

# 紫外光引发双单体法合成超支化聚( $\beta$ -环糊精)

吕晓燕, 范晓东, 田威, 魏晓莹

(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

**摘要:**通过对 $\beta$ -环糊精单体的功能化改性合成出 $BB_x'$ 型环糊精大单体,再通过双单体法在紫外光引发的条件下,用 $BB_x'$ 型单体与 $A_2$ 型单体反应,合成出超支化聚( $\beta$ -环糊精)。对 $BB_x'$ 型环糊精大单体及聚合物的结构进行了表征,结果表明所合成的单体及聚合物与设计结构相一致。

**关键词:**  $BB_x'$ 型环糊精大单体;紫外光引发聚合;双单体法

中图分类号: O636.12

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)08-0052-04

## Synthesis of hyperbranched poly( $\beta$ -cyclodextrin) via ultraviolet initiated double-monomer method

LU Xiao-yan, FAN Xiao-dong, TIAN Wei, WEI Xiao-ying

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:**  $BB_x'$  type  $\beta$ -cyclodextrin monomer is first synthesized via the modification of  $\beta$ -cyclodextrin monomer, and then hyperbranched poly( $\beta$ -cyclodextrin) is successfully prepared via ultraviolet initiated double-monomer method from  $BB_x'$  type and  $A_2$  type monomers. The molecular structures of  $BB_x'$  type monomer and hyperbranched polymer are characterized, and the results indicate that the resultant polymer is in accordance with what is designed.

**Key words:**  $BB_x'$  type cyclodextrin monomer; ultraviolet initiated polymerization; double-monomer method

过去的十几年中超支化聚合物由于其独特的结构及物理化学性质而得到广泛的关注<sup>[1-8]</sup>,目前普遍采用的超支化聚合物合成方法是 $AB_n$  ( $n \geq 2$ )型单体的自缩合反应<sup>[4-8]</sup>。然而 $AB_n$ 型单体的制备往往需要繁琐的合成过程,从而限制了其工业化应用<sup>[6-8]</sup>。研究者用“ $A_2 + B_3$ ”型双单体法<sup>[9-10]</sup>制备超支化聚合物,又进一步发展了双单体法<sup>[11-14]</sup>,由商品化的 $A_2$ 和 $BB_2'$ 型单体反应合成出一系列超支化聚合物。用双单体法合成超支化聚合物可将新的结构单元引入到聚合物结构中,同时拓展了合成途径并简化了单体合成中繁琐的步骤<sup>[1-14]</sup>。紫外光引发聚合是聚合物制备与固化成型的一种常用方法<sup>[15-18]</sup>。在笔者所在课题组近几年有关超支化聚( $\beta$ -环糊精)( $\beta$ -CD)<sup>[19-20]</sup>、紫外光聚合物<sup>[17-18]</sup>及双单体法制备超支化聚合物<sup>[21]</sup>的研究基础上,笔者将紫外光聚合物和双单体法结合起来,即以1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(含氢双封头)为 $A_2$ 型单体,以改性的 $\beta$ -环糊精大单体为 $BB_x'$ 型单体,通过紫外光引发进行硅氢加成反应制备出超支化聚( $\beta$ -环糊精)。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

按文献[20]方法合成6位单取代烯丙基胺胺化

$\beta$ -CD(mono-6-ALA- $\beta$ -CD); 丙烯酰氯, Alfa Aesar公司; 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(含氢双封头), 化学纯, 浙江三门乡有机硅助剂厂; 二乙酰丙酮铂 $[Pt(acac)_2]$ , Alfa Aesar公司; 其他化学试剂均为分析纯。

Bruker AV-500核磁共振仪, 二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 四甲基硅为内标; 德国Vario EL III型元素分析仪; 岛津Kratos CFR plus型飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)仪。

### 1.2 $BB_x'$ 型环糊精大单体的合成

将mono-6-ALA- $\beta$ -CD(1.19 g, 1 mmol)溶于5 mL DMF中, 将丙烯酰氯(0.72 g, 8 mmol)溶于2 mL DMF中后于室温下将其滴入到mono-6-ALA- $\beta$ -CD溶液中, 于70℃反应24 h。反应结束后旋转蒸发除去过量的丙烯酰氯和DMF, 并在大量的丙酮中沉淀得到产物, 于30℃真空干燥3 d。

核磁共振氢谱( $^1H$ -NMR),  $\delta$ : 3.48 ~ 3.82( $\beta$ -CD的质子峰); 4.95(7H, C1-H); 4.68(6H, C6-O-H); 5.61 ~ 5.89(14H, C2, 3-O-H); 2.91, 2.95(2H,  $\beta$ -CD-CH<sub>2</sub>-NH-); 5.13(2H, -NH-CH=CH<sub>2</sub>); 5.41(1H, -NH-CH=CH<sub>2</sub>); 5.56, 6.08(-COO-CH=CH<sub>2</sub>); 5.89(-COO-CH=CH<sub>2</sub>)。

收稿日期: 2009-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(20674060)资助项目

作者简介: 吕晓燕(1984-), 女, 硕士生; 范晓东(1955-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事超支化聚合物的研究, 通讯联系人, 029-88431655, xfang@126.com。

核磁共振碳谱 ( $^{13}\text{C}$ -NMR),  $\delta$ : 102.35 (C1); 81.83 (C4); 89.02 (C4'); 73.42, 72.62, 72.43 (C3, C5, C2); 70.46 (C3'); 69.34 (C5'); 64.05 (C6'); 61.09 (C6); 129.01 ( $-\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 122.20 ( $-\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 50.09 ( $\beta$ -CD- $\text{NH}-\text{CH}_2-$ ); 47.23 ( $\beta$ -CD- $\text{CH}_2-\text{NH}-$ ); 127.99 ( $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 125.53 ( $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 20.17 ( $\beta$ -CD- $\text{CH}_2-\text{COO}-$ )。

元素分析实测值(%): C 41.70, H 6.37, N 0.91。

MALDI-TOF 质谱,  $m/z$ : 1258.0 (平均值)。

### 1.3 超支化聚( $\beta$ -环糊精)的合成

将  $\text{BB}_x'$  型环糊精单体 (0.64 g, 0.5 mmol) 溶于 3 mL DMF 中, 将含氢双封头 (0.067 g, 0.5 mmol) 溶于 2 mL DMF 中, 并于室温下滴入到  $\text{BB}_x'$  型环糊精单体溶液中, 用铝箔将烧瓶包裹严密, 加入光引发剂  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  (3 mg), 在 471.4 mW/cm<sup>2</sup> 光强度下于室温水浴中反应 10 h。反应结束后在大量丙酮中沉淀得到产物, 于 30℃ 真空干燥 3 d。

$^1\text{H}$ -NMR,  $\delta$ : 3.41 ~ 3.76 ( $\beta$ -CD 的质子峰); 4.91 (7H, C1-H); 5.84 ( $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5.75 ( $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 2.91 (2H,  $-\beta$ -CD- $\text{CH}_2-\text{NH}-$ ); 2.71 (1H,  $-\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}_2-$ ); -0.04 (6H,  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ); -0.02 (6H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ ); 2.06 ( $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{Si}-$ )。

$^{13}\text{C}$ -NMR,  $\delta$ : 101.67 (C1); 73.34, 72.82, 72.63 (C3, C5, C2); 81.81 (C4); 61.06 (C6); 100.56 (C1'); 71.21 (C3'); 83.56 (C4'); 69.64 (C5'); 63.97 (C6'); 126.85 ( $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 124.33 ( $-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 43.52 ( $-\beta$ -CD- $\text{CH}_2-\text{NH}-$ ); 50.87 ( $-\beta$ -CD- $\text{NH}-\text{CH}_2-$ ); 45.51 ( $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 2.06 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ ); 1.89 ( $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{BB}_x'$ 型环糊精大单体的分子设计与合成

( $\text{A}_2 + \text{BB}_x'$ ) 型双单体法是利用  $\text{BB}_x'$  型单体中的 B 与 B' 官能团反应活性的差异, 使 A 官能团首先与 B 反应生成  $\text{AB}_x'$  型单体, 然后进行单体自缩合反应合成出超支化聚合物<sup>[9-14]</sup>。根据研究结果<sup>[21]</sup>, 烯丙基胺中双键的硅氢加成活性强于丙烯酰氯中的双键, 因此首先按照文献<sup>[20]</sup>将烯丙基胺中的双键作为 B 官能团引入到环糊精母体, 再通过丙烯酰氯酰化将丙烯酰氯中的双键作为 B' 官能团引入到环

糊精母体, 从而得到可用于进行双单体法合成超支化聚合物的  $\text{BB}_x'$  型功能化环糊精大单体 (图 1)。

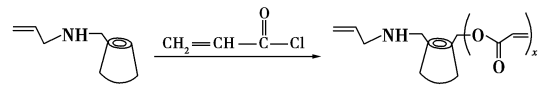


图 1  $\text{BB}_x'$  的合成

图 2 为  $\text{BB}_x'$  型环糊精大单体的  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱, 从图 2(a) 中可看出, 单体中  $\delta = 5.56, 6.08, 5.89$  处丙烯酰氯中质子峰的产生, 说明环糊精上发生了酰化反应; 图 2(b) 中  $\delta = 20.17, 127.99, 125.53$  处丙烯酰氯中碳原子峰的产生, 进一步证明了  $^1\text{H}$ -NMR 的结论。由飞行时间质谱 (图 3) 测得的环糊精大分子单体的数均分子质量, 得出该单体的平均酰化度约为 1.53, 说明 B' 官能团的平均个数为 1 或 2 个。

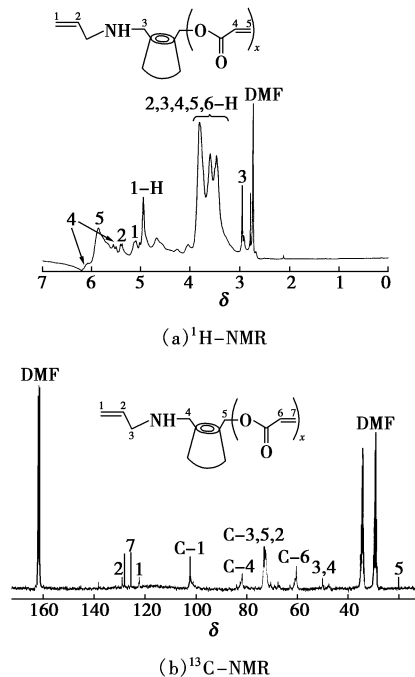


图 2  $\text{BB}_x'$  的  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR

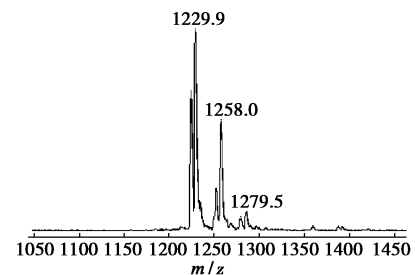


图 3  $\text{BB}_x'$  型环糊精大单体的飞行时间质谱

### 2.2 超支化聚( $\beta$ -环糊精)的合成与表征

以含氢双封头为  $\text{A}_2$  单体, 合成的环糊精大单体为  $\text{BB}_x'$  单体, 通过紫外光引发, 进行双单体法聚合,

A<sub>2</sub> 单体中的 Si—H 先与 BB<sub>x</sub>' 单体中的烯丙基胺上的双键进行硅氢加成反应,生成 AB<sub>x</sub>' 型中间体,然

后该中间体进行自缩合反应生成超支化聚(β-环糊精)(图 4)。

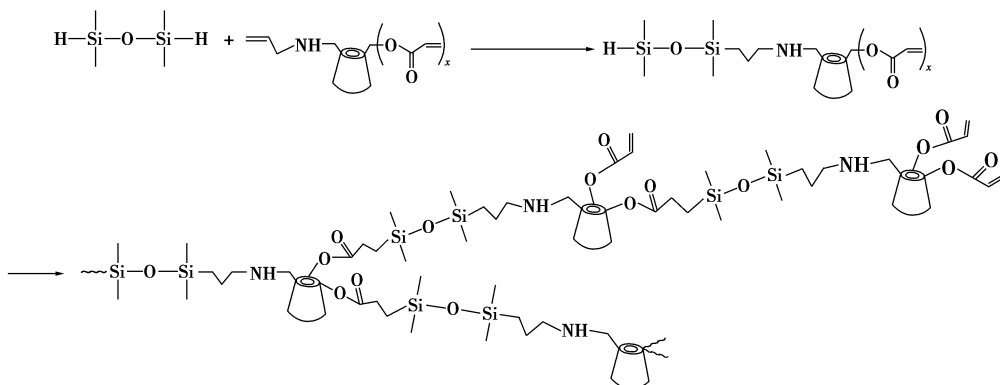


图 4 超支化聚(β-环糊精)的合成

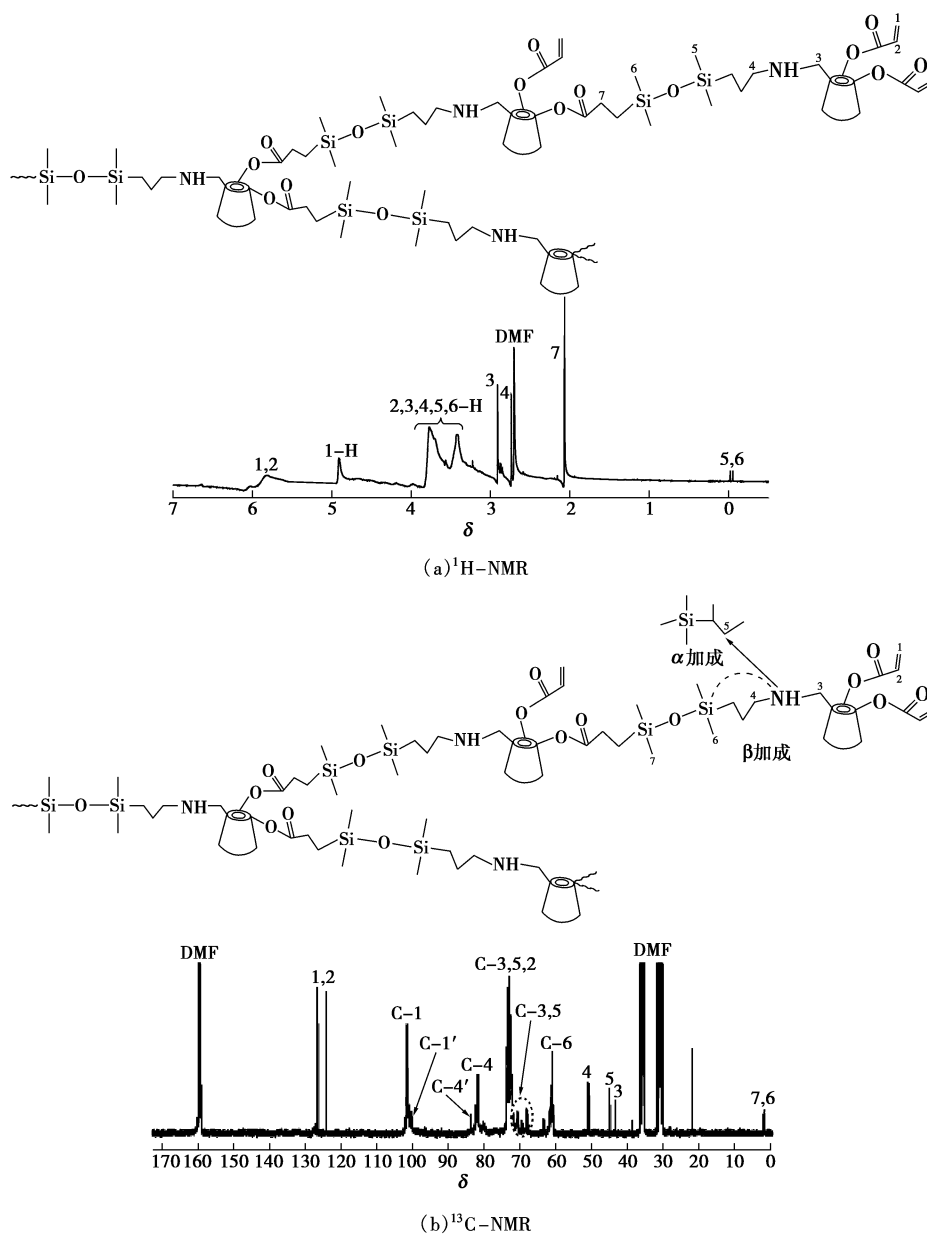


图 5 超支化聚(β-环糊精)的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR

从图5可以看出,相对于单体聚合物在 $\delta = 2.06, -0.02, -0.04$ 处产生新的质子峰,分别归属于硅氢加成所产生的甲基和亚甲基上的质子峰,说明了聚合反应的发生;此外相对于单体 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中 $\delta = 5.13, 5.41$ 处烯丙基胺上质子峰的消失,说明了聚合机理的正确性。从 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图可以看出,与单体相比,聚合物在 $\delta = 45.51, 1.89, 2.06$ 处产生新的碳原子峰,分别为 $\alpha$ 和 $\beta$ 加成所产生的甲基、亚甲基上的碳原子峰,以及129.01, 122.20处碳原子峰的消失也进一步证明了 $^1\text{H-NMR}$ 的结论。

### 参考文献

- [1] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications [J]. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 183 - 275.
- [2] Hult A, Johansson M, Malmstrom E. Hyperbranched polymers [J]. *Adv Polym Sci*, 1999, 143: 2 - 34.
- [3] Cheng K C, Wang L Y. Kinetic model of hyperbranched polymers formed in copolymerization of  $\text{AB}_2$  monomers and multifunctional core molecules with various reactivities [J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 5657 - 5664.
- [4] Liu H, Nasman J H, Skrifvars M J. Radical alternating copolymerization: A strategy for hyperbranched materials [J]. *Polym Sci A: Polym Chem*, 2000, 38: 3074 - 3085.
- [5] Kuchanov S, Slot H, Stroks A. Development of a quantitative theory of polycondensation [J]. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 563 - 633.
- [6] Powell K T, Cheng C, Wooley K L. Complex amphiphilic hyperbranched fluoropolymers by atom transfer radical self-condensing vinyl (co) polymerization [J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 4509 - 4515.
- [7] Cheng K C, Chuang T H, Chang J S, *et al.* Effect of feed rate on structure of hyperbranched polymers formed by self-condensing vinyl polymerization in semibatch reactor [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 8252 - 8257.
- [8] Cheng K C. Kinetic model of hyperbranched polymers formed by self-condensing vinyl polymerization of  $\text{AB}^*$  monomers in the presence of multifunctional core molecules with different reactivities [J]. *Polymer*, 2003, 44: 877 - 882.
- [9] Jikei M, Chon S H, Kakimoto M, *et al.* Synthesis of hyperbranched aromatic polyamide from aromatic diamines and trimesic acid [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 2061 - 2064.
- [10] Emrick T, Chang H T, Fréchet J M J. An  $\text{A}_2 + \text{B}_3$  approach to hyperbranched aliphatic polyethers containing chain end epoxy substituents [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 6380 - 6382.
- [11] Gao C, Yan D Y. Hyperbranched polymers made from commercially available  $\text{A}_2$  and  $\text{BB}_2'$  type monomers [J]. *Chem Commun*, 2001 (1): 107 - 108.
- [12] Yan D Y, Gao C. Hyperbranched polymers made from  $\text{A}_2$  and  $\text{BB}_2'$  type monomers, 1. polyaddition of 1-(2-aminoethyl)piperazine to divinyl sulfone [J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 7693 - 7699.
- [13] Gao C, Yan D Y. Hyperbranched polymers made from  $\text{A}_2, \text{B}_2$  and  $\text{BB}_2'$  type monomers, 2. preparation of hyperbranched copoly(sulfone-amine)s by polyaddition of *N*-ethylethylenediamine and piperazine to divinyl sulfone [J]. *Polymer*, 2001, 42: 3437 - 3443.
- [14] Gao C, Yan D Y, Tang W. Hyperbranched polymers made from  $\text{A}_2$  and  $\text{BB}_2'$  type monomers, 3. polyaddition of *N*-methyl-1, 3-propanediamine to divinyl sulfone [J]. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 2623 - 2629.
- [15] Nasefa M M, Hegaz E A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films [J]. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 499 - 561.
- [16] Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers [J]. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 605 - 665.
- [17] 张国彬, 范晓东, 孔杰, 等. 紫外光引发硅氢加成反应制备超支化聚碳硅烷 [J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28 (12): 2403 - 2407.
- [18] 张国彬, 范晓东, 孔杰, 等. 超支化聚硅氧烷的紫外光固化行为及固化动力学研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28 (8): 1598 - 1605.
- [19] Tian W, Fan X D, Kong J, *et al.* Cyclodextrin-based hyperbranched polymers: Molecule design, synthesis, and characterization [J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 640 - 650.
- [20] 田威, 范晓东, 姜敏, 等. 超支化聚( $\beta$ -环糊精)的合成与表征 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29 (1): 193 - 196.
- [21] Wang S J, Fan X D, Kong J, *et al.* A new controllable approach to synthesize hyperbranched poly(siloxysilanes) [J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2008, 46: 2708 - 2720. ■

## 欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近10年,已成为编辑部 and 外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdihg.com.cn>。