

[研究简报]

全偶氮苯官能化树枝状聚合物的合成

张文泉, 施文芳

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

关键词 树枝状聚合物; 偶氮苯; 合成

中图分类号 O633; O625

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)05-1002-03

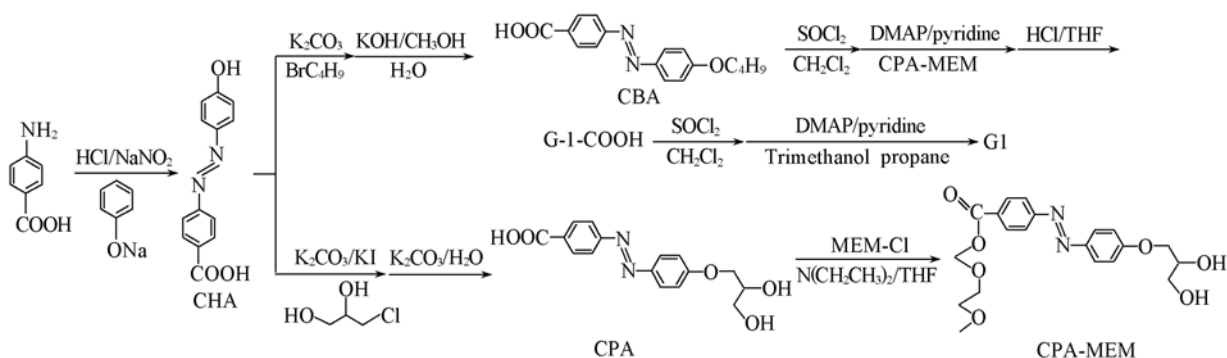
树枝状聚合物具有众多端基和规整的球形结构, 与传统的线形分子相比, 在性能与应用方面均具有许多优势. 设计和制备新的树枝状分子一直是高分子领域中的研究热点. 将具有刺激响应性官能团引入到树枝状分子的结构中, 可以赋予其特殊的性能, 为此人们已合成了对 pH 值、温度、光、酶等外界刺激敏感的树枝状分子^[1~4]. 偶氮苯树枝状大分子的应用包括药物缓释放以及非线性光学材料等方面. 偶氮苯官能团在紫外光的照射下可以发生光致异构化, 从而引起聚合物微观乃至宏观形貌及其性能的变化, 因此设计合成含有偶氮苯官能团的树枝状分子对于理论研究和实际应用均具有重要意义. 偶氮苯基团作为“核”或者端基的树枝状分子较为常见, 但由偶氮苯单元构筑骨架结构鲜有报道^[5,6].

本文以 4-羧基-4'-(1, 2-丙二醇醚)-偶氮苯为 AB₂ 单体, 由 4-羧基-4'-正丁基醚-偶氮苯出发, 采用收敛法合成了以偶氮苯为结构单元的新型树枝状聚合物, NMR, GPC 和 MALDI-TOF-MS 的测试结果表明, 合成的树枝状分子具有规整的分子结构和单分散的分子量分布.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 对氨基苯甲酸、3-氯-1,2-丙二醇和 2-甲氧基乙氧基甲基氯(MEM-Cl) 购于 Aldrich 公司; 其它试剂购于中国医药集团化学试剂有限公司; 氯化亚砷和所用的其它溶剂在使用前均经过相应的精制处理. 核磁共振谱采用 Bruker 300 MHz 核磁共振波谱仪在相应的氘代试剂中测定; GPC 采用美国 WATERS 仪器测定, THF 为淋洗液; MALDI-TOF-MS 采用 Bruker Daltonics BIFLEXTM III 仪测定, DHB 作为基质, NaI 为离子化试剂.

1.2 合成 合成路线见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthetic routes for dendron G-1-COOH and dendrimer G1

对氨基苯甲酸在亚硝酸钠作用下生成重氮盐, 在弱碱性 (pH = 7 ~ 8) 条件下进攻苯酚羟基对位的氢, 得到黄褐色粉末 4-羧基-4'-羟基偶氮苯 (CHA, 产率 95%) .

将 CHA 和溴代正丁烷溶于环己酮中, 在 N₂ 气保护及碳酸钾催化下进行反应, 所得蜡状固体在丙

收稿日期: 2006-10-09.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50233030, 50633010)资助.

联系人简介: 施文芳(1945 年出生), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事树枝型分子的合成与应用研究. E-mail: wfshi@ustc.edu.cn

酮中重结晶,然后在 KOH-甲醇溶液中醇解,得到黄色粉末 4-羧基-4'-正丁基醚-偶氮苯(CBA,产率 67%)。采用类似的方法制得 4-羧基-4'-(1,2-丙二醇醚)-偶氮苯(CPA,产率 73%)。

CPA 的羧基用 MEM-Cl 进行保护,得到 CPA-MEM。CBA 与氯化亚砷反应,得到 CBA-COCl。然后将 CBA-COCl 与 CPA-MEM 在 DMAP 催化下,在二氯甲烷与吡啶的混合溶剂中反应,然后提高反应温度,蒸出二氯甲烷,以便进一步提高转化率。所得产物在体积分数为 2%~5% 的盐酸/THF 混合溶剂中除去 MEM 保护基团,利用硅胶色谱柱进行提纯[依次用氯仿和乙酸乙酯/石油醚(体积比 2:1)洗脱],得到红色固体 G-1-COOH(1.008 g,产率 81%), $C_{50}H_{48}N_6O_9$ 元素分析计算值(% , 实验值): C 68.48(68.64), H 5.52(5.42), N 9.58(9.31)。

利用类似的方法可以得到 G-2-COOH(产率 65%), $C_{116}H_{108}N_{14}O_{21}$ 元素分析计算值(% , 实测值): C 68.49(68.71), H 5.35(5.28), N 9.64(9.50); G-3-COOH(产率 44%)。 $C_{248}H_{228}N_{30}O_{45}$ 元素分析计算值(% , 实测值): C 68.50(68.60), H 5.28(5.22), N 9.66(9.56); G-4-COOH(产率 27%)。 $C_{512}H_{468}N_{62}O_{93}$ 元素分析计算值(% , 实测值): C 68.50(68.79), H 5.25(5.13), N 9.67(9.72)。分别将 G-1-COOH 和 G-2-COOH 与三羟甲基丙烷反应,得到树枝状聚合物 G1[产率 70%, $C_{156}H_{152}N_{18}O_{27}$ 元素分析计算值(% , 实测值): C 69.11(69.52), H 5.65(5.68), N 9.30(9.23)]和 G2[产率 50%, $C_{354}H_{332}N_{42}O_{63}$ 元素分析计算值(% , 实测值): C 68.77(68.37), H 5.41(5.44), N 9.52(9.47)]。

2 结果与讨论

分子结构采用核磁共振氢谱进行表征(图 1)。CPA 的 1,2-丙二醇醚结构在氢谱中的化学位移出现在 δ 3.48[d, $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$, 2H], 3.84[m, $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$, 1H], 4.02 和 4.14[m, $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$, 2H], 当羟基与 CBA 的羧基反应后,这三组氢的化学位移分别移至 b(δ 4.83), c(δ 5.84) 和 d(δ 4.47), 其积分面积与 CBA 中靠近苯环的亚甲基的峰 a(δ 4.04) 的积分面积进行比较,可以得出所合成的分子中的 CPA 与 CBA 的摩尔比。G-1(2)-COOH 与三羟甲基丙烷反应后, δ 4.59 处出现三羟甲基丙烷的亚甲基峰,将其积分面积与上述两种氢的积分面积进行比较可以得到树枝状分子的结构中各种结构单元的比例。

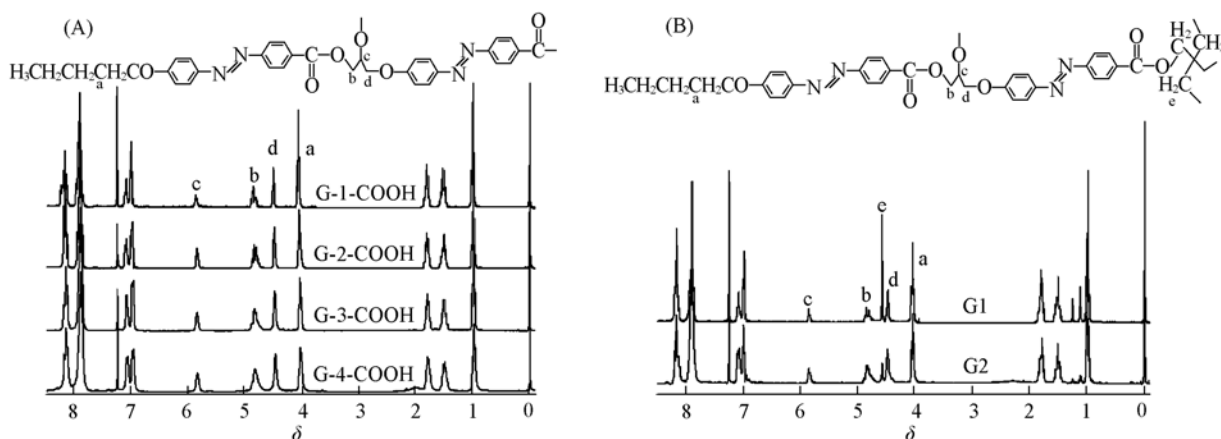


Fig. 1 1H NMR spectra of dendrons(A) and dendrimers(B)

G-1-COOH~G-4-COOH 和 G1, G2 的 GPC 结果示于图 2, 分子量、 T_g 和 MALDI-TOF 数据列于

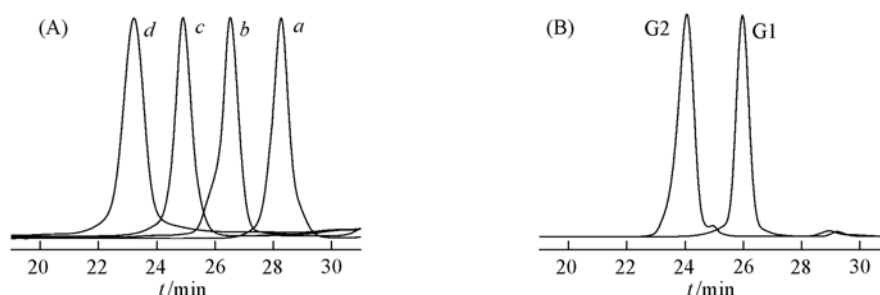


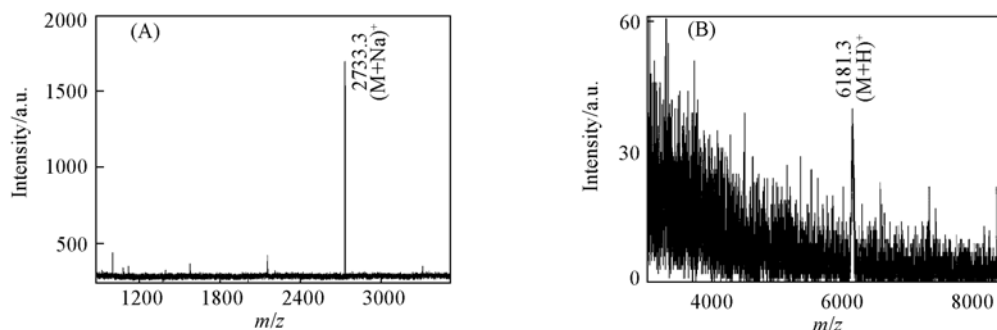
Fig. 2 GPC traces of dendrons G-1-COOH to G-4-COOH(a-d) (A) and dendrimers G1, G2(B)

Table 1 Molecular weights, m/z and T_g of the synthesized azobenzene dendrimers

Compound	M_w^a	M_w/M_n	m/z^b	m/z (Calcd.)	T_g/K
G-1-COOH	2094	1.01	899.6	899.0	336.4
G-2-COOH	4172	1.01	2055.2	2056.2	344.4
G-3-COOH	7889	1.01	4367.8	4370.6	358.7
G-4-COOH	15415	1.03	—	8977.6	363.9
G1	5182	1.01	2733.3	2733.0	333.5
G2	11028	1.02	6181.3	6182.7	360.6

a. Measured by GPC (polystyrene standards); *b.* measured by MALDI-TOF mass spectroscopy.

表1. 由表1可知, 所得分子具有规整性和单分散性. G₁和G₂的MALDI-TOF质谱见图3. 由于所采用的MALDI-TOF的激发光的波长为337 nm, 而所得到的偶氮苯树枝状分子的最大吸收波长位于360 nm, 因此在测试中偶氮苯基团有裂解的现象, 而且随着分子量和极性的增大, 裂解现象严重. 较高代数的树枝状分子所给出的分子离子峰的信号强度明显弱于较低代数的分子, 而且 dendron G-*n*-COOH 的信号强度弱于对应的 dendrimer.

**Fig. 3** MALDI-TOF mass spectra of G1 (A) and G2 (B)

参 考 文 献

- [1] Atsuya M., Tatsuo A. . Tetra. Lett. [J], 2004, **45**: 4131—4134
- [2] Archut A., Azzellini G. C., Balzani V. De Cola L., *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 1998, **120**: 12187—12191
- [3] ZHANG Qi-Zhen(张其震), LIU Jian-Qiang(刘建强), YIN Xiao-Ying(殷晓颖), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(9): 1704—1707
- [4] Wiwattanapatapee R., Lomlim L., Saramunee K. . J. Control. Release[J], 2003, **88**: 1—9
- [5] Yokoyama S., Nakahama T., Otomo A., *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 3174—3181
- [6] Wang S., Wang X., Li L., Advincula R. C. . J. Org. Chem. [J], 2004, **69**: 9073—9084

Synthesis of Dendrimers Skeleton-Constructed with Azobenzene Moiety

ZHANG Wen-Quan, SHI Wen-Fang*

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

Abstract A series of novel dendrons and dendrimers skeleton-constructed with azobenzene moiety were synthesized with 4-carboxy-4'-(1,2-propanediolether)-azobenzene as an AB₂ monomer and 4-carboxy-4'-(*n*-butylether)-azobenzene as a peripheral monomer *via* a convergent approach and proceeding in a repeated step-wise growth manner. The NMR, GPC, and MALDI-TOF-MS measurements show that the obtained products possess regular molecular architecture and thus monodispersed molecular weights. It will be of interest to investigate the self assemble behavior of the polymers and the promising applications for the dendrimers as the dendritic boxes in the subsequent works.

Keywords Dendrimer; Azobenzene; Synthesis

(Ed.: W, Z)