
可控开环复分解共聚合成可降解聚合物新突破

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/16729.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

可控开环复分解共聚合成可降解聚合物新突破。近日，美国斯坦福大学夏岩教授课题组报道一简单易行并广泛适用的方法通过降冰片烯和二氢呋喃共聚来合成多种可降解的线性或可交联的聚合物。

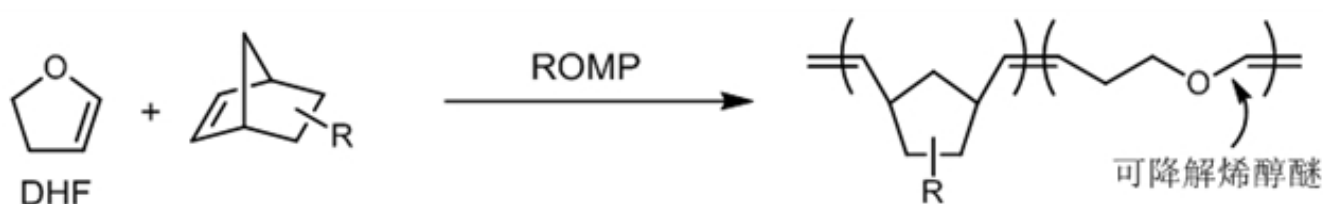
2021年11月18日，该研究以A versatile approach for the synthesis of degradable polymers via controlled ring-opening metathesis copolymerization为题，发表在Nature Chemistry上。

可降解聚合物在生物医学、环境保护、可回收材料以及电子工业领域都有着广泛的应用潜力。可降解聚合物的高效化学合成已经成为学术界当下的热门研究课题。开环易位聚合（ROMP）由于其高效性、可控性以及优异的官能团耐受性，已经在高分子合成领域被广泛应用。然而，传统的ROMP单体主要是具有环张力的环烯烃，因此通过ROMP合成的高分子往往具有难以降解的碳氢化合物骨架，从而在一定程度上限制了这类聚合物的应用范围。

烯醇醚由于其较高的电子密度，能够快速地与Ru催化剂反应，形成富电子的Fischer卡宾。这一领域内的研究者们普遍认为形成的Fischer卡宾已不再具有继续催化环烯烃聚合的能力。因此烯醇醚（例如乙烯基乙醚ethyl vinyl ether）已被广泛地用作ROMP聚合中的终止剂。2017年，斯坦福大学教授夏岩（Prof. Yan Xia）课题组的博士生Ben Elling在研究环丙烯的ROMP聚合时，意外地发现被烯醇醚猝灭的Grubbs催化剂仍然对环丙烯具有好的反应活性。这一意外的研究发现促使夏岩课题组开始重新审视Fischer卡宾的反应性。通过研究发现，Fischer卡宾对富电子的烯烃以及张力烯烃仍然具有较高的反应活性。在2019年，该课题组的博士生JD Feist在JACS (JACS, 2020, 142, 1186) 上发表了第一篇环状烯醇醚类化合物的聚合研究。他们发现简单且商业可得的环状烯醇醚例如二氢呋喃也能够通过ROMP制备得到具有高分子量的聚合物。值得一提的是，由于在聚合物骨架中引入了大量的烯醇醚结构，使得这类聚合物具有十分优异的可降解性能。

在这之后，夏岩课题组在这一全新领域展开了更为深入的研究。他们发现二氢呋喃不仅能够自聚，也能与其他常用的ROMP单体比如降冰片烯（norbornene, NBE）进行共聚。这一重要成果已于近日在Nature Chemistry上发表。合成可降解的降冰片烯聚合物（PNBE）一直是一个热门的研究课题。在这之前也有其他课题组尝试攻克这一难题。他们的策略是通过多步化学合成，制备含有可降解基团的环烯烃单体，并与NBE共聚合成可降解的PNBE。然而由于NBE极高的反应活性，使得这些可降解基团难以均匀地分布在PNBE链中，导致降解后产物仍然具有较长的PNBE链段。

夏岩课题组发现，二氢呋喃能够快速与Grubbs催化剂反应生成活性减弱的Fischer卡宾，从而使得NBE的聚合速率得到了有效的控制。可降解的烯醇醚结构能够非常均匀地分布在PNBE链段中，从而合成了真正意义上可降解为小分子化合物的PNBE聚合物。通过在NBE上进行化学修饰，他们能够对合成的可降解聚合物的性能如玻璃化转化温度、水溶性等进行有效的调控。值得一提的是，通过引入PEG侧链，他们制备得到了水溶且在生理条件下稳定的PNBE聚合物。该聚合物在弱酸性条件下即能降解，从而使其在生物医学、药物递送等领域具有潜在的应用。



同时，烯醇醚产生的活性减弱的Fischer卡宾使得聚合反应更具有选择性。活性较弱的烯烃或环张力较低的环烯烃在该过程中并不会参与反应，这为在分子侧链上引入额外的双键带来了极大的便利。在传统的ROMP聚合中，像丙烯酸酯这样的含双键化合物是不能兼容的。然而对于Fischer卡宾来说，丙烯酸酯的存在完全不会影响其聚合行为。作者通过加入含有丙烯酸酯侧链的NBE和二氢呋喃共聚的方式，获得了无交联的线性聚合物。并通过后续自由基聚合的方式，得到交联且可降解的聚合物。通过调节丙烯酸酯的含量，可以制备得到具有一系列不同力学性质的材料。

在经典的NBE ROMP过程中加入商业可得的二氢呋喃，即可以在简单条件下制备得到一系列具有可降解性能的高分子材料。可以预见在不久的将来，这一简单高效的方法将会在不同的领域有着广泛的应用。这也告诉我们要轻易放过实验中的出现的意外结果，对其深入研究后，很有可能能够开辟出一片全新的天地。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-021-00810-2>

作者：夏岩等 来源：《自然-化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发