

侧基对 *N*-炔丙基酰胺螺旋共聚物光学活性的影响*

邓建平 罗晓锋 赵伟国 杨万泰**

(北京化工大学‘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5个系列的带有不同侧基的手性-非手性 *N*-炔丙基酰胺共聚物,以铑有机配合物为催化剂对单体实施聚合反应得到高产率(>95%)的共聚物,聚合物具有高立构规整性(*cis*-含量高于94%)。利用圆二色(CD)及紫外-可见吸收(UV-Vis)光谱技术对共聚物的二级结构及光学活性进行了表征,当非手性单体的酰胺侧基体积适中时,共聚物具有较高的光学活性,部分共聚物的光学活性甚至高于纯手性聚合物。表明通过选择合适的手性-非手性共聚单体及单体配比,可获得具有高光学活性的螺旋聚合物。

关键词 *N*-炔丙基酰胺, 光学活性, 螺旋聚合物, 铑催化剂, 空间位阻

光学活性聚合物具有普通聚合物所不具备的优异性能及广阔的应用前景,正日益受到广泛重视^[1,2]。而主链能够形成规整二级结构(如螺旋结构)的聚合物,相对来说尤其重要,也更有应用价值,因这类光学活性聚合物通常表现出‘手性放大’效应(chiral amplification)^[3]而具有高光学活性。目前,已有大量的光学活性聚合物^[4],低聚物^[5],聚合物聚集体^[6],及配合物^[7]被成功制备;在这些聚合物中,有些是通过模拟生物大分子(DNA,蛋白质等)的螺旋分子结构,设计并合成得到的^[8]。在DNA及蛋白质中,当外界条件变化时,螺旋结构与无规结构间可发生可逆转变。在人工合成的螺旋聚合物中,聚硅烷^[9],聚异氰酸酯^[10],聚炔^[11]等同样可以发生类似的结构转变;但对于其它一些聚合物来说,因螺旋结构极其稳定,因此不能进行如此的可逆转变,包括聚异氰化物^[12],聚甲基丙烯酸酯及其衍生物等^[13]。

事实上,多数光学活性聚合物是经手性单体聚合得到的。如果是从非手性出发,则通常需要采用手性催化剂或手性添加剂,才能制备光学活性聚合物^[4]。有文献报道,将聚合反应体系置于非手性作用场中,可使单体进行不对称聚合^[14]。将手性试剂加入到聚合物溶液中,聚合物经诱导也能形成螺旋结构且具有光学活性^[15]。在前期的研究中,我们从非手性 *N*-炔丙基酰胺单体出发,合成了系列螺旋聚合物^[16~18]。但由于所形成的螺旋结构中,左手螺旋/右手螺旋的量大致相当,故聚合

物没有光学活性。还发现在非手性单体聚合体系中引入手性单体,可以得到具有光学活性的螺旋聚合物^[19]。在上篇论文中,我们深入考察了侧基对 *N*-炔丙基酰胺聚合物螺旋结构稳定性的影响^[20]。众所周知,手性较非手性试剂昂贵得多,因此如何从非手性单体出发,制备具有光学活性的聚合物,无论是在理论上,还是应用方面都至关重要。本文尝试通过手性-非手性单体共聚,以期获得具有高光学活性的螺旋聚合物。系统考察非手性单体上酰胺侧基对共聚反应及共聚物二级结构的影响,从而为进一步设计并制备光学活性螺旋聚合物提供理论指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正戊酸、正庚酸、2-苯基异丁酸、2,2-二苯基丙酸、三苯基乙酸及(*s*)-(+)-2-甲基丁酸,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, Jasco P-1020 偏光仪。

* 2006-11-03 收稿, 2006-11-28 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

^a Hexane-insoluble part; ^b Measured by GPC (polystyrenes as the standards; THF as an eluent); ^c Determined by ¹H-NMR spectra in CDCl₃ (See References [16] ~ [20] for more details); ^d Measured in CHCl₃ at room temperature (concentration = 0.08 ~ 0.1 g/dL)

2.2 共聚物的光学活性

已有的研究表明,通过测定 *N*-炔丙基酰胺聚合物的 CD 和 UV-Vis 谱图,可以方便准确地判断聚合物的二级结构^[16~20,23]. 本研究的 CD 谱图表明,共聚物的光学活性与共聚物组成有密切关系. 以非手性单体 1/手性单体 6 为例,其共聚物的 UV-Vis 及 CD 谱图如图 2 所示.

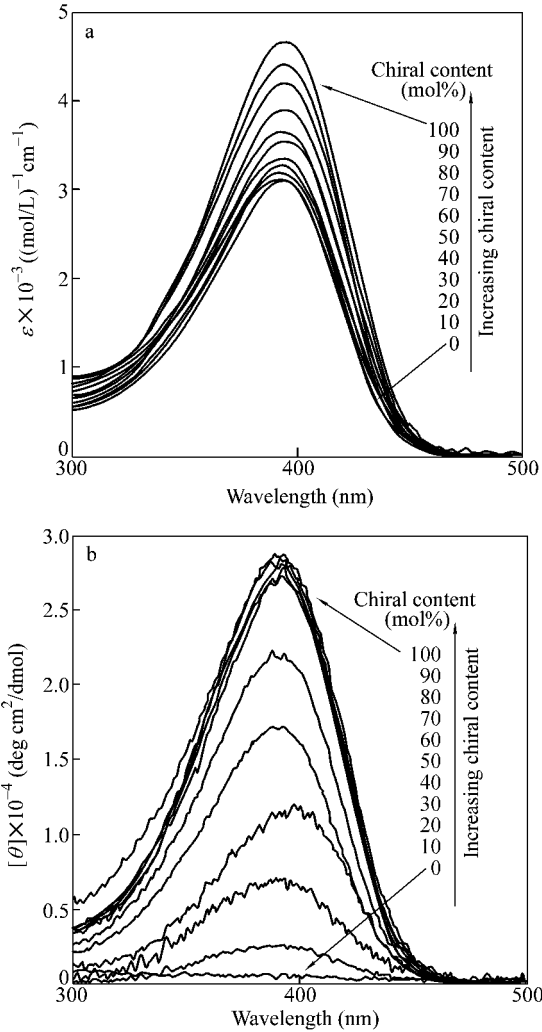


Fig. 2 UV-Vis (a) and CD (b) spectra of poly(1-co-6)s measured in CHCl₃ at -45°C
Concentration of the copolymers :0.1 mmol/L)

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,其 UV-Vis 谱图上,在 400 nm 附近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 附近则观察不到吸收峰^[16~20]. 当此螺旋聚合物具有光学活性时,在 CD 谱图上 400 nm 附近同样能看到强 CD 信号;但当聚合物所形成的螺旋结构中既有左手螺旋又有右

手螺旋时,即内/外消旋体,则观察不到 CD 信号^[16~20]. 图 2 是单体 1/6 共聚物(poly(1-co-6)s)的 UV-Vis (a) 及 CD(b) 谱图. 由于共聚物形成螺旋结构的能力不同,400 nm 附近 UV-Vis 的吸收强度也相应不同,但均聚物及共聚物均能形成螺旋结构. 同时这些共聚物也表现出不同的光学活性,即 CD 信号的强度不同,这主要是因为手性单体的含量不同所致. 具体而言,随着手性单体含量的降低,CD 信号逐渐减弱. 其它 4 种共聚物系列表现出与此不同的变化规律,将在图 3,4 中详细讨论,而其 UV-Vis 及 CD 谱图均在此略去.

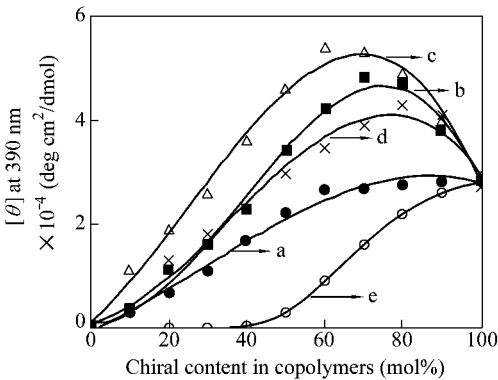


Fig. 3 The CD signal intensity ($[\theta]$) of the copolymers at $\lambda = 390$ nm according to the involved CD spectra measured at -45°C (concentration of the copolymers :0.1 mmol/L)
a) Poly(1-co-6)s ; b) Poly(2-co-6)s ; c) Poly(3-co-6)s ; d) Poly(4-co-6)s ; e) Poly(5-co-6)s

为了详细探讨共聚物光学活性与其组成的关系,以共聚物的 CD 信号强度对共聚物中手性单体的含量作图,结果见图 3. 如上所述,在 poly(1-co-6)s 共聚物中,随着手性单体含量的增加,CD 信号逐渐增强. 而对于共聚物系列 poly(2-co-6)s、poly(3-co-6)s 及 poly(4-co-6)s 来说,当手性组分的含量低于 60% 时,CD 信号同样随其增加而增强. 此后手性组分含量的增加导致 CD 信号最大值出现. 如果再继续增加手性组分的含量,CD 信号反而出现下降. 对于 poly(5-co-6)s 而言,其变化规律与 poly(1-co-6)s 类似. 由以前研究结果可知^[16,18],均聚物 1~5 均能形成螺旋构象,但其螺旋构象的稳定性依均聚物 3>2>1>4>5 顺序变化,导致这一现象的原因当归于聚合物侧链上酰胺取代基团的空间位阻大小的不同. 均聚物 3 上侧基的体积适中,最有利于聚合物主链形成稳定的螺旋构象. 均聚物 1 和 2 上侧基太小,侧基之间的空间位阻也相应太小,而均聚物 4 和 5 的侧链

间的空间位阻又过大,空间位阻过大或过小均不利于聚合物主链形成稳定的螺旋构象.就均聚物 6 而言,其侧链间空间位阻同样适中,聚合物也能形成相对稳定的螺旋构象^[21].对于 5 种共聚物系列,非手性单体组分上的侧基大小同样直接影响到共聚物形成螺旋构象的能力.

由以上分析可知,对于 poly(3-co-6)_s 系列共聚物,其侧基的大小适中,非常适合共聚物主链采取螺旋结构.更重要的是,侧基间合适的空间位阻也有利于主链中手性单元控制螺旋构象的方向性,致使在聚合物主链所形成的螺旋中,大部分单体结构单元都遵循“Sergeants and Soldiers”规则^[24,25],这直接导致很强的 CD 信号,即共聚物具有很强的光学活性.甚至当手性单体/非手性单体配比适当时,共聚物的 CD 信号强于纯手性均聚物的 CD 信号.对于 poly(2-co-6)_s 及 poly(4-co-6)_s 系列共聚物,也表现出类似的现象.对于 poly(1-co-6)_s 和 poly(5-co-6)_s 系列共聚物,由于侧基间的空间位阻过大或过小,均不利于聚合物主链遵循“Sergeants and Soldiers”规则,导致其 CD 信号不同程度地低于 poly(3-co-6)_s 共聚物.这一发现对于从非手性单体出发制备光学活性聚合物,尤其令人感兴趣.

对于图 3 中 CD 信号随手性单体组分的增加出现最大值以及部分共聚物的 CD 信号高于纯手性聚合物这些现象,也可能是由共聚物形成的螺旋含量不同所引起的.为此,还测定了共聚物在 390 nm 处的相对吸收强度 ϵ (根据所测定的 UV-Vis 谱图所得,为了比较,吸收谱图均在 -45℃ 测定),如图 4 所示.虽然在图 3 中有些共聚物的 CD 信号强度高于纯手性聚合物的 CD 信号强度,但根据图 4,除 Poly(3-co-6)_s 外,其它共聚物的 ϵ 均没有明显超过纯手性单体的 ϵ (ϵ 的相对大小直接反映相对螺旋含量).而对于 poly(3-co-6)_s,由于上述原因,均聚物 3 最易于形成螺旋结构,故其螺旋含量比其它共聚物高,但在 CD 信号出现峰值

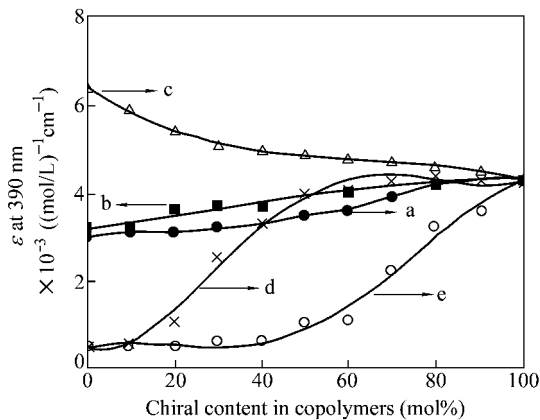


Fig. 4 The UV-Vis absorption(ϵ) of the copolymers at $\lambda = 390$ nm according to the related UV-Vis spectra measured at -45°C (concentration of the copolymers :0.1 mmol/L)
a) Poly(1-co-6)_s ; b) Poly(2-co-6)_s ; c) Poly(3-co-6)_s ; d) Poly(4-co-6)_s ; e) Poly(5-co-6)_s

处,螺旋含量也并不是最高.图 4 的结果充分说明,共聚物具有高于纯手性聚合物的 CD 信号强度,主要是来自于在形成螺旋构象时,更多的螺旋构象选择了与手性单元所形成螺旋构象相同的螺旋方向,即遵循“Sergeants and Soldiers”规则.基于本文结果,我们正设计合成其它系列的共聚物,以期获得更有应用价值的光学活性螺旋聚合物.

综上所述,本文设计并合成了 5 个系列的手性-非手性 *N*-炔丙基酰胺螺旋共聚物.由于非手性单体含有不同的侧基,使得共聚物侧链间的空间位阻不同,这直接导致共聚物表现出不同的 CD 信号强度,即共聚物具有不同的光学活性.只有当非手性单体的侧基大小适中时,才有利于在共聚物主链形成螺旋构象时,更多的螺旋构象采取与手性单体单元形成的螺旋构象相同的螺旋方向,也就是更多的非手性单体单元遵循“Sergeants and Soldiers”规则,使共聚物具有高光学活性.这些研究结果对于设计合成新型带酰胺侧链的、具有螺旋结构的光学活性炔类聚合物及炔类共聚物均具有理论指导意义.

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 Reggelin M, Schultz M, Holbach M. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 1614 ~ 1617
- 3 Green M M, Park J W, Sato T, Teramoto A, Lifson S, Selinger R L B, Selinger J V. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 3138 ~ 3154
- 4 Nakano T, Okamoto Y. *Chem Rev*, 2001, 101: 4013 ~ 4038
- 5 Maurizot V, Dolain C, Huc I. *Eur J Org Chem*, 2005, (7): 1293 ~ 1301
- 6 Schmuck C. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 2448 ~ 2452
- 7 Piguet C, Borkovec M, Hamacek J, Zeckert K. *Coord Chem Rev*, 2005, 249: 705 ~ 726
- 8 Hill D J, Mio M J, Prince R B, Hughes T S, Moore J S. *Chem Rev*, 2001, 101: 3893 ~ 4012
- 9 Fujiki M. *J Organomet Chem*, 2003, 685: 15 ~ 34
- 10 Mayer S, Zentel R. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1973 ~ 2013
- 11 Li B S, Cheuk K K L, Ling L, Chen J W, Xiao X D, Tang B Z. *Macromolecules*, 2003, 36: 77 ~ 85
- 12 Ito Y, Ohara T, Shima R, Sugimome M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 9188 ~ 9189
- 13 Okamoto Y, Nakano T. *Chem Rev*, 1994, 94: 349 ~ 372
- 14 Aoli T, Kaneko T, Maruyama N, Sumi A, Takahashi M, Sato T, Teraguchi M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6346 ~ 6347
- 15 Maeka K, Morino K, Yashima E. *Macromol Symp*, 2003, 201: 135 ~ 142
- 16 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37: 1891 ~ 1896
- 17 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37: 5149 ~ 5154
- 18 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37: 7156 ~ 7162
- 19 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromolecules*, 2004, 37: 9715 ~ 9721
- 20 Deng Jianping (邓建平), Zhao Weiguo (赵伟国), Yang Wantai (杨万泰). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (6): 531 ~ 535
- 21 Tabei J, Nomura R, Masuda T. *Macromolecules*, 2002, 35: 5405 ~ 5409
- 22 Schrock R R, Osborn J A. *Inorg Chem*, 1970, 9: 2339 ~ 2343
- 23 Deng J P, Tabei J, Shiotsuki M, Sanda F, Masuda T. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 1103 ~ 1107
- 24 Langeveld-Voss B M W, Waterval R J M, Janssen R A J, Meijer E W. *Macromolecules*, 1999, 32: 227 ~ 230
- 25 Green M M, Reidy M P. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 6452 ~ 6454

EFFECTS OF PENDENT GROUPS ON OPTICAL ACTIVITY OF HELICAL N-PROPARGYLAMIDE COPOLYMERS

DENG Jianping, LUO Xiaofeng, 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 5 Series of chiral-achiral *N*-propargylamide copolymers were synthesized, providing copolymers with moderate number-average molecular weights in high yields. For the copolymers from the achiral monomers with appropriate bulky pendent groups, the moderate steric hindrance between the pendent groups enabled the copolymer main chains to adopt helices preferring the same handed screw sense taken by the chiral units; the corresponding copolymers exhibited higher CD signal intensity even when compared with the pure chiral polymer. However, for the achiral co-monomers with too small or too large pendent groups, they were unfavorable for the resulting copolymers to prefer the helical handedness adopted by the chiral units, leading to low CD signal intensity. These findings would be helpful for us to design and synthesize novel helical *N*-propargylamide poly- and copolymers with high optical activity.

Key words *N*-propargylamide, Optical activity, Helical polymer, Rh catalyst, Steric repulsion