聚合物、含有 C₆₀的杂臂高分子复合材料以及 Y 型多肽嵌段聚合物等。且 ATRP,ROP 以及 Click 反应的反应条件是相互兼容的,采用一步法便可成功制备结构明确的含有聚苯乙烯(PS)、聚己内酯(PCL)和聚(*N,N*-二甲基胺乙基甲基丙烯酸酯)(PDMAEMA) 3 种嵌段的 ABC 三杂臂星型聚合物。

关键词 Click 反应,开环聚合,原子转移自由基聚合,可逆加成-断裂链转移聚合,非线型聚合物

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)Suppl-418-04

非线型聚合物由于其优良的机械性能,及在结晶、溶解、粘度,和溶液中自组装等行为上的独特的优势,引起了工业界和学术界的广泛关注。非线型聚合物的合成早期主要是采用条件苛刻的活性阴离子聚合方法,而近 10 年间活性/可控自由基聚合技术的飞速发展为该聚合物的合成提供了较为简单的方法,但仍存在合成步骤繁琐、纯化困难及收率较低等问题^[1]。因此,寻找一种简便且适应性强的非线型聚合物合成方法仍具有一定的挑战性。

近年来 Sharpless 等发展了一种名为“Click Chemistry”的新技术,它在温和条件下即可快速有效进行的反应。这种具有高选择性和定量特点的反应方式为高效合成各种新型聚合物提供了强有力的工具^[2]。我们将 Click 反应与原子转移自由基聚合(ATRP),开环聚合(ROP),以及可逆加成断裂链转移(RAFT)可控活性聚合手段相结合,设计并合成了一系列非线型聚合物,包括环状聚合物、ABC 三杂臂星型聚合物、ABCD 四杂臂星型聚合物、含有 C₆₀的杂臂高分子复合材料以及 Y 型多肽嵌段聚合物等。Click 反应的引入为复杂结构高分子的设计提供了便捷高效且实用性强的方法,为高分子的合成和构造开辟了一条新途径。

结果与讨论

首先,我们用含炔基的引发剂引发 *N*-异丙基丙烯酰胺的 ATRP 聚合,将所得聚合物用 NaN₃进行端基改性,得到一端为炔基,另一端为叠氮的线型遥爪聚合物。然后在该聚合物的极稀溶液中,通过高分子链内的 Click 反应便可制备出具有温度敏感性的环状聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM),如图 1 所示。在此基础上,我们还采取类似方法合成了环状聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-*b*-聚(*N,N*-二甲基丙烯酰胺)(PNIPAM-*b*-PDMA)二嵌段聚合物。以这些环状聚合物为模型,我们进一步研究了环状高分子链在溶液中的聚集和组装行为,取得了一些有意义的结果。

杂臂星型聚合物是指将多个化学组成不同的线性链段或者分子量具有显著差别的相同支链接于同一中心点上构筑形成的一类星型支化聚合物^[3]。其独特的结构和流变学性质决定了该种聚合物在工业和科研领域都将有着广泛的应用前景。然而现有的合成方法却不能简单有效的制备出具有可控臂长、

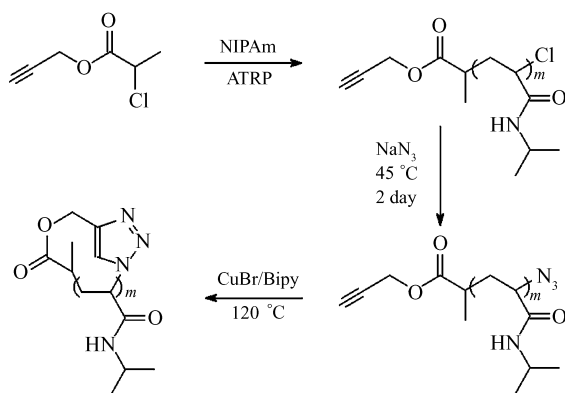
图1 环状聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)的合成示意图

Fig. 1 Reaction scheme for the preparation of macrocyclic PNIPAM

组成且结构明确的杂臂星形聚合物^[4]。

针对这些问题,我们首先设计并合成了一系列含有炔基或叠氮基团的多官能团小分子引发剂。通过 ATRP、ROP 等聚合手段,引发包括 *N*-异丙基丙烯酰胺、己内酯、苯乙烯等单体的聚合,从而制备了多种含端炔基或叠氮基团的 V 型聚合物。再利用高分子链上特定的 Click 反应位点,将不同聚合物链段进行组合,便可很方便的制备一系列不同组成的杂臂星形聚合物。如图 2 所示,聚乙二醇-聚己内酯-聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PEG-PCL-PNIPAM)的 ABC 三杂臂星型聚合物,聚苯乙烯-聚乙二醇-聚己内酯-聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PS-PEG-PCL-PNIPAM)的 ABCD 四杂臂星型聚合物。我们还以含叠氮基团的聚环氧乙烷-聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(MPEG-PNIPAM) V 型聚合物为原料,如图 3 所示,通过 C_{60} 与叠氮基团之间进行的 1,3-偶极加成反应将 C_{60} 作为一个疏水段引入聚合物体系当中,制备了含 C_{60} 的杂臂高分子复合材料。

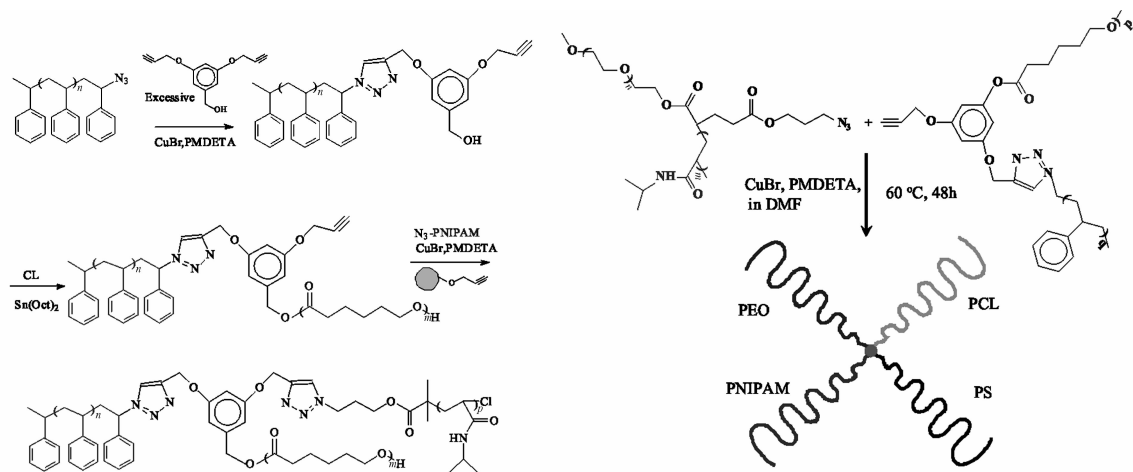


图2 ABC 三杂臂星型聚合物、ABCD 四杂臂星型聚合物的合成示意图

Fig. 2 Schematic illustration of preparation of ABC and ABCD miktoarm star copolymers

已有文献报道,ATRP 可分别与 ROP 或 Click 反应实现一步法聚合^[5,6]。在此基础上,我们首先合成了一个分子中间体,分别带有能进行 Click 反应的炔基,能引发原子转移自由基聚合的 α -Br 基团,以及能够引发开环聚合的羟基三类反应性基团。将其作为中心分子,Sn(Oct)₂、CuBr/PMDETA 为复合催化体系,在含有己内酯和 *N,N*-二甲胺乙基甲基丙烯酸酯以及等当量的叠氮端基聚苯乙烯的甲苯溶液中,80 °C 反应 12 h 一步法制备了聚苯乙烯-聚己内酯-聚(*N,N*-二甲胺乙基甲基丙烯酸酯)(PS-PCL-PDMAEMA)的 ABC 三杂臂星型聚合物见图 4,证明了 ATRP、ROP 以及 Click 反应的反应条件是相互兼容的。该方法具有很强的通用性和实用性,在复杂结构聚合物设计和合成上有着广泛的应用前景。

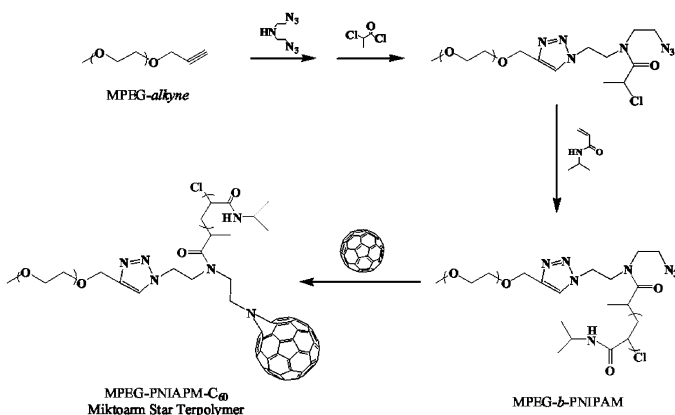
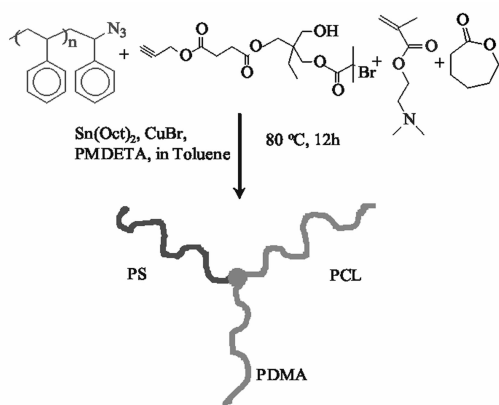
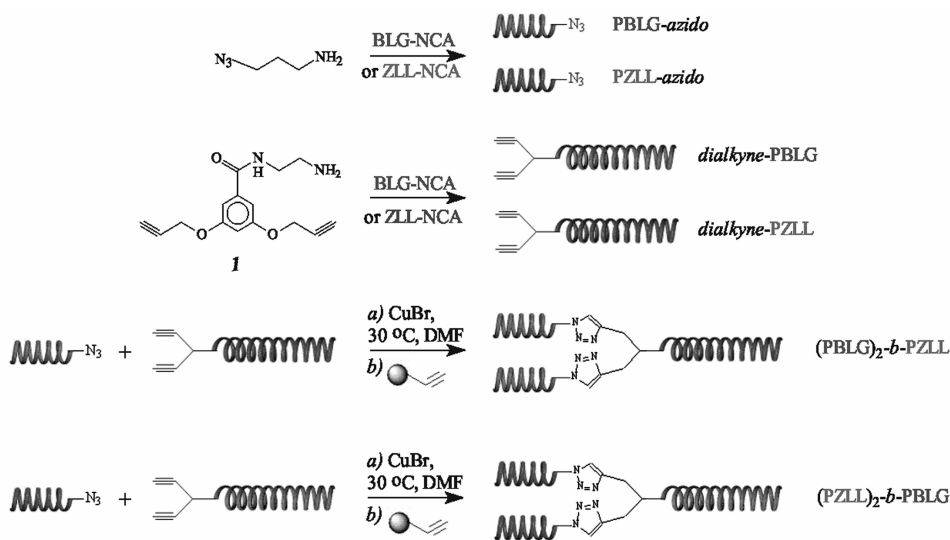
图 3 MPEG-PNIPAM-C₆₀ 杂臂星型聚合物的合成示意图Fig. 3 Reaction scheme for preparation of MPEG-PNIPAM-C₆₀ miktoarm star copolymer

图 4 一步法合成 ABC 三杂臂星型聚合物

Fig. 4 Schematic illustration of one-pot synthesis of ABC miktoarm star copolymer

图 5 AB₂, A₂B Y 型多肽嵌段聚合物的合成示意图Fig. 5 Schematic illustration of synthesis of well-defined AB₂ and A₂B Y-shaped miktoarm star polypeptide copolymers

以多肽为基础构建的新型生物医用高分子材料已成为当今研究的热点之一^[7]。我们首次将新型的“Click Chemistry”技术与传统的 NCA 开环聚合方法相结合,设计并合成了含聚谷氨酸苄酯和聚苄氧羰基赖氨酸嵌段的 AB₂、A₂B Y 型多肽嵌段聚合物。合成思路如图 5 所示。首先,我们通过 NCA 的开环聚合反应,合成了链端带有双炔基或叠氮基团的聚谷氨酸苄酯(azido-PBLG 及 dialkyne-PBLG)和聚苄氧羰基赖氨酸(azido-PZLL 及 dialkyne-PZLL)。然后在 Cu(I) 的催化下,使叠氮基团与炔基之间发生 Huisgen 1,3-偶极环加成反应。需要注意的是,反应过程中需投入过量的叠氮官能化多肽,以保证大分子前体上的炔基反应完全,最后再用炔基树脂将过量部分除尽,便可得到结构确定的 AB₂ 和 A₂B Y 型多肽嵌段聚合物。

此外,Click 反应还可用于自组装体的固定和功能性,我们成功实现了胶束的壳交联,聚离子复合物胶束的核交联,以及壳交联胶束的表面功能等。

综上所述,利用“Click Chemistry”的高选择性与高效性,结合各种活性/可控自由基聚合技术,我们可以便捷高效的合成不同拓扑结构、不同组成且结构确定的非线性型聚合物。可以预见,这种制备非线性型聚合物的方法将成为各种功能性材料的研究及其规模化生产的强有力工具。

参 考 文 献

- 1 Hadjichristidis N H, Pitsikalis M, Pispas S, Iatrou H. *Chem Rev*[J], 2001, **101**:3 747
- 2 Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem, Int Ed*[J], 2001, **40**:2 004
- 3 Tsoukatos T, Hadjichristidis N. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*[J], 2002, **40**:2 575
- 4 Wouter G S, Reyntjens J S, Goethals E. *Polym Adv Technol*[J], 2001, **120**:107
- 5 Gao H F, Matyjaszewski K. *Macromolecules*[J], 2006, **39**:4 960
- 6 Mecerreyes D, Atthoff B, Boduch K A, Trollsås M, Hedrick J L. *Macromolecules*[J], 1999, **32**:5 175
- 7 Rodriguez-Hernández J, Lecommandoux S. *J Am Chem Soc*[J], 2005, **127**:2 026

Applications of Click Chemistry in Design and Synthesis of Well-Defined Nonlinear Copolymers

RAO Jing-Yi, XU Jian, ZHANG Yan-Feng, LI Chang-Hua, LIU Shi-Yong*

(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract Well-defined nonlinear-shaped copolymers with varying compositions and controlled chain architectures were synthesized *via* a combination of click reaction' with various controlled/'living' polymerization techniques such as ring-opening polymerization (ROP), atom transfer radical polymerization (ATRP), and reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. These approaches mainly rely on the introduction of azide or alkynyl groups into the different location of polymer chains; the subsequent click reaction catalyzed by Cu(I) leads to facile preparation of nonlinear-shaped polymers with specific architectures, including macrocyclic polymers, ABC or ABCD miktoarm star polymers, C₆₀-containing hybrid materials, and Y-shaped polypeptides. As the reaction conditions of ATRP, ROP, and Click reaction are compatible, we successfully demonstrated the one-pot synthesis of well-defined ABC miktoarm star copolymer containing polystyrene (PS), poly(ϵ -caprolactone) (PCL), and poly(2-(*N,N'*-dimethylamino) ethyl methacrylate) (PDMA) blocks.

Keywords click reaction, ring-opening polymerization, ATRP, RAFT, nonlinear-shaped polymer