

基于 2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯的螺旋链光学活性聚合物的合成与表征^{*}

朱志国 支俊格 刘安华 崔家喜 宛新华^{**} 陈小芳 周其凤

(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 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 通过 2,5-二溴苯乙烯与对甲酰基苯硼酸的 Suzuki 偶联反应得到 2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯. 在催化剂量的冰乙酸存在下,与光学纯的(S)-(-)- α -甲基苄胺或(R)-(+)- α -甲基苄胺发生缩和反应,得到了一对手性非外消旋单体,(+)-2,5-二[4'-[(N-(S)- α -甲基苄亚胺基)次甲基]苯基]苯乙烯和(-)-2,5-二[4'-[(N-(R)- α -甲基苄亚胺基)次甲基]苯基]苯乙烯. 以偶氮二异丁腈(AIBN)或过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,经自由基溶液聚合得到光学活性聚合物. 比旋光度、紫外-可见吸收光谱以及圆二色光谱研究表明,聚合物主链可能形成了某一方向占优的稳定螺旋构象,且该螺旋构象的旋光方向与单体的旋光方向相反. 聚合条件对聚合物的光学活性有很大影响,在极性较大的芳香族溶剂和较高温度下得到的聚合物具有和单体相差更大的比旋光度. 侧基的手性基团脱除后,聚合物仍具有一定的旋光性,说明聚合过程中形成的螺旋手性具有一定的记忆效应.

关键词 席夫碱,手性烯类单体,对三联苯,自由基聚合,光学活性高分子,螺旋构象

螺旋结构是一种常见的手性结构,如蛋白质的 α -螺旋,脱氧核糖核酸(DNA)的双螺旋等. 它们对生命体系中信息的存储、传递和表达甚至结构的构建都有着不可或缺的作用. 在合成高分子领域,精确控制聚合物的手性二级结构或更高级结构,进而发展新型的手性功能材料一直广受关注^[1]. 经过各国科学家的不懈努力,先后合成出聚异氰酸酯^[2],聚异腈^[3],聚炔烃^[4,5],大体积甲基丙烯酸酯聚合物^[6~11]以及聚硅烷^[12,13]等主链在溶液中能够采取稳定螺旋构象的光学活性聚合物. 螺旋链光学活性高分子在手性分离^[14]以及不对称催化^[15]等方面具有很好的应用前景.

在溶液中能够具有稳定螺旋构象的聚合物一般有两个结构特征,即主链内旋转位垒大和立构规整. 前者可通过增加主链刚性或采用大体积侧基来实现;而要得到立构规整的聚合物,一般需要采用离子聚合或配位聚合. 这两种聚合方法虽然在聚合物的立体结构控制方面具有优势,但对溶剂和单体的纯度要求高,聚合条件苛刻. 更重要的是,在离子聚合和配位聚合中,活性中心容易与功能性单体的极性基团相互作用,大大限制了其

所适用单体的种类. 相比较而言,自由基聚合适用的单体范围较广,对溶剂和单体的纯度要求较低且实验操作比较简单. 但由于控制聚合物立体结构的能力低,很少用自由基聚合来制备螺旋链光学活性聚合物,成功的例子仅限于聚(甲基丙烯酸-1-苯基-2-苯并环庚酯)^[16]、聚[(+)-甲基丙烯酸苯基-2-吡啶基-邻-甲苯基甲基酯]^[17]等几种具有大体积侧基的甲基丙烯酸酯类聚合物.

最近,我们报道了含横挂大体积侧基的手性烯类单体(+)-2,5-二[4'-[(S)-2-甲基丁氧基]苯基]苯乙烯的不对称自由基聚合^[18]. 比旋光度、紫外-可见吸收光谱以及圆二色吸收光谱的研究结果表明,在侧基末端不对称原子手性的诱导下,聚合物主链形成了某一旋向占优的螺旋构象,且该手性二级结构的旋光方向与单体的相反. 对三联苯基团的棒状结构和庞大空阻对螺旋构象的形成和稳定具有重要作用. 上述单体和聚合物中,侧基上手性末端烷基与对三联苯通过醚键相连,为了探讨用其它基团将手性末端基与对三联苯连在一起以诱导类似聚合物的主链螺旋构象,我们设计、合成了 2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯,再分别与

^{*} 2006-12-05 收稿, 2006-12-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 20274001, 20674001, 20634010)、国家杰出青年科学基金(基金号 20325415)、高等学校博士学科点专项科研基金(项目号 20060001029)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: xhwan@pku.edu.cn

(S)-(-)- α -甲基苄胺和(R)-(+)- α -甲基苄胺进行缩合反应,得到席夫碱型手性单体(+)-2,5-二[4'-[(N-(S)- α -甲基苄亚胺基)次甲基]苯基]苯乙烯(M 1)和(-)-2,5-二[4'-[(N-(R)- α -甲基苄亚胺基)次甲基]苯基]苯乙烯(M 2).发现在自由基聚合条件下得到的聚合物可能具有非外消旋的螺旋构象.和醚键相比,席夫碱结构在弱酸条件下就可以水解^[19],而水解后的螺旋链聚[2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯]不溶于一般溶剂,可望用于制备手性分子印迹聚合物.此外,利用席夫碱基团和金属化合物较强的配位络合能力,得到的手性聚合物-有机金属络合物,还可能在不称催化方面具有一定的应用前景.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

2,5-二溴甲苯(ACROS,99%),硼酸三甲酯(ACROS,99%),N-溴代琥珀酰亚胺(NBS,ACROS,99%),三苯基磷(ACROS,99%),(S)-(-)/(R)-(+)- α -甲基苄胺(ACROS,98%)和对溴苯甲醛(上海嘉辰化工,>98%)均直接使用.苯、乙醇、甲苯、苯甲醚、四氢呋喃(THF)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)按常规方法进行除水纯化处理后使用.偶氮二异丁腈(AIBN)在乙醇中冷冻重结晶后使用.过氧化苯甲酰(BPO)用氯仿溶解,在冰盐浴冷却的甲醇中重结晶后使用.四三苯基膦钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)按文献[20]中所述方法合成,氩气保护下冷藏保存.如没有特别说明,其它试剂均直接使用.

所用仪器为 Bruker ARX400(400 MHz)(瑞士)或 Varian 300 MHz(美国)核磁共振波谱仪, Finnigan-MAT ZAB-HS(英国)质谱仪, Elemental Vario EL(德国)元素分析仪, Nicolet Magna-IR 750(美国)傅立叶变换红外光谱仪.采用 Waters(美国)凝胶渗透色谱(GPC)测试聚合物的相对分子量,柱温 35℃;流动相为四氢呋喃,流速 1.0 mL/min. Varian Cary 1E(澳大利亚)紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)仪, JASCO P-1030(日本)自动旋光仪和 JASCO J-810(日本)圆二色光谱仪.

1.2 单体及聚合物模型化合物的合成

1.2.1 2,5-二溴苯乙烯(A) 将 10.00 g (0.04 mol) 2,5-二溴甲苯, 7.12 g (0.04 mmol) NBS, 0.19 g (0.80 mmol) BPO 置于 150 mL 四氯化碳中, 搅拌、回流 3.5 h. 冷至室温, 滤掉溶液上层的悬浮物(琥

珀酰亚胺), 用真空旋转蒸发仪将滤液旋干. 将得到的浅黄色固体和 11.02 g (0.42 mol) 三苯基磷溶于 130 mL 丙酮, 搅拌、回流 3.5 h, 生成大量白色沉淀. 冷至室温, 过滤. 于室温下将得到的 6.62 g 白色溴化 2,5-二溴苄基三苯基膦盐溶于 110 mL 甲醛(40%水溶液)中, 慢慢滴加 70 mL 氢氧化钠水溶液(2.5 mol/L), 1 h 滴加完毕. 室温继续搅拌 24 h. 反应混合物用 200 mL(分 3 次)二氯甲烷萃取, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥. 硅胶柱色谱(160~200 目, 淋洗液为二氯甲烷/石油醚, 1/4, V/V)提纯得 5.60 g 2,5-二溴苯乙烯, 无色透明液体. 三步反应的总产率为 53.4%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 5.37 ~ 5.43 (d, 1H, =CH₂), 5.65 ~ 5.74 (d, 1H, =CH₂), 6.89 ~ 7.03 (q, 1H, =CH—), 7.20 ~ 7.66 (m, 3H, Ar-H).

1.2.2 对甲酰基苯硼酸(B) 于 1000 mL 单口圆底烧瓶中, 将 29.60 g (0.16 mol) 对溴苯甲醛溶于 320 mL 甲醇, 冰浴冷却下慢慢滴加 302 mL (0.33 mol) 硫酸二甲酯(注意: 剧毒品), 1 h 滴加完毕, 然后继续搅拌 1 h. 室温下滴加 230 mL 氢氧化钠水溶液(2.0 mol/L), 30 min 滴加完毕, 室温继续搅拌 2 h, 然后加热回流 24 h. 反应液用 300 mL(分 3 次)无水乙醚萃取, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥. 旋蒸除掉乙醚, 得到粗品. 减压蒸馏, 得到 32.21 g 4-二甲氧基甲基溴苯(96℃馏分, 400.0 Pa, 收率 87.2%).

于两个 1000 mL 的三口圆底烧瓶中, 其中一个加入 4.08 g (0.17 mol) 新鲜的 Mg 屑. 两瓶同时抽真空—通氩气, 循环 3 次. 向有镁屑的三口瓶中用注射器加入 200 mL 新回流蒸出的四氢呋喃, 用恒压滴液漏斗加入 32.21 g (0.14 mol) 4-二甲氧基甲基溴苯(引发反应需要加热, 在滴加过程中, 以保持四氢呋喃沸腾为宜, 但应防止爆沸). 滴加完毕, 冷至室温, 停止搅拌, 得到黑色溶液. 向另一个三口瓶中加入 90 mL 新回流蒸出的四氢呋喃, 在液氮—丙酮冷却下用注射器加入 32.2 mL (0.28 mol) 硼酸三甲酯, 用双向针头将得到的黑色的格氏试剂引入到该三口瓶中, 生成大量白色固体. 继续搅拌 5 h. 用 100 mL 稀盐酸(10%)溶解灰白色固体. 减压旋蒸除掉溶液中的有机溶剂(四氢呋喃), 过滤, 得到浅黄色固体. 溶于 120 mL 四氢呋喃中, 慢慢滴加到 500 mL 石油醚中, 析出大量白色沉淀. 过滤得白色粉末, 干燥. 产率 89.6% (18.82 g).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 10.03 (s, 1H, —CHO), 7.86 ~ 8.00 (m, 4H, Ar-H).

1.2.3 2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯(C) 于 250 mL 的三口圆底烧瓶中,加入 6.84 g (45.62 mmol)对甲酰基苯硼酸,0.91 g (0.79 mmol)四三苯基磷钼,0.22 g (2.00 mmol)对苯二酚和 14.84 g (0.14 mol)碳酸钠.反应装置抽真空—通氩气循环 3 次,在氩气保护下分别加入 5.24 g (20 mmol)2,5-二溴苯乙烯、60 mL 水、30 mL 乙醇和 40 mL 苯.搅拌、回流 30 h.冷至室温,用 240 mL (分 3 次)二氯甲烷提取,合并有机层,无水硫酸钠干燥.硅胶柱色谱(160 ~ 200 目,淋洗液为二氯甲烷)提纯,用苯进行重结晶,得 4.18 g 淡黄色晶体.产率 66.9%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 5.32 ~ 5.34 (d, 1H, =CH₂), 5.81 ~ 5.85 (d, 1H, =CH₂), 6.68 ~ 6.75 (q, 1H, =CH), 7.42 ~ 8.01 (m, 11H, Ar-H), 10.09 ~ 10.10 (d, 2H, —CHO); MS(m/e): 312, 283, 255, 239, 178, 126, 101, 77; EA ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$) 计算值: C 84.59; H 5.16; O 10.25. 实测值: C 84.33, H 5.09, O 10.69, mp: 167.3 ~ 170.4°C.

1.2.4 (+)-2,5-二{4'-[(*N*-(*S*)- α -甲基苄亚胺基)次甲基]苯基}苯乙烯(M 1) 于 50 mL 三口圆底烧瓶中,将 1.25 g (4.00 mmol)2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯,0.07 g (0.34 mmol)2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚以及 0.02 mL 冰乙酸溶于 10 mL 苯和 10 mL 绝对乙醇,在氮气气氛下,加入 1.03 mL (8.05 mmol) (*S*)-(-)- α -甲基苄胺.在氮气保护下加热搅拌回流 24 h.冷至室温,反应液倒入冰水中,用 30 mL (分 3 次)无水乙醚萃取,合并有机层,无水硫酸钠干燥.减压旋蒸除去乙醚.得到的粘稠物溶于 15 mL 无水乙醚中,置于冰箱中冷冻结晶.快速过滤得到 1.56 g 白色固体(产率为 75.3%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.61 ~ 1.63 (d, 6H, —CH₃), 4.56 ~ 4.61 (q, 2H, —CH₂), 5.24 ~ 5.27 (d, 1H, =CH₂), 5.76 ~ 5.81 (d, 1H, =CH₂), 6.70 ~ 6.78 (q, 1H, =CH—), 7.25 ~ 7.90 (m, 21H, Ar-H), 8.43 ~ 8.44 (d, 2H, —CH=N—); MS(m/e): 518, 413, 105, 79; EA ($\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_2$) 计算值: C 87.99; H 6.61; N 5.40. 实测值: C 87.76; H 6.61; N 4.93; mp: 121.1 ~ 124.5°C; $[\alpha]_{365}^{20} = +1680.6^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +216.0^\circ$ ($c = 32$ mg/dL, THF).

1.2.5 (-)-2,5-二{4'-[(*N*-(*R*)- α -甲基苄亚胺

基)次甲基]苯基}苯乙烯(M 2) M 2 的合成方法与 M 1 类似,仅以(*R*)-(+)- α -甲基苄胺代替(*S*)-(-)- α -甲基苄胺,产率 83.7%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.61 ~ 1.63 (d, 6H, —CH₃), 4.56 ~ 4.60 (q, 2H, —CH₂), 5.24 ~ 5.27 (d, 1H, =CH₂), 5.76 ~ 5.81 (d, 1H, =CH₂), 6.71 ~ 6.78 (q, 1H, =CH—), 7.25 ~ 7.90 (m, 21H; Ar-H), 8.44 ~ 8.45 (d, 2H, —CH=N—); MS(m/e): 518, 413, 105, 79; EA ($\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_2$) 计算值: C 87.99; H 6.61; N 5.40. 实测值: C 87.81; H 6.71; N 4.92; mp: 120.1 ~ 122.8°C; $[\alpha]_{365}^{20} = -1519.4^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -187.7^\circ$ ($c = 35$ mg/dL, THF).

1.2.6 (-)-2,5-二{4'-[(*N*-(*R*)- α -甲基苄亚胺基)次甲基]苯基}甲苯(Model Compd.) 聚合物的模型化合物的合成与 M 2 的合成方法类似,仅在 Suzuki 偶联反应中,以 2,5-二溴甲苯代替 2,5-二溴苯乙烯.产率 91.9%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.61 ~ 1.63 (d, 6H, —CH₃), 2.35 (s, 3H, Ph—CH₃), 4.55 ~ 4.60 (q, 2H, —CH₂), 7.23 ~ 7.88 (m, 21H, Ar-H), 8.42 ~ 8.43 (d, 2H, —CH=N—); MS(m/e): 506, 491, 403, 105, 79; EA ($\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2$) 计算值: C 87.71; H 6.76; N 5.53. 实测值: C 87.62; H 6.82; N 5.34; $[\alpha]_{365}^{25} = -1468.2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -202.4^\circ$ ($c = 37$ mg/dL, THF).

1.3 聚合物的合成

聚合物通过 AIBN 或 BPO 引发的自由基溶液聚合方法得到.以单体 M 1 在苯溶液中 60°C 恒温聚合为例来说明.

将 0.22 g (0.42 mmol) 单体 M 1, 30 μL AIBN 的苯溶液(0.05 mol/L)以及 1.0 mL 干燥的苯分别加入到聚合管中.经 3 个冷冻—抽真空—溶解—通氩气循环后,在抽真空的情况下,将聚合管封口.置入预先恒温的水浴中(60°C),剧烈搅拌反应 48 h.打破封管,用 5 mL 四氢呋喃稀释聚合溶液,然后慢慢过滤到 250 mL 无水乙醚中,沉淀出聚合物.溶解—沉淀过程重复 3 次,直至 GPC 曲线中没有单体的峰.过滤,真空干燥(0.18 g, 转化率为 81.8%).

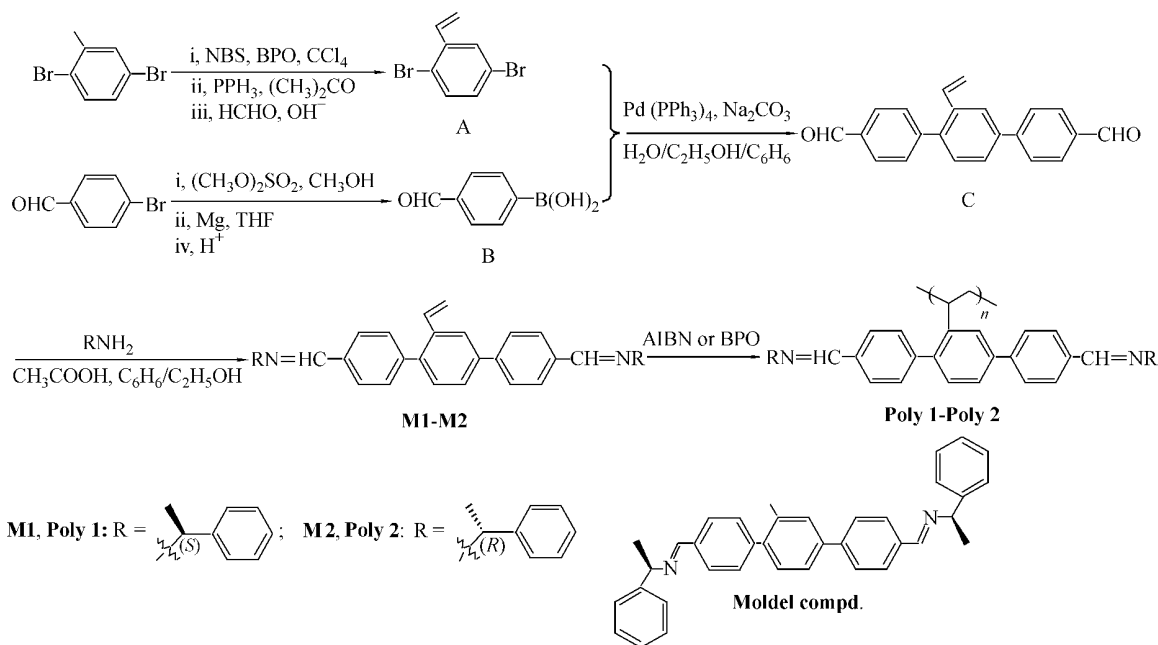
1.4 聚合物薄膜的制备及水解

将 Poly 2 配制成浓度为 0.5 wt% 的甲苯溶液,滴到石英片上,在室温下待溶剂挥发,再真空干燥 24 h. 聚合物薄膜的水解步骤是将薄膜(和石英片一起)浸泡到甲醇/冰乙酸(5/1, 体积比)混合溶剂中,在较低温度(-35°C)下进行水解. 为了中和薄膜残余的酸,再将水解后的薄膜浸入到甲醇/三乙胺(5/1, 体积比)中 24 h. 最后,薄膜在甲醇中浸泡 24 h, 除去可能的杂质. 室温干燥至恒重,再真空干燥,保干器中保存.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成

单体和聚合物的合成路线如示意图 1 所示.



Scheme 1 Synthesis and free radical polymerization of Schiff base-typed chiral monomers

键的生成是酰和氨基间的脱水反应,在单体以及聚合物模型化合物的合成中应注意,(1)溶剂均应除水处理,且反应体系中加入干燥剂或分子筛除水,促进反应的正向进行;(2)为了防止胺被氧化,反应应在惰性气体保护下进行;(3)采用苯和绝对乙醇作为混合反应溶剂以及少量冰乙酸作为催化剂是非常必要的;(4)两反应官能团应接近等摩尔比或胺基稍过量.

2.2 聚合物的合成及其结构

聚合物是用自由基聚合方法得到的. 依聚合温度的高低,引发剂分别采用 BPO 和 AIBN. 所有

2,5-二溴甲苯分别经过 NBS 溴化、三苯基膦盐化和 Wittig 反应生成 2,5-二溴苯乙烯. 硫酸二甲酯与对溴苯甲醛反应生成 4-二甲氧基甲基溴苯,再与金属镁和硼酸三甲酯以及稀盐酸反应得到对甲酰基苯硼酸. 在四三苯基膦钾的催化作用下,2,5-二溴苯乙烯与对甲酰基苯硼酸在氩气氛中进行 Suzuki 偶联反应,得到 2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯. 在催化剂量冰乙酸存在下,2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯分别与光学纯的 (*S*)-(-)- α -甲基苄胺和 (*R*)-(+)- α -甲基苄胺发生缩和反应,得到了席夫碱型手性烯类单体 M 1 和 M 2.

由于反应物及产物中均有乙烯基,因此在 Suzuki 偶联反应以及后面的醛胺缩合反应中,均需要加入酚类阻聚剂,防止热聚合. 另外,甲亚胺

样品的聚合过程中,聚合溶液均呈均相透明状. 单体 M 1 和 M 2 的聚合结果总结在表 1 中. 聚合物样品的分子量都比较高,数均分子量 (M_n) 介于 6.0×10^4 到 8.8×10^4 之间,并且转化率也比较高. 聚合物在甲苯、四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺、苯甲醚、二氯甲烷、氯仿、丙酮以及 1,4-二氧六环等溶剂中具有比较好的溶解性,而在正己烷以及一些醇类溶剂如甲醇、乙醇等中溶解很差或不溶. 图 1 所示的是单体 M 1 和 Poly 1(实验 12 样品,表 1)的核磁氢谱. 在聚合物的核磁氢谱中,乙烯基的三组特征峰(化学位移介于 5.1 ~ 6.8 之

间,图 1A 中分别标记为 a,b,c)完全消失,而且在聚合物中,质子的移动受到较大限制,表现出较宽的共振峰.

2.3 聚合物的光学活性

2.3.1 聚合物的比旋光度 手性单体 M 1 和 M 2 经 AIBN 或 BPO 引发的溶液自由基聚合得到相应的光学活性聚合物,结果如表 1 所示.可以发现聚合物与单体以及聚合物的模型化合物表现出明显不同的旋光性,例如 BPO 在 90℃ 下引发 M 2 在苯

甲醚中聚合(表 1 中实验 14)得到的 Poly 2 的比旋光度($[\alpha]_{365}^{20}$,四氢呋喃)为 -125.6° ,而同样在四氢呋喃中,M 2 以及 Poly 2 的模型化合物 Model Compd.的比旋光度分别为 -1519.4° 和 -1468.2° .这种比旋光度的明显差异说明聚合物的光学活性并非仅仅来自于侧基的手性中心.对于含有大体积侧基的烯类单体,聚合物链可能形成了某一方向占优的螺旋构象,且该构象的旋光方向与单体的相反,对聚合物的比旋光度有很大贡献.

Table 1 Polymerization results of M 1 and chiroptical properties of Poly 1^a

Run ^b	Solvent	Temp. (°C)	Yield ^c (%)	$M_n \times 10^{-4}$ ^d	M_w / M_n ^d	$[\alpha]_{365}^{20}$ (deg) ^{e,f}		
						Toluene	THF	DMF
1	Benzene	60	81.8	8.8	1.67	+ 141.2	+ 244.8	+ 466.1
2	Toluene	60	65.2	7.7	1.51	+ 102.6	+ 274.4	+ 434.0
3	Anisole	60	70.3	7.6	1.68	+ 90.3	+ 223.9	+ 383.4
4	THF	60	55.8	7.1	1.49	+ 178.0	+ 341.7	+ 538.8
5	DMF	60	75.6	8.8	1.71	+ 278.4	+ 442.2	+ 607.3
6	Toluene	70	70.6	8.5	1.61	+ 43.1	+ 224.8	+ 450.3
7	Anisole	70	55.5	7.1	1.47	+ 53.1	+ 218.8	+ 416.3
8	Toluene	80	55.4	6.8	1.68	+ 14.5	+ 164.8	+ 362.9
9	Anisole	80	45.3	6.0	1.52	+ 8.0	+ 120.6	+ 260.0
10	Benzene	90	55.2	7.0	1.78	+ 18.3	+ 153.1	+ 378.1
11	Toluene	90	45.5	7.3	1.88	- 6.7	+ 135.0	+ 324.0
12	Anisole	90	45.4	6.6	1.65	- 8.4	+ 122.5	+ 338.1
13	DMF	90	55.2	7.6	1.65	+ 192.2	+ 383.0	+ 545.6
14 ^g	Anisole	90	35.8	7.4	1.60	+ 16.1	- 125.6	- 336.7

^a Monomer 0.2 g ; $[M]/[I] = 200$; ^b Initiator : AIBN for runs 1 ~ 7 and BPO for runs 8 ~ 13 ; ^c Diethyl ether-insoluble part ; ^d Measured by GPC (THF as eluent and monodisperse polystyrene as standards) ; ^e Quartz cell specification : $\Phi 10 \times 50$ mm ; ^f $c = 0.03 \sim 0.04$ g/dL ; the $[\alpha]_{365}^{20}$ of M 1 are + 1278.4° (toluene), + 1680.6° (THF) and + 1461.5° (DMF), respectively ; the $[\alpha]_{365}^{20}$ of M 2 are - 1579.3° (toluene), - 1519.4° (THF) and - 1424.5° (DMF), respectively ; ^g Polymerization of M 2

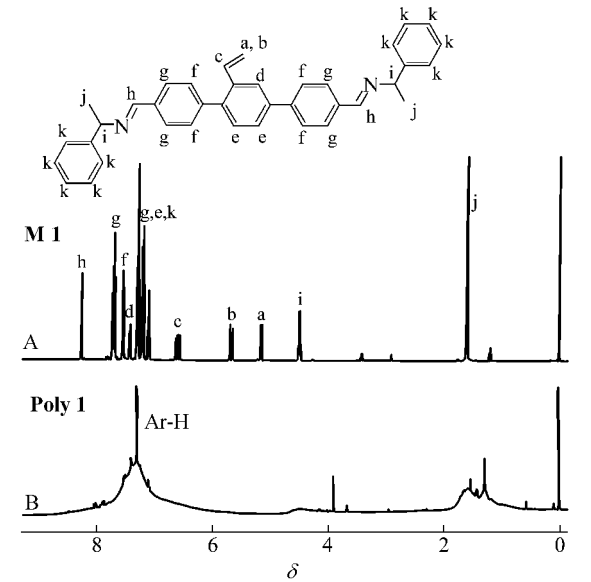


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of M 1 (A) and Poly 1 (B)

2.3.2 聚合物的圆二色光谱 圆二色(circular dichroism,CD)光谱是研究聚合物螺旋构象非常有效的一种测试方法^[21]. Poly 1, Poly 2, M 2 和 Model Compd. 的紫外-可见吸收光谱以及 CD 光谱如图 2 所示.从紫外-可见吸收光谱上可以看出,聚合物及其模型化合物具有很相似的吸收谱带,说明模型化合物的选择是合适的.单体的吸收光谱中在约 260 nm 出现一个肩峰,对应单体中乙烯基双键的紫外吸收,与苯环共轭发生红移.聚合物在 320 nm 左右出现一个明显的正 Cotton 效应,对应于三联苯 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁的紫外吸收,而在单体以及模型化合物的 CD 谱中无此吸收信号.和比旋光度的差异一样,聚合物和模型化合物 CD 光谱中 Cotton 效应的差别可能也来自于聚合物链中某一方向占优的螺旋构象.

同样条件下,单体 M 1 聚合得到的聚合物(Poly 1,表 1 中实验 12)的 CD 光谱与 Poly 2 的

CD 光谱呈镜像关系,说明两个聚合物具有方向相反的螺旋构象.

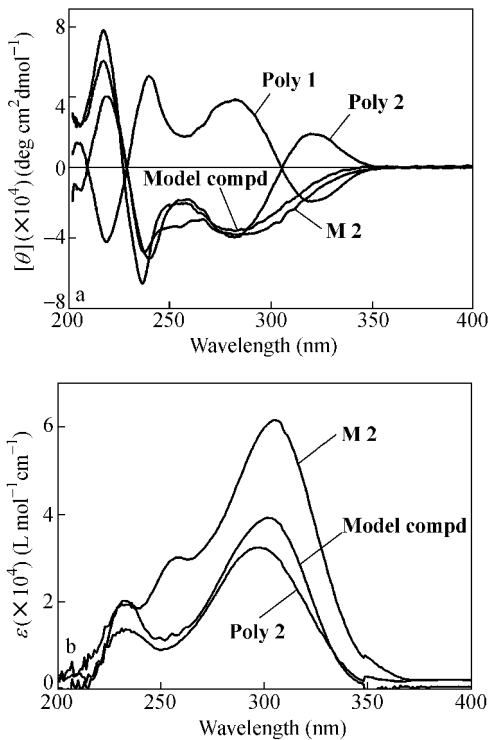


Fig. 2 CD (a) and UV-Vis (b) spectra of Poly 1, Poly 2, M 2, and Model Compd
c : 0.04 mmol/L for CD and 0.02 mmol/L for UV, in THF at 25℃

2.3.3 聚合条件对聚合物比旋光度的影响

我们在不同溶剂(苯、甲苯、苯甲醚、四氢呋喃以及 *N,N*-二甲基甲酰胺)中和不同温度(60, 70, 80 和 90℃)下进行了 M 1 的自由基聚合反应,系统研究了聚合条件对聚合物 Poly 1 比旋光度的影响,结果如表 1 所示.

在同样的溶剂中,随着聚合温度的升高,聚合物的比旋光度数值逐渐减小(如表 1 中的实验 2, 6, 8 和 11),和单体的比旋光度之间的差异变大,说明高温下有利于形成具有更大旋光性的螺旋链构象.尤其是 90℃ 下聚合得到的聚合物在甲苯溶液中具有负的比旋光度(−6.7°),表明聚合物具有更加规整的主链螺旋构象. Okamoto 等^[22]在研究甲基丙烯酸三苯甲酯的聚合动力学时,发现随着聚合温度的升高,所得聚合物主链的等规度越大,聚合物的比旋光度也随着增大.他们认为在聚合反应过程中存在至少两种链增长活性中心,它们前末端附近的构象不同,导致和单体加成形成立构规整主链的几率不同.和单体加成形成立构规整主链几率较高的活性中心是热力学稳定的,

而热力学不稳定的活性中心可以通过立构变异转变为和单体加成形成立构规整主链几率较高的活性种,其转变速度和链增长速度相当.所以,随聚合温度升高,形成立构规整主链的几率增加,聚合物的立构规整性也随之增大.可能 Poly 1 的比旋光度对聚合温度的依赖关系也可以有类似的解释.在聚合体系中,在侧基手性原子的诱导下,聚合物形成左旋链段和右旋链段的几率是不同的,而其中一种旋向的链段是热力学更加稳定的构象.所以随着温度的升高,聚合物中该方向的螺旋链段的过量程度增加,螺旋手性对聚合物比旋光度的贡献增大.

和聚合温度一样,聚合溶剂对聚合物的光学活性也有较明显的影响.比较表 1 中实验 1~5 聚合物比旋光度的数值可以发现,同样聚合温度下,从苯到 *N,N*-二甲基甲酰胺,溶剂的极性逐渐增加,聚合物的比旋光度先是逐渐减小,在苯甲醚中聚合得到的聚合物具有最小的比旋光度,然后随着溶剂的极性增加,聚合物的比旋光度又逐渐增加.由于单体和聚合物的比旋光度符号相同,聚合物比旋光度数值越小,说明聚合物螺旋构象的旋光性越大.表 1 中的结果表明,在极性较大的芳香族溶剂中,更有利于得到高旋光活性的聚合物螺旋构象,即聚合物具有更大的螺旋构象保持长度.同样当聚合温度升至 90℃,也遵循类似的规律(表 1 中实验 10~13).可能是溶剂分子与单体中苯环间的相互作用影响了聚合物形成某一旋向螺旋链段的几率.而结构上更相似的溶剂增加了芳香环之间的相互作用,从而得到左旋或右旋链段过量更多的螺旋构象.

2.3.4 螺旋手性的热稳定性 图 3 是聚合物 Poly 1 的甲苯溶液从室温加热到 80℃,然后又顺序降温时,其 CD 光谱随温度的变化曲线.可以看出,随着温度的升高,321 nm 处的信号强度逐渐减弱,80℃ 时的信号强度约为 20℃ 时的 75%.对于螺旋链聚合物来说,受热时,由于侧基的运动加剧,取向度下降,导致 CD 效应减小^[5].但是当温度自然冷却降至某一温度时,CD 信号又能完全回复到该温度下的稳定值,说明聚合物主链的螺旋构象升温到 80℃ 仍然是稳定的.这种良好的热稳定性应该归因于聚合物大体积侧基的空间位阻作用,它赋予聚合物主链螺旋构象高的内旋转位垒,使得聚合物主链的螺旋手性在高温下依然能够稳定存在.

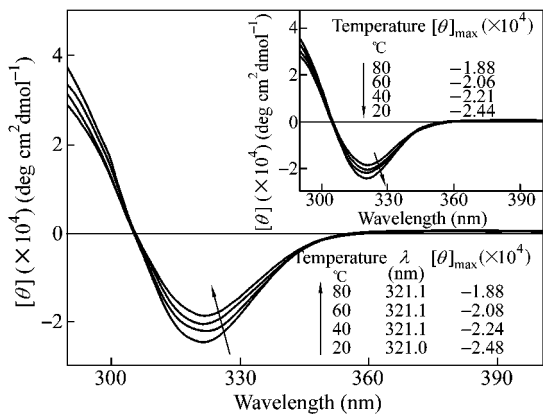


Fig. 3 CD spectra of Poly 1 in toluene ($c = 0.04$ mmol/L) at various temperatures during heating process
Inset shows the CD spectra during subsequent cooling process.

2.3.5 螺旋手性的记忆效应 为了进一步证实聚合物的比旋光度比单体大幅度降低是由于聚合过程中形成了某一旋向占优的螺旋主链,我们用水解反应将侧基末端的手性胺脱除,然后研究了手性末端脱除前后聚合物 CD 光谱的变化.因为水解后的聚合物(记作 Hydro-Poly 2)不溶于常用的有机溶剂,所以先用 Poly 2 的甲苯溶液在石英玻璃上浇铸成膜,干燥后测试其 CD 光谱及紫外-可见吸收光谱;然后再将该薄膜酸性条件下水解、洗涤、干燥后测其 CD 光谱及紫外-可见吸收光谱.

图 4 是 Poly 2, Hydro-Poly 2 以及由 2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯自由基聚合得到的聚[2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯] (Poly (CHO)) 的红外光谱.可以看出, Poly 2 在 1644 cm^{-1} 出现很强的吸收峰,对应的是聚合物中 —CH=N— 的伸缩振动吸收 ($\delta_{\text{C=N}}$),水解后该峰完全消失,而在 1700 cm^{-1} 处出现 —CH=O 的特征振动吸收峰

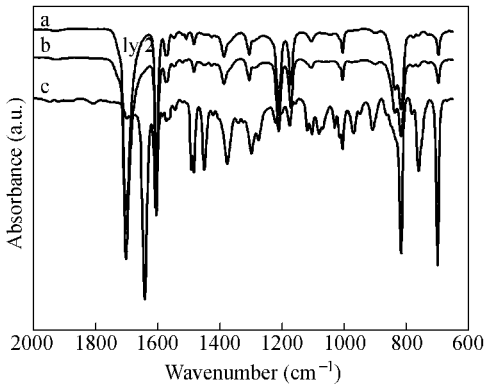


Fig. 4 FT-IR spectra of Poly (CHO) (a), Hydro-Poly 2 (b) and Poly 2 (c)

($\delta_{\text{C=O}}$). 并且 Hydro-Poly 2 与 Poly (CHO) 的红外吸收光谱的一致性也说明聚合物的水解反应进行得很完全.

图 5 是 Poly 2 薄膜水解前后的 CD 光谱比较. Hydro-Poly 2 在 $350 \sim 300\text{ nm}$ 以及 $250 \sim 200\text{ nm}$ 处仍具有 CD 信号,说明手性取代基脱除后,得到的聚合物仍然是光学活性的,即聚合物主链的螺旋构象有一定的记忆效应.同聚合物主链的螺旋构象的热稳定性一样,这种主链螺旋构象的记忆效应也应该归因于大体积侧基的空间位阻.手性取代基脱除后,在聚合过程中形成的主链螺旋构象仍然能部分保持.

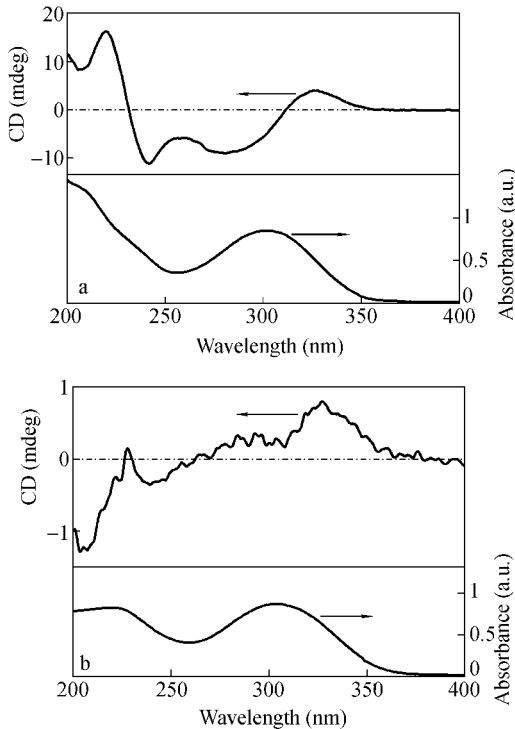


Fig. 5 CD spectra (top) and UV-Vis spectra (bottom) of membranes of Poly 2 (a) and Hydro-Poly 2 (b)

综上所述,本文通过 2,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯与光学纯的 α -甲基苄胺之间的脱水缩合反应,得到一对含席夫碱基团的手性非外消旋单体,经自由基溶液聚合制得旋光性聚合物.比旋光度和圆二色光谱研究结果表明,尽管单体分子上的可聚合基团与不对称原子距离较远,但聚合过程中,手性仍然从侧基传递到主链,形成某一方向占优的稳定螺旋构象.聚合条件对聚合物的光学活性有很大影响.在极性较大的芳香族溶剂和较高温度下,主链的螺旋构象更规整.聚合物的螺旋手性具有一定的记忆效应,将侧基末端的手性取

代基脱除后,聚合物仍具有一定的光学活性.席夫碱基团可以与多种金属离子配位,由 Poly 1 或 Poly 2 作为配体形成的光学活性高分子-有机金属配合物有可能在不对称合成上发挥作用.此外,由 Poly 1 和 Poly 2 脱除手性取代基后得到的光学

活性聚 6,5-二(4'-甲酰基苯基)苯乙烯}不溶于一般的有机溶剂,利用这一性质可望合成手性分子印迹聚合物,在手性分离中发挥作用.有关研究正在进行中.

REFERENCES

1 Cornelissen J J L M, Rowan A E, Nolte R J M, Sommerdijk N A J M. *Chem Rev*, 2001, 101 4039 ~ 4070

2 Goodman M, Chen S C. *Macromolecules*, 1970, 3 398 ~ 402

3 Nolte R J M, van Beijnen A J M, Drenth W. *J Am Chem Soc*, 1974, 96 5932 ~ 5933

4 Ciardelli F, Lanzillo S, Pieroni O. *Macromolecules*, 1974, 7 174 ~ 179

5 Lam W Y, Tang B Z. *Acc Chem Res*, 2005, 38 745 ~ 754

6 Okamoto Y, Suzuki K, Ohta K, Hatada K, Yuki H. *J Am Chem Soc*, 1979, 101 4763 ~ 4765

7 Ren C Y, Chen C F, Xi F. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1998, 12 2127 ~ 2133

8 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

9 Ren C Y, Chen C F, Xi F. *Chinese J Polym Sci*, 1994, 12 379 ~ 383

10 Wang Yuechuan(王跃川), Ding Mengxian(丁孟贤), Hu Huizhen(胡慧贞), Wang Fosong(王佛松). *Science in China, Ser B(中国科学 B 辑)*, 1992, 10 1161 ~ 1166

11 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

12 Fujiki M. *J Am Chem Soc*, 1994, 116 6017 ~ 6018

13 Frey H, Moller M, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1994, 27 1814 ~ 1818

14 Okamoto Y, Honda S, Okamoto I, Yuki H, Murata S, Noyori R, Takaya H. *J Am Chem Soc*, 1981, 103 6971 ~ 6973

15 Pu L. *Tetrahedron Asymmetry*, 1998, 9 1457 ~ 1477

16 Nakano T, Okamoto Y. *Macromolecules*, 1999, 32 2391 ~ 2393

17 Okamoto Y, Nishikawa M, Nakano T, Yashima E, Hatada K. *Macromolecules*, 1995, 28 5135 ~ 5138

18 Yu Z N, Wan X H, Zhang H L, Chen, X F, Zhou Q F. *Chem Commun*, 2003, 974 ~ 975

19 Hirao A, Nakahama S. *Macromolecules*, 1987, 20 2968 ~ 2972

20 Brandsma L, Vasilevsky S F, Verkruijsse H D. *Application of Transition Metal Catalysis in Organic Synthesis*. New York Springer, 1999. 5

21 Berova N, Nakanish K, Woody R W. *Circular Dichroism Principles and Applications*, 2nd Ed. New York Wiley-VCH, 2000. 491 ~ 546

22 Nakano T, Matsuda A, Okamoto Y. *Polym J*, 1996, 28 556 ~ 558

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OPTICALLY ACTIVE HELICAL
POLYMERS BASED ON 2,5-DI(4'-FORMYLPHENYL)STYRENE

ZHU Zhiguo, ZHI Junge, LIU Anhua, CUI Jiayi, WAN Xinhua, CHEN Xiaofang, ZHOU Qifeng

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and

Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract 2, 5-Di (4'-formylphenyl) styrene was synthesized *via* Suzuki cross-coupling reaction of 2, 5-dibromostyrene and *p*-formylphenylboronic acid. In the presence of catalytic amount of glacial acetic acid, a pair of chiral nonracemic vinyl monomers, (+)-2,5-di 4'-[(*N*-(*S*)- α -methylbenzylimine)methylene] phenyl} styrene (**M 1**) and (-)-2,5-di 4'-[(*N*-(*R*)- α -methylbenzylimine)methylene] phenyl} styrene (**M 2**), was synthesized through the condensation reaction between 2, 5-di (4'-formylphenyl) styrene and optically pure α -methylbenzylamine. Optically active polymers were prepared *via* free radical polymerization of **M 1** and **M 2** initiated by AIBN or BPO depending on polymerization temperature. The results from specific optical rotation, UV-Vis absorption spectra and circular dichroism spectra indicated that the polymer obtained might adopt a helical conformation with a predominance of one helical screw sense. The polymerization condition had pronounced effects on the chiroptical properties of the polymers. Polymer with larger helical chirality was obtained when the polymerization was carried out in more polar aromatic media at higher temperature. Due to the steric hindrance of the bulky *p*-terphenyl groups, the main chain helical chirality formed during polymerization was thermally stable and displayed memory effect.

Key words Schiff base, Chiral vinyl monomer, *p*-Terphenyl group, Free radical polymerization, Optically active polymer, Helical conformation