

手性乙烯基二联苯单体的合成与螺旋选择性聚合反应*

曹洪庆 崔家喜 刘安华 宛新华**

(北京分子科学国家实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 设计、合成了一系列含有手性烷氧基末端的乙烯基二联苯单体,进行了普通自由基、原子转移自由基以及负离子聚合反应.所有单体中,只有手性烷氧基苯基位于乙烯基邻位的聚合物的比旋光度与其单体相比有比较大的区别,且在对应于其侧基的紫外吸收处呈现明显不同于单体的 Cotton 效应,说明可能形成了某一方占优的螺旋构象.在所研究范围内,聚合条件和聚合物分子量对聚合物的旋光度没有明显的影响.比较负离子聚合和自由基聚合所获得聚合物的比旋光度发现,负离子聚合有利于增加聚合物螺旋链构象的完整性.切除能形成螺旋链的聚合物侧基上的手性烷氧基,所得到的聚合物虽然不含手性原子但依然表现出光学活性,说明其具有一定的手性记忆效应.

关键词 旋光性螺旋链聚合物,记忆效应,自由基聚合,原子转移自由基聚合,负离子聚合

在乙烯基螺旋链光学活性高分子的合成过程中,侧基的空间位阻和手性诱导对于螺旋构象的形成和稳定起着十分重要的作用^[1-3].例如,聚(4-乙烯基吡啶)由于侧基的空间位阻太小而不能通过螺旋选择性聚合得到稳定的螺旋主链.但是,当将4-乙烯基吡啶上乙烯基的邻位加上一个甲基取代基后所形成的单体就能通过负离子聚合得到光学活性的聚合物 Poly-1 (图1)^[4].与之类似,

带有邻位手性取代基的苯乙烯单体可以实现螺旋选择性聚合得到光学活性的聚合物 Poly-2 (图1)^[5].而如果将手性取代基移到乙烯基的对位,则由于空间位阻的减小和手性中心的远离,聚合物 Poly-3 不能形成稳定的螺旋链(图1).此外,带有邻位非手性取代基的苯乙烯类单体也可以依靠侧基的空间位阻,通过不对称阴离子聚合得到光学活性的螺旋链聚合物^[6].

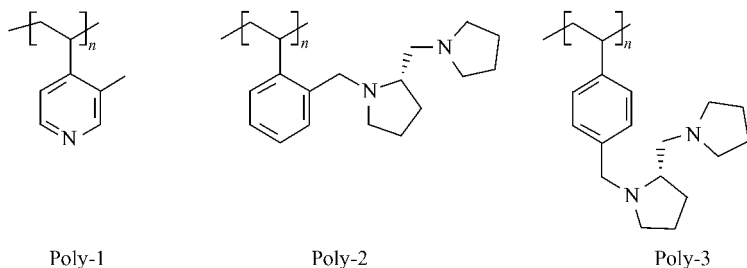


Fig. 1 Chemical structures of vinyl polymers based on vinyl pyridine and styrene derivatives

我们曾经合成了带有手性三联苯侧基的苯乙烯衍生物——(+)-2,5-二[4'-(S)-2-甲基丁氧基]苯基]苯乙烯(MBPS),利用三联苯侧基的空间位阻和手性烷氧基的诱导作用,实现了螺旋选择性自由基聚合反应,得到了光学活性的螺旋链聚合物^[7-12]. MBPS 的合成相对比较困难,因此我们想到如果将侧基的空间位阻减小,即三联苯变为二联苯,并且同时将手性取代基减少为一个,是否仍然能够实现螺旋选择性自由基聚合,得到光

学活性的螺旋链聚合物.为了回答这个问题,我们设计合成了两个系列的乙烯基二联苯单体(图2),在第一个系列单体中,手性烷氧基的位置不变,通过改变乙烯基的位置来研究取代基的空阻和手性中心与乙烯基之间距离的变化对聚合物旋光性质的影响.在第二个系列单体中,固定烷氧基取代基在苯乙烯的邻位或者间位,通过改变手性烷氧基的位置来研究手性中心到主链的距离对聚合物光学性质的影响.

* 2009-03-26 收稿,2009-04-27 修稿.国家自然科学基金(基金号 20674001)、国家杰出青年科学基金(基金号 20325415)和中国博士后科学基金(基金号 20080440249)资助项目;**通讯联系人,E-mail: xhwan@pku.edu.cn

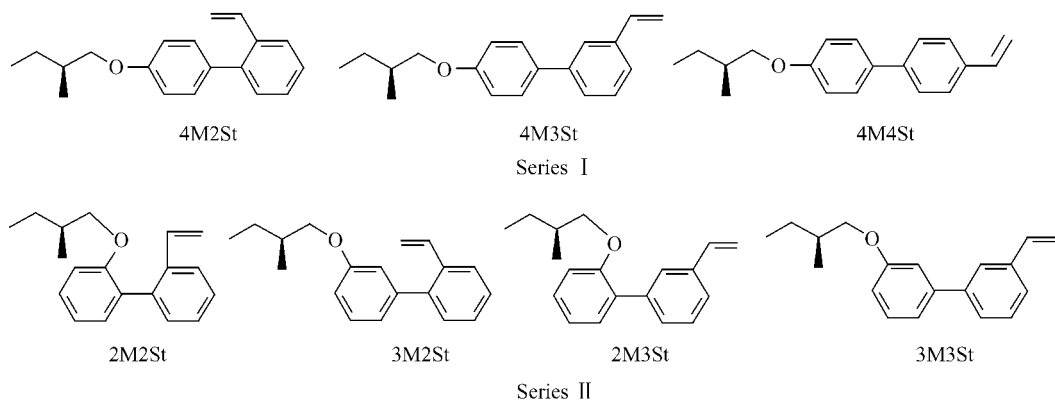


Fig. 2 Chemical structures of chiral biphenyl containing monomers

1 实验部分

1.1 试剂与药品

N-溴化琥珀酰亚胺(NBS,99%,Aldrich),*N,N,N',N''*-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA,99%,Aldrich), α -溴乙基苯(99%,Aldrich),溴化亚铜(AR,北京化工厂,甲醇重结晶),甲醇(AR,北京化学试剂公司),四氯化碳(AR,北京化学试剂公司)等试剂直接使用.苯甲醚(AR,北京化工厂)与 CaH_2 一起回流后蒸出使用.过氧化苯甲酰(BPO,CP,北京金龙试剂公司)用三氯甲烷溶解后过滤,再用无水甲醇沉淀得到.2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN,CP)用无水甲醇重结晶纯化.甲苯(AR,北京化工厂)和苯(AR,北京化工厂)与钠回流后蒸出使用.四氢呋喃(THF,AR,北京化工厂)先与 CaH_2 回流后蒸出,再与金属钠、二苯酮一起回流至溶液呈兰紫色,使用前蒸出.2-((*S*)-2-甲基丁氧基)溴苯、3-((*S*)-2-甲基丁氧基)溴苯、4-((*S*)-2-甲基丁氧基)溴苯、2-甲基苯硼酸、3-甲基苯硼酸和4-甲基苯硼酸通过我们以前报道的方法合成^[13].

1.2 仪器与测试条件

$^1\text{H-NMR}$ 谱通过 Bruker ARX400 (400 MHz)核磁共振谱仪测得,用 CDCl_3 为溶剂,TMS为内标.质谱通过 Finnigan-MAT ZAB-HS 质谱仪测得.元素分析在 Elemental Vario EL 元素分析仪上进行.聚合物的分子量和分子量分布用凝胶渗透色谱仪(GPC)测得,使用 Waters 515 泵和以单分散聚苯乙烯为标样标定的 Waters Styragel HT2 + HT3 + TH4 色谱柱,Waters 2410 示差折光检测器.测量条件,柱温 35°C ,流动相 THF 的流速为 1.0 mL/min .比旋光度用 Jasco Model P-1030 型旋光

仪于 25°C 测得,使用光程为 1 dm 的石英池,溶剂为 THF.紫外-可见光谱用 Varian Cary-300 型光谱仪测得,溶剂为 THF,浓度为 $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$.圆二色光谱用 Jasco J-810 型圆二色光谱仪测得,使用光程为 1 cm 的石英池,THF 作溶剂,浓度为 $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$.

1.3 单体合成

1.3.1 2-[4'-((*S*)-2-甲基丁氧基)苯基]甲苯(4M2T) 在惰气氛下把4-((*S*)-2-甲基丁氧基)溴苯(4.86 g , 20 mmol)、2-甲基苯硼酸(3.01 g , 22 mmol)、四三苯基磷钨(0.46 g, 0.3 mmol)苯(30 mL)、乙醇(15 mL)和碳酸钠水溶液(2.0 mol/L , 50 mL)加入到 150 mL 的三口瓶中,加热搅拌回流 24 h .停止反应并恢复到室温后,反应溶液用二氯甲烷萃取,有机相用无水硫酸钠干燥,过滤掉干燥剂后减压蒸除溶剂,所得粗品用硅胶柱分离(体积比 $5/1$ 的石油醚/二氯甲烷为洗脱剂),得到产品 3.87 g ,产率 76.0% . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz , δ): $0.77 \sim 0.82$ (多重峰, 6H ,甲基), $1.04 \sim 1.11$ (多重峰, 1H ,亚甲基), $1.26 \sim 1.33$ (多重峰, 1H ,亚甲基), $1.62 \sim 1.68$ (多重峰, 1H ,次甲基), 2.13 (单峰, 3H ,甲基), $3.64 \sim 3.75$ (多重峰, 2H ,亚甲基), $6.93 \sim 7.01$ (多重峰, 2H ,芳环), $7.18 \sim 7.32$ (多重峰, 6H ,芳环).元素分析,计算值: $\text{C } 84.99$, $\text{H } 8.72$;实测值: $\text{C } 85.07$, $\text{H } 9.01$.质谱(m/e): 254 (分子离子峰,基峰), 184 .比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +34.3^\circ$ ($c = 0.2\text{ g/dL}$,THF).

1.3.2 3-[4'-((*S*)-2-甲基丁氧基)苯基]甲苯(4M3T) 通过类似4M2T的方法合成得到,产率 73.1% . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz , δ): $0.81 \sim 0.93$ (多重峰, 6H ,甲基), $1.04 \sim 1.11$ (多重峰,

1H,亚甲基),1.26~1.33(多重峰,1H,亚甲基),1.62~1.68(多重峰,1H,次甲基),2.13(单峰,3H,甲基),3.64~3.75(多重峰,2H,亚甲基),6.93~7.01(多重峰,2H,芳环),7.10~7.13(二重峰,1H,芳环),7.28~7.35(多重峰,3H,芳环),7.38~7.39(二重峰,2H,芳环).元素分析,计算值:C 84.99,H 8.72;实测值:C 85.06,H 8.91.质谱(m/e) 254(分子离子峰,基峰),184.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +35.7^{\circ}$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.3 4-[4'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]甲苯(4M4T) 通过类似4M2T的方法合成得到,产率83.7%.¹H-NMR($CDCl_3$,400 MHz, δ) 0.77~0.83(多重峰,6H,甲基),1.04~1.11(多重峰,1H,亚甲基),1.26~1.33(多重峰,1H,亚甲基),1.62~1.68(多重峰,1H,次甲基),2.13(单峰,3H,甲基),3.64~3.75(多重峰,2H,亚甲基),6.93~7.01(二重峰,2H,芳环),7.26~7.30(二重峰,2H,芳环),7.40~7.52(多重峰,4H,芳环).元素分析,计算值:C 84.99,H 8.72.实测值,C 84.95,H 8.49.质谱(m/e) 254(分子离子峰,基峰),184.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +39.7^{\circ}$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.4 2-[4'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯(4M2St) 乙烯基化反应方法按照已报道的方法进行^[12],所得粗品用硅胶柱分离(体积比3/1的石油醚/二氯甲烷为洗脱剂),产率56.0%.¹H-NMR($CDCl_3$,400 MHz, δ) 0.80~0.88(多重峰,6H,甲基),1.06~1.11(多重峰,1H,亚甲基),1.28~1.33(多重峰,1H,亚甲基),1.64~1.69(多重峰,1H,次甲基),3.64~3.75(多重峰,2H,亚甲基),5.06~5.09(二重峰,1H,乙烯基),5.62~5.66(二重峰,1H,乙烯基),6.50~6.57(四重峰,1H,乙烯基),6.93~7.01(二重峰,1H,芳环),7.27~7.32(多重峰,5H,芳环),7.60~7.62(二重峰,1H,芳环).元素分析,计算值:C 85.67,H 8.32;实测值:C 85.38,H 8.30.质谱(m/e): 266(分子离子峰,基峰),196.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +31.6^{\circ}$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.5 3-[4'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯(4M3St) 通过类似4M2St的方法合成得到,产率62.0%.¹H-NMR($CDCl_3$,400 MHz, δ) 0.78~0.81(多重峰,6H,甲基),1.06~1.11(多重峰,1H,亚甲基),1.28~1.33(多重峰,1H,亚甲基),1.64~1.69(多重峰,1H,次甲基),3.64~3.75

(多重峰,2H,亚甲基),5.06~5.09(二重峰,1H,乙烯基),5.62~5.66(二重峰,1H,乙烯基),6.50~6.57(四重峰,1H,乙烯基),6.93~7.01(二重峰,2H,芳环),7.27~7.62(多重峰,6H,芳环).元素分析,计算值:C 85.67,H 8.32.实测值:C 85.37,H 8.45.质谱(m/e) 266(分子离子峰,基峰),196.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +36.6^{\circ}$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.6 4-[4'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯(4M4St) 通过类似4M2St的方法合成得到,产率61.3%.¹H-NMR($CDCl_3$,400 MHz, δ) 0.78~0.81(多重峰,6H,甲基),1.06~1.11(多重峰,1H,亚甲基),1.28~1.33(多重峰,1H,亚甲基),1.64~1.69(多重峰,1H,次甲基),3.64~3.75(多重峰,2H,亚甲基),5.06~5.09(二重峰,1H,乙烯基),5.62~5.66(二重峰,1H,乙烯基),6.50~6.57(四重峰,1H,乙烯基),6.93~7.01(二重峰,2H,芳环),7.40~7.62(多重峰,6H,芳环).元素分析,计算值:C 85.67,H 8.32;实测值:C 85.48,H 8.20.质谱(m/e) 266(分子离子峰,基峰),196.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +53.4^{\circ}$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.7 2-[2'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]甲苯(2M2T) 通过类似4M2T的方法合成得到,产率85.9%.¹H-NMR($CDCl_3$,400 MHz, δ) 0.77~0.81(多重峰,6H,甲基),1.04~1.11(多重峰,1H,亚甲基),1.26~1.33(多重峰,1H,亚甲基),1.62~1.68(多重峰,1H,次甲基),2.13(单峰,3H,甲基),3.64~3.75(多重峰,2H,亚甲基),6.92~7.00(多重峰,2H,芳环),7.13~7.16(多重峰,2H,芳环),7.18~7.23(多重峰,3H,芳环),7.27~7.32(多重峰,1H,芳环).元素分析,计算值:C 84.99,H 8.72;实测值:C 85.01,H 8.95.质谱(m/e) 254(分子离子峰,基峰),184,169,71,43,29.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +18.9^{\circ}$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.8 3-[2'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]甲苯(2M3T) 通过类似4M2T的方法合成得到,产率81.7%.¹H-NMR($CDCl_3$,400 MHz, δ) 0.95~1.06(多重峰,6H,甲基),1.25~1.32(多重峰,1H,亚甲基),1.54~1.63(多重峰,1H,亚甲基),1.85~1.92(多重峰,1H,次甲基),2.30(单峰,3H,甲基),3.75~3.87(多重峰,2H,亚甲基),6.88~6.90(多重峰,3H,芳环),7.22~7.29(多

重峰,4H,芳环),7.31~7.33(二重峰,1H,芳环).元素分析,计算值:C 84.99,H 8.72;实测值:C 84.76,H 9.03.质谱(m/e):254(分子离子峰,基峰),184,169,71,43,29.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +31.3^\circ$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.9 2-[3'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]甲苯(3M2T) 通过类似4M2T的方法合成得到,产率88.5%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,400 MHz, δ):0.85~0.96(多重峰,6H,甲基),1.17~1.24(多重峰,1H,亚甲基),1.43~1.50(多重峰,1H,亚甲基),1.74~1.81(多重峰,1H,次甲基),2.38(单峰,3H,甲基),3.70~3.82(多重峰,2H,亚甲基),6.93~7.00(多重峰,2H,芳环),7.10~7.12(二重峰,1H,芳环),7.23~7.27(多重峰,2H,芳环),7.28~7.35(多重峰,2H,芳环),7.38(单峰,1H,芳环).元素分析,计算值:C 84.99,H 8.72;实测值:C 84.76,H 9.06.质谱(m/e):266(分子离子峰,基峰),181,165,152,43,29.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +24.4^\circ$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.10 3-[3'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]甲苯(3M3T) 通过类似4M2T的方法合成得到,产率87.4%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,400 MHz, δ):0.93~1.04(多重峰,6H,甲基),1.24~1.31(多重峰,1H,亚甲基),1.55~1.62(多重峰,1H,亚甲基),1.85~1.91(多重峰,1H,次甲基),2.40(单峰,3H,甲基),3.76~3.88(多重峰,2H,亚甲基),6.85~6.88(多重峰,2H,芳环),7.10~7.16(多重峰,3H,芳环),7.28~7.33(多重峰,2H,芳环),7.37~7.39(三重峰,2H,芳环).元素分析,计算值:C 84.99;H 8.72.实测值:C 84.99,H 8.72.质谱(m/e):266(分子离子峰,基峰),181,165,152,43,29.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +35.1^\circ$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.11 2-[2'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯(2M2St) 通过类似4M2St的方法合成得到,产率45.3%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,400 MHz, δ):0.76~0.88(多重峰,6H,甲基),1.03~1.10(多重峰,1H,亚甲基),1.26~1.33(多重峰,1H,亚甲基),1.62~1.67(多重峰,1H,次甲基),3.63~3.76(多重峰,2H,亚甲基),5.06~5.09(二重峰,1H,乙烯基),5.61~5.66(二重峰,1H,乙烯基),6.50~6.57(四重峰,1H,乙烯基),6.93~7.00(多重峰,2H,芳环),7.13~7.16(四重峰,1H,芳环),7.21~7.33(多重峰,4H,芳环),7.63~7.66

(三重峰,1H,芳环).元素分析,计算值:C 85.67,H 8.32;实测值:C 85.59,H 8.38.质谱(m/e):266(分子离子峰,基峰),181,165,152,43,29.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +6.9^\circ$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.12 3-[2'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯(2M3St) 通过类似4M2St的方法合成得到,产率53.7%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,400 MHz, δ):0.76~0.87(多重峰,6H,甲基),1.03~1.10(多重峰,1H,亚甲基),1.26~1.33(多重峰,1H,亚甲基),1.62~1.67(多重峰,1H,次甲基),3.63~3.76(多重峰,2H,亚甲基),5.06~5.09(二重峰,1H,乙烯基),5.61~5.66(二重峰,1H,乙烯基),6.50~6.57(四重峰,1H,乙烯基),6.93~7.06(多重峰,3H,芳环),7.21~7.33(多重峰,4H,芳环),7.63~7.66(三重峰,1H,芳环).元素分析,计算值:C 85.67,H 8.32;实测值:C 85.59,H 8.38.质谱(m/e):266(分子离子峰,基峰),181,165,152,43,29.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +6.9^\circ$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.13 2-[3'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯(3M2St) 通过类似4M2St的方法合成得到,产率50.1%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,400 MHz, δ):0.85~0.95(多重峰,6H,甲基),1.16~1.24(多重峰,1H,亚甲基),1.43~1.48(多重峰,1H,亚甲基),1.76~1.83(多重峰,1H,次甲基),3.72~3.84(多重峰,2H,亚甲基),5.23~5.26(二重峰,1H,乙烯基),5.74~5.79(二重峰,1H,乙烯基),6.72~6.79(四重峰,1H,乙烯基),6.95~7.03(多重峰,2H,芳环),7.24~7.43(多重峰,5H,芳环),7.61(单峰,1H,芳环).元素分析,计算值:C 85.67,H 8.32.实测值:C 85.55,H 8.89.质谱(m/e):266(分子离子峰,基峰),181,165,152,43,29.比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +14.0^\circ$ ($c = 0.2$ g/dL,THF).

1.3.14 3-[3'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯(3M3St) 通过类似4M2St的方法合成得到,产率55.5%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,400 MHz, δ):0.94~1.04(多重峰,6H,甲基),1.24~1.32(多重峰,1H,亚甲基),1.53~1.63(多重峰,1H,亚甲基),1.85~1.91(多重峰,1H,次甲基),3.77~3.89(多重峰,2H,亚甲基),5.27~5.30(二重峰,1H,乙烯基),5.79~5.84(二重峰,1H,乙烯基),6.74~6.81(四重峰,1H,乙烯基),6.88~6.91(多重峰,1H,芳环),7.12~7.17(四重峰,2H,芳

环), 7.23 ~ 7.48 (多重峰, 4H, 芳环), 7.61 (单峰, 1H, 芳环). 元素分析, 计算值: C85.67, H8.32. 实测值: C 85.56, H 8.53. 质谱 (m/e): 266 (分子离子峰, 基峰), 181, 165, 152, 43, 29. 比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = +32.0^\circ$ ($c = 0.2$ g/dL, THF).

1.4 单体的聚合

1.4.1 普通自由基聚合 以单体 3M2St 在苯甲醚中 60℃ 下聚合为例. 将 0.133 g (0.5 mmol) 单体和磁子加入到聚合管中, 再用微量注射器将 41 μ L 浓度为 10 mg/mL 的 AIBN 苯溶液加入到聚合管中, 将溶剂抽干后加入 1 mL 苯甲醚. 聚合管经过冷冻—抽真空—充氮气 3 次循环之后, 在冷冻真空状态下封管. 然后在 60℃ 水浴条件下, 保持持续电磁搅拌聚合 24 h. 聚合停止后将聚合管打破, 用 20 mL THF 稀释聚合溶液, 然后滴入到 200 mL 甲醇中沉淀聚合物. 聚合物沉淀经过过滤和干燥, 得到 45 mg 产品, 产率 33.9%.

1.4.2 原子转移自由基聚合 (ATRP) 向带有磁子的聚合管中加入 0.266 g (1.0 mmol) 单体 4M2St、2.9 mg 溴化亚铜、98 μ L 浓度为 40 mg/mL 的 α -溴乙基苯的苯甲醚溶液、87 μ L 浓度为 40 mg/mL 的 PMDETA 的苯甲醚溶液和 0.50 g 苯甲醚. 聚合管经过 3 次冷冻—抽真空—充氮气循环, 然后在冷冻真空条件下封管. 聚合管放入到 90℃ 的水浴中, 聚合一定时间后取出聚合管淬冷以终止聚合反应. 聚合溶液用少量 THF 稀释, 然后用 200 ~ 300 目的碱性氧化铝色谱柱过滤除去铜盐. 将所得到的聚合溶液滴入到大量的甲醇中沉淀聚合物, 过滤并真空干燥后用称重法计算产率.

1.4.3 负离子聚合 以 4M2St 在甲苯中聚合为例. 在抽真空状态下将聚合管加热除去管内的水分, 然后通氩气并冷却到室温, 重复 3 次以保证体系无水. 体系恢复到室温后, 在通氩气条件下将 0.2 g (0.75 mmol) 单体 4M2St 和 1 mL 甲苯加入到聚合管中, 体系密封后冷却到 -78℃, 在搅拌条件下用注射器将 40 μ L (浓度约为 1 mol/L) 丁基锂的正己烷溶液加入到聚合管中. 在 -78℃ 下聚合约 3 h, 然后用注射器加入少量甲醇淬灭聚合. 恢复到室温后加入少量 THF 稀释聚合物, 将聚合物溶液滴入到大量甲醇中沉淀聚合物, 然后过滤并干燥聚合物, 得到 0.17 g 样品, 聚合转化率 83.3%.

1.5 水解和甲醚化

1.5.1 聚合物水解 在惰性气体保护下, 向

250 mL 圆底烧瓶中加入 80 mg (0.3 mmol) 聚合物、20 mL 二氯甲烷, 体系用干冰-丙酮冷却后, 搅拌下缓慢滴加 0.50 g (2 mmol) BBR_3 , 滴加完后自然升温到室温, 反应 12 h 后, 向反应液中加入 100 mL 去离子水, 继续搅拌, 产生大量白色沉淀. 过滤得聚合物粗品. 所得产品溶于少量甲醇, 经过滤, 旋干, 并溶于 5 mL THF, 用大量石油醚沉淀. 沉淀过滤、真空干燥至恒重, 得到羟基聚合物 54 mg, 产率 92%.

1.5.2 水解产物甲醚化 在 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 45 mg 上面得到的羟基聚合物, 用 10 mL 四氢呋喃溶解聚合物, 加入 280 mg (5 mmol) KOH, 并加入 5 mL 水溶解 KOH. 冰浴下滴加 0.63 g (5 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. 滴加完毕以后, 加热回流反应 5 h. 向溶液中加入 5 mL 浓氨水, 分解过量的硫酸二甲酯. 将反应物倒入到大量甲醇中. 过滤, 沉淀先用去离子水洗涤, 然后再用少量甲醇洗涤, 干燥. 所得聚合物溶于 5 mL 四氢呋喃中, 用大量甲醇沉淀, 过滤. 聚合物真空干燥至恒重, 得到产品 42 mg, 产率 88%.

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的合成

单体的合成路线如图 3 所示. 所有单体的合成方法是类似的, 首先是含有手性烷氧基的溴代苯或苯硼酸在金属钯催化剂作用下与相应的甲基苯硼酸或甲基溴代苯偶联反应生产二联苯模型化合物. 模型化合物通过 Wittig 反应制备得到乙烯基单体. 单体经柱色谱和重结晶提纯, 核磁、质谱和元素分析结果证明其结构正确. 在模型化合物的制备过程中, Suzuki 偶联反应的产率比较高, 均在 80% 以上. 在通过 Wittig 反应制备单体时, 2M2St 的产率比较低, 为 19% 左右, 这可能是由于其容易发生分子内的成环反应^[14].

所有的聚合反应都在溶液中进行, 利用单体和聚合物在甲醇中溶解度的差异可以有效地分离未反应的单体. 除了单体 2M2St 在聚合过程中由于环化作用导致产率很低以外^[14], 其它的单体都能比较顺利地进行自由基聚合反应, 聚合的结果总结在表 1 中. 图 4 给出单体 3M2St 和普通自由基聚合所得聚合物 P3M2St 的 $^1\text{H-NMR}$ 曲线. 手性烷氧基共有 5 组峰, $\delta = 0.86$ 处的三重峰和 0.95 处的二重峰分别属于链末端和手性碳上的甲基质子 $\delta = 1.18$ 和 1.48 处以及 3.7 和 3.8 处的多重

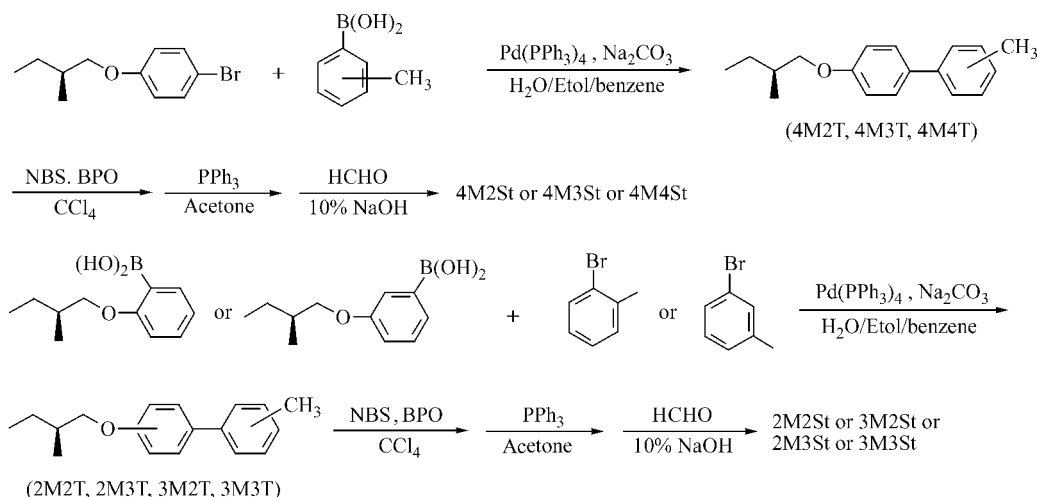
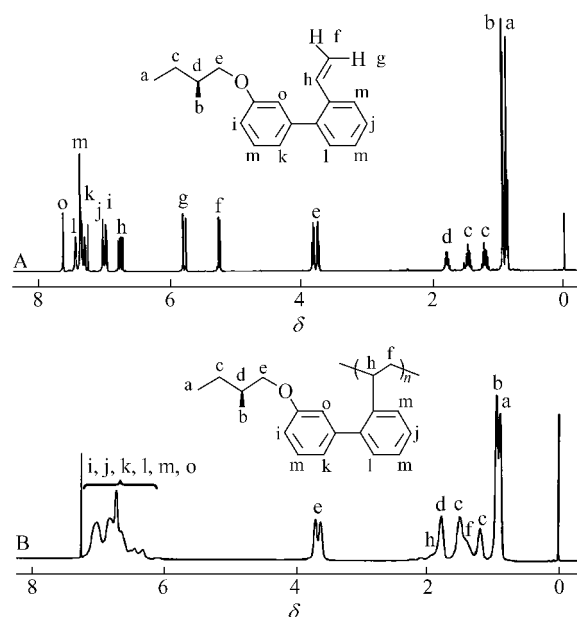


Fig. 3 Synthesis of monomers

峰分别属于接近手性碳的亚甲基质子 c 和 f ; $\delta = 1.8$ 处的多重峰归属于手性中心的次甲基质子。乙烯基质子有三组峰,分别位于 $\delta = 5.3$ 、 5.8 和 6.8 。 $\delta = 6.8 \sim 7.6$ 之间的吸收峰是芳环质子的共振吸收,其中, m 位置处 3 个质子的吸收比较接近,使得进一步的分析比较困难。聚合以后, $\delta = 5.3$ 、 5.8 和 6.8 处的乙烯基质子峰消失了,在 $\delta = 1.5$ 和 1.8 处出现了新的吸收。此外,不仅芳环质子的共振峰向高场移动,而且由于聚合物链中各种构型和构象共存以及运动受限使得各个共振峰变得弥散。

Fig. 4 ^1H -NMR spectra of 3M2St (A) and P3M2St (B)

2.2 聚合物的旋光性质及其影响因素

2.2.1 取代基位置对聚合物旋光性的影响

单体和通过普通自由基聚合得到的聚合物的比旋

光度 ($[\alpha]_{365}^{25}$) 总结于表 1 中。首先看手性烷氧基都在对位的三组化合物,其中 4M4St 在苯甲醚中聚合会凝胶化,而在苯中聚合后比旋光度变得和模型化合物的相当;类似地, P4M3St 的比旋光度为 31.8° , 与其单体 4M3St (36.6°) 和模型化合物 4M3T (35.7°) 的相近,说明没有新的手性因素形成。与此相反, P4M2St 的比旋光度为 12.9° , 比其模型化合物小 21.4° , 说明聚合物形成了某一方向占优的螺旋链构象。在 4M2St 中,手性烷氧基苯基与乙烯基处于相邻的位置,相对于 4M3St 中的间位,前者的空间位阻比较大,手性信息比较容易通过二联苯传递到聚合基团乙烯基上,所以能诱导出某一方向占优的螺旋链构象。这一结论可以通过其它几个单体的聚合结果来进一步证明,如烷氧基苯基与乙烯基相处于间位的单体 3M3St 和 2M3St 聚合后,其比旋光度都没有明显的变化,而两取代基同样是在邻位的 3M2St 在聚合后比旋光度增加了 33.9° 。

此外,从乙烯基和烷氧基苯基处于邻位的两个单体 4M2St 和 3M2St 聚合物前后看 (2M2St 由于环化作用导致所得到聚合物的结构难以确认,没有相比较的意义),比旋光度的变化方向是相反的, 4M2St 聚合后变小了而 3M2St 变大了。这说明 P4M2St 和 P3M2St 具有方向相反的螺旋链构象。这可以通过手性中心到主链的距离来解释,在 P4M2St 中,手性中心到主链的距离相距 9 个化学键,而在 P4M2St 中相距 8 个化学键。手性中心位置的移动使得手性诱导的方向相反,说明在手性长程传递过程中存在着奇偶效应^[7,15,16]。

图 5 显示了 3M2St 和 P3M2St 的紫外-可见和圆二色光谱。在所测的波长范围内,对应二联苯吸

Table 1 Free radical polymerization of vinyl monomers at 60℃^a

Model compound	$[\alpha]_{365}^{25}$ (°)	Monomer	$[\alpha]_{365}^{25}$ (°)	Polymer	Yield (%)	$M_n \times 10^{-4}$	PDI	$[\alpha]_{365}^{25}$ (°)	Spacer ^b
4M4T ^c	39.7	4M4St	53.4	P4M4St	64.0	7.2	2.71	40.8	11
4M3T	35.7	4M3St	36.6	P4M3St	59.3	6.8	2.10	31.8	10
4M2T	34.3	4M2St	31.6	P4M2St	29.2	4.4	2.15	12.9	9
3M3T	35.1	3M3St	32.0	P3M3St	56.7	6.9	1.81	33.7	9
2M3T	31.3	2M3St	30.3	P2M3St	44.4	4.7	1.97	27.8	8
3M2T	24.4	3M2St	14.0	P3M2St	33.9	3.1	2.03	47.9	8
2M2T	18.9	2M2St	6.9	P2M2St	7.0	1.8	2.17	14.4	7

^a Polymerization condition : [M] = 0.5 mol/L ; Temperature = 60℃ ; [AIBN] / [M] = 1/200 ; Time = 24 h ; Solvent = anisole ; ^b The nearest bond number between main chain and chiral center ; ^c Polymerization in benzene

收范围,单体在 245 和 232 nm 处出现一正一负的 CD 信号 ;单体聚合后,不仅原来的吸收峰变强了而且在 290 nm 处出现了一个新的正吸收峰,其位置与二联苯在 290 nm 处的吸收相吻合,说明聚合过程中的确有新的手性结构形成,这与从比旋光度测量得到的结果一致. MBPS 在聚合形成光活性螺旋链构象后,在三联苯侧基的紫外-可见吸收区域,特别是 300 nm 处也会产生一个新的明显的 CD 信号. 相对应地,P3M2St 在 292 nm 出现的 CD 信号也可以归属为二联苯在螺旋链构象中所产生的不对称吸收. 但是 PMBPS 在其侧基紫外-可见吸收区域的 Cotton 效应强度比 P3M2St 大许多. 其原因可能是 P3M2St 的二联苯侧基体积比较小,使得主链内旋转的自由度更大,螺旋构象的形成和稳定变得比较困难.

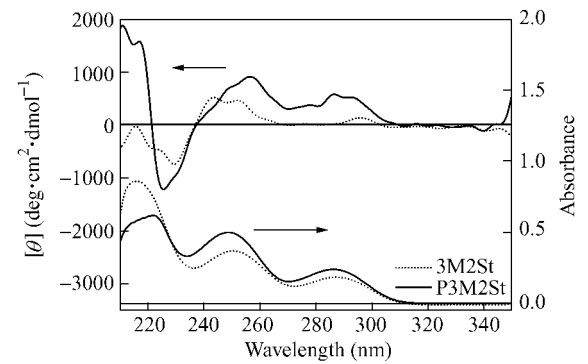


Fig. 5 UV-Vis absorption and circular dichroism spectra of 3M2St and P3M2St

2.2.2 聚合条件对聚合物旋光性的影响 为了了解聚合条件对聚合物旋光性的影响,首先在不同溶剂中进行了自由基聚合,结果列于表 2 中. 从中可以看到,在不同溶剂中聚合得到的聚合物的比旋光度相差不大,说明溶剂对所形成的聚合物链构象没有明显影响.

Table 2 Free radical polymerization of vinyl monomers in different solvents^a

Monomer	Solvent	Yield (%)	$M_n \times 10^{-4}$	PDI	$[\alpha]_{365}^{25}$ (°)
4M4St	THF	38.6	5.55	2.71	42.0
4M4St	Benzene	64.0	7.2	2.41	40.8
4M3St	THF	29.3	3.54	1.82	31.5
4M3St	CHCl ₃	26.4	4.62	2.15	31.9
4M3St	Benzene	52.5	7.1	2.05	38.3
4M2St	THF	46.7	1.71	2.08	17.8
4M2St ^b	CHCl ₃	29.6	3.82	1.91	14.4
4M2St	Benzene	38.8	4.02	1.88	19.4
3M2St	Benzene	68.8	7.1	1.80	47.0
2M3St	Benzene	50.2	3.5	2.25	27.5

^a Polymerization condition : [M] = 0.5 mol/L ; Temperature = 60℃ ; [AIBN] / [M] = 1/200 ; Time = 24 h

表 3 是 3M2St 和 2M3St 在苯甲醚中 90℃ 下的聚合结果. 聚合物的比旋光度和在 60℃ 下聚合所得到的结果相差不大. 这说明聚合温度和浓度对聚合物的螺旋构象没有太大的影响.

Table 3 Free radical polymerization of vinyl monomers in anisole at 90℃^a

Monomer	Yield (%)	$M_n \times 10^{-4}$	PDI	$[\alpha]_{365}^{25}$ (°)
3M2St	43.8	1.6	2.15	46.6
2M3St	74.5	6.0	1.80	29.4

^a Polymerization condition : [M] = 0.5 mol/L ; 1,BPO ; [I] / [M] = 1/200 ; Time = 24 h

2.2.3 分子量的影响 稳定螺旋构象的形成要求聚合物具有一定的聚合度^[17]. 为了考察聚合物的手性构象,我们通过 ATRP 方法制备了一系列分子量不一的窄分布的 P4M2St 样品,结果列在表 4 中. 从表中可以看出,聚合物的比旋光度没有随着分子量的增加而出现规律性的变化,说明 P4M2St 所形成的螺旋链很不完善或者该工作所得到的聚合物的分子量已经大于其稳定螺旋构象形成所需分子量的上限.

Table 4 ATRP polymerization of 4M2St in anisole at 90℃					
Run	M/I	Yield (%)	$M_n \times 10^{-4}$	PDI	$[\alpha]_{365}^{25}$ (°)
1	5	33.5	0.18	1.05	16.3
2	10	76.6	0.26	1.09	21.9
3	20	78.2	0.36	1.12	20.3
4	30	84.3	0.54	1.16	18.7
5	50	77.6	0.79	1.15	18.4
6	60	71.5	1.43	1.26	20.3
7	80	80.5	1.96	1.35	28.0

2.2.4 负离子聚合 通过负离子聚合制备了系列聚合物,其结果列于表 5 中. 4M4St 在聚合过程中凝胶化,无法检测其光学活性. 通过负离子聚合得到的 P4M3St 的比旋光度与单体相差很小,说明得到的聚合物没有形成螺旋链;而单体 4M2St 在 THF 中负离子聚合得到的聚合物的比旋光度为 11.1°,相比于自由基聚合所得到的聚合物的 17.8°,小了 6.7°,这说明聚合物的螺旋链构象引起的旋光活性更大,即主链立构规整性有所提高. 但是,可能因为二联苯侧基的空间位阻太小,所以改善的程度并不是很明显.

Table 5 Results of anionic polymerization carried out at -78℃					
Monomer	Solvent	Yield (%)	$M_n \times 10^{-4}$	PDI	$[\alpha]_{365}^{25}$ (°)
4M2St	THF	89.5	0.48	1.64	11.1
4M2St	Toluene	83.3	1.25	1.41	9.0
4M3St	Toluene	41.4	0.61	1.33	39.0
4M4St	Toluene	—	Gel	—	—

2.3 聚合物手性构象的记忆效应 在我们已经合成的 PMBPS 中,由于大体积侧基的空间位阻作用,聚合物的手性构象在手性侧

基切除掉之后依然能得以保持. 为了了解二联苯聚合物是否也具有类似性质,我们通过 BBr₃ 在二氯甲烷中切除了 P4M2St (苯甲醚中聚合得到) 的手性烷氧基得到带有羟基的聚合物,其比旋光度为 -12.2°,进一步通过硫酸二甲酯甲醚化,所得到的甲醚聚合物的比旋光度为 -5°. 这不仅说明聚合物形成了光学活性的螺旋链,而且其由于侧基的空间位阻作用而具有记忆效应.

3 结论

合成了一系列带有手性烷氧基末端的乙烯基二联苯单体,通过普通自由基、ATRP 和负离子聚合方法制备了系列聚合物. 只有手性烷氧基苯基和乙烯基处于相邻的位置的单体 4M2St 和 3M2St 在聚合后其聚合物的比旋光度较单体有比较大的变化,且在侧基的紫外-可见吸收处可观察到不同于单体的 Cotton 效应,说明聚合物形成了螺旋构象. P3M2St 和 P4M2St 的旋光变化方向相反,说明所形成的螺旋链旋向相反. 在所研究的范围内,聚合条件和聚合物分子量对所研究的聚合物的手性构象影响不大. 通过负离子聚合得到的 P4M2St 比通过自由基聚合得到的聚合物的比旋光度相对单体变化更大,说明负离子聚合有利于改善聚合物螺旋链构象. 此外,P4M2St 在切除手性烷氧基后依然能表现出 -12.2°的比旋光度值,说明手性的螺旋链构象由于侧基的空间位阻作用而具有记忆效应.

REFERENCES

1 Nakano T,Okamoto Y. Chem Rev,2001,101 4013 ~ 4038

2 Wang Yuechuan (王跃川),Ding Mengxian (丁孟贤),Xu Jingzhe (许景哲),Wang Fosong (王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),1988,(4) 317 ~ 320

3 Chen Chuanfu (陈传福),Liu Weihong (刘卫宏),Chen Yongming (陈永明),Ren Changyu (任长玉),Xi Fu (习复). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),1996,(1) 126 ~ 128

4 Ortiz L J,Khan I M. Macromolecules,1998,31 5927 ~ 5929

5 Habaue S,Ajiro H,Okamoto Y. J Polym Sci Polym Chem,2000,38 4088 ~ 4094

6 Habaue S,Okamoto Y. Polym J,2004,36 323 ~ 328

7 Zhi J,Zhu Z,Liu A,Cui J,Wan X,Zhou Q. Macromolecules,2008,41 1594 ~ 1597

8 Cui J,Liu A,Zhi J,Zhu Z,Guan Y,Wan X,Zhou Q. Macromolecules,2008,41 5245 ~ 5254

9 Liu A,Zhi J,Cui J,Wan X,Zhou Q. Macromolecules,2007,40 8233 ~ 8243

10 Yu Z,Wan X,Zhang H,Chen X,Zhou Q. Chem Commun,2003 974 ~ 975

11 Cao Hongqing (曹洪庆),Liu Anhua (刘安华),Yu Zhengning (于振宁),Zhang Jie (张洁),Wan Xinhua (宛新华),Chen Xiaofang (陈小芳),Zhou Qifeng (周其凤). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2007,(10) 999 ~ 1006

12 Zhu Zhiguo (朱志国),Zhi Junge (支俊格),Liu Anhua (刘安华),Cui Jiayi (崔家喜),Xin Huawan (宛新华),Chen Xiaofang (陈小芳),

Zhou Qifeng(周其凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(9) 875 ~ 884

13 Yu Z,Tu H,Wan X,Chen X,Zhou Q. J Polym Sci Part A Polym Chem,2003,41 1454 ~ 1464

14 Lewis F D,Zuo X,Gevorgyan V,Rubin M. J Am Chem Soc,2002,124 13664 ~ 13665

15 Amabilino D B,Ramos E,Serrano J L,Sierra T,Veciana J. J Am Chem Soc,1998,120 9126 ~ 9134

16 Ramos E,Bosch J,Serrano J L,Sierra T,Veciana J. J Am Chem Soc,1996,118 4703 ~ 4704

17 Nakano T,Okamoto Y,Hatada K. J Am Chem Soc,1992,114 1318 ~ 132

SYNTHESIS AND HELIX-SENSE-SELECTIVE POLYMERIZATION OF CHIRAL VINYL BIPHENYL MONOMERS

CAO Hongqing, CUI Jiayi, LIU Anhua, WAN Xinhua

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and
Physics of Ministry of Education, Department of Polymer Science & Engineering, College of Chemistry and
Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A series of vinyl biphenyl monomers containing chiral alkoxy terminals were synthesized and polymerized *via* conventional radical polymerization, atom transfer radical polymerization and anionic polymerizations. Optical polarimetry and circular dichroism spectroscopy were employed to characterize the chiroptical properties of model compounds, monomers and polymers. It was found that only the monomers with chiral alkoxy phenyl located at the ortho position of vinyl group were able to yield the polymers displaying a specific optical rotation $[\alpha]_{365}^{25}$ different obviously from their precursors and model compounds. These polymers also displayed cotton effects in the UV-Vis absorption region of biphenyl side-group, in a sharp contrast to the monomers, suggesting the formation of a chiral secondary structure of polymer backbone. For vinyl polymers, the most possible chiral structure was helical conformation of main-chain with an excess helix sense. Furthermore, the helical polymer containing chiral alkoxy group at meta-position, *i. e.* P3M2St, showed an $[\alpha]_{365}^{25}$ value larger than that of monomer, while the helical polymer containing chiral alkoxy group at para-position, *i. e.* P4M2St, showed less intensive optical rotation than its monomer, indicating opposite helical sense of main-chain conformation. The reaction temperature and solvent were varied to study the effect of polymerization condition on the $[\alpha]_{365}^{25}$ value of polymers. It was found that the $[\alpha]_{365}^{25}$ value of polymers was independent on not only the polymerization condition employed but also the molecular weight of the polymer studied. The helical polymers obtained *via* anionic polymerization exhibited a larger difference in $[\alpha]_{365}^{25}$ from monomer than those resultant from radical polymerization, implying that the anionic polymerization had advantage of obtaining stereoregular structure. After removal of chiral alkoxy groups, the optically active helical polymers obtained showed optical rotations even larger than their precursor polymers although no stereogenic center was presented in the molecule, suggesting somewhat “memory effect”.

Keywords Optically active helical polymer, Memory effect, Radical polymerization, Atom transfer radical polymerization, Anionic polymerization