

旋光聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]的合成及静电自组装*

崔利飞 江秀明** 王宏雁 毛 璞 桑 林

(河南工业大学化学化工学院 郑州 450001)

摘 要 以聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)为原料,通过与 *R*-(+)- α -苯乙胺的酰胺化反应,合成了一种新型的旋光聚电解质聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸],利用红外吸收光谱、紫外吸收光谱、核磁共振氢谱和旋光度数据对其结构进行表征.聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]与聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)逐层静电自组装过程的紫外跟踪测试结果表明,带相反电荷的聚电解质间能够形成稳定增长的自组装膜,多层膜组装机随双层数指数增大.

关键词 旋光聚电解质,聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸],自组装膜

早在1966年,Her等报道了将表面带有电荷的固体基片在带相反电荷的胶体微粒溶液中交替沉积制备胶体微粒超薄膜的方法,当时这种以静电相互作用为推动力的超薄膜制备技术并没有引起人们的重视^[1].直到1991年,Decher及其合作者通过带有相反电荷的分子间的静电相互作用,构筑了两端带有电荷的刚性分子和高分子电解质的交替逐层自组装多层膜后^[2],这一优良的超薄膜制备技术才得到研究者的普遍关注^[3-7].聚电解质逐层自组装技术具有操作方法简单、操作条件温和、成膜物质结构和种类丰富、膜层厚度纳米可控、膜内部结构有序可调等优点,在从分离膜到材料表面修饰改性及纳米或微米胶囊构筑的众多领域都具有广阔的应用前景^[8-15].

组装用聚电解质性质直接影响着聚电解质多层膜的应用性能.如导电性聚苯胺构筑的自组装多层膜具有良好的导电性能^[16],旋光聚电解质构筑的多层膜可用于对映体的毛细管电动色谱分离^[17].壳聚糖类聚电解质自组装多层膜具有蛋白质吸附的生物活性,在生物医药相关领域有潜在的应用价值^[18];聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA)与SiO₂自组装可形成超疏水性、近红外区防反射涂层^[19].因此,功能性聚电解质的合成对聚电解质组装体系应用领域的拓展具有重要意义.

本研究以聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)为母体,通过与手性化合物的 *R*-(+)- α -苯乙胺的酰胺化反应,合成具有光学活性的阴离子聚电解质聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸],并初步研究其与阳离子聚电解质间的静电交替组装.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)(Sigma-Aldrich, $M_w = 1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5$), PDDA(20%水溶液, Sigma-Aldrich, $M_w = 1.0 \times 10^5 \sim 2.0 \times 10^5$), *R*-(+)- α -苯乙胺、NaOH、HCl、甲苯、石油醚均为分析纯.

岛津 Prestige-21 傅立叶变换红外分光光度计, Bruker DPX-400 核磁共振波谱仪, 岛津 UV-2450 紫外-可见分光光度计, WZZ-2B 自动旋光仪(上海易测仪器设备有限公司).

1.2 实验过程

1.2.1 旋光聚电解质的合成 称取1 g(单体摩尔数为8.2 mmol)聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)置于250 mL三口烧瓶中,加入100 mL甲苯和1.04 mL(8.2 mmol) *R*-(+)- α -苯乙胺,100℃下搅拌反应5 h,冷却、抽滤.滤渣加入30 mL NaOH(1 mol·L⁻¹)溶液中,搅拌至产物完全溶解,所得溶液分别用50 mL石油醚洗涤3次,弃去有机相.水相在不断搅拌下,用1 mol·L⁻¹的HCl溶液调节酸度至

* 2008-04-28 收稿,2008-07-14 修稿 河南省自然科学基金(基金号 0611020400)资助项目、河南省教育厅自然科学研究项目(项目号 2006150008)资助; ** 通讯联系人, E-mail jxm1965@haut.edu.cn

pH = 3 ~ 4, 该过程中产生大量白色沉淀, 抽滤, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液冲洗 1 ~ 2 次, 最后用水洗 2 ~ 3 次. 滤渣于 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干, 称量, 产品得率为 93%.

1.2.2 旋光聚电解质与 PDDA 的交替自组装

光学石英片用 H_2SO_4 -30% H_2O_2 (体积比为 7:3) 溶液煮沸 10 min, 并用二次蒸馏水冲洗干净. 然后, 将其浸入盐度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (NaCl)、浓度为 $0.8076 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (单体浓度 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的聚阳离子 PDPA 溶液中 10 min, 取出, 超纯水洗涤 1 min, 再将其浸入盐度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (NaCl)、浓度为 $1.235 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ (单体浓度 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的聚阴离子聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]

溶液中 10 min, 取出, 用超纯水洗涤 1 min, 置于石英比色皿中, 测定 $190 \sim 350 \text{ nm}$ 的吸收光谱, 如此完成一个组装循环, 在石英片的正反两面各组装上一个聚电解质双层. 重复上述组装操作, 制备所需双层数的聚电解质多层膜.

2 结果与讨论

2.1 旋光聚电解质的合成

摩尔比为 1:1 的聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)与手性 *R*-(+)- α -苯乙胺, 在甲苯溶剂中发生酰胺化反应, 生成具有手性的聚电解质聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸], 反应过程如图 1 所示.

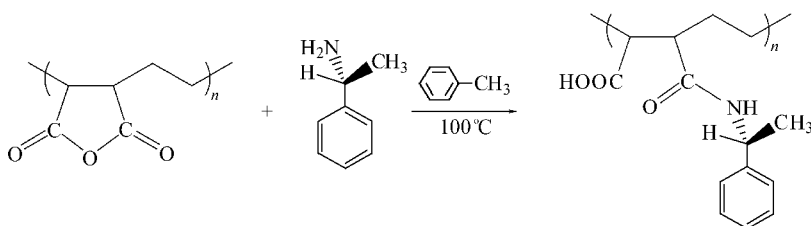


Fig. 1 Synthesis route of poly[ethylene-*alt*-*R*-*N*-(1-phenylethyl)maleamic acid]

2.2 旋光聚电解质结构表征

2.2.1 红外吸收 图 2 为聚(乙烯-*alt*-马来酸酐) (吸收曲线 a) 与旋光聚电解质聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸] (吸收曲线 b) 的傅立叶变换红外吸收光谱图. 图 2 显示, 两条吸收曲线存在明显不同. 吸收曲线 (a) 呈现出环状酰胺的典型吸收峰. 其中, 1851 cm^{-1} 和 1784 cm^{-1} 处为羧基的伸缩振动吸收峰, 其低波数的吸收带较强; 1219 、 964 和 921 cm^{-1} 处的强吸收由环状酸酐的 C—O—C 的反对称和对称伸缩振动引起.

吸收曲线 (b) 则呈现出图 1 中产物官能团的特征吸收峰. 其中, 1643 、 1550 cm^{-1} 处的吸收峰分别为酰胺 I 带 (羰基伸缩振动吸收峰) 和酰胺 II 带 (主要是 C—N—H 弯曲振动吸收峰); 1205 cm^{-1} 处较宽的吸收峰为酰胺 III 带 (主要是 C—N 伸缩振动吸收峰) 和 C—O 伸缩振动的重叠峰; 3077 cm^{-1} 处为苯环质子的伸缩振动吸收峰, 同时苯环在 $1625 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 之间的骨架振动与酰胺 I 带和酰胺 II 吸收峰重叠; 765 、 695 cm^{-1} 处的一对吸收峰显示单取代苯环的存在; $3600 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 的宽峰和 1724 cm^{-1} 处的强峰, 分别由氨基的 N—H 伸缩振动、羧基中 O—H 的伸缩振动及羧基中 C=O 伸缩振动引起, $2700 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰则

由 C—O 伸缩振动和变形振动的倍频及组频产生.

上述红外吸收数据表明, *R*-(+)- α -苯乙胺成功共价结合在聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)分子链上, 生成聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸].

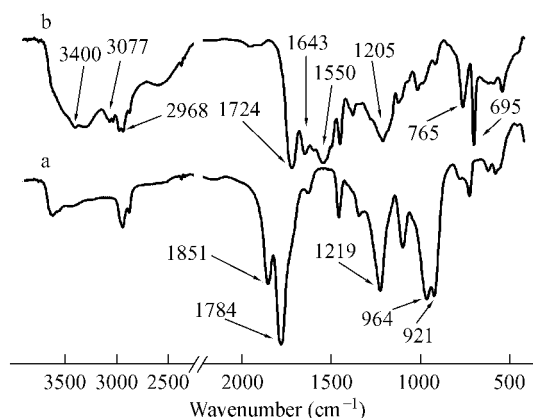


Fig. 2 IR spectra of poly(ethylene-*alt*-maleic anhydride) (a) and poly[ethylene-*alt*-*R*-*N*-(1-phenylethyl)maleamic acid] (b)

2.2.2 紫外吸收 旋光聚电解质聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸] NaOH 溶液的紫外吸收光谱如图 3 所示, 曲线 (c) 为 $0.012 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 聚合物溶液在 $190 \sim 350 \text{ nm}$ 区间的紫外吸收光

谱,曲线(d)为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 溶液在 257 nm 附近的紫外吸收光谱.图中,194 nm 处的吸收峰为单取代苯的 E_1 带,210 nm 附近的肩峰为 E_2 带,257 nm 附近的吸收峰为苯环的 B 带,他们都由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起,表明产物结构中存在苯环.

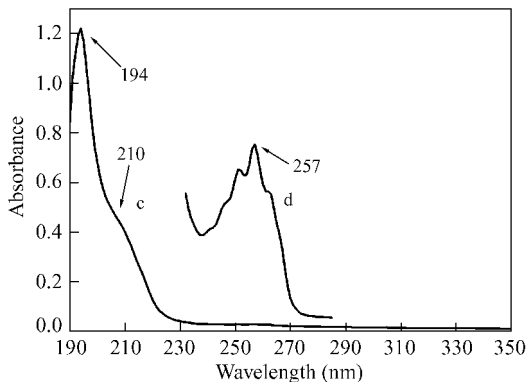


Fig. 3 UV spectra of poly[ethylene-*alt*-*R*-*N*-(1-phenylethyl)maleamic acid]

2.2.3 核磁共振氢谱 NaOD 的 D_2O 溶液溶解的聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]的核磁共振氢谱见图 4.图中, $\delta = 4.711$ 的共振峰由羧基和胺基氢与 D_2O 交换产生的 DOH 引起; $\delta = 7.2$ 处的 a 峰为苯环上氢的共振峰, $\delta = 2.1$ 处的 b 峰为受到羰基和胺基影响的次甲基(即 $\text{N}-\text{CH}$ 和 $\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ 结构中)氢的共振峰; $\delta = 1.2$ 处的 c 峰为主链上亚甲基(CH_2)和苯乙胺中甲基(CH_3)氢的共振峰.聚合物中重复结构片段的化学环境近似,因此反应产物核磁共振氢谱中的 a、b 和 c 峰均是由一系列化学位移接近的共振峰叠加而成,为一组宽峰.

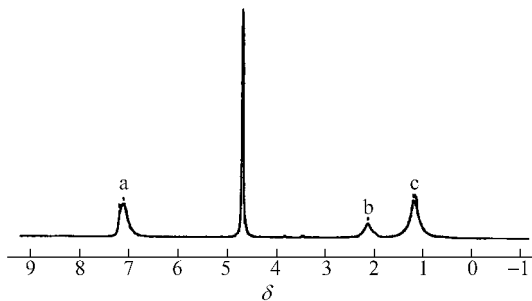


Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of poly[ethylene-*alt*-*R*-*N*-(1-phenylethyl)maleamic acid]

2.2.4 比旋光度 $0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的聚电解质聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]水溶液的旋光度经测定为 $+1.65^\circ$ (光程 20 cm),计算得比

旋光度 $+82.5^\circ$,而 $R-(+)-\alpha$ -苯乙胺的比旋光度为 $+30^\circ$,说明 $R-(+)-\alpha$ -苯乙胺与聚(乙烯-*alt*-马来酰胺酸)反应形成新的旋光聚合物.

2.3 聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]/PDPA 自组装多层膜

旋光聚电解质聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]分子中含有带负电荷的 $-\text{COO}^-$ 基团,可以与带正电荷的聚电解质 PDPA 进行交替静电自组装.聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]/PDPA 聚电解质多层组装体系中,聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]有紫外吸收,其溶液的紫外吸收数据显示在 194 nm 处的吸收峰随浓度增大而逐渐红移,吸光度与溶液浓度之间不呈线性关系.随着溶液浓度增大,吸收质点间的平均距离缩小,邻近质点间的电荷分布相互影响,从而改变了对特定辐射的吸收能力,导致 194 nm 处的吸收峰红移.而聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]溶液在 210 nm 处的肩峰不受 194 nm 吸收峰红移的影响,吸光度与浓度之间呈现良好的线性关系,因此,可以用 210 nm 处的吸光度数据说明多层膜组装量的相对大小.

图 5 为不同双层数聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]/PDPA 自组装膜的紫外(UV)吸收光谱,自下而上,膜双层数依次为 1、2、3~20.图 5 显示,静电自组装膜的 UV 吸收光谱与聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]溶液的一致;随着双层数的增多,多层膜紫外吸收光谱的吸光度逐渐增大,聚[乙烯-*alt*-*R*-*N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]与 PDPA 形成稳定增长的静电组装多层膜,并且多层膜在 194 nm 处的吸收峰逐渐红移至 198

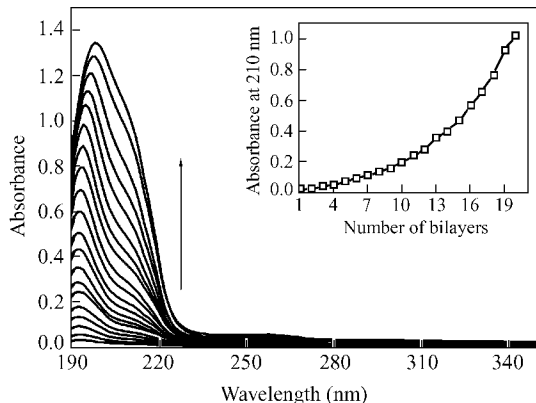


Fig. 5 UV absorption spectra of [poly[ethylene-*alt*-*R*-*N*-(1-phenylethyl)maleamic acid]/PDPA] $_n$ multilayers

The insert shows the increase in absorbance at 210 nm as a function of the number of bilayers.

nm. 与溶液中聚[乙烯-*alt*-*R-N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]的红移类似,随着多层膜组装层数的增多,膜中吸光物质分子间平均距离逐渐缩小,邻近吸光质点间的电荷分布相互作用,导致其对特定辐射的吸收能力发生改变,194 nm 处的吸收峰红移.

多层膜在 210 nm 处的吸光度随双层数指数增大(图 5 中内插小图),多层膜组装量与双层数间呈指数关系,聚[乙烯-*alt*-*R-N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]/PDDA 聚电解质多层膜为指数增长膜.表明在多层膜的组装过程中,聚电解质分子可以扩散进入整个膜层^[20],多层膜每个双层组装量都比邻近的上一个双层组装量多,多层膜相邻两个双

层组装量之比为一常数,导致多层膜组装量随双层数指数增长^[6].

3 结论

利用摩尔比为 1:1 的聚(乙烯-*alt*-马来酸酐)和 *R*-(+)- α -苯乙胺的酰胺化反应,合成了一种新型的旋光聚电解质聚[乙烯-*alt*-*R-N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]聚[乙烯-*alt*-*R-N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]与 PDDA 交替逐层静电自组装形成稳定增长多层膜,多层膜组装量与双层数间呈典型的指数关系,表明聚[乙烯-*alt*-*R-N*-(1-苯乙基)马来酰胺酸]可以用于构筑逐层自组装多层膜,并有可能应用于手性分离.

REFERENCES

1 Zhang X,Chen H and Zhang H Y. Chem Commun,2007,(14) 1395 ~ 1405
2 Decher G,Hong J D. Makromol Chem,Macromol Symp,1991,46 321 ~ 327
3 Gao Manglai(高芒来),Kong Xiangxing(孔祥兴),Zhang Xi(张希),Shen Jiacong(沈家骢). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),1993,14(8) 1182 ~ 1183
4 Jiang Xiuming(江秀明),Chen Zhichun(陈志春),Yang Shaoming(杨绍明),Lin Xianfu(林贤福). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(2) 181 ~ 185
5 Caruso F,Lichtenfeld H,Donath E,Mohwald H. Macromolecules,1999,32(7) 2317 ~ 2328
6 Jiang X M,Chen Z C,Lv D S,Wu Q,Lin X F. Macromol Chem Phys,2008,209(2) 175 ~ 183
7 Yan Xuejia(焉学佳),Deng Yonghong(邓永红),Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(5) 440 ~ 444
8 Toutianoush A,Tieke B. Mater Sci Eng C,2002,22(2) 135 ~ 140
9 Ferreira M,Rubner M F. Macromolecules,1995,28(21) 7107 ~ 7114
10 Lu H Y,Yang J,Rusling J F,Hu N F. Electroanalysis,2006,18(4) 379 ~ 390
11 Shen Y,Liu J,Wu A,Jiang J,Bi L,Liu B,Li Z,Dong S. Langmuir,2003,19(13) 5397 ~ 5401
12 Hsieh M C ,Farris R J ,McCarthy T J. Macromolecules,1997,30(26) 8453 ~ 8458
13 Sun J Q,Sun Y P,Zou S,Zhang X,Sun C Q,Wang Y,Shen J C. Macromol Chem Phys,1999,200(4) 840 ~ 844
14 Johnston A P R,Read E S,Caruso F. Nano Lett,2005,5(5) 953 ~ 956
15 Gao C Y,Mohwald H,Shen J C. Chemphyschem,2004,5(1) 116 ~ 120
16 Fujimoto K,Kim J H,Ohmori K,Ono A,Shiratori S. Colloids & Surfaces A Phys Eng Asp,2008,313-314 387 ~ 392
17 Kapnissi C P,Valle B C,Warner I M. Anal Chem,2003,75(22) 6097 ~ 6104
18 Channasanon S,Graisuwan W,Kiatkanjornwong S,Hovenl V P. J Colloid Interf Sci,2007,316(2) 331 ~ 343
19 Zhang L B,Li Y,Sun J Q,Shen J C. J Colloid Interf Sci,2008,319(1) 302 ~ 308
20 Richert L,Lavalle P,Payan E,Shu X Z,Prestwich G D,Stoltz J F,Schaaf P,Voegel J C,Picart C. Langmuir,2004,20 448 ~ 453

SYNTHESIS AND ELECTROSTATIC SELF-ASSEMBLY OF OPTICALLY ACTIVE POLY[ETHYLENE-*alt-R-N*-(1-PHENYLETHYL)MALEAMIC ACID]

CUI Lifei, JIANG Xiuming, WANG Hongyan, MAO Pu, SANG Lin

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001)

Abstract A novel optically active polyelectrolyte poly[ethylene-*alt-R-N*-(1-phenylethyl)maleamic acid] was synthesized from poly(ethylene-*alt*-maleic anhydride) and *R*-(+)- α -phenylethylamine at 1:1 molar ratios in the presence of toluene, over a period of 5 h at 100°C, leading to a total yield of product up to 93%. The product was characterized by FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR and polarimetric analysis. In the FT-IR spectrum of poly[ethylene-*alt-R-N*-(1-phenylethyl)maleamic acid], the peaks at 1851 and 1784 cm⁻¹ corresponding to the C=O stretching and the peaks at 1219, 964 and 921 cm⁻¹ of the C—O—C band absorption of the cyclic anhydride disappeared, respectively, whereas three peaks at 1643, 1550 cm⁻¹ and 1205 cm⁻¹ corresponding to the amide bond were observed. The UV-Vis absorption due to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of the polymer backbone was observed at $\lambda = 194, 210$ and 257 nm. The ¹H-NMR spectrum of poly[ethylene-*alt-R-N*-(1-phenylethyl)maleamic acid] showed three peaks. The peaks at $\delta = 7.3 \sim 7.5$ representing the chemical shift of H for phenyl ring, 2.0 ~ 2.2 representing the chemical shift of H for groups of CH—C=O and N—CH and 1.0 ~ 1.3 representing the chemical shift of H for —CH₂— groups and —CH₃ groups indicated the molecular structure of poly[ethylene-*alt-R-N*-(1-phenylethyl)maleamic acid]. The specific rotatory power of the new optically active polymer was +82.5°. Poly[ethylene-*alt-R-N*-(1-phenylethyl)maleamic acid]/poly(diallyldimethylammonium chloride) ultra-thin films were fabricated with electrostatic layer-by-layer self-assembly method onto a glass substrate and the buildup of film was monitored with UV-Vis spectrophotometry. UV-Vis absorbance at $\lambda = 210$ nm revealed that the assembly amount of multilayer grew exponentially with the number of bilayers.

Keywords Optically active polyelectrolyte, poly[ethylene-*alt-R-N*-(1-phenylethyl)maleamic acid], Self-assembly film