



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103193696 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201310135299. 7

JP 特开 2008-130910 A, 2008. 06. 05, 全文.

(22) 申请日 2013. 04. 18

WO 02067939 A1, 2002. 09. 06, 说明书第 255 页表格化合物 677.

(73) 专利权人 北京大学

审查员 孙亮

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号

(72) 发明人 范星河 朱宇峰 沈志豪 周其凤

(74) 专利代理机构 北京万象新悦知识产权代理
事务所 (普通合伙) 11360

代理人 李稚婷

(51) Int. Cl.

C07D 209/76(2006. 01)

C08G 61/12(2006. 01)

C08F 132/08(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101016246 A, 2007. 08. 15, 全文.

CN 1724518 A, 2006. 01. 25, 全文.

JP 特开 2006-206798 A, 2006. 08. 10, 全文.

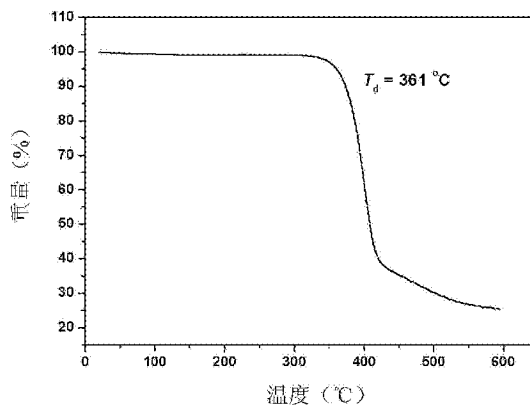
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

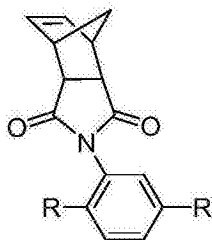
降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物单体及其聚合物

(57) 摘要

本发明公开了一种降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物单体及其聚合物。这种主链为聚降冰片烯基酰亚胺体系的甲壳型液晶高分子 (MJLCP), 同时具有主链和侧基功能性, 解决了 MJLCP 功能化过程中主链不具有功能性的难题, 为 MJLCP 在多领域中的应用提供了新的可能。该 MJLCP 采用开环易位聚合方法获得, 拓展了 MJLCP 单体的聚合方式, 单体转化率高、聚合物相对分子质量高且分布较窄。这类聚合物在功能材料、光致电子转移和光子器件等诸多领域具有非常好的应用前景。



1. 一种降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物单体,其结构如式 I 所示:



式 I

其中, R 为羧基、羟基、酯基或芳基;所述酯基表示为 $-COOR'$, 其中 R' 代表 $-C_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为 $1 \leq n \leq 24$ 的自然数;所述芳基为如下式 (1) 所示的基团:

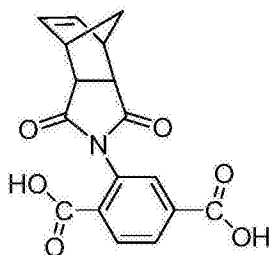


式 (1)

式 (1) 中 R' 代表 $-C_nH_{2n+1}$, $-COOC_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为 $1 \leq n \leq 24$ 的自然数。

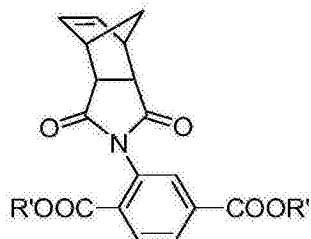
2. 一种降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物单体的制备方法,包括以下步骤:

1) 以降冰片烯二甲酸酐和 2,5-二羧基苯胺为原料,在冰乙酸溶剂中反应,制得式 (3) 所示的 2,5-二甲酸苯基降冰片烯酰亚胺;



式 (3)

2) 以式 (3) 所示 2,5-二甲酸苯基降冰片烯酰亚胺和含羟基类化合物为原料,在有机极性溶剂存在下,通过酯缩合一步法制得式 (4) 所示的 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺单体;

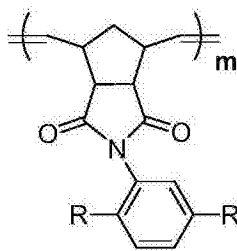


式 (4)

其中, R' 代表 $-C_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为 $1 \leq n \leq 24$ 的自然数。

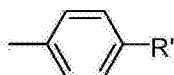
3. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,步骤 2) 中所述有机极性溶剂为二氯甲烷。

4. 一种降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物,其结构如下式 II 所示:



式 II

其中, R 为羧基、羟基、酯基或芳基, m 为大于 20 的自然数; 所述酯基表示为 $-COOR'$, 其中 R' 代表 $-C_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为 $1 \leq n \leq 24$ 的自然数; 所述芳基为如下式 (1) 所示的基团:



式 (1)

式 (1) 中 R' 代表 $-C_nH_{2n+1}$, $-COOC_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为 $1 \leq n \leq 24$ 的自然数。

5. 如权利要求 4 所述的降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物, 其特征在于, 所述聚合物为聚 2, 5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺。

6. 一种制备权利要求 4 所述降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物的方法, 将权利要求 1 所述的降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物单体在室温下于无水无氧的有机溶剂中, 在 Grubbs 二代催化剂催化下开环易位聚合, 得到所述降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物。

降冰片烯基酰亚胺体系甲壳型聚合物单体及其聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物单体及其聚合物,特别是涉及一种降冰片烯基酰亚胺体系的甲壳型聚合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 通过设计功能性聚合物的自组装来构筑精细形状和尺寸的超分子结构是目前最重要的研究内容之一,这种强烈的研究兴趣在于它们在超分子聚合物化学与材料中具有广阔的应用潜力。已有的各种超分子组装体系中,甲壳型液晶高分子(Mesogen-jacketed Liquid Crystal Polymers, MJLCP)是一类特殊的聚合物,它在化学结构上属于侧链型液晶高分子。苯乙烯主链的 MJLCP 可以通过苯乙烯类单体的自由基聚合进行可控合成,得到分子量可控、窄分子量分布的聚合物。在物理性质上,由于侧基的密集排列,使得聚合物主链被迫伸直,其液晶性质和主链型液晶高分子相似。

[0003] 虽然 MJLCP 具有以上的优点,但是在利用这一体系进行功能化分子设计合成时也存在不利因素,如当单体含有易捕捉自由基的基团等时会对苯乙烯为主链的 MJLCP 的自由基聚合带来不利的影响,得不到应有的聚合物;另一方面,聚苯乙烯类的 MJLCP 主链不具有功能性,限制了应用研究的进一步拓展;聚苯乙烯类的 MJLCP 单体的聚合方式有一定的局限性,需要开发适合多种聚合方式的功能单体结构。

[0004] 降冰片烯聚合物具有非常优良的光学性能和机械性能,是一种多用途工程塑料,广泛应用于光电光学、电子零件、汽车制造、生物医药等领域,近些年对其的开发成为了一个相当活跃的研究领域。按照聚合反应机理,降冰片烯的聚合过程有:开环易位聚合(ROMP)、乙烯基加成聚合、阳离子或自由基聚合。

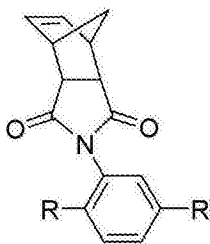
[0005] 利用 MJLCP 的主链/侧基具有结构的可调性,对主链/侧基结构功能化,可实现侧链型聚合物和主链型聚合物不具备的聚合物柱或片表面修饰性。如何利用 MJLCP 良好的可调控性和可修饰性并更有效地得到特定功能的聚合物是非自由基聚合的 MJLCP 构筑与性能研究中的一个关键科学问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种新型 MJLCP 单体及其合成方法,以解决 MJLCP 单体合成路线长、合成困难、生产条件苛刻、主链无功能性的问题。

[0007] 本发明所提供的 MJLCP 单体是如下式 I 所示的降冰片烯基酰亚胺体系 MJLCP 单体:

[0008]



式 I

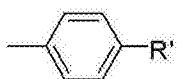
[0009] 其中, R 为羧基、羟基、卤素、酯基、烷氧基、芳基或杂环基。

[0010] 上述卤素包括 F、Cl、Br 和 I。

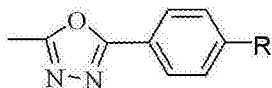
[0011] 上述酯基可表示为 $-COOR'$, 上述烷氧基可表示为 $-OR'$, 其中 R' 代表 $-C_nH_{2n+1}$, $-COOC_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为自然数, 优选 $1 \leq n \leq 24$, 更优选 $1 \leq n \leq 18$ 。

[0012] 上述芳基优选如下式 (1) 所示的基团, 上述杂环基优选如下式 (2) 所示的基团:

[0013]



式 (1)



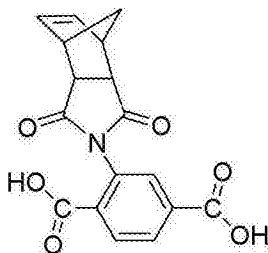
式 (2)

[0014] 其中 R' 如前所述, 代表 $-C_nH_{2n+1}$, $-COOC_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为自然数, 优选 $1 \leq n \leq 24$, 更优选 $1 \leq n \leq 18$ 。

[0015] 本发明还提供了一种上述 MJLCP 单体的制备方法, 包括以下步骤:

[0016] 1) 以降冰片烯二甲酸酐和 2,5-二羧基苯胺为原料, 在冰乙酸溶剂中反应, 制得式 (3) 所示的 2,5-二甲酸苯基降冰片烯酰亚胺;

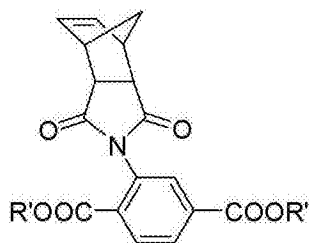
[0017]



式 (3)

[0018] 2) 以步骤 1) 制得的 2,5-二甲酸苯基降冰片烯酰亚胺与含羟基类化合物为原料, 在有机极性溶剂存在下, 通过酯缩合一步法制得式 (4) 所示的可溶性 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺单体。

[0019]



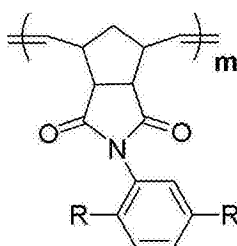
式(4)

[0020] 式(4)中, R' 代表 $-C_nH_{2n+1}$, $-COOC_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为自然数, 优选 $1 \leq n \leq 24$, 更优选 $1 \leq n \leq 18$ 。

[0021] 步骤2) 中所述有机极性溶剂优选为二氯甲烷。

[0022] 进一步的, 本发明的提供了一种降冰片烯基酰亚胺体系 MJLCP, 如下式 II 所示:

[0023]



式 II

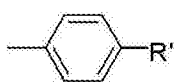
[0024] 其中, R 为羧基、羟基、卤素、酯基、烷氧基、芳基或杂环基, m 为大于 20 的自然数。

[0025] 上述卤素包括 F、Cl、Br 和 I。

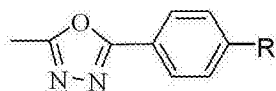
[0026] 上述酯基可表示为 $-COOR'$, 上述烷氧基可表示为 $-OR'$, 其中 R' 代表 $-C_nH_{2n+1}$, $-COOC_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为自然数, 优选 $1 \leq n \leq 24$, 更优选 $1 \leq n \leq 18$ 。

[0027] 上述芳基优选如下式(1)所示的基团, 上述杂环基优选如下式(2)所示的基团:

[0028]



式(1)



式(2)

[0029] 其中 R' 如前所述, 代表 $-C_nH_{2n+1}$, $-COOC_nH_{2n+1}$, $-OC_nH_{2n+1}$ 或 $-C_nH_{2n}NC60$, n 为自然数, 优选 $1 \leq n \leq 24$, 更优选 $1 \leq n \leq 18$ 。

[0030] 上述式 II 所示聚合物的制备方法, 是将式 I 所示的降冰片烯基酰亚胺体系 MJLCP 单体在室温下于无水无氧的有机溶剂(如二氯甲烷)中开环易位聚合(ROMP), 得到降冰片烯基酰亚胺体系 MJLCP。

[0031] 本发明从分子设计的角度出发, 提供了一类降冰片烯基酰亚胺体系 MJLCP 的单体, 该单体通过 ROMP 方法可获得分子量较高的主链和侧基功能性的甲壳型液晶高分子, 这对于加深功能聚合物基础理论认识, 特别是高分子科学具有重要意义。具体的, 本发明的特点和优点在于:

[0032] 1) 合成路线简化, 反应产率高, 避免了合成过程中大量使用有机溶剂和化学品, 大大简除了溶剂处理过程, 提高反应效率;

[0033] 2) 与现有的聚苯乙烯类 MJLCP 相比,本发明的聚降冰片烯基酰亚胺体系的 MJLCP 采用开环易位聚合 (ROMP) 方法获得,拓展了 MJLCP 单体的聚合方式,单体转化率高、聚合物相对分子质量高且分布较窄;

[0034] 3) 主链为聚降冰片烯基酰亚胺体系的 MJLCP,具有主链和侧基功能性,解决了 MJLCP 功能化过程中主链不具有功能性的难题,为 MJLCP 在多领域中的应用提供了新的可能;同时,侧基含功能性无机基团(如 C60)的 MJLCP 单体通过 ROMP 方法,可得到结构、组成明确的聚合物,并可以利用 MJLCP 超分子组装结构的有序性,来诱导聚合物本体和薄膜中功能性无机基团(如 C60)的有序排列,从而有望获得结构规整的杂化功能材料。这类聚合物在功能材料、光致电子转移和光子器件等诸多领域具有非常好的应用前景。

附图说明

[0035] 图 1 为 2,5-二甲酸苯基降冰片烯酰亚胺中间体的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

[0036] 图 2 为 2,5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺单体的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

[0037] 图 3 为 2,5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺单体的 DSC 图谱(第 2 次升降温,温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

[0038] 图 4 为聚 2,5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

[0039] 图 5 为聚 2,5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺 GPC 图。

[0040] 图 6 为聚 2,5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺的 DSC 图谱(第 2 次升降温,温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

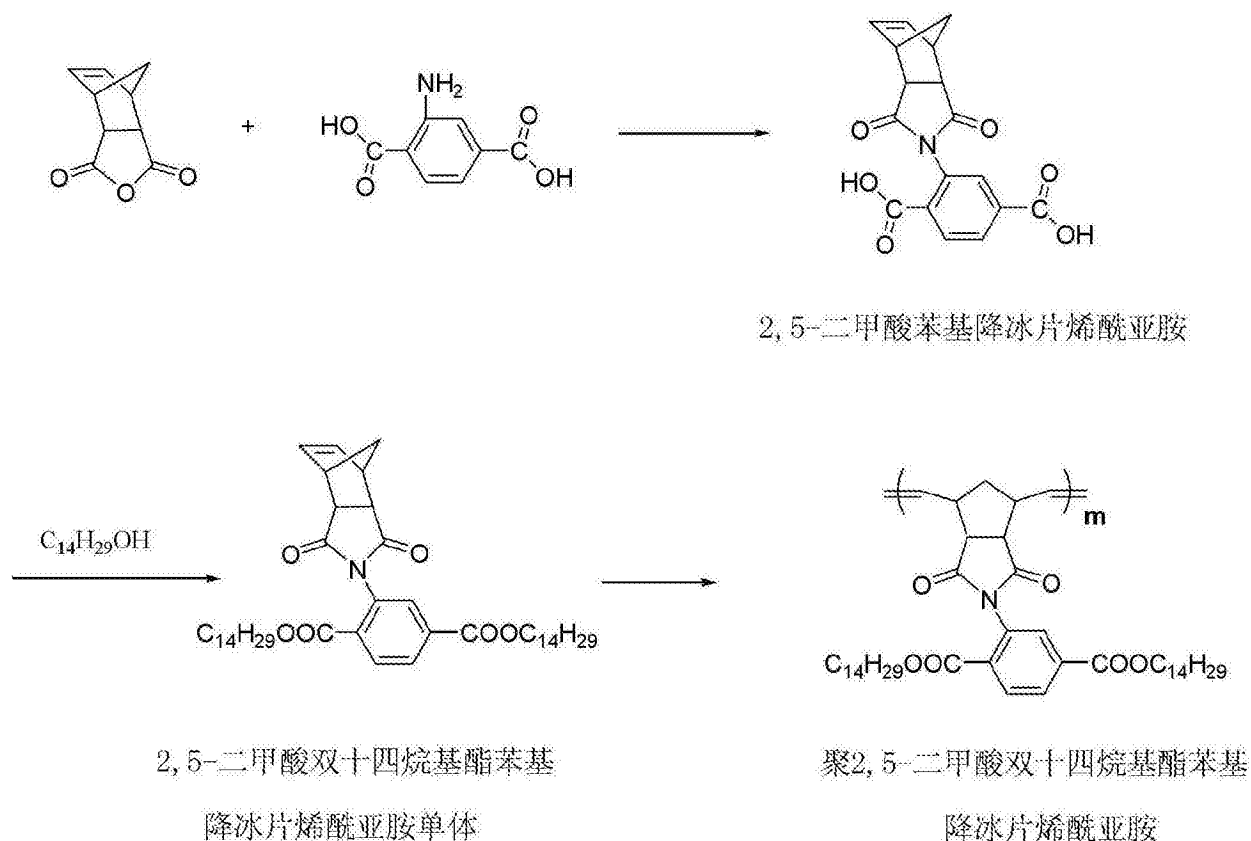
[0041] 图 7 为聚 2,5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺 TGA 图(氮气下,温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

具体实施方式

[0042] 实施例:聚 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺的制备

[0043] 聚 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺的制备反应路线如下:

[0044]



[0045] 1,2,5-二甲酸苯基降冰片烯酰亚胺中间体的合成：

[0046] 在三颈烧瓶内加入顺-5-降冰片烯-外型-2,3-二甲酸酐 (2.00g, 12.2mmol) 和冰乙酸 (30ml), 120℃加热回流下分批加入 2,5-二羧基苯胺 (2.21g, 12.2mmol) (30分钟加完), 反应 12h 后将反应液倒入约 100ml 冷水中, 过滤, 将黄色滤渣溶于饱和 NaHCO₃ 水溶液, 滤除不溶物后在剧烈搅拌下用盐酸将滤液酸化至 pH = 2, 过滤, 水洗滤饼至中性, 烘干后得白色固体 3.03g. 产率 76%. ¹H NMR(400MHz, DMSO, δ, ppm): 13.53(s, 2H), 7.77-8.11(m, 3H), 6.37(s, 2H), 3.19-3.26(d, 2H), 2.85-2.89(d, 2H), 1.36-2.02(m, 2H). 见图 1. MS(HR-ESI): [M-H]⁻/z, Calcd. 326.0670; Found, 326.0662. Anal. Calcd. for C₁₇H₁₃O₆N: C, 62.39; H, 4.00; N, 4.28. Found: C, 62.40; H, 4.22; N, 4.28. 见图 1, 说明所合成的化合物是正确的。

[0047] 2,2,5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺单体的合成：

[0048] 将 2,5-二甲酸苯基降冰片烯酰亚胺 (0.20g, 0.61mmol)、十四烷醇 (0.40g, 1.83mmol)、EDC·HCl (0.59g, 3.03mmol) 和 DMAP(4-二甲氨基吡啶) (0.01g, 0.06mmol) 加入到干燥的二氯甲烷 (25ml) 中, 室温搅拌 24h, 旋除溶剂, 粗产物用硅胶柱层析分离 (二氯甲烷为淋洗剂) 得到无色透明粘稠液体 0.37g, 产率 84%. ¹H NMR(400MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7.8-8.2(m, 3H), 6.35(t, 2H), 4.33(t, 2H), 4.23(t, 2H), 3.42(s, 2H), 2.91(s, 2H), 1.55-1.82(m, 6H), 1.16-1.48(m, 44H), 0.88(t, 6H). MS(HR-ESI): [M+H]⁺/z, Calcd. 720.5198; Found, 720.5218. Anal. Calcd. for C₄₅H₆₉O₆N: C, 75.06; H, 9.66; N, 1.95. Found: C, 75.15; H, 9.67; N, 1.90.

[0049] 其 ¹H-NMR 图谱如图 2 所示, 热分析 (DSC) 结果如图 3 所示, 表明单体熔融温度为 -4℃, 结晶温度为 -20℃. 这些数据说明所合成的单体是正确的。

[0050] 3、聚 2,5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺的制备：

[0051] 在干燥的 Schlenk 瓶内加入 200mg 2,5-二甲酸双十四烷基酯苯基降冰片烯酰亚胺单体 (200.00mg, 0.28mmol) 和无水二氯甲烷 (5ml), 冷冻抽真空 - 解冻通氮气循环 3 次后, 在冷冻状态下迅速加入 Grubbs 二代催化剂 (4.81mg, 5.67mmol), 冷冻态下再次抽真空 - 通氮气循环 3 次后恢复至室温。在氮气气氛中反应 2h 后注射 0.2ml 乙基乙烯基醚。室温搅拌 1h 后将反应液稀释, 过中性氧化铝柱, 将聚合物沉淀于无水甲醇内, 过滤、烘干得白色固体 190mg。

[0052] 4、聚 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺的结构

[0053] 聚 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺结构可以由图 4 所示的 $^1\text{H-NMR}$ 和图 5 所示的凝胶渗透色谱 (GPC) 证明正确。GPC 结果显示聚合物分子量为 $3.28 \times 10^5 \text{g/mol}$, 分子量分布 1.36。

[0054] 5、聚 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺的溶解性测定

[0055] 表 1、聚 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺的溶解性 (配成 0.1g/mL 溶液)

[0056]

溶剂	甲基吡咯烷酮	二甲基乙酰胺	二甲基亚砷	丙酮	四氢呋喃
溶解性	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶

[0057] 6、聚 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺 MJLCP 热稳定性：

[0058] 该聚降冰片烯基酰亚胺体系的 MJLCP 热性质及热稳定性如图 6 和图 7 所示, 热分析 (DSC) 结果表明聚合物的玻璃化转变温度为 54°C (见图 6), 热重分析 (TGA) 表明其热分解温度为 361°C (见图 7)。由图中可知, 聚 2,5-二甲酸双酯苯基降冰片烯酰亚胺体系 MJLCP 的热稳定性良好。

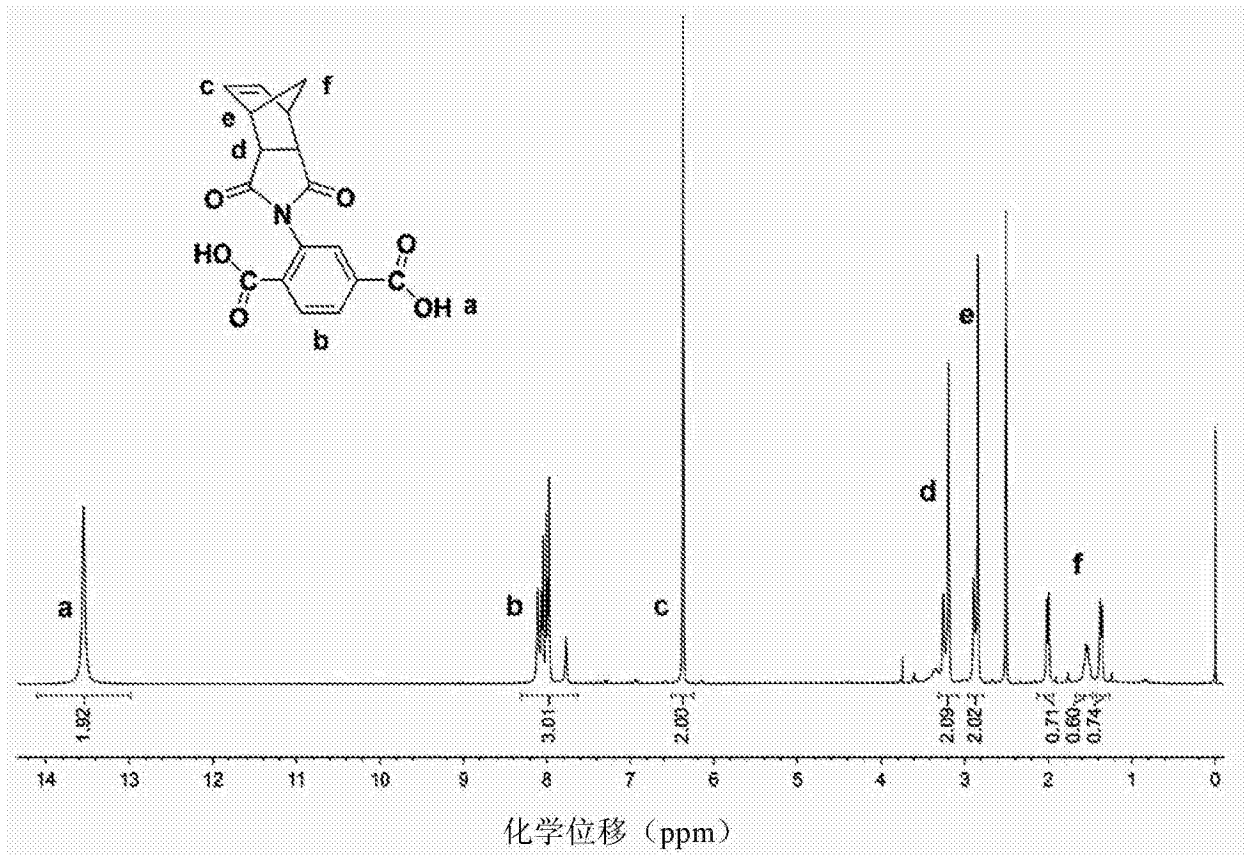


图 1

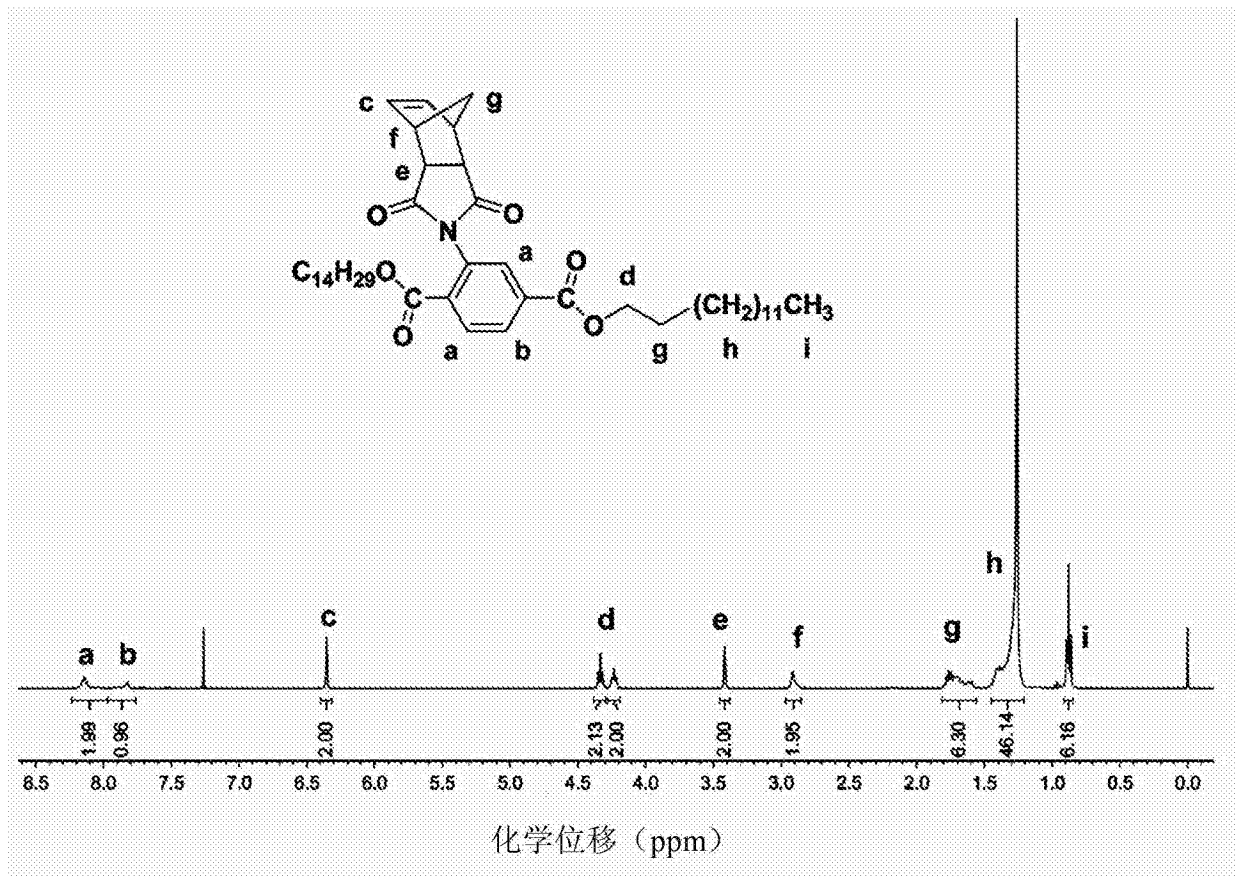


图 2

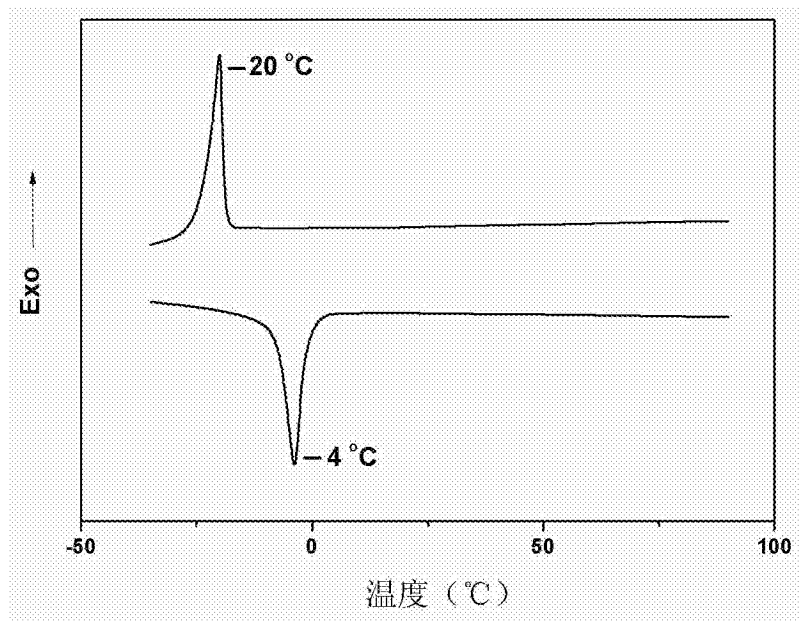


图 3

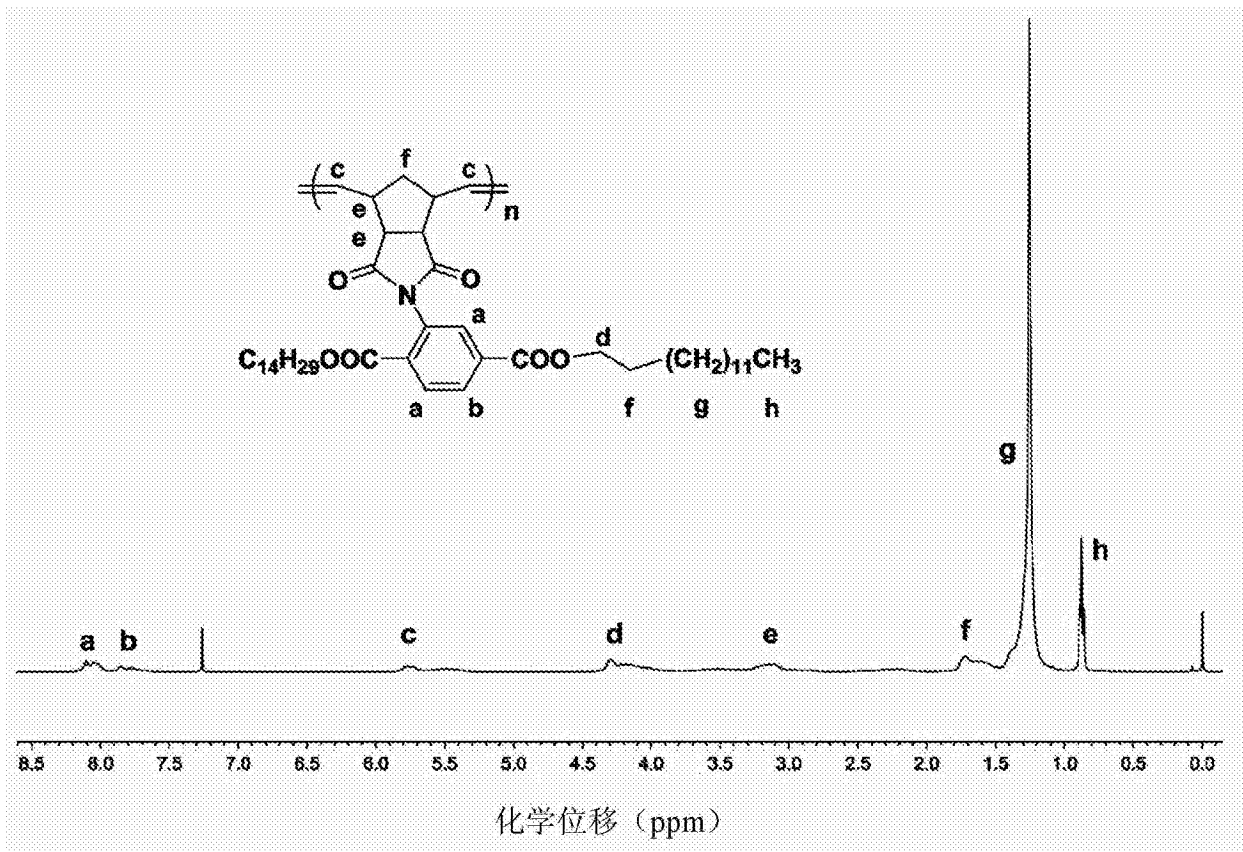


图 4

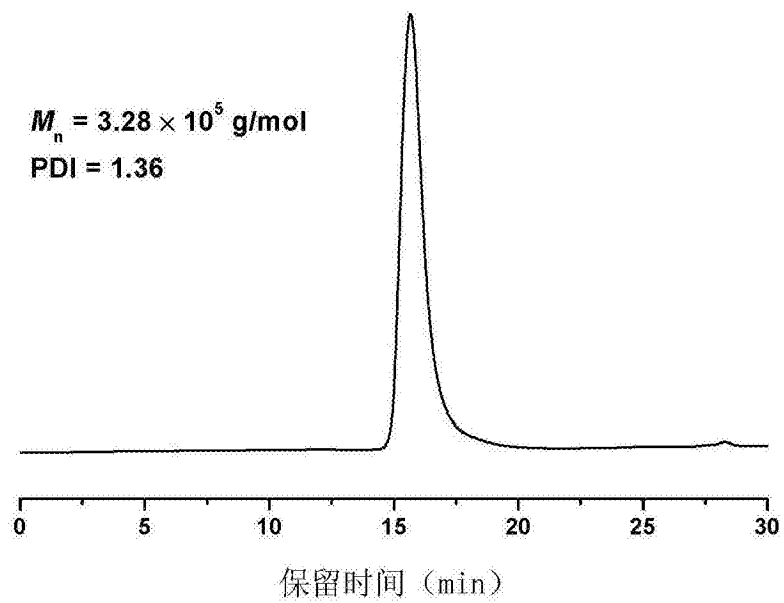


图 5

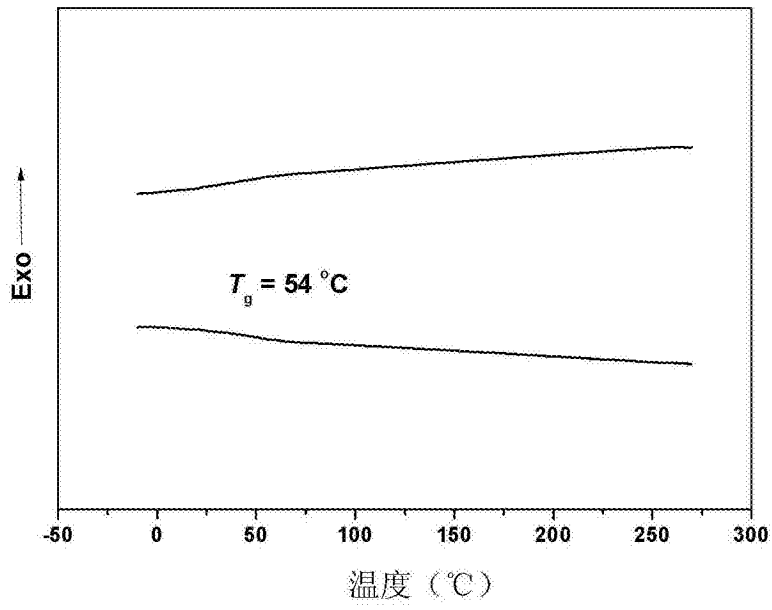


图 6

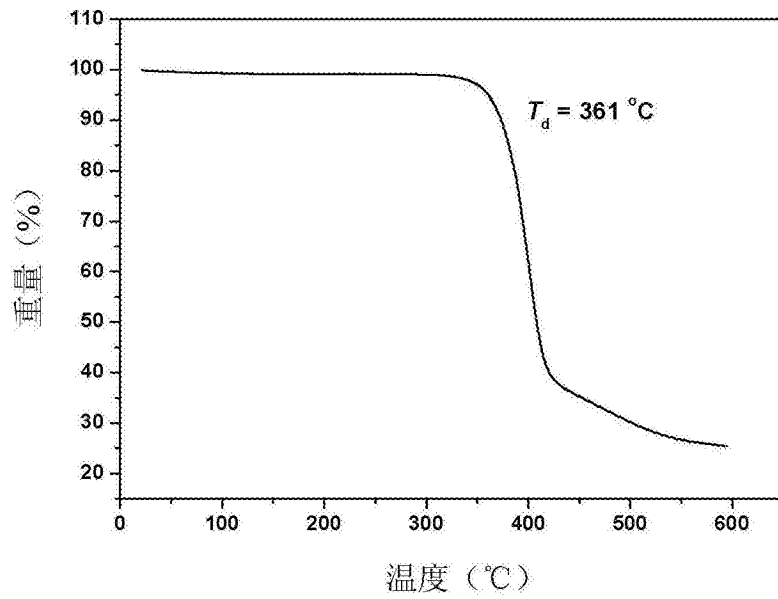


图 7