

含 MPEG 侧链的膦手性螺旋聚合物自组装材料的合成与表征*

郅晶晶 韦 宾 张立群 岳冬梅**

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 合成了一种新型含薄荷醇基苯氧基丙炔膦酰胺单体(**1a**)和含不同长度 MPEG 侧链的丙炔酸酯单体(**1b**~**3b**). 采用柱层析及诱导结晶拆分对映体(**1a**), ^{31}P -NMR 表征可知对映体 **1a** 可成功拆分, 以 $(\text{nbd})\text{Rh}^+[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 为催化剂, 对单体 **1a** 进行均聚, 单体 **1a** 与 **1b**~**3b** 进行共聚, 制得产率 42.6%~80.3%, 相对数均分子量 $M_n = 1.8 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$ 的聚合物. 圆二色光谱(CD)紫外(UV-Vis)表征发现聚合物具有很强的光学活性且能形成单一方向的螺旋构象. 探究发现随共聚物中 **b** 嵌段分子量增加其螺旋性能逐渐增强, 研究发现不同配比的 $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶剂对均聚物及共聚物二级结构的影响差异显著. 聚合物在不同溶剂中可以组装成球形以及棒状等形态.

关键词 膦手性, 螺旋构象, 聚丙炔, 自组装

螺旋结构是生物分子的核心结构模块, DNA、核酸以及多肽的二级有序结构与其独特的功能紧密相关^[1]. 20 世纪 80 年代末 90 年代初人工合成螺旋大分子成为关注的热点, 多种多样的螺旋聚合物成功制得, 其中聚炔类聚合物因其主链单双键交替的刚性结构对形成以及稳定螺旋聚合物的重要作用而越来越受到人们的重视^[2~3]. 然而, 将手性膦引入聚炔中的研究相对较少. 由于天然化合物中很少有含手性膦诱导的螺旋聚合物, 另外膦手性化合物单体拆分比较复杂, 所以对膦手性中心诱导的人工合成螺旋聚合物的研究存在一定的困难. Masuda 研究小组^[4]曾进行过膦手性单体与非手性单体共聚, 考察了手性膦对螺旋结构的控制. 大分子自组装材料通过高分子间非共价键实现不同尺度上的规则结构如球形、棒状、囊泡等, 从而在药物缓释、分离和催化等方面发挥作用^[5]. 本文希望通过大分子设计可将含膦手性的螺旋聚合物与自组装功能相结合, 获得一种含有螺旋结构的自组装功能材料, 以模拟天然螺旋聚合物在生命体系中的自组装行为. 聚乙二醇单甲醚(MPEG)含有亲水性聚醚链段, 因为它良好的水溶性, 其具有的无毒和无免疫反应, 在生化药物释放和组织工程领域有着广泛的应用前景^[6~7],

近年来备受关注, 成为合成自组装材料的首选材料之一. 然而将 MPEG 引入到聚丙炔的侧链合成含柔性链的螺旋共聚物报道较少. 本研究组曾探讨碳手性诱导形成的两亲性聚丙炔-聚乙二醇接枝螺旋共聚物中聚乙二醇嵌段含量对螺旋结构的影响^[8], 发现随着 MPEG 含量的增大, 接枝共聚物的光学活性会有所降低.

为了进一步研究不同手性中心以及不同分子量的聚乙二醇嵌段对螺旋结构的影响及其自组装行为. 本文合成出含膦手性中心的两亲性聚丙炔-聚乙二醇接枝螺旋共聚物自装材料, 主要研究了手性膦在调控两亲性螺旋链光活性构象中的作用, 非手性亲水链 MPEG 对二级结构的影响, 以及外部刺激响应对两亲性聚合物螺旋结构稳定性的影响. 由于含有大侧基亲水链段与刚性疏水主链构成了亲水疏水驱动力, 从而使聚合物具备自组装能力.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙炔酸(99.8%, Alfa), 薄荷醇(99.7%, Acors), 聚乙二醇单甲醚($x = 7, 16, 42$, Alfa), 苯氧基膦酰二氯(99%, Alfa), 丙炔胺(99%, Acors), 二

* 2012-02-21 收稿, 2012-04-13 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20774009)和教育部留学回国人员科研启动基金(基金号 LX-2008-04)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yuedm@mail.buct.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12036

氯甲烷、三氯甲烷(氢化钙回流 10 h 后使用),无水乙醚、苯(北京化工厂),催化剂(nbd) $\text{Rh}^+[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 自制,合成方法参考文献^[9,10]. 硅胶,碳酸氢钠,无水硫酸镁,乙酸乙酯,石油醚,对甲苯磺酸,甲醇均为分析纯试剂,直接使用.

Bruker AV400 核磁共振波谱仪, Bruker TENSOR 27 红外光谱仪, Waters 515-2410 凝胶渗透色谱仪(柱温 35℃; 流动相为四氢呋喃,流速 1.0 mL/min,标准样品聚苯乙烯), Jasco-J810 圆二色光谱仪, JASCO-P-1020 自动旋光仪, Hitachi S-5500 扫描电镜.

1.2 单体的合成

1.2.1 苯氧基薄荷醇丙炔胺膦酸酯 **1a** 的制备

将 0.011 mol 薄荷醇和 0.01 mol 的三乙胺溶解在 30 mL 乙醚中,搅拌均匀后置于恒压漏斗中,以 1 d/s 的速度逐渐滴入 0.01 mol 苯氧基磷酰二氯的乙醚溶液中,常温下电磁搅拌 24 h,生成白色盐酸盐,过滤沉淀,然后往溶液中滴加含有 0.02 mol 丙炔胺的乙醚溶液,常温反应 24 h,生成淡黄色沉淀,过滤后旋蒸除去乙醚溶剂,加入氯仿溶解,随后用 2 mol/L 的盐酸洗涤 3 次,蒸馏水洗涤 5 次,无水硫酸镁干燥,用色谱柱分离,浓缩提纯,重结晶. 真空干燥,得白色固体 **1a**, 收率 12.4%. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3400 (N—H), 3297 (H—C≡C), 2866 (C≡C), 1491, 1453, 1367 (CH₂), 769, 689 (—C₆H₅).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 1.25 ~ 1.28 (3H, —CH₃), 1.89 (2H, —CH₂), 2.00 (1H, HC≡C), 2.17 ~ 2.12 (2H, —CH₂), 3.39 ~ 3.40 (2H, —N—CH₂), 3.46 (1H, —CH—), 3.81 ~ 3.83 (2H, —NHCH₂), 4.18 ~ 4.20 (2H, —CH₂—CH₃), 4.30 ~ 4.32 (1H, —NH), 7.12 ~ 7.31 (5H, —C₆H₅).

元素分析, C₁₉H₂₈O₃NP: C 65.31, H 8.07, N 4.01. 测试结果: C 64.06, H 8.09, N 3.47.

1.2.2 丙炔酸聚乙二醇单甲醚酯的制备

丙炔酸聚乙二醇单甲醚酯(**1b**) (其中 MPEG $x=7$) 的制备是将丙炔酸(0.03 mol), 聚乙二醇单甲醚(0.012 mol) 加入到圆底烧瓶中, 同时加入催化剂对甲苯磺酸(0.53 g, 0.0031 mol), 5.9 mL 苯和 10 mL 二氯甲烷, 分水器中加入吸水硅胶, 抽排空气 3 次后, 在 N₂ 保护下, 70℃ 加热回流 8 h, 冷却至室温后, 转移到分液漏斗中, 用 5% 碳酸氢钠溶液洗 3 次后, 再用饱和食盐水溶液洗 3 次, 有

机层用无水硫酸镁干燥, 旋转蒸发除溶剂, 真空干燥, 得到白色粘稠液体(**1b**), 产率 67.5%. 反应式见示意图 2. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3509, 530 (C≡C—H), 2112 (C≡C), 1710 (C=O), 1226, 1096 (C—O—C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.21 (1H, —H C≡C), 3.38 (3H, —CH₃), 3.77 (—CH₂—CH₂—O—).

丙炔酸聚乙二醇单甲醚酯(**2b**) (其中 MPEG $x=16$) 的制备, 合成方法同 **1b**, 增长回流时间至 16 h, 后处理同 **1b**, 得到淡黄色黏稠液体, 产率为 43.3%. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3505, 553 (C≡C—H), 2111 (C≡C), 1640 (C=O), 1247, 1115 (C—O—C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.17 (1H, —HC≡C), 3.31 (3H, —CH₃), 3.75 (—CH₂—CH₂—O—).

丙炔酸聚乙二醇单甲醚酯(**3b**) (其中 MPEG $x=42$) 的制备, 合成方法同 **1b**, 增加丙炔酸的物质的量至 0.06 mol, 回流时间增长至 30 h, 得到黏稠白色固体, 产率为 40.6%. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3443, 563 (C≡C—H), 2108 (C≡C), 1641 (C=O), 1250, 1105 (C—O—C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.22 (1H, —H C≡C), 3.33 (3H, —CH₃), 3.75 (—CH₂—CH₂—O—).

1.3 聚合物的制备

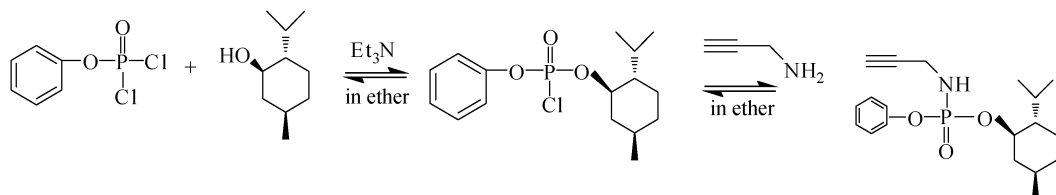
将单体 **1a** ($n=0.5$ mmol) 放入聚合瓶中, 随后加入催化剂(nbd) $\text{Rh}^+[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 0.005 mmol, 在 N₂ 保护下, 用注射器取蒸馏过的三氯甲烷 1 mL, 30℃ 的水浴中电磁搅拌反应 24 h, 用大量甲醇做沉淀剂, 缓慢滴入反应液, 得到黄色粉状聚合物沉淀, 过滤, 干燥, 收率 42.6% ~ 80.3%. 单体 **1a** 与单体 **1b** ~ **1b** 分别以 9:1 的比例进行共聚, 聚合方法同上. 均聚物 IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3230 (N—H), 1595 (C≡C), 2955 (C—H); 共聚物 IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3420 (N—H), 1594 (C≡C), 2955 (C—H), 1640 (C=O), 1218, 929 (C—O—C).

聚合物由于重复单元的存在使得峰变宽, 均聚物 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 4.42 (1H, N—H), 5.53 ~ 6.46 (1H, C≡CH), 6.97 ~ 7.42 (5H, —C₆H₅); 共聚物 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 3.44 (3H, —OCH₃), 3.44 ~ 3.64 (4 x H, —CH₂—), 4.46 (1H, N—H), 5.53 ~ 6.47 (1H, C≡CH), 6.97 ~ 7.43 (5H, —C₆H₅).

2 结果与讨论

2.1 单体的制备

手性碳原子诱导的螺旋聚合物已经有很多报道^[11~15]. 通过分子设计, 设计出两种单体, 苯氧基薄荷醇丙炔胺磷酸酯 **1a** 和丙炔酸聚乙二醇单甲



Scheme 1 Synthesis of monomer **1a**

膦谱表征发现得到化合物是一对不对称对映体, 因而首先必须对单体 **1a** 进行对映体拆分. 膦手性化合物的拆分一般有微生物拆分、选择吸附拆分、诱导结晶拆分和化学拆分法^[16~18]. 我们得到的苯氧基薄荷醇丙炔胺磷酸酯化合物是一种新的膦化合物, 单体 **1a** 收率为 12.4%. 利用化合物中的手性拆分试剂薄荷醇的作用, 采用乙酸乙酯: 石油醚 = 1:1 (V/V) 的层析液进行柱层析分离, 然后将饱和 **1a** 乙酸乙酯溶液置于 -5℃ 中保存, 直至结晶析出, 重结晶后采用溶剂洗涤结晶产物不同次数, 得到的结晶产物, 采用 ³¹P-NMR 表征可以清楚看到一对不对称对映体的峰位和峰高, 见图 1. 通过积分面积计算得到对映体过量值分别为 ee% = 18%, 25%, 100%. 说明我们采用的对映体拆分方法是可行的, 另外要想通过重结晶得到单一对映体, 必须充分洗涤才能得到.

共聚单体丙炔酸聚乙二醇单甲醚酯的制备则是通过丙炔酸与不同聚合度 ($x=7, 16, 42$) 的聚乙二

醚酯 **1b~3b**, 希望利用手性膦原子诱导聚炔主链呈螺旋结构, 同时, 柔性亲水 MPEG 与刚性疏水聚炔形成自组装驱动力, 从而使螺旋聚合物具备自组装能力. 首先膦手性化合物单体的设计是通过含非手性磷原子的苯氧基磷酸二氯逐步反应得到的膦手性化合物见示意图 1.

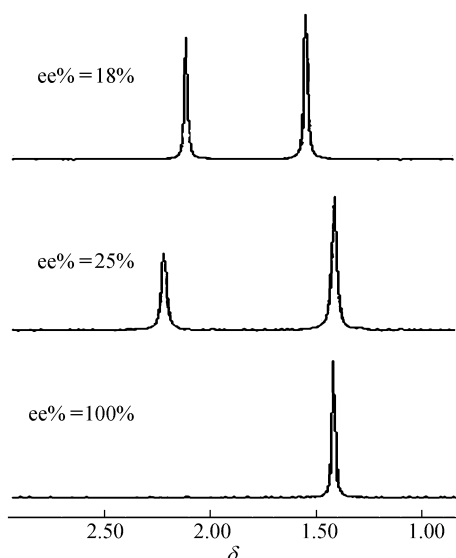
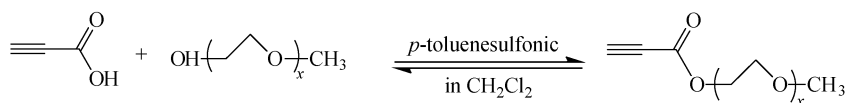


Fig. 1 ³¹P-NMR of monomer **1a**

醇单甲醚在 CH₂Cl₂ 溶剂中加热回流通过缩合反应分别制得单体 **1b, 2b, 3b**, 其分子式见示意图 2 所示.



monomer **1b** $x=7$
monomer **2b** $x=16$
monomer **3b** $x=42$

Scheme 2 Synthesis of monomers **1b~3b**

单体 **1b, 2b, 3b** 的收率分别为 67.5%, 43.3%, 40.6%. 由于酯化反应为可逆反应, 需将体系产生的水及时排出, 我们选择苯作为带水剂, 在分水器中加入吸水变色硅胶, 促使反应最大程度向右进行. 随着聚乙二醇单甲醚聚合度的增加,

黏稠性逐渐增强, 分子链段运动受阻, 导致丙炔酸分子与 MPEG 分子碰撞几率变小, 降低了反应的收率. 因而采取增加丙炔酸在反应中所占比例, 延长回流时间, 通过分水器中吸水硅胶变色情况监测反应进程, 使反应最大化向产物方向进行.

2.2 单体的聚合

由 2.1 节可知我们制得了 ee% = 100% 的一对映体 **1a**, 通过在 Rh 的催化下进行配位聚合制得 poly(**1a**), 另外将 ee% = 100% 的单体 **1a** 和单体 **1b** ~ **3b** 进行共聚, 得到了设计的含 3 种不同链长

度的两亲性共聚物, poly(**1a-co-xb**) ($x = 1, 2, 3$) 产率为 42.6% ~ 80.3%, 数均分子量 $M_n = 1.8 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$, 分子量分布 $M_w/M_n = 2.0 \sim 2.7$, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 积分面积进行了共聚物 **1a** 与 **b** 的比例, 见表 1.

Table 1 Copolymerization of monomer **a** and **b**

Monomer/Polymer ^a	Yield(%)	$M_n \times 10^{-4}^b$	M_w/M_n^b	Compositions ratio(1a : b)	$[\alpha]_D(\text{deg})^c$
1a	12.4	—	—	—	-49.3
Poly(1a)	80.3	2.0	2.7	—	371.0
Poly(1a-co-1b)	68.7 ^a	2.0	2.1	24: 1	318.4
poly(1a-co-2b)	50.1 ^a	1.8	2.1	167: 1	354.7
poly(1a-co-3b)	42.6 ^a	2.4	2.0	125: 1	366.8

^a (nbd)Rh⁺ [$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3$] as catalyst in CHCl₃ for 24h, [M]_{total} = 0.5 mmol/L, [M]_{total}/[Rh] = 100; ^b Measured by GPC (polystyrenes as standard, THF as an eluent); ^c Measured by polarimetry in CHCl₃ at room temperature ($c = 1.0 \text{ mg/mL}$)

室温下测定单体及聚合物 CH₃Cl 溶液 ($c = 1.0 \text{ mg/mL}$) 的比旋光度 ($[\alpha]_D$), 如表 1 所示. 可以发现, 与手性单体的比旋光度 $[\alpha]_D = -49.3^\circ$ 相比, 手性聚合物及共聚物的比旋光度均很高, 即单体生成聚合物后, 聚合物具有手性放大效应^[19], 说明比旋光度的增加不仅仅是手性侧基的存在, 而是主链形成螺旋结构导致的. 共聚物的比旋光度比均聚物略低, 可能的原因是共聚物中 **b** 嵌段的引入使螺旋结构变得没有均聚物规整, 部分呈自由链.

2.3 聚合物的二级结构

CD 和 UV-Vis 光谱可以用来表征聚合物的二级结构. Ciardelli^[20] 于 1974 年首次指出聚炔类聚合物因其主链的刚性结构, 在手性原子诱导、氢键共同作用下能形成螺旋结构. 通过圆二色谱 CD 表征了由 ee% 为 100% 的单体制得的聚合物 poly(**1a**) 及投料比为 **1a**: **b** = 90: 10 的共聚物 poly(**1a-co-1b**), poly(**1a-co-2b**), poly(**1a-co-3b**) 的光学活性, 从图 2 中聚合物在 CHCl₃ 溶剂中在 325 nm 处呈现最大 $[\theta]$ 值, 比仅含手性 C 的聚合物中 CD 强度的最大值要大数倍^[8, 11~13], 可表明聚合物中手性 P 原子的存在对螺旋性能有重要作用. 在聚合物的 CD 图谱中可以明显看到在 325 nm 处有很强的正 CD 峰, 说明聚合物螺旋方向相同. 从图 2 可以看到共聚物中引入非手性链段并没有影响其螺旋结构, 都存在一定强度的 CD 值, 这也和表 1 中的 $[\alpha]_D$ 值变化相近, 但是共聚物的 CD 强度比均聚物的 CD 强度略低, 这种现象可能是源于共聚之后螺旋分子所占浓度降低. 从图 2 中还可以看到随丙炔酸聚乙二醇单甲醚酯 **1b** ~ **3b**

分子量的增加, 其聚合物螺旋性能随分子量增大而增强, 这是由于其位阻效应增大, 致使聚合物更易形成螺旋构象结构, 而使螺旋结构增强从而体现出 CD 信号的增大. 同样在 UV-Vis 图谱中仍可以表明聚合物的螺旋结构, 但紫外吸收峰是双键 $\pi\text{-}\pi^*$ 的跃迁引起的, 不同侧链的引入对双键影响很小, 导致紫外吸收峰变化不大.

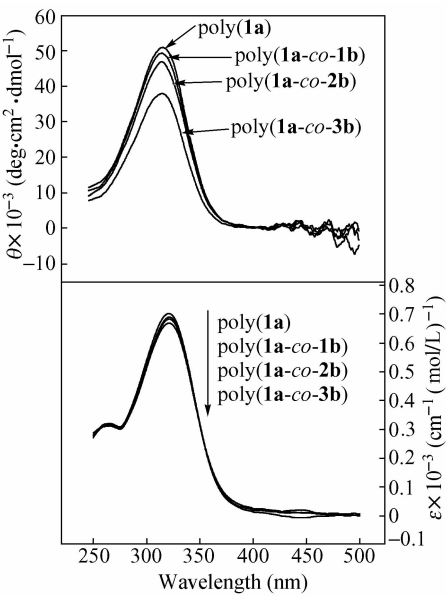


Fig. 2 CD and UV-Vis spectra of poly(**1a**), poly(**1a-co-xb**) measured in CHCl₃ ($c = 0.222 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) at room temperature

聚炔类 CD 谱具有溶剂响应特征^[21], 聚合物的螺旋结构是靠分子内的氢键来维持的, 当加入极性溶剂如甲醇后, 螺旋链逐渐变为无规结构. 我们选择不同配比的混合溶剂 CHCl₃/CH₃OH 进行聚合物 poly(**1a-co-3b**) CD 谱图扫描. 图 3(a) 中图

看到随甲醇含量(0% ~ 40%)的增加 poly(**1a-co-3b**)螺旋结构稳定性略有下降,但是峰位及峰型均没有变化.而在图 3(b)可以看到均聚物 poly(**1a**)则随甲醇量的增加迅速下降,并且峰位有蓝移,这是由氢键的破坏作用使得螺距增大,致使共轭长度减小所造成的.对比 CD 峰变化情况可见共聚物中由于 MPEG 链的引入,二级结构在甲醇中的稳定性比均聚物要强,这主要是由 MPEG 链

段与甲醇相容性较好以及他们之间的氢键作用引起的.当甲醇量提高到 50% 时,CD 信号由原来的单正峰变为正峰和负峰两部分,且正峰与负峰的连接点在 $\lambda = 325 \text{ nm}$ 处与主链吸收峰最大值所对应的 $\lambda = 325 \text{ nm}$ 是一致的.当甲醇量高于 50% 时不仅有峰型的变化,且伴随着峰位的蓝移,原因是甲醇量加大到一定程度导致聚合物的聚集.

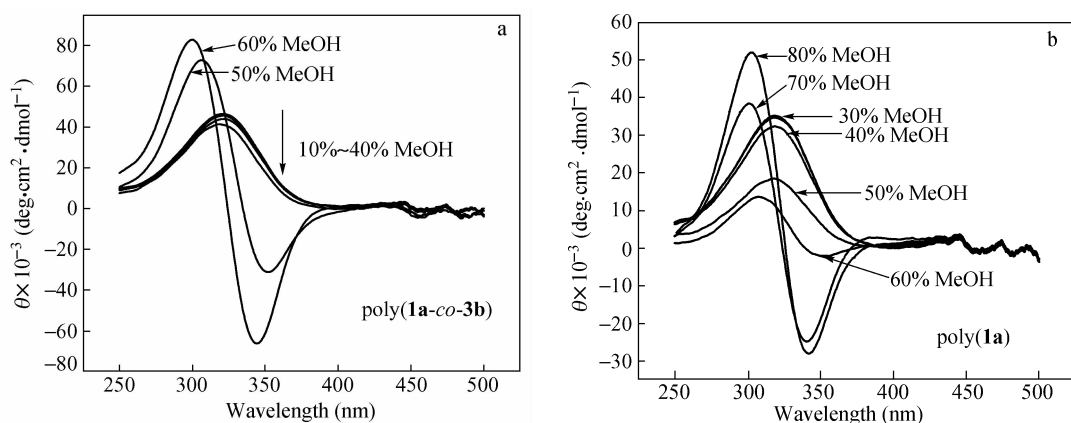


Fig. 3 CD spectra of poly(**1a-co-3b**) (a) and poly(**1a**) (b) measured in CHCl_3 /methanol at room temperature

2.4 自组装

共聚物因其刚性聚炔主链与柔性 MPEG 侧链的疏水亲水作用则构成了聚合物自组装性能.研究表明当外界环境改变时,集亲水/疏水这一矛盾的二元性质于一身的两亲分子在溶液中协同作用的结果使自组装形成具有丰富形态结构的分子聚集体.对于两亲聚合物,当在其溶液中逐滴加入疏水嵌段的沉淀剂(通常为水)时,体系中分子聚集开始发生.先将 poly(**1a-co-3b**)溶解在氯仿(CHCl_3)溶剂中,然后在搅拌下将适量的甲醇滴加入适量原液中(甲醇与原液体积比为 3:2),透析袋中透析 24 h 得到共聚物胶束溶液.将胶束溶液(浓

度 0.1 mg/mL)滴加到铜网上,用 Hitachi S-5500 扫描电镜观察形貌(图 4),共聚物胶束的形貌分别为(a)球状,球直径约 50 nm;在极性较强的甲醇溶剂中,含有酯基取代基的分子疏溶剂效应显著,多以纳米球或微球存在^[22].同上操作配制成 THF/ H_2O 共聚物胶束溶液后,其形貌为(b)弯曲柔软的蠕虫棒状结构,而不是又硬又直的棒状.从图 4 可看到不同溶剂可以改变聚合物 poly(**1a-co-3b**)的链伸展度及其聚合物形貌.2 种不同胶束形态主要是由于共溶剂的极性差异以及沉淀剂对疏水段的疏溶剂效应不同造成的.进一步的工作正在继续探究中.

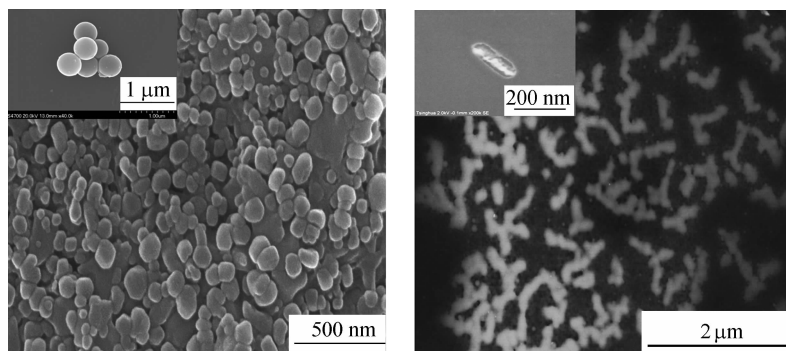


Fig. 4 The SEM images of the poly(**1a-co-3b**) in different solvent-systems (0.1 mg/mL) (a) $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ and (b) in $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$

3 结论

合成了新型苯氧基薄荷醇基丙炔膦酰胺 (**1a**) 和 3 种分子量的丙炔酸聚乙二醇单甲醚酯 (**1b ~ 3b**) 单体, 并在 (nbd) Rh⁺ [η^6 -C₆H₅B⁻ (C₆H₅)₃] 催化下制得 $M_n = 1.8 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^4$

及分子量分布 $M_w/M_n = 2.0 \sim 2.7$ 的聚合物. 比旋光度[α]_D 与圆二色谱 CD 分析发现聚合物具有单一螺旋结构. 共聚物光学活性随共聚链段中 MPEG 聚合度的增加而增强, 甲醇含量对均聚物与共聚物影响有所差异. Poly (**1a-co-3b**) 在不同溶剂中能够自组装形成球形和棒状胶束形态.

REFERENCES

1 Pauling L,Corey R B,Branson H R. Proc Natl Acad Sci USA,1951,378:205

2 Yuichi A,Takahiro S,Kazuhide M,Katsuhiro M,Yoshio O,Eiji Y. Macromolecules,2003,36:3345 ~ 3350

3 Toshiyuki F,Kiyohiro T,Kenji T. Macromolecules,2006,39:3103 ~ 3105

4 Yue D M,Masashi S,Fumio S,Toshio M. Polymer,2007,48:68 ~ 73

5 Cheuk K K L,Lam J W Y,Chen J,Lai L M,Tang B Z. Macromolecules,2003,36:5947 ~ 5959

6 Almgren M,Brown W,Hvidt S. Colloid Polym Sci,1995,273(1):2 ~ 15

7 Booth C,Attwood D. Macromol Rapid Commun,2000,21(9):501 ~ 527

8 Yu Ting(余婷),Zhao Dong(赵东),Zhang Liqun(张立群),Yue Dongmei(岳冬梅). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2011,(3):281 ~ 286

9 Kishimoto Y,Itou M,Miyatake T,Ikariya T,Noyori R. Macromolecules,1995,(28):6662 ~ 6666

10 Schrock R R,Osborn J. Inorg Chem,1970,(9):2339 ~ 2343

11 Deng Jianping(邓建平),Luo Xiaofeng(罗晓锋),Zhao Weiguo(赵伟国),Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(9):822 ~ 826

12 Jiang F,Qu J Q,Chen H Q. Chinese J Polym Sci,2009,(6):789 ~ 796

13 Qu Jinqing,Yuji S,Masashi S,Fumio S,Toshio M. Polymer,2007,48:4628 ~ 4636

14 Ren C Y,Chen C F,Xi F. Chinese J Polym Sci,1994,12(4):379 ~ 384

15 Mao Y,Zhang X A,Xu H P,Yuan W Z,Zhao H,Qin A J,Sun J Z,Tang B Z. Chinese J Polym Sci,2011,29(2):133 ~ 140

16 Małgorzata A,Piotr K,Józef D,Marian M,Tomoko M. Tetrahedron:Asymmetry,2005,16:2015 ~ 2018

17 Yang Guosheng(杨国生),Huang Mubin(黄慕斌),Li Gaolan(李高兰),DuAi qin(杜爱琴). Chin J Chromatogr(色谱),1998,16(5):427 ~ 429

18 Xu Q,Zhao C Q,Han L B. J Am Chem Soc,2008,130:12648 ~ 12655

19 Green M M,Reidy M P. J Am Chem Soc,1989,111(16):6452 ~ 6454

20 Ciardelli F,Lanzillo S,Pieroni O. Macromolecules,1974,7:174 ~ 179

21 Shinohara K,Aoki T,Kaneko T,Oikawa E. Polymer,2001,42:351

22 Zheng R,Liu G,Yan X. J Am Chem Soc,200,127:15358 ~ 15359

SYNTHESIS AND SELF-ASSEMBLY OF P-CHIRALITY HELICAL POLYMERS CONTAINING MPEG SIDE CHAINS

Jing-jing Qie, Bin Wei, Li-qun Zhang, Dong-mei Yue

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites at Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Novel chiral *N*-propargylphosphonamidate monomers containing phenoxyl, imentholyl groups (**1a**) and propargyl esters having PEG side chain (**1b** ~ **3b**) with different lengths were synthesized by successive condensation. The single peak in the ^{31}P -NMR spectrum indicated that pure diastereomer (**1a**) was obtained by using column chromatography on silica gel and then recrystallizing. The corresponding polymers with moderate molecular weights ($M_n = 1.8 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$) in good yields (42.6% ~ 80.3%) were synthesized by copolymerization of the diastereomer (**1a**) using (nbd) $\text{Rh}^+ [\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ as catalyst. The polarimetric, CD and UV-Vis spectroscopic data revealed that polymers existed in a helical form with one-handed screw sense predominantly in CHCl_3 solvent. This study further shows that the helical structure was influenced by internal and external factors. When the molecular weight of b block increases, the intensity of CD becomes higher. It was found that the secondary structure stability of the copolymer was better than homopolymers in different mixed solvents. When the methanol quantity was up to 50%, the CD spectra changed into positive and negative parts caused by the accumulation of the polymers. The assembly phenomenon of the Poly(**1a-co-3b**) was studied in different solvent systems ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$). It is clear from the SEM images of these systems, Poly(**1a-co-3b**) can be assembled into spherical shape and rodlike micellae in different solvents.

Keywords P-chiral center, Helical structure, Polyacetylene, Self-assemble