

开环易位聚合(ROMP)在星型聚合物合成中的应用进展

周楚璐^{a,b,c} 侯翠苹^b 陈伟^a 王立杰^a 程建华^{*,b,c}^(a) 中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司 长沙 410014)^(b) 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)^(c) 中国科学技术大学 合肥 230026)

摘要 开环易位聚合(ROMP)是一种单环或多环烯烃进行开环聚合反应形成功能化聚合物的方法,已经发展成为一种合成先进聚合物材料的高效方法之一。而星型聚合物由于特殊的结构和性能将在学术和工业的材料科学和纳米技术领域发挥越来越重要的作用。本综述从聚合方法、聚合单体、引发剂、交联剂等方面讨论了 ROMP 在星型聚合物合成中的应用,并介绍了 ROMP 合成的星型聚合物的应用领域和前景,客观地评价了各种 ROMP 方法的优势和局限性。这项工作旨在促进 ROMP 在合成星型聚合物的研究,为合成功能性复杂星型聚合物提供新的科学研究途径,为加快星型聚合物材料商业化的脚步添砖加瓦。

关键词 开环易位聚合(ROMP); 星型聚合物; 多功能引发剂; 先臂后核法; 先核后臂法; 串联 ROMP 法

Progress of Application of Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) in the Synthesis of Star Polymers

Zhou, Chulu^{a,b,c} Hou, Cuiping^b Chen, Wei^a Wang, Lijie^a Cheng, Jianhua^{*,b,c}^(a) Power China Zhongnan Engineering Corporation Limited, Changsha 410014, China)^(b) State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)^(c) University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) is a strategy in which monocyclic or polycyclic olefins undergo ring-opening polymerization to form functionalized polymers. ROMP has been recognized as a powerful synthetic strategy for the synthesis of advanced polymeric materials. Recently, star polymers are receiving intense interests in materials science and nanotechnology in both academic and industrial fields due to the unique structure and property. In this review, the applications of ROMP in the synthesis of star polymers are discussed in terms of methods of polymerization, monomers, initiators and crosslinking agents. Moreover, the application fields and prospects of the ROMP synthesized star polymers, and the advantages and limitations of various ROMP methods are also presented. This work aims to promote development of ROMP in the synthesis of star-shaped polymers, provide a new scientific research approach for the synthesis of functionally complicated star-shaped polymers, and contribute to the acceleration of the commercialization of star-shaped polymer materials.

Keywords ring-opening metathesis polymerization (ROMP); star polymer; multifunctional initiator; arm-first; core-first; tandem ROMP

1 引言

开环易位聚合反应(ROMP)是指具有环张力的环烯烃开环进行链增长聚合的过程。ROMP 反应得到的聚合物具备分散系数小、分子量可控等特点。近几十年来,ROMP 作为制备结构可控和功能聚合物材料的强有力方法之一,已经广泛地应用于治疗学、电子学和纳米技术多个领域^[1-3]。得益于高效和高耐受性烯烃复分解催化剂的发展,例如基于金属钌(Ru)配位的 Grubbs 催化剂和钼(Mo)配位的 Schrock 催化剂,极大地扩大了

ROMP 的单体种类^[4],再加上反应速度快、副反应少、端基易修饰等优点,ROMP 已经成功地应用于合成遥爪聚合物(Telechelic polymer)、嵌段共聚物、刷型聚合物、梯状聚合物以及具有特殊性能的功能聚合物材料中^[5-8]。毫无疑问,ROMP 在分子合成领域会大放异彩。

星型聚合物是一种特殊结构的支化大分子,含有从中心点(通常称为“核”)辐射的线性“臂”,一般臂的数量大于等于三条,通过化学键连接。这些大分子可根据单体组成、臂聚合物的序列分布以及核的化学结构或分子性质进行分类。星型聚合物作为一种最简单的多维

* E-mail: jhcheng@ciac.ac.cn; Tel.: 0431-85262802; Fax: 0431-85262672

Received October 26, 2021; published December 21, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21971232).

项目受国家自然科学基金(No. 21971232)资助。

聚合物而具有独特性能,这是由于其具有特殊的空间结构(即核-壳-边缘)和紧凑的三维结构,因此引起化学家和材料科学家极大的兴趣.通过可控的聚合方法可以实现各种各样的星型聚合物结构,其中突出的例子包括杂臂、嵌段共聚物、网状核和末端官能化的星型聚合物.与类似的线性聚合物相比,星型聚合物链段密度高、支化结构更紧凑,极大地影响机械、粘弹性和固溶性能,使其在界面乳滴稳定剂、药物封装及输送、探针材料、纳米反应器和纳米薄膜等领域得到广泛应用^[9-13].

星型聚合物的合成方法主要有三种:(1)先核后臂法、(2)先臂后核法和(3)接枝法,这些方法各有其固有的优缺点,因此在设计星型聚合物时需根据特性和目标应用选择合适的合成方法.合成星型聚合物的方法很多,包括:开环聚合、活性阴、阳离子聚合、活性自由基聚合和开环易位聚合等.许多科研人员已经对利用活性阴、阳离子聚合、活性自由基聚合方法合成星型聚合物进行了总结和概述^[14-15],因此,本文不再赘述.1992年, Schrock 课题组^[16]采用 ROMP 技术合成了第一例星型聚合物,而后基于 ROMP 技术的星型聚合物不断合成出来.利用 ROMP 制备星型聚合物的方法主要有“先臂后核”和“先核后臂”两种,另外还有在此基础上衍生的与其他方法串联制备星型聚合物.下面重点介绍这三种方法,旨在提供一个全面的 ROMP 合成星型聚合物的研究概述.

2 先臂后核法

用 ROMP 制备多臂的星型聚合物一般通过先臂后核法,先通过 ROMP 得到线性聚合物臂,然后通过多官能化的降冰片烯交联剂通过 ROMP 连接.不同类型单体形成的臂和含不同官能团交联剂(图 1)制备的星型聚合物的种类和应用领域不同.

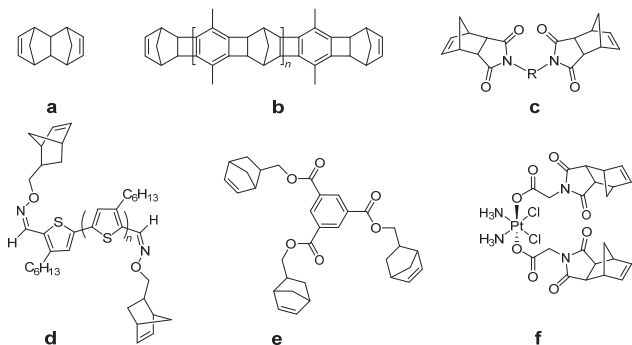


图 1 多官能降冰片烯交联剂

Figure 1 Multifunctional norbornene crosslinking agents

Nomura 课题组^[17-20]多年来致力于以亚烷基钼(Schrock 型催化剂)为活性催化剂引发降冰片烯进行开环易位聚合,然后通过交联剂外,内-二甲苯烷(CL)(图 1a)连接,最终形成端基含钼的星型聚合物,由于末端的

钼金属-碳双键能与某些醛基发生 Witting 反应而引入新的基团,继续加入降冰片烯或其衍生物和带有醛基的官能化基团作为终止剂,为星型聚合物提供多种特性(图 2).比如:以 $\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(N\text{-}2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_2$ 为引发剂,低聚噻吩甲醛作为终止剂,加入降冰片烯单体和交联剂,得到含有三和四噻吩星型聚合物.由于 ROMP 聚合物(排列功能)的整合,四噻吩部分表现出独特的发射特性^[21].此外,使用钼-亚烷基催化剂通过依次加入降冰片烯和交联剂 CL 进行活性 ROMP,一锅法制备高分子量($M_n \geq 1.37 \times 10^5$)的末端官能化星型聚合物,在最佳条件下,该星型聚合物具有多臂(支化)和较低的聚合物分散性指数(PDI)值($M_w/M_n = 1.17 \sim 1.37$)^[22]. Nomura 课题组^[23]还采用该方法精确合成了在普通有机溶剂中具有高度溶解性的球状星形聚合物.钼催化剂的多功能性使这种合成方法可以获得各种均聚、两亲嵌段共聚、杂臂星型聚合物.虽然作者认为这种合成方法在某种层面上属于“先核后臂”,但是我们认为这种策略更符合“先臂后核”的定义,醛基与钼金属中心反应属于 ROMP 的链终止.

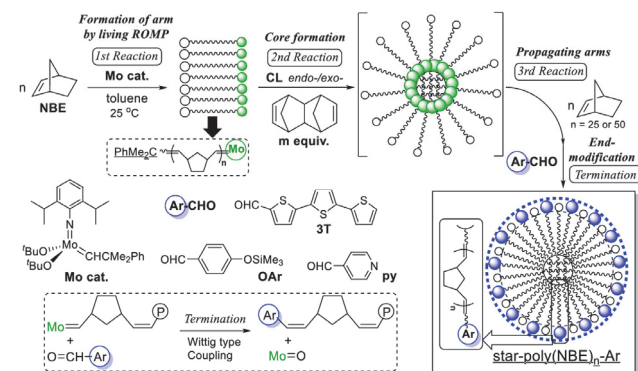


图 2 在亚烷基钼催化下依次加入降冰片烯与交联剂合成星型 ROMP 聚合物

Figure 2 Synthesis of star-shaped ROMP polymers by sequential addition of norbornene and cross-linker in the presence of molybdenum-alkylidene catalyst

Xia 等^[24]以降冰片烯封端的聚乳酸为大分子单体, Grubbs 三代催化剂引发活性 ROMP, 形成带有活性引发位点的聚合物臂,进一步与梯形的双降冰片烯或双降冰片烯封端的梯形聚合物交联剂(图 1b)反应,制备具有交联梯形核和可降解臂的星型聚合物,聚乳酸臂降解后形成可溶性微孔纳米粒子(图 3).该星型聚合物可用于分离应用,并可作为混合基质膜或其他材料的填料组分.这种策略可以推广到不同的接枝臂和不同刚性的双降冰片烯单体以形成具有化学和结构可调性的交联核.

Miyake 等^[25]研究了交联剂的柔性对星型聚合物合成效率的影响,如图 1c, R 基团为不同链长的不同刚柔性连接基团.结果发现交联剂的刚性越强,聚合物臂的转化率越高,所得星型聚合物的分子量越高.这是因为柔性的交联剂可能会在同一链端上进行两个降冰片烯

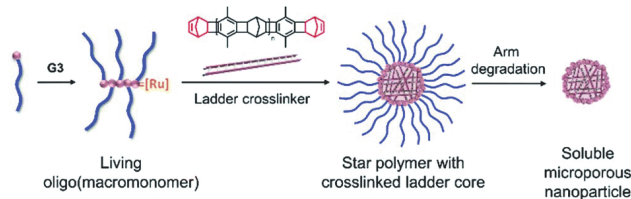


图3 可降解低聚(大分子单体)臂和大分子梯状交联核的星型聚合物,在臂降解后产生可溶性微孔凝胶

Figure 3 Star polymers with degradable oligo(macromonomer) arms and a core crosslinked by macromolecular ladders, which give soluble microporous microgels after degradation of arms

单元的复分解,但刚性的交联剂由于刚性延伸构象的可能性可以防止这种情况发生,并促进与另一个反应性链端的交联,从而将更多的臂结合到形成的星型聚合物中。此外,聚合物臂分子量的增加会阻碍星型聚合物的形成。

Swager 等^[26]将含遥爪聚(3-己基噻吩)的双降冰片烯交联剂(图 1d)和普通的降冰片烯衍生物单体,在 Grubbs 三代催化剂的引发下发生聚合和交联,制备了一种双重刺激响应的 H 型杂臂星型聚合物。

Miller 等^[27]先用 Grubbs 一代催化剂引发降冰片烯甲酸甲酯发生 ROMP 得到大分子引发剂,随后与三功能化的降冰片烯单体交联剂(图 1e)发生反应,得到半星型聚合物。最后,该半星型聚合物依次与降冰片烯羧酸酯和降冰片烯羧酸聚乙二醇酯发生共聚,得到两亲性的星型聚合物。通过开环易位聚合这种可控的聚合方法,可以同时控制聚合物的尺寸大小以及亲疏水性。这种可控的化学合成方法可以制备特定的大分子,生产出具有实用性的宏观纳米结构薄膜,为从纳米科学到纳米技术的演变提供了一个有说服力的例子。

Zhang 课题组^[28]依次将形成球形壳的亲水聚乙二醇降冰片烯单体、Grubbs 三代催化剂(G3)、磷酸酯降冰片烯(水解后可产生 pH 和金属离子响应荧光的磷酸基团)、含有聚集诱导发光荧光素的降冰片烯单体,以及可形成疏水球形核双降冰片烯交联剂加入,通过一锅法聚合、然后水解制备了具有 pH、CO₂ 和金属离子响应和聚集诱导发光效应的星型聚合物,可作为荧光探针使用(图 4)。

Johnson 课题组^[29]利用 Grubbs 催化剂引发降冰片烯大分子单体进行 ROMP 得到刷型臂,随后这些刷型臂通过交联剂连接形成各种刷型臂星型聚合物(BASP)(图 5)。其课题组证明了该“先刷型臂后核法”的通用性,且允许通过改变交联剂的量和刷型臂的聚合度来轻松调整星型聚合物的分子量。比如:双侧链的降冰片烯大分子单体和聚乙二醇降冰片烯大分子单体进行顺序 ROMP,仍能得到一系列的含三种臂的杂臂星型聚合物,当交联剂达到 20 equiv.时,刷型臂的转化率达到 100%^[30]。通过改变大分子单体的侧链种类和交联剂种类可以制备各种性能的刷型臂星型聚合物和杂臂星型聚合物。比如:刷型臂通过含有在紫外线照射下裂解

的硝基苄氧羰基基团或在酸性下水解的缩醛基团的交联剂(图 1c)为连接点可以得到具有光响应的杂臂星型聚合物和 pH 响应的星型聚合物^[31-32]。他们还展示了一种可以负载各种药物的星型聚合物的合成方法。例如,通过三种含有 Pt(IV)的双降冰片烯交联剂(图 1f)和含喜树碱(CPT)和阿霉素(DOX)的降冰片烯封端的聚乙二醇大分子单体经过 ROMP 合成^[33]。

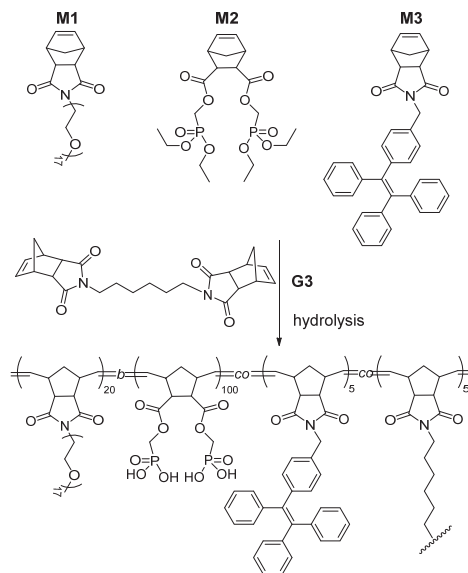


图4 一锅法制备具有 pH、CO₂ 和金属离子响应和聚集诱导发光效应的星型聚合物

Figure 4 One-pot preparation of an aggregation-induced emission star polymer with pH, CO₂ and metal ion responsive fluorescence

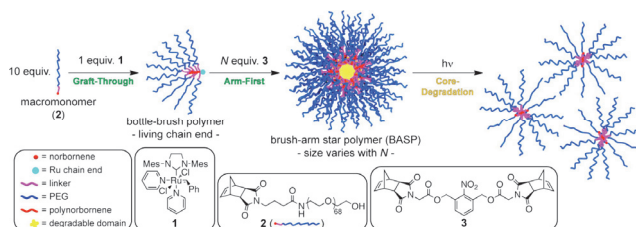


图5 通过 1 引发的大单体 2 的接枝开环易位聚合合成聚(乙二醇)刷型臂星型聚合物,然后通过先臂后核法与 3 进行交联。这些 BASP 的硝基苄氧羰基核可以在紫外光条件下降解

Figure 5 Synthesis of poly(ethylene glycol) brush-arm star polymers via graft-through ring-opening metathesis polymerization of macromonomer 2 initiated by 1, followed by arm-first cross-linking with 3. The nitrobenzyloxycarbonyl cores of these BASPs degrade under ultraviolet light

最近,Johnson 课题组^[34]报道了一类双官能团甲硅烷基醚的八元环烯烃,它们与降冰片烯的大分子单体有效共聚,然后通过双降冰片烯缩醛的交联剂连接制备星型共聚物,聚合物骨架中的甲硅烷基醚在弱酸性的水性条件下可降解,共聚物降解速率取决于甲硅烷基醚的取代基,可在几个数量级上调整。随后交联的聚降冰片烯缩醛核在强酸条件下发生降解,最终只留下较小的分子片段(图 6)。这种通过 ROMP 制备主链可降解星型共聚物,有望用于自组装、刺激响应材料和生物医学。

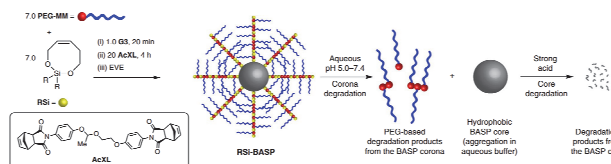


图6 通过将短(DP=7) PEG 刷型(共)聚合物与 AcXL 交联来合成 BASP(刷型臂星型聚合物). 缩醛核(灰色)在酸性环境下可以发生降解反应

Figure 6 The synthesis of BASPs (brush-arm star polymers) by cross-linking short (DP = 7) PEG-based bottlebrush (co)polymers with AcXL. The acetal core (gray) can undergo degradation reactions in an acidic environment

通过先刷型臂后核法所得的不同性能的星型聚合物可用于药物递送^[35]、磁共振成像^[36]、锂离子电池的纳米结构聚合物电解质^[37]和自组装中^[38-39].

3 先核后臂法

以多功能化合物及其衍生物作为引发剂(或核心分子), 引发环状烯烃 ROMP 制备星型聚合物. 根据所用引发剂的不同类型, 可分为以下几类.

3.1 金属钌配位的 Grubbs 型的星型引发剂

Verpoort 等^[40-41]通过烯烃复分解反应将钌配合物(Grubbs 一代催化剂)与零代和一代碳硅烷树枝状聚合物偶联合成四功能和八功能的星型开环复分解引发剂, 这些引发剂对降冰片烯单体的 ROMP 显示出一定的活性. 使用这种树枝状大分子钌复合物作为多官能团催化剂, 通过“先核后臂”法制备多臂星型聚合物. 研究发现配合物 $\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PR}_3)_2$ 中的 R 为苯基时, 合成的星型引发剂的活性比环己基的更高, 对降冰片烯的引发速度更快, 能得到与理论分子量相近、分子量分布较窄的可控星型聚合物(PDI: 1.10~1.17). Astruc 等^[42]通过类似的方法将具有更多代 4、8 或 16 个卡宾基团的树枝状聚合物与金属钌配位, 得到反应活性位点更多的多官能团星型引发剂, 其催化降冰片烯的 ROMP 反应形成树枝状星型聚合物, 这些星型聚合物的分子量分布较宽, PDI 为 2.2~3.4.

Choi 等^[43]报道了基于第二代 Hoveyda-Grubbs 催化剂的三功能 ROMP 引发剂的合成, 发现只有独特结构的内型三环[4.2.2.0^{2,5}]癸-3,9-二烯(TD)单体可以通过使用三臂催化剂产生清晰的三臂星形均聚物和嵌段共聚物, 且分子量可控、分子量分布也很窄. 这主要归因于 TD 单体的特殊结构, 使其具有快引发速率(k_i)和慢增长速率(k_p)这一特性. 一般而言, 第二代 Hoveyda-Grubbs 催化剂由于引发慢且 k_i/k_p 低, 不适用于活性聚合. 尝试将单体范围扩展到常规降冰片烯单体时所得的聚合物分子量分布宽(1.59), 不具备活性聚合的特征.

Cheng 等^[44]受 Blechert 催化剂的高活性和良好的稳定性启发, 将三官能团的星形螯合配体苯-1,3,5-三基三(3-(2'-异丙氧基-3'-乙烯基-[1,1'-联苯]-4-基)丙酸酯)与

Grubbs 二代催化剂反应合成了三臂 Blechert's 催化剂. 这种星形催化剂在普通的降冰片烯的衍生物和降冰片烯树枝状大分子单体的聚合中显示出高效性和高活性, 可以制备具有精确分子量和狭窄分子量分布的可控的三臂星型聚合物(图 7). 这是首次合成一种对普通降冰片烯衍生物单体兼顾高活性和良好稳定性的星型催化剂.

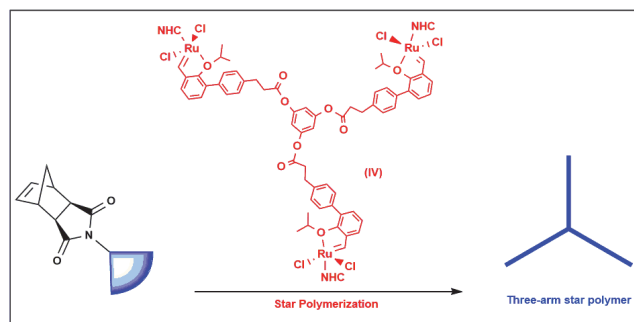


图7 树枝状降冰片烯大分子单体在三功能化 Blechert 催化剂引发下, 通过先核后臂法制备三臂星型聚合物

Figure 7 The dendritic norbornene macromonomer is initiated by the trifunctional Blechert's catalyst to prepare a three-arm star polymer through core-first strategy

随后 Cheng 等^[45]利用这种高活性的三臂金属钌烯烃复分解催化剂, 通过顺序加料对带有两种不同类型的聚合物侧链(聚苯乙烯(PS)和聚丙烯酸叔丁酯(PBA))的降冰片烯大分子单体进行活性 ROMP, 合成结构明确的星形刷型二嵌段共聚物. 这些共聚物用三氟乙酸水解后可以得到两亲性共聚物, 并且可以在水中自组装成球形胶束. 此外, 还报道了一系列具有可控接枝密度和骨架长度的星形梯度共聚物. 这些星形共聚物是通过 ω -降冰片烯基聚苯乙烯大分子单体(PS)和内降冰片烯基五氟苯基酯单体(PFP)由高活性的 Blechert 型三臂烯烃复分解催化剂通过“一锅法”ROMP 获得. 通过对其共聚过程的动力学研究发现, 随着 PS 和 PFP 之间的进料比改变, 沿星型聚合物主链和锥形结构分布的梯度序列会发生相应的变化(图 8). 这些共聚物通过进一步化学改性, 可以合成基于星型聚合物的新型功能材料^[46].

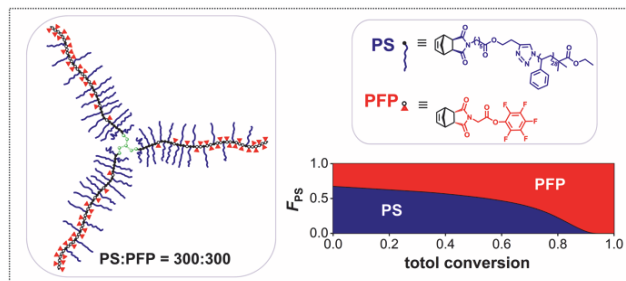


图8 一锅法制备接枝密度可控的星型梯度共聚物

Figure 8 One-shot synthesis of star gradient copolymers with controllable graft density

3.2 降冰片烯封端的星型引发剂

Barnes 等^[47]报道了一种基于 γ -环糊精(γ -CD)的新型

多功能核引发剂的设计和合成. 该引发剂的八个末端被降冰片烯官能化, 在 Grubbs 三代催化剂作用下, 该多官能引发剂与六乙二醇和聚乙二醇官能化的降冰片烯接枝共聚, 以先核后臂的方式制备高摩尔质量($M_n=187\sim 268$ kDa)和低分散性($D=1.12\sim 1.19$)的刷型八臂星形共聚物(图 9). 研究证明该星型聚合物在纳米结构自组装和药物输送领域有潜在的应用前景.

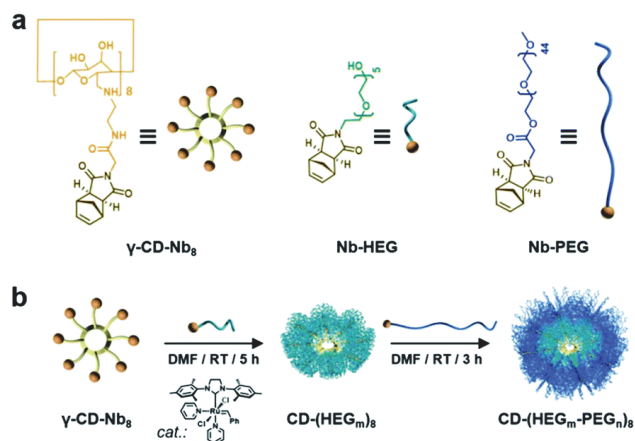


图 9 (a) γ -CD-Nb₈, Nb-HEG 和 Nb-PEG 相应的结构式和卡通图. (b) 通过先核后臂/接枝法制备双嵌段刷型臂星型共聚物(DBASCs) (CD-(HEG_m-PEG_n)₈)

Figure 9 (a) Chemical structures and corresponding cartoon representations of γ -CD-Nb₈, Nb-HEG and Nb-PEG. (b) Core-first/graft-from synthetic strategy for DBASCs (CD-(HEG_m-PEG_n)₈)

Leventis 等^[48]通过合成刚性和柔性的星型氨基甲酸酯-降冰片烯单体, 然后在 Grubbs 二代催化剂的作用下发生 ROMP, 所得的星型聚合物可以形成气凝胶. 这种通过将一个颗粒表面上的催化剂封端的聚合物与下一个颗粒上的烯烃发生交叉复分解反应, 将聚合物链从一个颗粒延伸到另一个颗粒, 多个聚合物链的范德华聚集通过活性催化剂咬合相邻颗粒的多个位点而终止的方式, 能够高效地增加颗粒间的键合力, 超出了基于单体化学结构或官能团密度的预测.

3.3 烯丙基封端的星型引发剂

Lv 等^[49]合成了一系列四烯丙基改性的与镧系金属配位的 $[Zn_2(L)_4(OAc)_2Ln](NO_3)_3$ 金属单体, 该单体的烯丙基的数量和降冰片烯(NBE)的物质的量比为 1:400, 并用 Hoveyda-Grubbs 二代催化剂催化开环易位聚合, 生成了一系列负载金属 Zn_2Ln 的降冰片烯星型聚合物(图 10). 这种金属星形聚合物是一种性能优异的发光材料.

4 串联 ROMP 法

ROMP 有一定的优点和局限性. 因此, ROMP 可以与其他聚合方法串联将不同类型的单体结合合成复杂结构的聚合物. 由于各种聚合方法之间通常具有不相容性, 因此该策略在选择时非常具有挑战性. 这条路线主

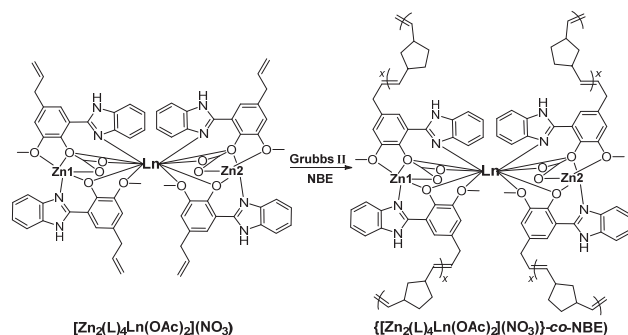


图 10 合成四功能化复合物单体 $[Zn_2(L)_4Ln(OAc)_2](NO_3)_3$, 以及 PNBE 支撑的金属聚合物, 聚 $[Zn_2(L)_4Ln(OAc)_2](NO_3)_3-co-NBE$

Figure 10 Reaction scheme for the synthesis of tetraallyl-functionalized complex monomers $[Zn_2(L)_4Ln(OAc)_2](NO_3)_3$ and their PNBE supported metallopolymer $poly([Zn_2(L)_4Ln(OAc)_2](NO_3)_3-co-NBE)$

要被用于合成复杂的星形结构, 如星形嵌段或杂臂星形共聚物.

Zhang 等^[50]通过 ROMP 和原子转移自由基聚合(ATRP)相结合, 合成了一种新的两亲性 AB₂ 星型共聚物. 首先通过 ROMP 制备疏水的带有二溴末端基团的聚(氧杂降冰片烯)臂, 然后, 将二溴封端的 ROMP 聚合物用作 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)的 ATRP 的大分子引发剂, 以制备两亲性的 AB₂ 星型共聚物, 其具有固定链长的疏水臂和可调节长度的亲水性臂, 可以在水中自组装成聚合物胶束.

Wooley 等^[51]通过制备降冰片烯基团功能化四氟苯乙烯和其他两种不同取代基的四氟苯乙烯单体, 这三种单体发生可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT), 由于不同取代基单体的聚合速率不同, 最终形成降冰片烯基团功能化统计聚合物. 该聚合物可看作一个多官能化大分子单体, 通过降冰片烯基团的 ROMP, 最终交联成星型聚合物. 这种带有多个降冰片烯基团的反应性聚合物, 在构建先进的纳米结构中具有潜在的应用.

Bates 等^[52]通过 ROMP 合成低聚合度的带有不同聚合物侧链的刷型聚合物(有时这种低聚合度的刷型聚合物和某些种类嵌段共聚物也被认为是星型聚合物^[53-54]). 然后与含端炔基团的简单聚合物发生反应, 通过分子自组制备成一种不对称杂臂星型聚合物(图 11). 这种模块化合成法与其它多种聚合物合成方法兼容, 能得到高分子量的多臂星形聚合物.

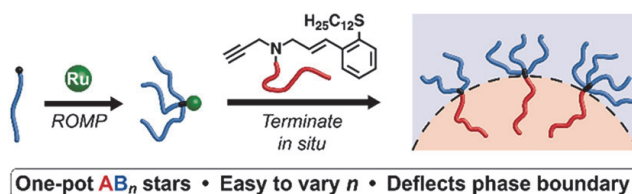


图 11 ROMP 制备的低聚合度刷型聚合物, 与含端炔基团的聚合物发生反应, 进行自组装后, 形成一种不对称杂臂星型聚合物

Figure 11 Low polymerization degree ROMP brush polymer reacts with alkyne-terminated polymer, followed by self-assembly, and forms an asymmetric miktoarm star polymers

Wu 等^[55]设计并合成了炔烃-Pd(II)配合物功能化的降冰片烯, 通过 ROMP 与双降冰片烯交联剂共聚, 得到末端为钯金属配合物的大分子引发剂. 苯基异氰化物通过大分子引发剂中的钯金属配合物发生活性聚合得到结构明确的带有螺旋聚(苯基异氰化物)臂的星形共聚合物. 通过使用手性苯基异氰化物单体可以获得支链为螺旋聚异氰、具有光学活性星型聚合物. 这种星型聚合物表现出优异的手性识别能力. 此外, 利用类似的方法制备了螺旋臂的光学活性星形二嵌段聚合物, 这种聚合物表现出优异的热响应性^[56](图 12). 该方法不仅提供了一种具有巨大潜在应用前景的新型手性材料, 而且还提供了一种简便合成光学活性功能材料的方法.

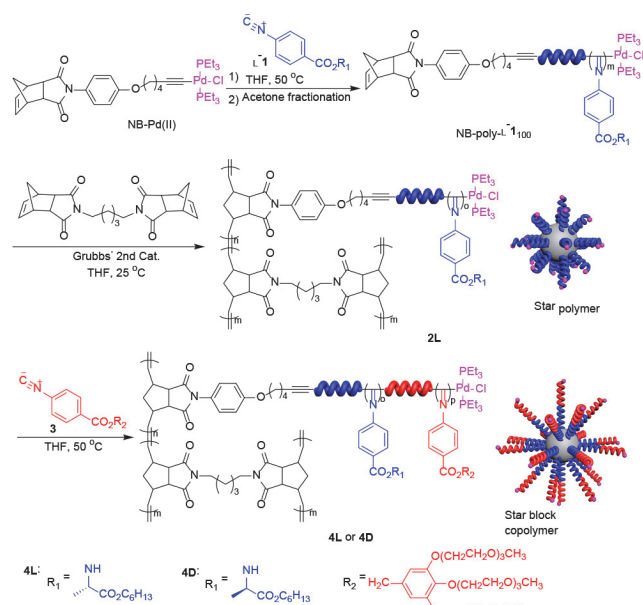


图 12 合成热响应的光学活性星型嵌段共聚合物

Figure 12 Synthesis of thermoresponsive optically active star block copolymer

Tunca 等^[57]使用第一代 Grubbs 催化剂通过 ROMP 获得的结构明确的叠氮化物末端官能化的聚(*N*-乙氧降冰片烯)和聚(*N*-丁氧降冰片烯), 随后通过点击反应与 1,1,1-三[4-(2-丙炔氧基)苯基]-乙烷偶联制备三臂开环复分解星型聚合物(图 13). 获得的星型聚合物通过核磁共振光谱和凝胶渗透色谱(GPC)进行表征. GPC 结果表明, 点击反应形成星型聚合物的效率很大程度上取决于 ROMP 聚合物的化学性质和分子量. 该课题组^[58]还通过 ROMP 制备得到端基带有叠氮的聚(正丁基氧降冰片烯)酰亚胺; 依次通过苯乙烯的氮氧稳定自由基聚合(NMP)和甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合(ATRP)制备聚苯乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸酯-炔共聚合物. 随后这两种聚合物通过点击反应(click reaction)制备三臂杂臂星型聚合物.

Ding 等^[59]通过将 ROMP、开环聚合(ROP)和非环二烯烃复分解聚合(ADMET)三种聚合方式结合制备了新

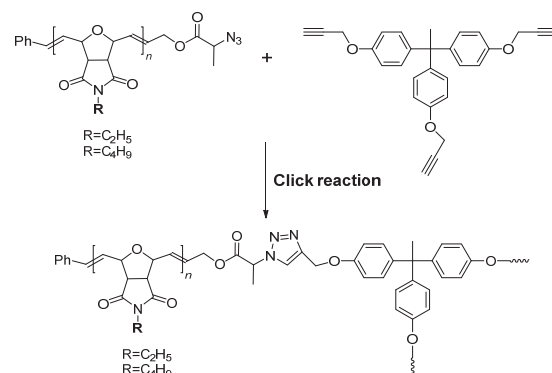


图 13 采用叠氮化物末端官能化 ROM 聚合物(PNEONI-N₃)和 Cu 催化 1,3-偶极环加成制备三臂星型聚合物

Figure 13 Preparation of three-arm star polymers employing the Cu-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition of azide end-functionalized ROM polymers (PNEONI-N₃)

型的 ABC 杂臂星型三聚磷酸酯(图 14). 首先通过 7 元环状磷酸酯单体的 ROMP 制备丙烯酸酯封端的单遥爪聚合物 PPE, 随后对 PPE 的丙烯酸酯末端进行改性, 形成具有羟基和丙烯酸酯基团的异双官能化的 PPE, 该 PPE 相继引发环状磷酸酯单体进行 ROP 和 α,ω -二烯磷酸酯进行 ADMET 得到 ABC 杂臂星型三聚磷酸酯. 由于聚合物中含有大量具有阻燃性的磷酸酯基团, 可作为防火材料使用.

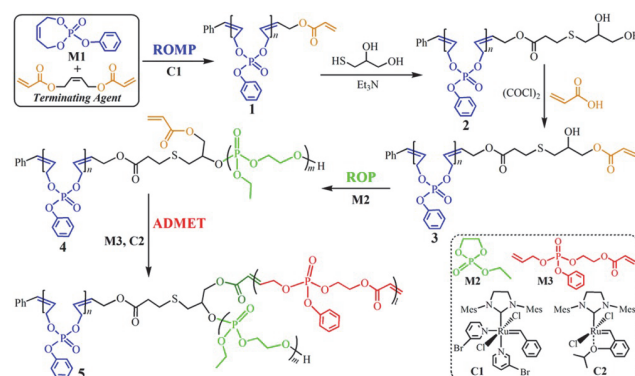


图 14 通过 ROMP、ROP 和 ADMET 聚合的顺序组合合成 ABC 杂臂星型三聚磷酸酯的合成路线

Figure 14 Synthetic routes to ABC miktoarm star terpolyphosphoesters via sequential combination of ROMP, ROP and ADMET polymerization

5 总结与展望

采用 ROMP 法合成星型聚合物是可控聚合技术在复杂聚合物合成中的成功应用. 利用不同的合成方法、交联剂及引发剂, 迄今为止已合成了大量的星型聚合物, 为进一步研究星型聚合物结构与性能的关系提供了参考, 为合成功能性复杂的星型聚合物提供新的科学研究途径. 不同合成方法都有其优势和局限性, “先核后臂”的 ROMP 策略可以更好地控制臂的数量并减少潜在的星型聚合物之间的耦合, 有利于制备各种结构复杂、功能多样和结构明确的星型聚合物. 此外, 使用高活性的多功能引发剂, 单体的转化率高, 臂的分子量可

控且可以达到较高的水平,不需要后续的分离提纯,容易得到纯度很高的星型聚合物.但是由活性低的引发剂和催化剂组成的体系中,单体的转化率低,所得星型聚合物分子量分布宽.而高活性和高稳定性的多功能引发剂和催化剂种类极少,合成步骤复杂,分离提纯不易.虽然 Cheng 和 Barnes 课题组合成了几类高效的多功能 ROMP 催化剂,但是臂数仍然有限.所以,以“先核后臂”的 ROMP 合成星型多臂聚合物仍旧有很高的挑战性,需要我们做更多的探索和研究.“先臂后核”的 ROMP 方法可以获得臂数较多的星型聚合物,和通过简单的合成步骤获得杂臂星型聚合物,且臂数可以通过简单的 GPC 表征和计算获得.但是该方法所得星型聚合物臂的长度有限,一般臂的分子量(或聚合度)都较小.较小聚合度的刷型臂有利于提高转化率,但即使是这样,依旧不能完全转化为星型聚合物,导致所得星型聚合物难以提纯,极大地影响其性质和应用.

通过活性聚合方法合成的星型聚合物是材料科学和生物医学中的特殊支撑.与线性类似物相比,它们的三维结构提供了密集的功能和独特的性能.但我们也注意到,目前所合成的星型聚合物,尤其是结构较为复杂的星型聚合物,还存在一定的缺陷,结构的可控性和均一性还有待进一步完善.综观星型聚合物的研究和发展趋势,合成结构更加复杂的星型聚合物将成为人们追求的目标之一.进一步了解星型聚合物的结构与性能关系,合成各种功能性星型聚合物,探索星型聚合物的实际应用等将极大地丰富星型聚合物的研究内容.

总而言之,采用 ROMP 技术合成星型聚合物分子量可迅速增加,纯化也相对简单.尤其是随着高效和高耐受性烯烃复分解催化剂的发展,再加上反应速度快,副反应少,端基易修饰等优点,有助于更好地保持侧链和聚合物链末端的官能团性质,且有利于通过改变单体种类和嵌段长度构筑各种不同结构的新颖聚合物,从而使星型聚合物体系变得更加丰富多彩.ROMP 的可控性和高官能团耐受性,能够轻松地制备具有可控尺寸、核和臂,以及高度官能化的复杂聚合物结构.因此,采用 ROMP 技术为合成功能性复杂星型聚合物提供一种新的科学研究途径,仍将是合成功能性星型聚合物领域的研究热点之一.

作者简介



周楚璐,中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司博士后.2015年本科毕业于湘潭大学.2020年在中国科学院长春

应用化学研究所(系中国科学技术大学应用化学与工程学院)获得博士学位.主要从事新型过渡金属烯烃复分解催化剂的设计与合成,以及星形钨烯烃复分解催化剂的合成与应用.



侯翠苹,中国科学院长春应用化学研究所博士研究生.2015年本科毕业于中国矿业大学.2021年在中国科学院长春应用化学研究所(系中国科学技术大学应用化学与工程学院)获得博士学位.研究方向为非线性聚合物的拓扑结构设计与可控合成.



程建华,中国科学院长春应用化学研究所研究员.1997年本科毕业于吉林大学南岭校区(原吉林工业大学).2003年毕业于中国科学院长春应用化学研究所,获博士学位.2003年至2013年在加拿大阿尔伯塔大学化学系、日本理化学研究所从事博士后研究和特别研究员.2013年3月入职中国科学院长春应用化学研究所.主要从事金属有机化学研究,包括:碱土金属、*f*-区金属配合物的合成以及反应性的研究、新型过渡金属烯烃复分解催化剂的设计与合成、以及通过“先核后臂”的方法合成多嵌段、星形多臂等拓扑结构可控的功能化聚合物材料.

References

- [1] Sowers, M. A.; McCombs, J. R.; Wang, Y.; Paletta, J. T.; Morton, S. W.; Dreaden, E. C.; Boska, M. D.; Ottaviani, M. F.; Hammond, P. T.; Rajca, A.; Johnson, J. A. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1.
- [2] Sveinbjornsson, B. R.; Weitekamp, R. A.; Miyake, G. M.; Xia, Y.; Atwater, H. A.; Grubbs, R. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 14332.
- [3] Forster, S.; Abetz, V.; Muller, A. H. E. *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *166*, 173.
- [4] Zhang, Z. P.; Gao, Y. P.; Chen, S. F.; Wang, J. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1888 (in Chinese). (张泽鹏, 郜云鹏, 陈树峰, 王剑波, 有机化学, **2021**, *41*, 1888.)
- [5] Feng, Y. C.; Jie, S. Y.; Li, B. G. *Prog. Chem.* **2015**, *27*, 1074 (in Chinese). (冯雨晨, 介素云, 李伯耿, 化学进展, **2015**, *27*, 1074.)
- [6] Diallo, A. K.; Annunziata, L.; Fouquay, S.; Michaud, G.; Simon, F.; Carpentier, J. F. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2583.
- [7] Lu, H.; Wang, J.; Lin, Y.; Cheng, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13582.
- [8] Chou, C. M.; Lee, S. L.; Chen, C. H.; Biju, A. T.; Luh, T. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12579.
- [9] Li, W. W.; Yu, Y.; Lamson, M.; Silverstein, M. S.; Tilton, R. D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9419.
- [10] Wu, W.; Wang, W. G.; Li, J. S. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *46*, 55.
- [11] Fan, W.; Li, M.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 330 (in Chinese). (范澈, 李敏, 洪春雁, 潘才元, 化学学报, **2015**, *73*, 330.)
- [12] Guan, X. L.; Li, Z. F.; W, L.; Liu, M. N.; W, K. L.; Yang, X. Q.; Li, Y.

- L.; Hu, L. L.; Zhao, X. L.; Lai, S. J.; Lei, Z. Q. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1268 (in Chinese). (关晓琳, 李志飞, 王林, 刘美娜, 王凯龙, 杨学琴, 李亚丽, 胡丽丽, 赵小龙, 来守军, 雷自强, 化学学报, **2019**, *77*, 1268.)
- [13] Park, J.; Jang, S.; Kon Kim, J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2015**, *53*, 1.
- [14] Matyjaszewski, K.; Möller, M. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 6, Eds.: Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Driva, P.; Sakellariou, G.; Chatzichristidi, M.; Athens, **2012**, pp. 29-111.
- [15] Ren, J. M.; McKenzie, T. G.; Fu, Q.; Wong, E. H. H.; Xu, J. T.; An, Z. S.; Shanmugam, S.; Davis, T. P.; Boyer, C.; Qiao, G. G. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6743.
- [16] Saunders, R. S.; Cohen, R. E.; Wong, S. J.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2055.
- [17] Otani, H.; Fujita, S.; Watanabe, Y.; Fujiki, M.; Nomura, K. *Macromol Symp.* **2010**, *293*, 53.
- [18] Sun, Z. L.; Morishita, K.; Nomura, K. *Catalysts* **2018**, *8*, 670.
- [19] Sun, Z. L.; Unruan, P.; Aoki, H.; Kitiyanan, B.; Nomura, K. *Organometallics* **2020**, *39*, 2998.
- [20] Nomura, K.; Tanaka, K.; Fujita, S. *Organometallics* **2012**, *31*, 5074.
- [21] Takamizu, K.; Nomura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7892.
- [22] Sun, Z. L.; Nomura, K. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 27703.
- [23] Nomura, K.; Watanabe, Y.; Fujita, S.; Fujiki, M.; Otani, H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 899.
- [24] Teo, Y. C.; Lai, H. W. H.; Xia, Y. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 265.
- [25] Learsch, R.; Miyake, G. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56*, 732.
- [26] Kalow, J. A.; Swager, T. M. *ACS Macro. Lett.* **2015**, *4*, 1229.
- [27] Connor, E. F.; Sundberg, L. K.; Kim, H. C.; Cornelissen, J. J.; Magbitang, T.; Rice, P. M.; Lee, V. Y.; Hawker, C. J.; Volksen, W.; Hedrick, J. L.; Miller, R. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3785.
- [28] Zhao, Y. M.; Zhu, W.; Wu, Y.; Qu, L.; Liu, Z. P.; Zhang, K. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 6513.
- [29] Liu, J.; Burts, A. O.; Li, Y. G.; Zhukhovitskiy, A. V.; Ottaviani, M. F.; Turro, N. J.; Johnson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16337.
- [30] Burts, A. O.; Gao, A. X.; Johnson, J. A. *Macro. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 168.
- [31] Burts, A. O.; Liao, L. Y.; Lu, Y. Y.; Tirrell, D. A.; Johnson, J. A. *Photochem. Photobiol.* **2014**, *90*, 380.
- [32] Gao, A. X.; Liao, L. Y.; Johnson, J. A. *ACS Macro. Lett.* **2014**, *3*, 854.
- [33] Barnes, J. C.; Bruno, P. M.; Nguyen, H. V. T.; Liao, L.; Liu, J.; Hermann, M. T.; Johnson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12494.
- [34] Shieh, P.; Nguyen, H. V. T.; Johnson, J. A. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 1124.
- [35] Nguyen, H. T.; Oldenhuis, N. J.; Grundle, J.; Park, E. J.; Johnson, J. A. *Macromolecules* **2018**, *51*, 9861.
- [36] Nguyen, H. V. T.; Detappe, A.; Gallagher, N. M.; Zhang, H.; Harvey, P.; Yan, C.; Mathieu, C.; Golder, M. R.; Jiang, Y.; Ottaviani, M. F.; Jasanoff, A.; Rajca, A.; Ghobrial, I. M.; Ghoroghchian, P. P.; Johnson, J. A. *ACS Nano* **2018**, *12*, 11343.
- [37] Shibuya, Y.; Tataru, R.; Jiang, Y.; Shao-Horn, Y.; Johnson, J. A. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2019**, *57*, 448.
- [38] Shibuya, Y.; Nguyen, H. V. T.; Johnson, J. A. *ACS Macro. Lett.* **2017**, *6*, 963.
- [39] Alvaradejo, G. G.; Nguyen, H. V. T.; Harvey, P.; Gallagher, N. M.; Le, D.; Ottaviani, M. F.; Jasanoff, A.; Delaitre, G.; Johnson, J. A. *ACS Macro. Lett.* **2019**, *8*, 473.
- [40] Beerens, H.; Verpoort, F.; Verdonck, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *151*, 279.
- [41] Beerens, H.; Verpoort, F.; Verdonck, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *190*, 1.
- [42] Gatard, S.; Nlate, S.; Cloutet, E.; Bravic, G.; Blais, J. C.; Astruc, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 452.
- [43] Kim, K. O.; Shin, S.; Kim, J.; Choi, T. L. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1351.
- [44] Zhou, C. L.; Hou, C. P.; Cheng, J. H. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1735.
- [45] Zhou, C. L.; Hou, C. P.; Cheng, J. H. *Polymer* **2021**, *229*, 123951.
- [46] Hou, C. P.; Zhou, C. L.; Cheng, J. H. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 2651.
- [47] Li, R.; Li, X.; Zhang, Y.; Delawder, A. O.; Colley, N. D.; Whiting, E. A.; Barnes, J. C. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 541.
- [48] Bang, A.; Buback, C.; Sotiriou-Leventis, C.; Leventis, N. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6979.
- [49] Fu, G. R.; He, Y. N.; Li, B. N.; Liu, L.; Li, W. T.; Zhang, Z.; Lv, X. Q. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 8950.
- [50] Liu, J. W.; Li, J. X.; Xie, M. R.; Ding, L.; Yang, D.; Zhang, L. Y. *Polymer* **2009**, *50*, 5228.
- [51] Ma, J.; Cheng, C.; Wooley, K. L. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1507.
- [52] Levi, A. E.; Fu, L. B.; Lequeieu, J.; Horne, J. D.; Blankenship, J.; Mukherjee, S.; Zhang, T. Q.; Fredrickson, G. H.; Gutekunst, W. R.; Bates, C. M. *Macromolecules* **2020**, *53*, 702.
- [53] Levi, A. E.; Lequeieu, J.; Horne, J. D.; Bates, M. W.; Ren, J. M.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H.; Bates, C. M. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1794.
- [54] Li, W. H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 133 (in Chinese). (李卫华, 化学学报, **2021**, *79*, 133.)
- [55] Wang, Q.; Huang, J.; Jiang, Z. Q.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z. Q. *Polymer* **2018**, *136*, 92.
- [56] Wang, Q.; Chu, B. F.; Chu, J. H.; Liu, N.; Wu, Z. Q. *ACS Macro. Lett.* **2018**, *7*, 127.
- [57] Dag, A.; Durmaz, H.; Sirkecioglu, O.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2344.
- [58] Gozgen, A.; Dag, A.; Durmaz, H.; Sirkecioglu, O.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 497.
- [59] Qiu, J.; Zhang, J. W.; Yu, F. L.; Wei, J.; Ding, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 692.

(Cheng, B.)