

树枝形聚合物

谭惠民 罗运军 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

树枝形聚合物/谭惠民, 罗运军编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.8
ISBN 7-5025-3558-6

I. 树… II. ①谭… ②罗… III. 高聚物
IV. 063

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 076971 号

树枝形聚合物

谭惠民 罗运军 编著
责任编辑: 龚浏澄 丁尚林
责任校对: 洪雅姝
封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市延风装订厂装订
开本 787×1092 毫米 1/16 印张 26½ 字数 906 千字
2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-3558-6/TQ·1468
定 价: 65.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

树枝形聚合物 (Dendritic polymer) 是近十几年才成功合成的一种新型的高分子材料。它由中心核、内层重复单元和外层端基组成。合成上采用了保护与反保护相结合的多步重复的合成方法。此类大分子在结构上具有高度的几何对称性、精确的分子结构、大量的官能团、分子内存在空腔及分子链增长具有可控性等特点, 在工业、农业、国防、医学、生命科学、环境保护等众多国民经济领域具有重要应用前景。如它可作为缓释药物载体、信息贮存材料、导电材料、高效催化剂、高吸水材料、非线性光学材料、纳米材料、液晶材料、污水处理材料、传感器材料、分离膜、油漆、涂料、墨汁、感光材料、光电子开关等, 甚至有可能制造人造细胞。

由于树枝形聚合物与传统的线团聚合物在结构上有很大的区别, 因而树枝形聚合物的出现对传统的线性聚合物为基础建立的聚合物科学理论提出了挑战, 出现了很多特殊的物理性能, 如随相对分子质量的增加树枝形聚合物的密度出现最小值、特性粘度出现最大值、折光指数增量出现最小值等, 都不能用传统聚合物理论加以解释。树枝形聚合物的分子设计原理、合成化学、结构控制准则等化学问题以及构象、拓扑结构、分子表面分形、凝聚过程、凝聚态结构等物理问题和树枝形聚合物的分析与表征问题等也正在进行研究。总之, 树枝形聚合物已成为材料科学领域里升起的一颗新星, 已引起材料学家、化学家等众多的科学家对这一领域的浓厚兴趣, 近年来有关树枝形聚合物的文献呈现迅猛增加的趋势, 而国内开展这方面的研究尚不多, 有关系统介绍树枝形聚合物的书籍在国内尚未看到, 在国外也少见。鉴于树枝形聚合物在化学、物理学、材料科学、生命科学等领域的重要作用, 我们尝试将树枝形聚合物的基本概念、合成方法、物理性质、分析表征技术及应用前景介绍给国内读者, 以期起到抛砖引玉之功效。

本书分 9 章。第 1 章介绍树枝形聚合物发展的历史; 第 2 章介绍树枝形聚合物的基本概念; 第 3 章叙述树枝形聚合物的合成方法; 第 4 章的内容为树枝形聚合物的分析与表征技术; 第 5 章则涉及树枝形聚合物的物理性质; 第 6、7、8 章分别介绍了有机骨架树枝形聚合物, 含硅、磷、硼树枝形聚合物, 含金属树枝形聚合物; 第 9 章介绍了树枝形聚合物的应用前景。

本书由谭惠民、罗运军编著, 周贵忠、多英全、陈福泰博士分别参加了第 4 章、7.1 节、第 6.6~6.7 节等章节的编写工作。

树枝形聚合物是刚刚发展起来的一门新兴学科, 很多观点和理论体系都没有定论, 随着科学的发展, 书中的一些观点和提法需要不断更新。另外, 由于编者水平有限, 书中缺点、错误在所难免, 恳请读者提出宝贵意见。

本书在编写过程中还得到了刘轶群、王晓青、王刚、高同斋、张静等同志的帮助, 化学工业出版社的龚浏橙、丁尚林两位同志在本书的编辑出版过程中倾注了大量心血, 并提出了很多宝贵意见, 在此一并表示衷心的感谢。

编者
2001 年 5 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 树枝形聚合物发展的历史背景	1
1.2.1 新现象的发现	1
1.2.2 理论探索	2
1.2.3 实际合成	3
1.3 树枝形聚合物的研究概况	7
1.3.1 合成	7
1.3.2 理论研究	9
1.3.3 分析与表征技术	10
1.3.4 应用	10
1.4 开展树枝形聚合物研究的科学意义	11
参考文献	12
第 2 章 树枝形聚合物的基本概念	16
2.1 树枝形聚合物的名称及其由来	16
2.2 树枝形聚合物的组成及结构特点	16
2.2.1 树枝形聚合物的组成	16
2.2.2 树枝形聚合物的结构特点	17
2.3 树枝形聚合物的拓扑结构及其数学描述	17
2.4 树枝形聚合物的性能特点	19
2.5 树枝形聚合物的分类与命名	19
2.5.1 树枝形聚合物的分类	19
2.5.2 树枝形聚合物的命名	19
参考文献	22
第 3 章 树枝形聚合物的合成	23
3.1 树枝形聚合物合成的基本方法	23
3.2 树枝形聚合物的扩散合成法	26
3.2.1 早期方法	26
3.2.2 $1 \rightarrow 2N$ 支化	26
3.2.3 $1 \rightarrow 2$ 芳基支化, 酰胺连接	31
3.2.4 $1 \rightarrow 2$ 芳基支化, 酯连接	33
3.2.5 $1 \rightarrow 2C$ 支化	33
3.2.6 $1 \rightarrow 2 C$ 与芳基支化与连接	37
3.2.7 $1 \rightarrow 2$ 芳基支化, N -连接	40
3.2.8 $1 \rightarrow 2$ 桥亚乙基支化, 醚连接	40
3.2.9 $1 \rightarrow 2 Si$ 支化与连接	40
3.2.10 $1 \rightarrow 2 P$ 支化与连接	41
3.2.11 $1 \rightarrow 3 C$ 支化	45

3.2.12	1→3 N 支化与连接	59
3.2.13	1→3 P 支化与连接	59
3.2.14	1→3 Si 支化与连接	61
3.2.15	1→3 金刚烷支化, 酯连接	64
3.3	收敛合成法	65
3.3.1	概念的提出	65
3.3.2	1→2 C 支化	65
3.3.3	1→2 桥亚甲基支化, 磷酸酯连接	73
3.3.4	1→2 芳基支化	73
3.3.5	1→2 N 支化, 酰胺连接	107
3.3.6	1→2 C 和 N 支化, 酯连接	109
3.3.7	1→2 Si 支化, 甲硅氧基连接	109
	参考文献	109
第4章	树枝形聚合物的分析与表征技术	117
4.1	绪论	117
4.2	结构表征	117
4.2.1	元素分析法	117
4.2.2	红外光谱	117
4.2.3	核磁共振	118
4.2.4	紫外光谱	119
4.2.5	反相高效液相色谱	119
4.3	分子尺寸、相对分子质量及其分布的测定	122
4.3.1	凝胶色谱	122
4.3.2	质谱	123
4.3.3	激光解吸飞行时间傅里叶变换质谱	124
4.3.4	小角度 X 射线散射	129
4.4	溶液性质	136
4.4.1	光散射及荧光光致退色研究	136
4.4.2	树枝形聚合物的 EPR 研究	139
4.5	玻璃化转变温度	140
4.6	链动力学	141
4.6.1	^{13}C NMR 松弛谱研究	141
4.6.2	^2H NMR 松弛谱	145
	参考文献	148
第5章	树枝形聚合物的物理性质	151
5.1	树枝形聚合物的构象结构	151
5.1.1	密实壳模型	151
5.1.2	密实核模型	151
5.1.3	实验研究	152
5.2	树枝形聚合物的特性粘度	154
5.2.1	几种典型树枝形聚合物的特性粘度	154
5.2.2	理论研究	156

5.3 树枝形聚合物的玻璃化转变温度	159
5.3.1 树枝形聚合物玻璃化转变的自由体积理论	159
5.3.2 Sutz 理论	164
5.4 树枝形聚合物的流变学性质	169
5.4.1 在乙二醇溶液中的稳态剪切流动	170
5.4.2 在乙二醇溶液中剪切粘度与相对分子质量的关系	171
5.4.3 临界支化度	172
5.4.4 树枝形聚合物溶液粘度的浓度依赖性	173
5.4.5 树枝形聚合物溶液粘度的温度依赖性	174
5.4.6 树枝形聚合物溶液流动的活化能	175
5.5 树枝形聚合物的其他物理性质	176
5.5.1 树枝形聚合物的结构完整性与相对分子质量分布	176
5.5.2 树枝形聚合物的折射率增量	178
5.5.3 树枝形聚合物的溶胀性质	179
5.5.4 树枝形聚合物的表面性质	180
5.5.5 树枝形聚合物的熔体粘度	181
5.5.6 pH 对流体力学性能影响的研究	182
参考文献	183
第 6 章 有机骨架树枝形聚合物	186
6.1 球形叔丁氧基羰基聚 (α , ϵ -L-赖氨酸) 分子	186
6.1.1 合成	186
6.1.2 分子尺寸与溶液性质	186
6.2 PAMAM 树枝形聚合物	189
6.2.1 PAMAM 的基本结构	190
6.2.2 标称性质	190
6.2.3 命名	190
6.2.4 PAMAM 的合成	191
6.2.5 PAMAM 树枝形聚合物的组成与结构特征	191
6.2.6 相对分子质量及其多分散系数	193
6.2.7 分子尺寸与形状	196
6.2.8 溶液性质	197
6.2.9 基本性质	199
6.2.10 表面修饰与改性	202
6.2.11 应用前景分析	203
6.3 树枝醇	203
6.3.1 单向树枝醇	203
6.3.2 双向树枝醇	203
6.3.3 三向树枝醇	205
6.3.4 树枝醇水凝胶	206
6.4 树枝形聚丙烯亚胺分子	209
6.4.1 聚丙烯亚胺树枝形聚合物的合成	209
6.4.2 聚丙烯亚胺树枝形聚合物的结构表征	211

6.4.3 聚丙烯亚胺树枝形聚合物的性能研究	211
6.4.4 聚丙烯亚胺树枝形聚合物的改性与应用	212
6.5 树枝形聚苺基醚分子	215
6.6 树枝形聚芳酯大分子	219
6.7 树枝形聚苯乙炔分子	220
6.7.1 聚苯乙炔树枝形聚合物的合成	220
6.7.2 表征	222
6.7.3 性能与应用研究	222
6.8 其他有机骨架树枝形聚合物	224
参考文献	229
第7章 含异质原子(Si、P、B)的树枝形聚合物	231
7.1 含硅树枝形聚合物	231
7.1.1 聚硅氧烷类	231
7.1.2 碳硅类树枝形聚合物	241
7.1.3 聚硅烷树枝形聚合物	261
7.2 含磷树枝形聚合物	265
7.2.1 含磷树枝形聚合物的合成方法	265
7.2.2 含磷树枝形聚合物的化学反应	276
7.2.3 表征与性能	296
7.3 含硼树枝形聚合物	298
参考文献	302
第8章 含金属的树枝形聚合物	305
8.1 金属作为支化中心	305
8.2 金属作为构筑连接单元	309
8.3 金属作为中心核	320
8.4 金属作为端基	332
8.5 金属作为辅助结构	350
8.5.1 特殊位置的掺杂物	350
8.5.2 无规金属掺杂物	353
8.6 其他支化构筑	355
参考文献	362
第9章 树枝形聚合物的应用	370
9.1 在自组装膜中的应用	370
9.2 在传感器中的应用	375
9.3 在电致发光器件中的应用	376
9.4 在光化学分子器件中的应用	379
9.5 在医学上的应用	386
9.6 在主客体化学中的应用	388
9.6.1 位置隔离	388
9.6.2 树枝形聚合物中客体分子的络合	390
9.7 在催化剂领域中的应用	394
9.7.1 具有中心催化位置的树枝形聚合物	394

9.7.2 具有表面催化位置的树枝形聚合物	396
9.8 树枝形聚合物在分析化学中的应用	398
9.9 树枝形聚合物的其他应用前景	400
9.9.1 在废水处理中的应用	400
9.9.2 在液-液萃取中的应用	402
9.9.3 在乳化炸药中的应用	402
9.9.4 在打印机墨水和墨粉中的应用	403
9.9.5 用作抗氧剂	403
9.9.6 用作固化促进剂和高分子材料添加剂	404
参考文献	404

第 1 章 绪 论

1.1 概述

有机化学起源于 1828 年尿素的合成。在有机化学发展初期,有机化学家学会怎样将一个原子与另一个原子连接成一个整体,变成众所周知的分子,以及利用分子中将原子固定在一起的共价键产生新的化合物。随后,他们开始鉴别一些按照预计方法连接的化合物,并且设计出了测量这些分子性质的方法和仪器。然而,有机化学家们是一群喜欢追根究底的人,他们在不断地致力于新的探索。结果,在大约 20 年以前,当树枝形聚合物突然闯入科学的镜头时,产生了一个对未知领域认识的重大飞跃^[1~5]。这种分子具有美丽和令人瞩目的结构,使人联想到几何分形和海里的珊瑚,它暗示在化学领域还有许多有待开发的处女地。十几年来,树枝形聚合物潜在的应用价值和理论意义已经超出了化学家的研究范畴。理论预测与潜在的重要应用前景大大推动了树枝形聚合物的研究。在 21 世纪初的今天,当我们探索怎样利用其独特的性质使它们变成功能卓越的大分子时,树枝形聚合物的应用已逐渐变为现实。

1.2 树枝形聚合物发展的历史背景

从历史的发展来看,支化结构大分子的发展可以分为三个阶段。第一个阶段大约是从 19 世纪 60 年代末期到 20 世纪 40 年代初期。在这段时间里,认为支化结构是一些物质不溶解的原因,并且是一些聚合反应中难以除去的物质。用现在的标准来衡量当时的合成、分离和物理表征,发现它们是非常原始的,要想提纯和进行结构鉴定简直是不可能的。

第二个阶段是 20 世纪 40 年代初期到 70 年代末期,这个时期开始尝试经典的一步法聚合反应,并从理论上研究支化结构。正如 Flory^[52]指出的,由于分子结构和相对分子质量分布,不可能进行相对分子质量的选择性分离,用该方法来研究“分支”的尝试显然是不切合实际的。

20 世纪 70 年代末期到 80 年代初期,利用重复合成方法进行大分子组装的研究取得了重要进展,重复合成方法成为树枝形聚合物化学的基础,因此代表了第三阶段发展的开端。在这段时间内,可控制大分子组装结构的概念得到了很好的发展。物理分离和纯化技术的发展以及各种光谱方法的应用,使该领域的研究逐步发展起来。通过逐步合成的方法,已合成出多种相对分子质量超过 2000 的单一结构的分子。

1.2.1 新现象的发现

Zincke 等人^[1]是最早进行非线性和支链聚合连接的研究者之一。他在用铜处理苺基氯的反应中,分离出了一种不可溶的烃类。1885 年, Friedel 和 Crafts^[2]报道了苺基氯与氯化铝反应可得到类似的实验结果。当苺基氯与铜-锌两族的元素反应时,可得到类似的物质^[3]。

大约在同一时期,出现了与线性和支链聚合物有关的另一个被称为“胶体”的重要观点^[4,5]。Graham^[6]在 1861 年用胶体概念来描述那些在溶液中分散率小,而且不通过半透膜的聚合物。基于对共价分子束的看法,他过分地扩大了“胶体”这一术语的使用范围。由于通过简单的物理变化,未能将聚合物分解成它的起始成分,因而他错误地把聚合物看成是由共价键小分子间相互作用而获得其特性的观点,代替了那种含有共价键将结构单元连接起来形成聚合物分子的观点。

即使“胶体”的概念曾产生过误导,但并没有削弱人们对高分子研究的热情。1871 年, Hlasiwetz 和 Habermann^[7]认为蛋白质和碳氢化合物是由不同密集程度的聚合物单元构成的。这些物质中的有些组分是“可溶的且是非生物的(无机的)”,而另一些则是“不可溶的和生物的(有机的)”。Flory^[8]分别将它们比作晶体和非晶体聚合物。

在 Gladstone 和 Tribe's^[3]观察到苺基氯与 Zn-Cu 族元素的反应 35 年之后,仍然不断有关于制备这些无法分类物质的报道。Hunter 和 Wollet^[9]报道了一种通过三碘苯酚盐和水杨酸聚合得到的非晶态材料。应该提到的是,在 1922 年, Ingold 和 Nickolls^[10]报道了支链小分子“四乙酸基甲烷”的制备,这或许就是最早报道的经过精心设计的且具有对称取代和多官能度的树枝形状分子或超分子。

Staudinger^[11]大约在同一时期指出,诸如天然橡胶等材料是由长链、高相对分子质量的分子结构构成

的, 不应该将它作为以胶体状态存在的小分子聚集体来考虑。Carother^[11,12]关于缩合聚合的研究支持了 Staudinger 有关大分子组成的理论, 他认为酚醛树脂等物质那种难以加工的特性应该归因于三维网状结构的存在^[13], Jacobson^[14]也建议用三维结构来解释聚合反应过程中出现的不溶性物质。

1.2.2 理论探索

支链大分子结构发展的另一个不同时期是在 1940~1980 年之间。

Kuhn^[15]在 1936 年首次发表了用统计方法分析聚合物的文章, 并推导出纤维素的相对分子质量分布方程。在这以后, 对聚合物性质的研究和与之相关的数学分析迅速发展起来。在对线性和非线性高分子化学的认识方面没有谁能与 P. J. Flory 相比。由于 Flory 的贡献, 他获得了 1974 年的诺贝尔化学奖。

三维分支网络的概念可以追溯到 Flory^[16]和 Stockmayer^[17]的无限网络理论。1943 年 Flory^[18]引入了网络“细胞”的概念, 将其定义为分支网络结构中最基本的单元, 其含义为网络系统中重复分布的连接处, 指出它是与该分支连接相联系的已占体积。Graessley^[19]将这个概念更深入了一步, 他将这种网络“细胞”描述为一种微观结构。Flory 和 Glaesley 在对高斯线团网络进行统计处理的前提下, 分别提出了类似分支细胞和分支细胞体系的概念。后来由 Gordon^[20]及其他人提出的统计模型将这一概念归纳为一种图表理论, 该理论形象地模仿了大树的分枝形态, 并结合“分形”理论得出了合理的统计处理, 但由于该理论模型还处在概念性的阶段, 在此阶段还没有合成规则化合物的良好范例。尽管 Menger^[21]提出胶淀粉具有上述模型的对称有序结构, 但是后来经 French^[22]和 Burchard^[23]证明胶淀粉并非如此规则和稳定, 实际上它是一种具有大量分支糊精核的无规聚合物。

一般情况下, 在讨论高分子化学的发展历史时, 要提到一个有趣且很流行的观点: 即所合成的物质要想被大家所接受, 它必须是能够分离的, 而且具有精确的结构^[24]。正如 Flory^[25]在他关于高分子的著名的论文中指出的: “一种新合成的, 或是来自于自然界的物质, 要想在化学王国中被接受。它必须能够被分离, 而且能用分子式来表示”。这是合成有机化学发展的必然结果。

如果多分散聚合物领域能更大范围地得到认可, 并更早地为人们所接受, 那么, 树枝形聚合物化学也许会发展得更快。例如, 1860 年, Lourenco^[26,27]和 Kraut^[28]分别报道了从乙二醇和二卤代乙烯的缩合和从乙酰水杨酸的热缩合中分离出来的混合物材料的合成。他们在文章中提出了缩聚连接和分子式的基本原理。直到许多年以后 (1910 年), 科学界才开始认识和接受具有多分散性的高分子材料。Flory^[29]甚至说这可作为有关历史倒退的例子进行引证。

在 1941 年和 1942 年之间, Flory^[30~33]大量宣传了他的关于支链、三维大分子的理论 and 实验依据。这些文章讨论了名为“凝胶化”的聚合反应的特征。Flory 采用了“溶胶”、“凝胶”来描述这类聚合反应, 分别表示可溶和不溶的聚合物。Flory 从统计学的观点指出, 聚合反应进行到一定程度以后, 将出现支链聚合物, 同时还发表了关于分子尺寸分布、数均聚合度以及三、四官能度分支单元 (单体) 衍生物的论文。在图 1.1 中用 2, 3, 2, 3, 1, 0 大分子的二维图像描述了支化大分子的概念。数字字头表示产生在每一连续分子代中分支点的数目。

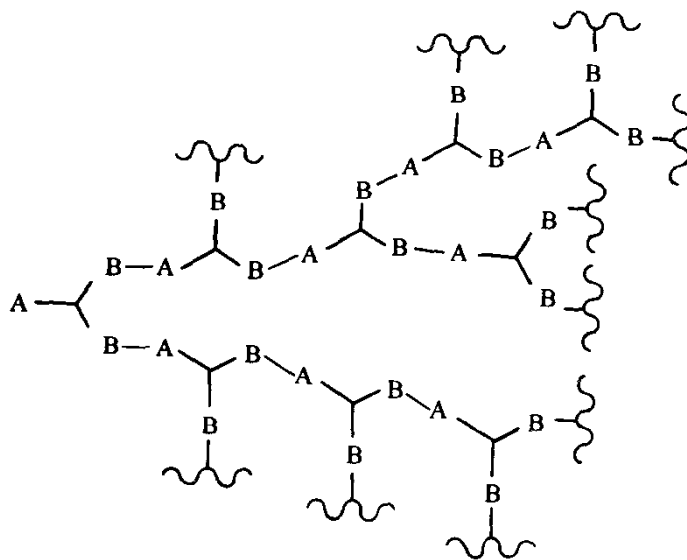
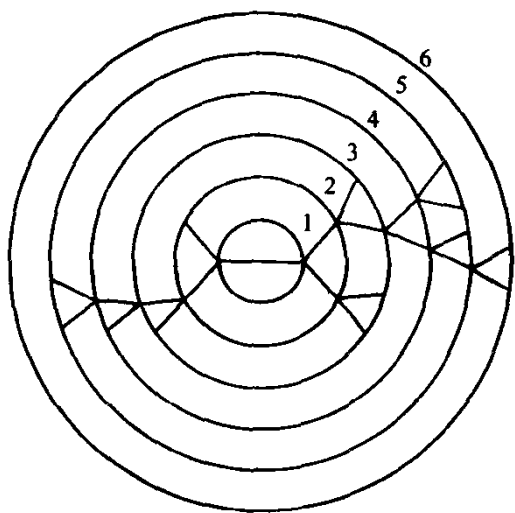


图 1.1 Flory 描述的 2,3,2,3,1,0 支化大分子 图 1.2 由 Flory 提出的 AB_2 单体组装的支化分子结构

随后, Stockmayer^[34]发展了与支链聚合物的尺寸分布和“凝胶”构造有关的方程, 但支链长度和支化官能度并没有精确确定。他推导了一个用于确定三维网络结构反应程度的方程, 虽然使用了另外的一种方法, 但这一方程的形式与 Flory 的方程类似。Stockmayer 将凝胶的形成与相转移结合起来, 并指出必须考虑: (1) 分子内反应; (2) 不同官能团的不同反应活性。这一工作在很大程度上促进了 Flory 早期的研究。

1949 年, Flory^[35]研究了支化聚合物的“标度”性质, 例如, 与均方末端距有关的链单元数目。在探索支化聚合物的合成方面, 他指出, 不形成“不溶性凝胶”仍可制备高度支化聚合物。Flory 采用了一种 1-2 分支的 AB₂ 单体。图 1.2 给出了这种分支结构。考虑到多分散性及分离问题, Flory 指出, 多分散高分子材料的分离在本质上存在很多困难。

同一年, Goldberg^[36]提出了具有一个二价抗体和一个一价抗体的多价抗原反应理论。与 Stockmayer^[33]和 Flory^[24,35]一样, 他考虑了临界反应程度, 并指出, 反应时存在某一临界点, 此时, 系统从一个小的聚集体转变成一个相对较大的聚集体 (在某些体系中可观察到沉淀)。因此, Goldberg^[37]完善了多价抗原与多价抗体的反应理论。其他一些科学家也对大分子的理论分析作出了贡献。例如 Rouse^[38]研究了不同聚合物单元的坐标运动, 奠定了线团聚合物稀溶液线性粘弹性的理论基础, Zimm^[39]研究了在外力和流场作用下链状分子在粘性液体中的扩散问题。

1.2.3 实际合成

1.2.3.1 早期的尝试

20 世纪 70 年代末, 主客体化学^[40~42]和超分子化学^[43~46]这两个新的研究领域引起了人们的极大兴趣。为了满足大量的对金属选择配合物的要求, 一些研究小组开始对被称之为“章鱼”形^[47~49]以及后来的“触角”形^[50]分子的合成产生兴趣, 由于它们具有高度柔软的分子结构, 后来发现它们可以用作选择性的主体分子或催化剂。而另外一些研究小组则集中精力努力合成冠醚、穴状配体等其他的受体分子。这些在分子水平范围内的追踪研究导致了第一次合成树枝形聚合物的尝试。1978 年, Vogtle 及其同事^[51]进行了如图 1.3 所示的合成。该合成主要有两步: 第一步是先将苯胺与丙烯腈进行 Michael 加成反应; 第二步是在硼氢化钠的催化条件下将腈基还原为氨基。虽然这种两步合成法广泛用于多环和多分支化合物的合成, 而且从理论上讲, 这两步可以无限重复下去, 实现分子增长, 但在实际合成中, 第二步的还原遇到了技术问题。还原仅仅重复两次, 还不具备捕获金属基客体分子的能力, 由于还原困难, 产率太低而没有继续进行其后的还原。以后很长一段时间再也没有发现这方面的报道, 但这毕竟是首次提出的将支链与支链组装起来的基团保护合成方案, 第一次描述了“分步独立合成”的思想。

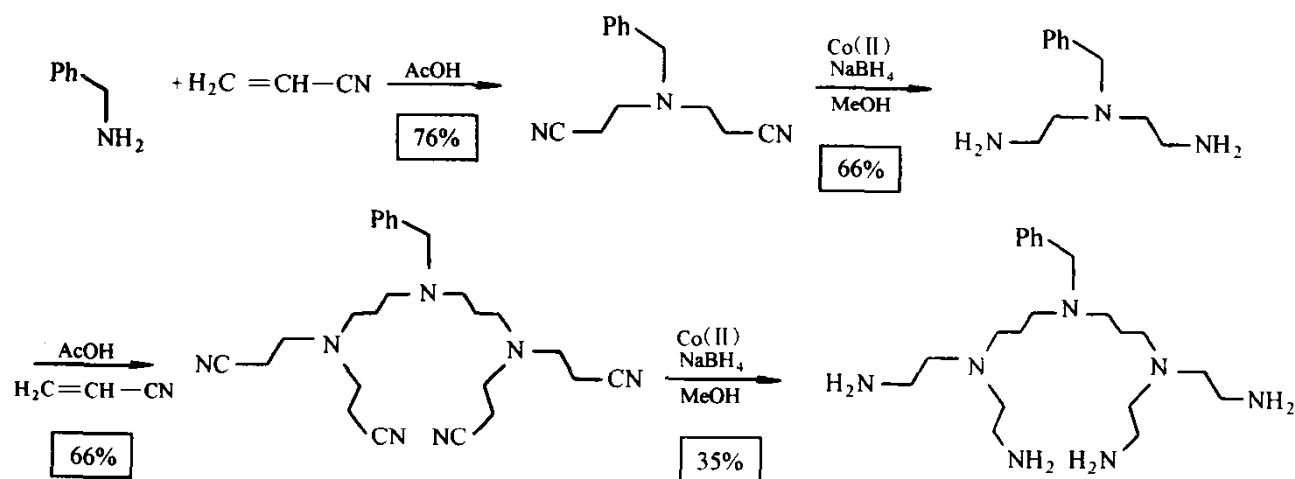


图 1.3 1978 年 Vogtle 提出的分步独立合成反应

与此同时, 高分子化学家也发表了大量关于高度支化大分子研究的文章。在这一挑战性的研究领域里, 产生了重大突破, 首次合成了高度支化的单分散聚合物。早在几十年以前, Flory^[52]就提出了 AB₂ 型单体的聚合反应, 并有众多的学者在理论上对这种反应的可能结果进行了研究^[53~56]。他们指出, 这种聚合可能形成一种不寻常的结构。1979 年, Denkewalter 等人^[57]利用多肽化学的技术合成了高度支化的聚赖氨酸衍生物, 在每个支化单元上都引入了活性中心, 而且每个支化单元的长度不等。后来发现这种分子是单分散、非穿流的球体。

“在主体-客体的相互作用中, 为了构筑能与离子和分子客体成键的大分子空腔和假空腔, 不断重复同一步骤的合成方法具有很多优点”, 1978 年 Vogtle^[49]在名为“分子空腔拓扑学的层状和非滑链状合成”的论

文的序言中提出这一观点时，唤起了树枝形聚合物化学新时代的到来。1978 年，Vogtle 等人在有关这些内容的详细论述中很大程度上拓展了重复合成方法在构筑主-客体系统中的应用。从此重复使用相似步骤的合成思想开始用于制备很多新的和激动人心的材料。

图 1.4 给出了“层状”合成的本质特征，烷基化和还原反应两种方法组成了 $[a \rightarrow b \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow]$ 的顺序，这样用丙烯腈处理二元胺足以得到四腈，以钴（II）为催化剂，将腈还原，得到四胺，进一步的烷基化，得到了第二代的八腈。图 1.5 给出了“非滑链合成”的步骤，重复烷基化、还原、酰化、还原 $[a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow \dots]$ 的顺序，完成了多环的合成。另外，新的分子代组装也开始应用重复和多步反应的合成方法。这些合成中最显著的是第一次制备了具有不同分子代数的分子，并在合成中对每一代分子进行了表征。

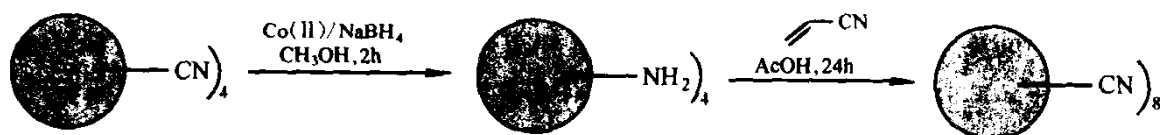


图 1.4 “重复”合成的概念

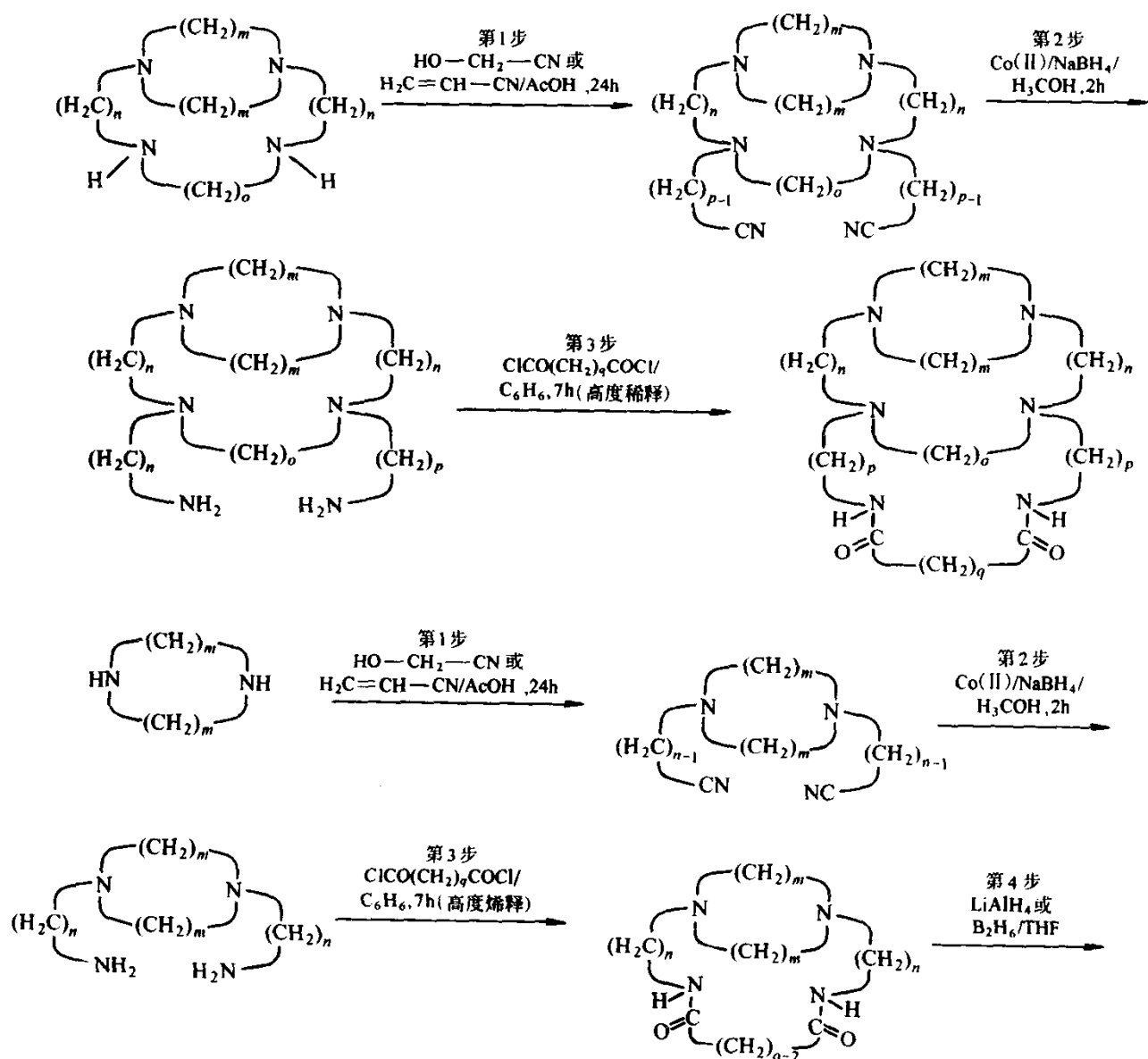


图 1.5 “非滑链合成”的概念

1.2.3.2 隐含的树枝形结构

或许是因为众多科学和技术的进步，早期对新型大分子组装合成的理解在逻辑上蕴藏了重复合成方法的应用。Lehn^[58] (Lehn, Pedersen, Cram: 1987 年诺贝尔化学奖获得者) 以图示的方法描述了构筑大环有机络合物的逐步合成方法，如图 1.6 所示。在 Cram 的题为“通过设计主体分子对客体化合物进行手性识别”^[59]一文中，可以发现与配位化合物组装方法类似的观点。这两种观点是 Vogtle 提出的树枝形合成方法

的精髓。

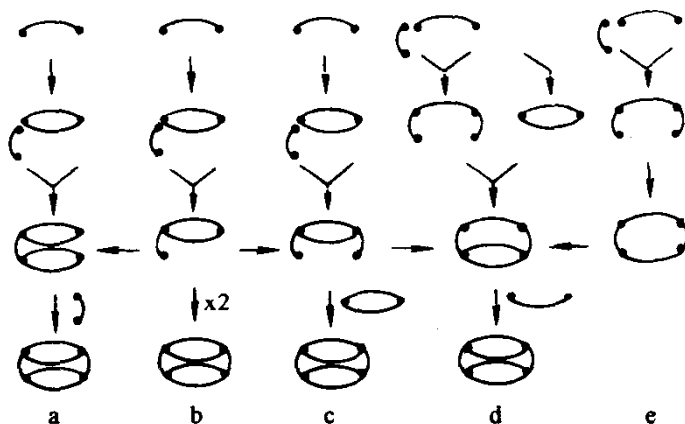


图 1.6 “分子空腔”的构筑方法

此后，为了强调一些表面上似乎是毫无关系的一些工作的作用，Lehn^[58,61]、Ringsdorf^[62]和 Lindsey^[63]等先驱们对一些主要的观点进行了比较分析，并指出了层状大分子的潜在应用价值。

1.2.3.3 交替构筑

在最初提出构筑多官能大分子的重复合成方法后，有一些文献报道了在制备树枝形聚合物材料中用到了重复合成化学。如图 1.3 和图 1.7。在多数情况下，早期得到的支化结构都是使用保护-反保护方法合成的。

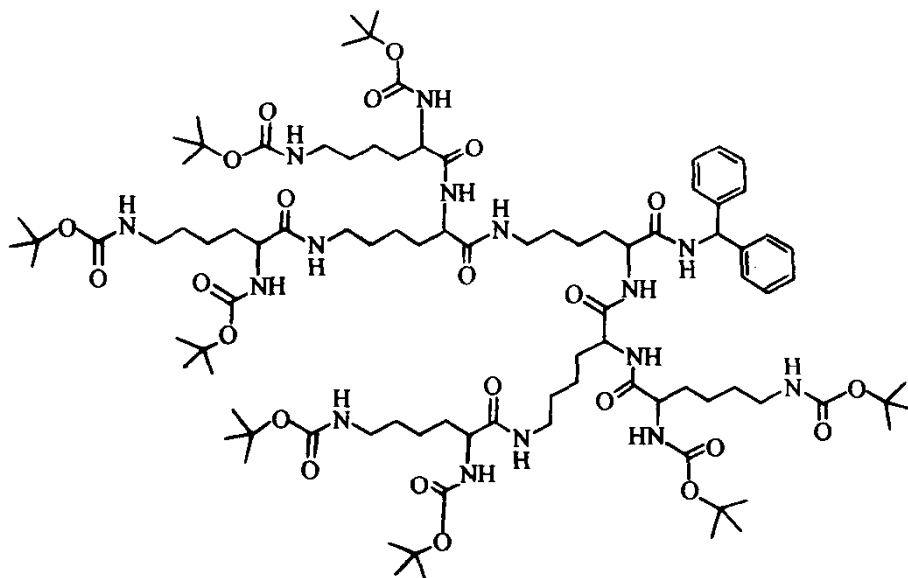


图 1.7 早期得到的支化结构

1979 年，Denkewalter、Kolc 和 Lukasavage^[64]申请了合成聚赖氨酸基树枝形聚合物的专利，这类树枝形聚合物的有趣特征是包括一个 1-2 不对称支化形式，每层（现称为代）中具有手性活性中心。Aharoni、Crosby 和 Walsh^[65]详细研究了这些树枝形聚合物的性质，并报道说，该系列树枝形聚合物的每一代分子都是单分散的，高代数的分子表现出不穿流球体的性质（也就是它们在空腔区域内能捕获溶剂分子）。不久以后，Kricheldorf、Zang 和 Schwarz^[66]报道了在支化拓扑学中通过一步方法制备树枝形聚合物的新观点，该方法制备的树枝形聚合物指的是高度支化高分子。

大约在 Denkewalter 的专利公开 6 年之后，1985 年又发表了两种新的树枝形聚合物结构，Newkome 等^[67]以三酯的酰胺化为基础合成了具有最大值 1→3 分支的多元醇（如图 1.3），通过避免表面的空间位阻可进行亲核取代的连续重复。Tomalia 等人^[68]报道了具有三角形的 1→2 分支中心的完整系列树枝形聚合物的制备（如图 1.8）。目前，由于该系列树枝形聚合物的潜在用途而使其成为最广泛的研究课题之一。有趣的是，1985 年，Bidd 和 Whiting^[69]描述了迭代法合成纯的线性的具有 102、150、198、246 和 390 个碳原子的烷基碳氢化合物。制备方法包括重复应用 Wittig 耦合和环缩醛水解反应。

1985 年，在美国 DOW 化学公司的实验室，Tomalia 及其同事^[70~79]设计了一种能够进行逐步聚合的合成路线，得到了分散性极低的树枝形聚合物。该反应首先是氨与丙烯酸甲酯进行 Micheal 加成反应，然后用二氨基烷烃进行酰胺化反应，重复这样的化学反应步骤，可以围绕中心核进行星状式增长，得到第二代、第

三代……的树枝形聚合物，如图 1.2 所示，合成方法见反应 3.10。这种树枝形聚合物被称为“中心辐射式 (Starburst)”的树枝形聚合物，后被称为星状支化，或树枝形聚合物 (Dendrimer，来源于希腊语的 dendra)。树枝形聚合物一词已广泛用于描述高度支化、单分散的大分子化合物。后来，Tomalia 的研究小组成功地控制了分子外形，并成功地合成了单树、双树、三树的树枝形聚合物。

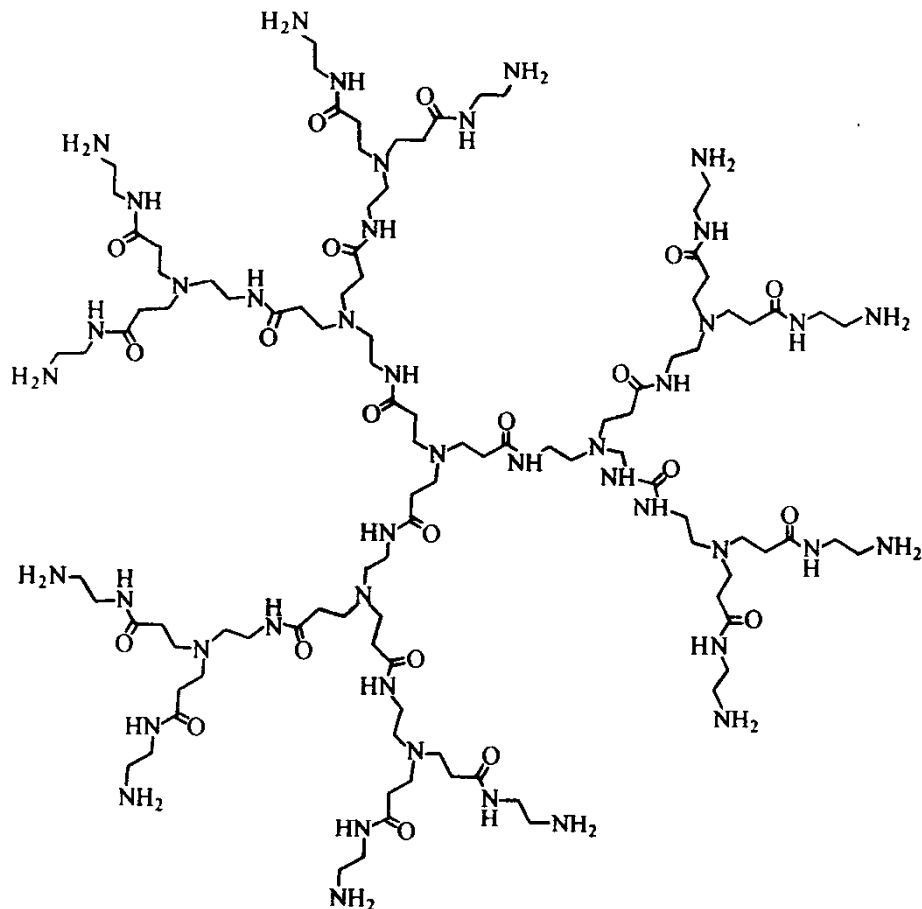


图 1.8 Tomalia 合成的“中心辐射式”树枝形聚合物

几乎在同一时期，Newkome 和他的同事们^[80~82]合成了一系列具有高度支化结构的化合物，在每一层 (代) 都具有不同的结构。支化从四面体碳原子开始，如季戊四醇等，得到了非常致密的“乔木” (arborol 来源于希腊语的 arbor) 结构，如图 1.9 所示。这些分子具有极性的表面官能团，如同超分子构筑单元一样，与共价键结合的胶束类似。由于当时合成过程中每一步化学反应的机理还不清楚，所以，尽管这类分子是很重要的树枝形聚合物，但并不适合于进行尺寸控制。

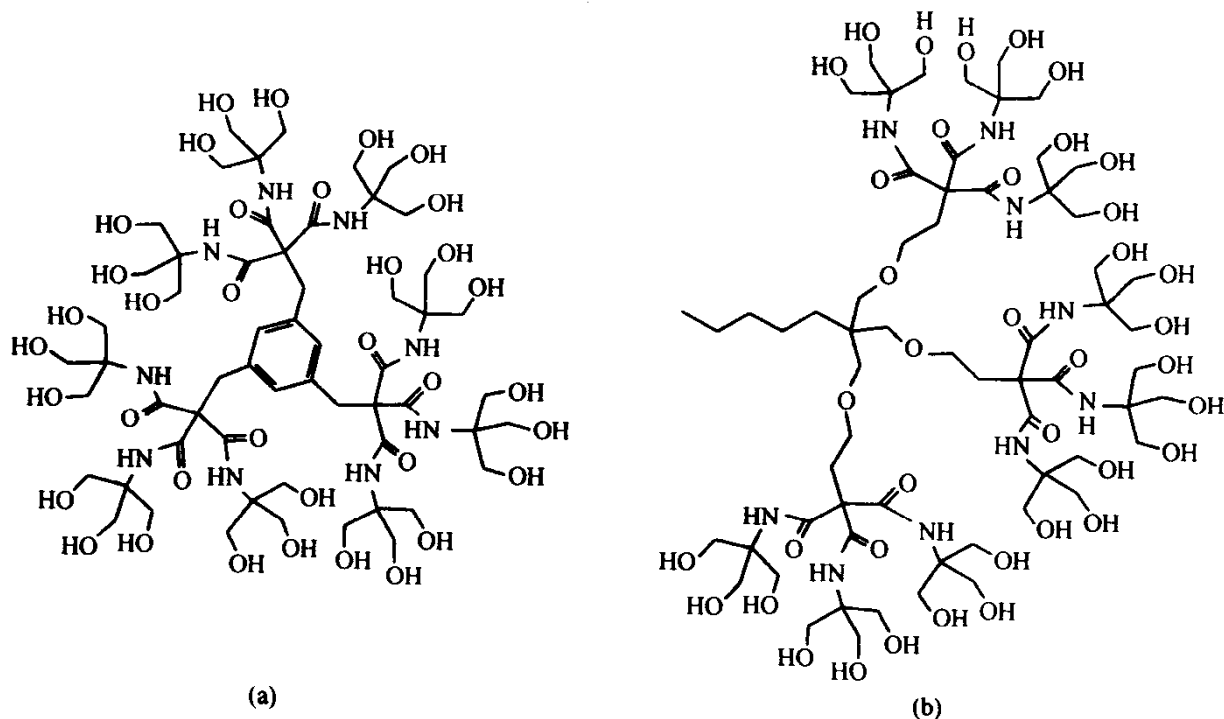


图 1.9 Newkome 合成的“乔木状”树枝形聚合物 (又称树枝醇)

可以说, Tomalia 和 Newkome 的研究拉开了树枝形聚合物研究的序幕。

经过早期的萌芽阶段之后, 人们对树枝形聚合物的研究兴趣迅速增长, 今天, 我们能在文献中不断看到新结构的树枝形聚合物被合成出来, 在最近的 2~3 年, 关于树枝形聚合物的文献简直是爆炸性地增加, 树枝形聚合物科学的春天已经到来。

在 1990 年, Frechet 和 Hawker^[83]首次报道了用内向收敛合成法制备了具有聚芳酯结构的树枝形聚合物, 他们的创新之处在于应用了酚基苄基溴置换方法, 该方法的应用导致了很多创造性的发明及大分子组装。在同一年 (1990 年), Miller 和 Neenan^[84]发表了他们利用内向收敛合成法制备的芳香基全烃树枝形聚合物, 这类树枝形聚合物具有较大的刚性; 在收敛合成法构造支化拓扑树枝形结构的研究领域里的先驱还有 Moore 和 Xu^[85]。

1.3 树枝形聚合物的研究概况

自树枝形聚合物诞生以来, 由于其重要的理论意义和潜在的应用价值, 引起了众多领域科学家的广泛关注, 公开发表的文献越来越多, Chemical Abstract 在 116 卷的主题词索引中也新设了 “Dendritic Polymer” 一词。树枝形聚合物的研究正在全世界蓬勃兴起。据悉, 美国国防部投资十几亿美元开展树枝形聚合物材料科学的研究, 而众多世界著名的大公司, 如 IBM 公司^[86]、Du Pont 公司^[87]、Eastman Kodak 公司^[88]、Dow 化学工业公司^[89]和 DSM 化学工业公司^[90]等都投入巨资开展该领域的研究。在合成、表征、理论研究等方面都取得了长足的进展, 本书对此方面的进展归纳总结如下。

1.3.1 合成

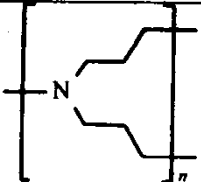
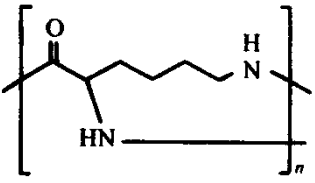
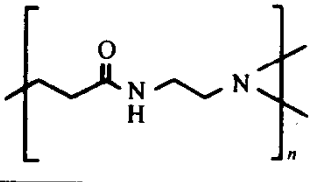
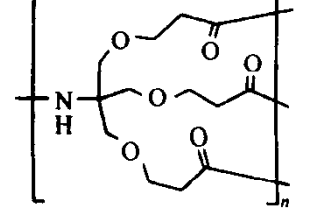
1.3.1.1 合成的基本方法

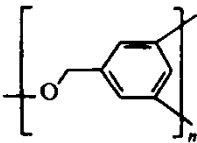
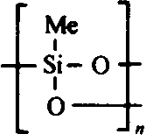
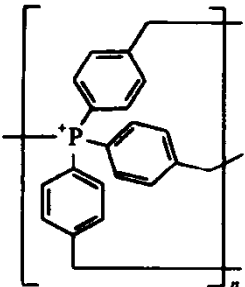
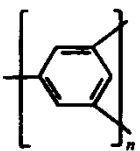
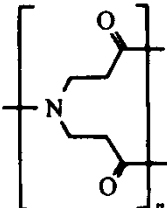
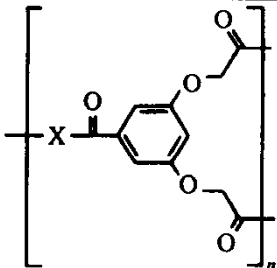
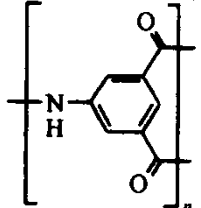
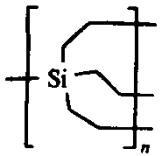
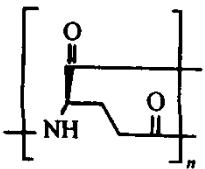
由于树枝形聚合物形态结构的特殊性, 其合成方法也应与普通的线形高分子不同。合成的关键在于, 要采取适当的方法, 精确控制分子链在空间的生长。目前, 人们采用两大类方法来合成树枝形聚合物, 一种是从树枝形聚合物的中心出发, 即由内向外逐步增长的合成方法; 另一种是从树枝形聚合物的外围出发, 由外向内逐步收敛的合成方法。在第 3 章中我们将详细介绍。

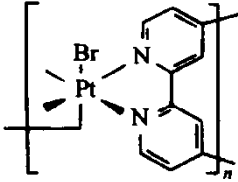
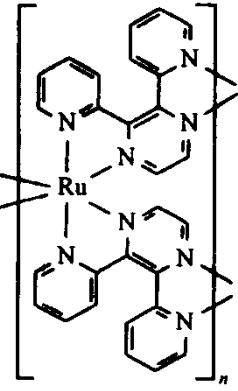
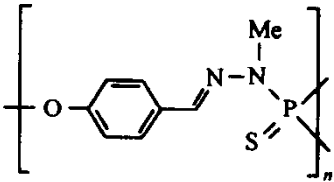
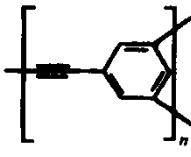
1.3.1.2 合成的进展

自从 1978 年 Vogtle 等人^[49]第一次报道了通过迭代方法获得分支分布结构以来, 已经合成了大量的树枝形聚合物, 比较典型的如表 1.1 所示。

表 1.1 典型树枝形聚合物的合成概况

重复单元	合成简述
	1978 年由 Vogtle ^[49] 首次提出, 后来进一步改善。方法是第一步用丙烯腈与初始的胺进行 Michael 加成, 第二步将腈基还原为氨基, 如图 1.1 所示。首次提出了重复合成的思想
	1979 年由 Denkwalter ^[57] 合成。方法是用保护的氨基酸 N, N-二 (叔丁氧羰基)-L-赖氨酸作为单体。非对称核可以用单体和二苯甲胺制得。用酸性酯活化的硝基苯基很好地实现结构单元的连接, 除去保护性叔丁氧羰基 (t-BOC) 就可得到进行下一代分子合成的自由胺。已合成到第 10 代
	1985 年由 Tomalia ^[70] 合成。方法是利用丙烯酸酯与初始的氨进行 Michael 加成, 然后用过量的二胺与酯进行胺交换反应, 得到酰胺。是目前研究最多的树枝形聚合物, 已合成到第 10 代
	1985 年由 Newkome ^[80] 等人合成。以一个羟基被保护的季戊四醇衍生物为核, 与 DCC/HOBT 进行三分支反应, 再在酰胺存在的条件下将酯进行水解去保护。这是首次合成的 3 分支树枝形聚合物。已合成到第 2 代

重复单元	合成简述
	1990年由 Hawker 和 Frechet^[83]合成。方法是溴苯与 3,5-二羟基苯甲醇反应，然后将苄基醇转化为苄基溴，重复上面的反应，最后，在 PPh₃ 和 CBr₄ 中组装成树枝形聚合物。这是首次提出收敛合成法。已合成到第 6 代
	1990年由 Zhdnave^[91]等人合成。方法是用二乙氧基甲基硅氧钠与甲基三氯硅烷进行甲硅烷基化反应，乙氧基甲基硅烷基劈开，并用亚硫酸氯氯化。已合成到第 4 代
	1991年由 Rengan^[92]等人合成。方法是用 Me₃SiI 劈开苄基甲醚，得到苄基碘。用 PPh₃ 替换苄基上的碘。这是首次合成的离子型含磷树枝形聚合物。已合成到第 3 代
	1992年由 Miller^[84]等人合成。方法是在苯基格氏试剂存在的条件下，用 BBr₃ 将苯基三甲基硅烷转变成苯基硼酸。是首次合成的烃类树枝形聚合物。已合成到第 3 代
	1992年由 Uhrich 和 Frechet^[93]合成。在 DMAP 催化的条件下 DCC 发生耦联反应。用 TFA 去掉 BOC 保护。已合成到第 4 代
	1992年由 Shinkai^[94]合成。式中，X 为 1,4-二氮杂 18 冠 6，方法是以酯水解为基础，用 Me₃CCOCl 使第 2 个氨基与羧酸形成酰胺，再用加氢还原去掉保护。已合成到第 4 代
	1993年先由 Miller^[95]等人合成。1994年又由 Feast 等人合成。方法是苯胺与酰氯反应得到酰胺，芳香族硝酸盐氢化还原得苯胺。由于苯胺的反应活性低，立体位阻大，反应很困难。已合成到第 2 代
	1994年由 Seyferth^[96]等人合成。方法是在 Pt 的催化下，三氯硅烷与链烯加成，然后与乙烯基溴化镁进行亲核取代反应。已合成到第 3 代
	1994年由 Mitchell^[97]等人合成。方法是胺与琥珀酸酯反应，再用 Me₃SiI 苄氧基羰基的保护。是第一次合成的手性树枝形聚合物。已合成到第 4 代

重复单元	合成简述
	1994年由Achar ^[98] 等人合成。方法是苄基溴与甲基铂氧化加成，再将二甲基铂与2,2'-二吡啶进行配位反应。已合成到第2代
	1995年由Balzani ^[99] 合成。方法是用三甲基四氧化四氟硼酸盐的甲基化对吡啶进行保护，用1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷反保护。具有重要的电化学和光学性质。Ru可用别的金属取代。已合成到第3代
	1995年Majoral等人 ^[100] 合成。方法是酚盐与P-Cl键反应，再用胂的衍生物与胺进行缩合。已合成到第4代
	1995年由Moore ^[101] 合成。Pd催化下端基乙炔与芳香族卤化物进行反应，用1-芳基-3,3-二烷基三氮烯屏蔽碘苯，是最大的烃分子。已合成到第4代

当前正在发展一些新的合成方法，如活性自由基聚合、固相法合成、光引发合成等。从树枝形聚合物的种类来看，近几年含硅、磷及金属的树枝形聚合物的报道越来越多，这是今后的一个发展方向。

1.3.2 理论研究

在Flory^[102]和Stockmayer^[103]分别出版了描述链状分子统计力学和分子流体的著作，进一步奠定了现代高分子分析的基础之后，支化高分子的理论研究得到了持续的发展。

Aharoni及合作者^[104]用粘度测定，PCS和SEC表征了Denkewalter等人合成的树枝形聚合物。他们认为每一步的聚合物都是单分散的，并表现出非耗散球的行为。有趣的是，没有发现密堆积现象。

Maciejewski^[105]在他的“壳状分子的拓扑捕捉”一文中，间接提到了树枝形聚合物的大量性质，诸如因为空间位阻及溶剂分子（客体分子）空腔体积而避免了嵌段致密壳的形成，这与Denkewalter等人描述的非穿流球体很相似。文中还讨论了所有有关四元碳为基本结构组成的大分子的制备和具有拓扑结构的组装。

在Flory、Rouse、Zimm、Storkmager等先驱者所做工作的坚实基础上，树枝形聚合物的理论分析在1982年和1983年得到继续发展。Burchard等人^[106]对“规则分支链分子”进行静态和动态的光散射研究，并以此发展了光滑球形微凝胶模型。Spouge^[107]仔细研究了树枝形合成中两键形成“树枝形结构”的粒子聚集体，他的方案考虑到了多种形式的分支过程、有限聚集体（溶胶）的分布、无限聚集体（凝胶）存在的种类，还给出了溶胶重均分子量和数均分子量的关系。Spouge的研究工作丰富了Flory和Storkmager的理论。de Gennes和Hervet^[56]发表了以胺为基础的树枝形聚合物的处理方法，他们对这种三官能度树枝形聚合物的处理方法包括一个增长的数学模型，该模型是在分支点间隔产生的空间阻碍基础上得出的。这样便使得树枝形聚合物表面的密堆积概念更为清晰。并且指出，当分子代数增加到第10代以后，继续增长将产生大量的分子缺陷。

到目前为止，一些研究人员仍继续通过统计学、计算机模拟和分形数学对树枝形聚合物的数学模型进行研究。