

螺旋聚(*N*-炔丙基酰胺)的合成及侧基对螺旋结构稳定性影响*

邓建平 赵伟国 杨万泰**

(‘化工资源有效利用’国家重点实验室 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 设计并合成了3种带有不同侧基的*N*-炔丙基酰胺单体(1~3),以红外、核磁、元素分析等技术对单体进行了表征;以[Rh]金属有机配合物为催化剂实施聚合反应得到高产率(近100%)的聚合物,聚合物具有高的立构规整性.利用紫外吸收谱图对聚合物的二级结构进行了表征,聚合物1与聚合物3分别在羰基的 α 和 γ 位有支链,聚合物不易形成螺旋结构;聚合物2在羰基的 β 位有支链,聚合物易于形成稳定的螺旋结构.表明相邻侧链上酰胺基团间形成的氢键及侧链间适当的空间位阻是聚合物形成稳定螺旋的关键因素.

关键词 *N*-炔丙基酰胺,螺旋聚合物,铑催化剂,氢键,空间位阻

生物大分子如蛋白质,核酸等,都能形成稳定的螺旋结构;这些规整的二级结构对于生物体维持正常的生命活动至关重要.受其启发,人们致力于设计并合成完全人工螺旋聚合物^[1~3];至今已有不同种类的螺旋聚合物被制备^[4].在适当条件下,聚醛^[5]、聚硅烷^[6]、聚异氰化物^[7]、聚异氰酸酯^[8,9]等聚合物以及一些低聚物^[10,11]均能形成螺旋结构.有些螺旋聚合物表现出普通聚合物所不具备的优异性能,如手性催化性能^[12]、手性识别性能^[13]、光学活性^[14]等.有些螺旋聚合物则具有手性记忆功能^[15].在合成的螺旋聚合物中,由于取代乙炔类聚合物主链是全共轭结构,侧链可以引入不同的功能基团,因此受到广泛的重视^[16~18].已有的工作表明,*N*-炔丙基酰胺类聚合物可以形成稳定的螺旋结构,但侧链的长度对于聚合物螺旋结构的稳定性影响显著,侧链太长或太短均不利于聚合物主链采取螺旋结构^[19,20].同时,侧链间适当的位阻同样重要,位阻太大或太小也不利于聚合物主链形成稳定的螺旋结构^[21].在此基础上,本文设计并合成了3种带有不同侧基(R基团)的*N*-炔丙基酰胺,并以其为单体,合成得到相应的聚合物.结果表明,相对于侧链上的羰基来说,支链出现在 α 、 β 还是 γ 碳上,对于聚合物形成的螺旋结构的稳定性产生不同的影响,这为进一步设计合成新型的螺旋聚合物提供了理论基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-甲基戊酸、3-甲基戊酸及4-甲基戊酸,均为德国Aldrich产品;甲基吗啉,美国Acros产品;氯代甲酸异丁酯与炔丙胺,日本TCI产品.以上试剂均直接使用.四氢呋喃(THF,现代东方精细化学品公司)经减压蒸馏;其它常规试剂均直接使用.

用来进行结构与性能表征的仪器为X-4熔点测定仪,Bruker AV600核磁共振仪,Nicolet NEXUS 670红外光谱仪,Thermo EA 1112元素分析仪,Waters 515-2410凝胶渗透色谱仪,Jasco-810圆二色光谱仪.

1.2 单体的合成

单体结构如图1所示.单体的合成步骤如下(以单体1为例),将5.4 mL 2-甲基戊酸加入到装有200 mL乙醚的500 mL烧瓶中,待完全溶解后,依次加入氯代甲酸异丁酯5.6 mL、甲基吗啉4.7 mL;室温搅拌10 min,加入炔丙胺2.9 mL;继续搅拌1 h.反应结束后,过滤除去固体副产物,滤液依次用HCl及NaHCO₃水溶液洗涤,再用无水MgSO₄干燥,过滤,烘干得粗产物.用层析柱进一步纯化(洗脱液,正己烷/乙酸乙酯=2/1 V/V).其它两种单体用同样方法制备,详细实验操作见文献^[19].单体的表征数据如下.

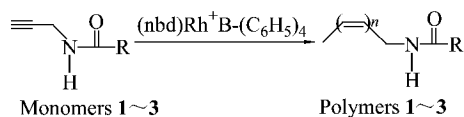
单体1,产率48%,白色固体,熔点60~62℃. IR (KBr): 3290 (H—N), 2360 (H—C≡), 1641

* 2006-06-16 收稿,2006-10-26 修稿 国家自然科学基金(基金号 20574004),教育部留学回国人员科研启动基金资助项目;** 通讯联系人, E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

(C=O), 1540, 1470, 1118 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25°C , δ): 0.94 ~ 0.97 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 ~ 1.35 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, CH_2CH_3), 2.22 ~ 2.25 ($\text{CH}=\text{C}$), 2.58 ~ 2.60 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 3.93 ~ 3.95 ($\text{CH}=\text{CCH}_2$), 5.64 ~ 5.80 (NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25°C , δ): 13.7, 17.8, 19.3, 30.5, 36.1, 38.1, 70.5, 78.5, 175.7. 元素分析 $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$: C 70.55, H 9.87, N 9.14. 测定结果为: C 70.67, H 9.82, N 9.11.

单体 2, 产率 45%, 白色固体, 熔点 $53 \sim 55^\circ\text{C}$. IR (KBr): 3292 (H—N), 2355 (H—C $\equiv$), 1641 (C=O), 1538, 1467, 1121 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25°C , δ): 0.94 ~ 0.97 (CH_2CH_3), 1.10 ~ 1.28 ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, CH_2CH_3), 2.15 ~ 2.26 ($\text{CH}=\text{C}$, COCH_2), 3.93 ~ 3.95 ($\text{CH}=\text{CCH}_2$), 5.65 ~ 5.79 (NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25°C , δ): 11.7, 19.3, 29.8, 30.2, 33.1, 42.8, 70.1, 78.5, 173.7. 元素分析 $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$: C 70.55, H 9.87, N 9.14. 测定结果为: C 70.66, H 9.80, N 9.17.

单体 3, 产率 52%, 白色固体, 熔点 $59 \sim 61^\circ\text{C}$. IR (KBr): 3288 (H—N), 2363 (H—C $\equiv$), 1642 (C=O), 1539, 1468, 1115 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25°C , δ): 0.99 ~ 1.01 (CHCH_3), 1.55 ~ 1.80 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.20 ~ 2.25 (COCH_2 , $\text{CH}=\text{C}$), 3.93 ~ 3.94 ($\text{CH}=\text{CCH}_2$), 5.65 ~ 5.70 (NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 25°C , δ): 22.5, 27.2, 29.9, 32.5, 36.0, 70.8, 78.2, 173.7. 元素分析 $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$: C 70.55, H 9.87, N 9.14. 测定结果为: C 70.66, H 9.78, N 9.05.



- (1) $\text{R}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 (2) $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 (3) $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Fig. 1 Chemical structure of monomer 1~3 and polymer 1~3

1.3 聚合反应

铑催化剂 $(\text{nbd})\text{Rh}^+\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 的合成方法见文献[22]. 单体聚合的主要步骤如下, 分别取 0.4 g 单体及 0.0134 g 催化剂溶于 THF 中, 待完全溶解后, 将单体溶液转移至催化剂溶液中, 在 N_2 气氛下, 聚合 1 h. 用正己烷作沉淀剂, 沉淀并过滤

出聚合物, 烘干称重.

1.4 分析测试

配制浓度为 0.1 mmol/L 的聚合物/ CHCl_3 溶液, 在不同温度下测定聚合物的紫外吸收谱图. 以 CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅烷为内标, 在室温下测定聚合物的 ^1H 、 ^{13}C 核磁谱图. 以 THF 为溶剂, 聚苯乙烯为标样, 在室温下测定聚合物的分子量及分子量分布.

2 结果与讨论

2.1 单体聚合结果

由文献可知, 对于取代乙炔类单体, 催化剂可以采用钨、钨、钨、钨等金属催化剂^[23]; 但当用铑金属催化剂时, 所合成聚合物主链的规整性较高, 大部分都是顺式结构, 顺式结构的含量甚至可达到 100%^[24]. 因此, 本文选用铑金属催化剂 $[(\text{nbd})\text{Rh}^+\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 催化单体的聚合. 单体 1~3 的聚合反应结果如表 1 所示. 3 种单体均能顺利聚合, 产率为 100%; 分子量适中 ($M_n = 1.4 \times 10^4 \sim 1.9 \times 10^4$), 分子量分布略宽 ($M_w/M_n = 2.21 \sim 2.41$). 聚合物的主链规整性很好, 为 100% 顺式结构. 这些结果均与已报道的同类聚合物相一致^[25,26]. 聚合物的溶解性试验表明, 聚合物可完全溶于 THF、 CHCl_3 等溶剂.

Table 1 Polymerization results of monomers 1~3

Monomer	Yield (%) ^a	M_n^b	M_w/M_n^b	Cis content (%) ^c
1	100	1.7×10^4	2.25	100
2	99	1.4×10^4	2.21	100
3	100	1.9×10^4	2.41	100

^a Hexane-insoluble part; ^b Measured by GPC; ^c According to $^1\text{H-NMR}$ spectra

2.2 聚合物的二级结构

以前的研究工作表明^[19,26,27], 对于 *N*-炔丙基酰胺聚合物而言, 当聚合物主链以螺旋结构存在时, 在其 UV-Vis 谱图上, 在 400 nm 可观察到明显的吸收峰; 当聚合物的主链主要以无规结构存在时, 则在 320 nm 出现明显的吸收峰, 而在 400 nm 则观察不到吸收峰; 甚至在适当的条件下可观察到聚合物由螺旋结构到无规结构的构象转变, 即在其 UV-Vis 谱图上, 可同时检测到位于 400 nm 的吸收峰逐渐减弱, 而位于 320 nm 的吸收峰逐渐增强^[21,24]. 但当聚合物所形成的螺旋结构稳定性很高时, 即使改变环境 (如温度、溶剂等), 螺旋结

构的变化也很小^[21,24]。

图2是聚合物1的UV-Vis吸收谱图。可以看到,在高于25℃时,聚合物只在320 nm附近有很强的吸收峰,而在400 nm附近则观察不到吸收峰;当温度降低到25℃以下时,在400 nm处开始出现弱吸收,并且随着温度的进一步降低,此处的吸收略有增强;直到温度降低到0℃时,400 nm处吸收峰不再继续增强。较之于25℃时的吸收,0℃时的吸收虽有增强,但幅度很有限。参考以前大量的实验结果^[19~21,24,27],可认为在测试条件下,聚合物1虽然能够形成螺旋结构,但螺旋结构的含量及稳定性都很低,致使400 nm处的吸收很弱,而在320 nm附近的吸收仍然很强。

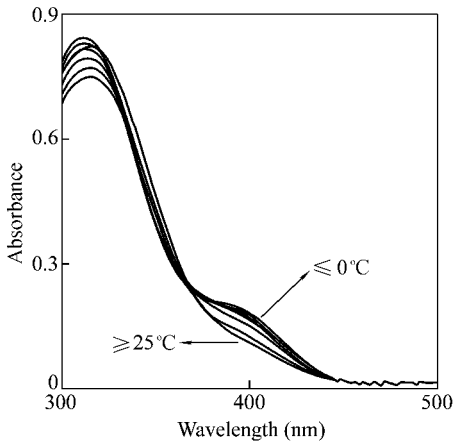


Fig. 2 UV-Vis spectra of polymer 1 measured in CHCl₃ at different temperatures (concentration of polymer, 0.1 mmol/L)

图3是聚合物2的UV-Vis吸收谱图。可以看到,当温度高于56℃时,只观察到320 nm处的强吸收,说明在此温度下,聚合物链主要采取无规结构;从56℃继续降温,则在400 nm处开始出现弱吸收,同时320 nm处的吸收略有降低;当温度继续降低时,400 nm处的吸收明显增强,而同时,320 nm处的吸收明显减弱;此过程可持续到12℃;此后继续降温,400 nm及320 nm处的吸收均保持稳定,说明此时聚合物的螺旋结构已达到饱和,即使进一步降低温度,也不能继续增大螺旋结构的含量(图3a)。

如果在此基础上,再逐步升高温度,此时可观察到与上述情况相反的过程,即随着温度的升高,400 nm处的吸收逐渐减弱,而320 nm处的吸收逐步增强,直到温度升至58℃附近,此时两处的吸收峰均不再变化(图3b)。这一结果充分说明,上述由无规到螺旋结构转变过程是可逆的,但可观

察到一个不太明显的‘迟豫’效应,即由螺旋结构向无规结构及由无规结构向螺旋结构发生转变的温度区间稍有不同。实验中还观察到无论是由无规到螺旋或由螺旋到无规结构的相互转变可反复进行。比较图2,3可发现,聚合物2在400 nm附近的吸收要强的多,说明聚合物2所形成的螺旋结构的含量高很多,且其稳定性也高很多。

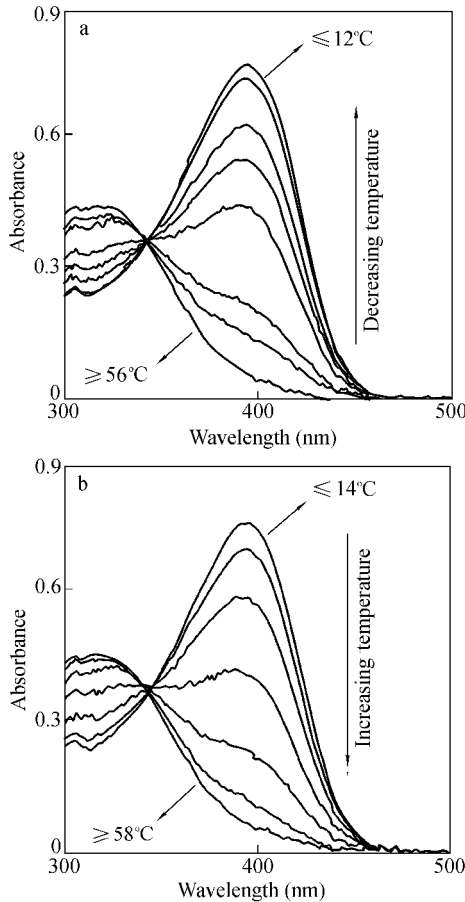


Fig. 3 UV-Vis spectra of polymer 2, measured in CHCl₃ at different temperatures (concentration of polymer, 0.1 mmol/L)
a) Decreasing temperature; b) Increasing temperature

图4是聚合物3的UV-Vis谱图。从此图中可观察到与图1相类似的结果,即在35~20℃的温度区间内,聚合物3的主链发生由无规到螺旋结构的构象转变(图4a),以及在22~38℃的区间内,聚合物主链由螺旋到无规的构象转变(图4b)。根据图3及上述分析,可以认为,聚合物3主链虽能形成螺旋结构,但螺旋结构的含量及稳定性相对于聚合物2,都要低很多。

由上述实验结果可知,聚合物1~3形成螺旋结构的能力有显著区别,聚合物2能形成稳定的螺旋结构,而在相同条件下,聚合物1和聚合物3

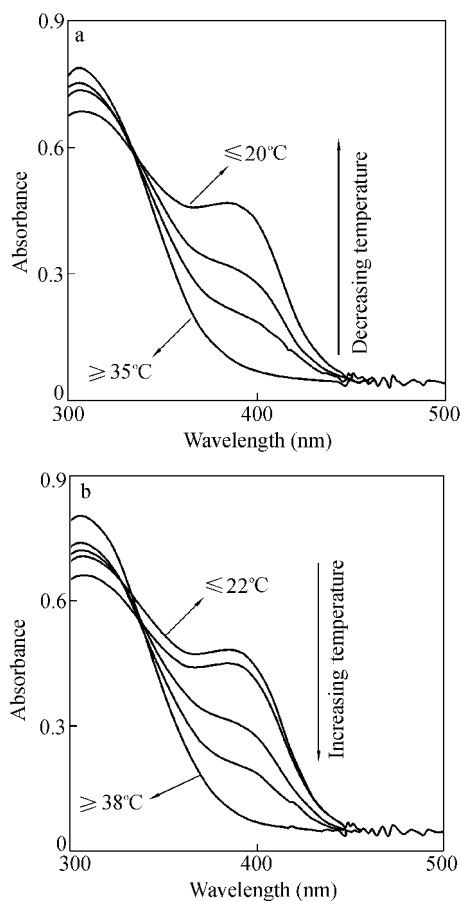


Fig. 4 UV-Vis spectra of polymer **3** measured in CHCl_3 at different temperatures (concentration of polymer, 0.1 mmol/L)
a) Decreasing temperature; b) Increasing temperature

则不能形成稳定的螺旋. 比较聚合物 **1**、**2** 和 **3** 可发现, 在聚合物 **1** 侧链的 R 基团上, 相对于羰基而

言, α 碳上有支化结构; 聚合物 **2** 中则是在 β 碳上有支化结构, 而在聚合物 **3** 中, 支化结构发生在 γ 碳上. 位于 α 碳上的支化结构, 由于离酰胺基团近, 很有可能直接影响到相邻侧链上酰胺基团间氢键的形成及其稳定性. 而对聚合物 **3** 而言, 支化结构尽管离酰胺基团较远, 不至于影响到氢键, 但对于提高聚合物主链的刚性, 效果不明显, 这对于聚合物形成螺旋结构是不利的^[19]. 聚合物 **2** 的支化结构出现在 β 碳上, 既不影响氢键的形成及其稳定性, 又能有效提高聚合物主链的刚性, 非常有利于聚合物的主链形成螺旋结构, 也有利于螺旋结构保持稳定. 根据这一结果, 在设计同类聚合物分子时, 为使聚合物形成稳定的螺旋结构, 需要同时考虑氢键的因素及主链的刚性, 这两个因素有效的协同作用才能使聚合物形成稳定的螺旋结构.

综上所述, 本文利用铈金属有机化合物做催化剂, 实现了 3 种 *N*-炔丙基酰胺单体的聚合. 由于酰胺侧基上带有不同支链, 聚合物表现出不同的形成螺旋结构的能力和螺旋结构的稳定性不同. 当侧基上支化点出现在羰基的 β 位时, 最有利于聚合物主链形成螺旋结构; 当支化点出现在 α 及 γ 位时, 不利于聚合物主链形成稳定的螺旋结构. 这归结于侧基对于分子内氢键的形成以及侧链间空间位阻的影响, 而分子间氢键及侧链间的空间位阻是聚合物形成稳定螺旋的两个关键因素. 这些研究结果对于设计合成新型带酰胺侧链的螺旋结构的聚炔具有指导意义.

REFERENCES

- 1 Nakano T, Satoh Y, Okamoto Y. *Macromolecules*, 2001, 34(8): 2405 ~ 2407
- 2 Nonokawa R, Oobo M, Yashima E. *Macromolecules*, 2003, 36(17): 6599 ~ 6606
- 3 Li B S, Cheuk K K L, Ling L, Chen J W, Xiao X D, Tang B Z. *Macromolecules*, 2003, 36(1): 77 ~ 85
- 4 Nakano T, Okamoto Y. *Chem Rev*, 2001, 101(12): 4013 ~ 4038
- 5 Choi S H, Yashima E, Okamoto Y. *Macromolecules*, 1996, 29(6): 1880 ~ 1885
- 6 Nakashima H, Fujiki M, Koe J R. *Macromolecules*, 1999, 32(22): 7707 ~ 7709
- 7 Ito Y, Ohara T, Shima R, Sugimome M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(38): 9188 ~ 9189
- 8 Jha S K, Cheon K S, Green M M, Selinger J V. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(8): 1665 ~ 1673
- 9 Mayer S, Zentel R. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(1): 1973 ~ 2013
- 10 Nuckolls C, Katz T J, Katz G, Collings P J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(1): 79 ~ 88
- 11 Lovinger A, Nuckolls C, Katz T. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(2): 264 ~ 268
- 12 Pu L. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, 9(9): 1457 ~ 1477
- 13 Teraguchi M, Mottate K, Kim S Y, Aoki T, Kaneko T, Hadano S, Masuda T. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6367 ~ 6373
- 14 Khan A, Hecht S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44(5): 1619 ~ 1627

- 15 Yu Z N, Wan X H, Zhang H L, Chen X F, Zhou Q F. *Chem Commun*, 2003, (8) 974 ~ 975
- 16 Nakako H, Nomura R, Tabata M, Masuda T. *Macromolecules*, 2001, 34 (5) 1496 ~ 1502
- 17 Satio M A, Maeda K, Onouchi H, Yashima E. *Macromolecules*, 2000, 33 (13) 4616 ~ 4618
- 18 Li B S, Cheuk K K L, Salhi F, Lam J W Y, Cha J A K, Xiao X, Bai C, Tang B Z. *Nano Lett*, 2001, 1 (6) 323 ~ 328
- 19 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37 (5) 1891 ~ 1896
- 20 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205 (8) 1103 ~ 1107
- 21 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37 (14) 5149 ~ 5154
- 22 Schrock R R, Osborn J A. *Inorg Chem*, 1970, 9 (10) 2339 ~ 2343
- 23 Masuda T, Karim S M A, Nomura R. *J Mol Cat A Chem*, 2000, 160 (1) 125 ~ 131
- 24 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37 (19) 7156 ~ 7162
- 25 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37 (15) 5538 ~ 5543
- 26 Nomura R, Tabei J, Masuda T. *J Am Chem Soc*, 2001, 123 (34) 8430 ~ 8431
- 27 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37 (26) 9715 ~ 9721

SYNTHESIS OF HELICAL POLY(*N*-PROPARGYLAMIDE)S AND EFFECTS OF PENDENT GROUPS ON THE STABILITY OF HELICES

DENG Jianping, ZHAO Weiguo, YANG Wantai

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Three *N*-propargylamide monomers with different pendent groups were synthesized and characterized with NMR, IR and elemental analysis techniques. These monomers were polymerized with Rh-catalyst in high yields (nearly 100%), and the obtained polymers demonstrated high stereoregularity. The secondary structures of the resulting polymers were examined by UV-Vis spectroscopy. The different pendent groups in the polymers' side chains placed different effects on the stability of the helices adopted by the corresponding polymers. It was concluded that the pendent groups affected largely both the formation of intramolecular hydrogen bonds between the neighboring amide groups and the rigidity of the polymer main chains. These two factors are exceptionally important for poly(*N*-paropargylamides) to take the configuration of stable helices.

Key words *N*-propargylamide, Helical polymer, Rh catalyst, Hydrogen bonding, Steric repulsion