

## 以聚乳酸为侧链的光学活性聚苯乙炔的合成与表征<sup>\*</sup>

张春红<sup>1,2\*\*</sup> 苏广东<sup>1</sup> 王海伦<sup>1</sup> 张丽丽<sup>1</sup> 沈贤德<sup>1</sup>

白建伟<sup>1</sup> 佐藤敏文<sup>3</sup> 觉知豊次<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 高分子材料研究中心 哈尔滨 150001)

(<sup>2</sup> 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 超轻材料与表面技术教育部重点实验室 哈尔滨 150001)

(<sup>3</sup> 日本北海道大学工学研究院 札幌 060-8628)

**摘 要** 通过4-溴苯甲醇和三甲基硅基乙炔的 Sonagashira 偶联反应与三甲基硅基的脱除反应,合成4-乙炔基苯甲醇.以4-乙炔基苯甲醇为引发剂,以有机氮杂环化合物 DBU 为催化剂,常温常压下进行丙交酯的活性开环聚合反应,采用<sup>1</sup>H-NMR 和 GPC 对产物结构、分子量与分子量分布进行表征分析,结果表明,合成以苯乙炔为端基的聚乳酸大分子单体 PA-PLLA-3k、PA-PLLA-4k、PA-PDLA-3k 和 PA-PDLA-4k,实现了分子量的有效控制.以 [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N 为催化剂,实现了大分子单体的均聚,得到以聚乳酸为侧链的聚苯乙炔 poly-(PA-PLLA)-3k, poly-(PA-PLLA)-4k, poly-(PA-PDLA)-3k 和 poly-(PA-PDLA)-4k. 采用 GPC、GPC-MALLS 和<sup>1</sup>H-NMR 对聚苯乙炔进行表征分析,结果表明 poly-(PA-PLLA) 和 poly-(PA-PDLA) 均具有较高的分子量,分子链呈线形柔性链形态. CD 和 UV-Vis 光谱分析表明 poly-(PA-PLLA) 和 poly-(PA-PDLA) 主链均形成了螺旋构象,而且 Cotton 效应的方向受大分子单体手性的影响,大分子单体的手性相同,聚苯乙炔主链 Cotton 效应的方向相同,大分子单体的手性相反,聚苯乙炔主链 Cotton 效应的方向相反;在不同溶剂中聚苯乙炔主链螺旋构象的规整程度不同;聚苯乙炔螺旋构象的稳定性随着温度的提高而降低.

**关键词** 丙交酯, 活性开环聚合, 聚乳酸大分子单体, 大分子单体的均聚, 聚苯乙炔, 螺旋构象

螺旋性是生物聚合物的结构特点之一,生物聚合物的螺旋性对其生物功能有重要的影响<sup>[1~3]</sup>. 因此近年来螺旋聚合物(如聚苯乙炔、聚异氰酸酯、聚硅烷等)的合成与表征吸引了各国研究者的兴趣<sup>[4~7]</sup>. 其中,带有官能化侧链的聚苯乙炔能够对生物重要手性分子的手性通过非共价键作用产生响应而备受关注<sup>[8~12]</sup>. 目前,对于带有官能化侧链的聚苯乙炔的研究多集中于有机小分子侧链,带有大分子侧链的聚苯乙炔的合成与性能研究报道甚少. Yashima 等合成了带有多肽侧基的聚苯乙炔,溶剂及 pH 的变化能够诱导该聚苯乙炔构象发生变化<sup>[13]</sup>. Kakuchi 等合成了带有碳水化合物大分子离子载体侧基的螺旋状聚苯乙炔,该聚合物能与离子半径大于 0.116 nm 的金属阳离子(Li<sup>+</sup> 除外)形成主体-客体配位作用而使其手性光学性能发生转变. 大分子离子载体与阳离子客体之间形成配位作用是控制该聚合物主链螺旋构象的有效手段<sup>[14]</sup>.

聚乳酸是一种具有良好生物相容性和生物可降解性的高分子材料,在生物医学领域中有广阔的应用前景<sup>[15~17]</sup>. 聚乳酸可以通过乳酸直接聚合法和丙交酯开环聚合法合成<sup>[18,19]</sup>. 聚乳酸具有 3 种基本立体异构体:聚 L-乳酸(PLLA)、聚 D-乳酸(PDLA)、聚 D, L-乳酸(PDLLA). 聚 L-乳酸和聚 D-乳酸是手性聚合物,可用于制备自组装手性共聚物等<sup>[20, 21]</sup>. 同时聚 L-乳酸和聚 D-乳酸的手性也可以作为形成螺旋结构的主要驱动力之一,因此若将聚 L-乳酸和聚 D-乳酸设计成聚苯乙炔聚合物的侧链,则二者均具有诱导聚苯乙炔主链螺旋性的潜能.

本文将具有良好生物相容性和生物可降解性的聚乳酸设计成聚苯乙炔聚合物的侧链,以诱导聚苯乙炔主链的螺旋构象. 以 4-乙炔基苯甲醇作为引发剂,以有机氮杂环化合物 DBU 为催化剂,常温常压下实现 L-丙交酯和 D-丙交酯的活性开环聚合反应,合成分子量可控的以苯乙炔为端基

<sup>\*</sup> 2011-05-27 收稿,2011-06-27 修稿;中央高校基本科研业务费专项资金和黑龙江省自然科学基金(基金号 B201013)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: zhangchunhong97@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11177

的聚乳酸大分子单体;在铑系催化剂的作用下实现了大分子单体的均聚,合成了以聚乳酸为侧链的聚苯乙炔;采用 GPC、GPC-MALLS 和  $^1\text{H-NMR}$  对产物进行表征分析,并通过 CD 和 UV-Vis 光谱分析其光学活性.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

L-丙交酯,纯度  $> 98\%$ ,日本东京化成工业有限公司,使用前在甲苯中重结晶 2 次;D-丙交酯,纯度  $> 98\%$ ,日本武藏野化学研究所,使用前在甲苯中重结晶 2 次;1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),纯度  $> 98\%$ ,日本东京化成工业有限公司,使用前用  $\text{CaH}_2$  脱水并经减压蒸馏处理;碘化亚铜( $\text{CuI}$ ),日本纯正化学有限公司;二(三苯基膦)二氯化钯( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ),日本东京化成工业有限公司;4-溴苯甲醇和三甲基硅基乙炔,日本东京化成工业有限公司;氟化四丁铵(TBFA)的 THF 溶液( $1.0 \text{ mol/L}$ ),日本关东化学有限公司;二环[2.2.1]-2,5-庚二烯氯化铑二聚体( $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ ),纯度  $96\%$ ,西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich)化学有限公司; $\text{Et}_3\text{N}$ ,日本纯正化学有限公司; $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和 THF,日本关东化学有限公司,溶剂使用前用  $\text{CaH}_2$  脱水并蒸馏处理.

### 1.2 引发剂——4-乙炔基苯甲醇的合成

在  $\text{Et}_3\text{N}$  中依次加入  $\text{CuI}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 4-溴苯甲醇和三甲基硅基乙炔,该混合物经过脱气处理后,在氮气气氛下  $70^\circ\text{C}$  反应 36 h. 过滤得到棕色物质,旋转蒸发去除溶剂,用柱色谱分离提纯,得到浅黄色固体产品——4-三甲基硅基乙炔基苯甲醇. 在 4-三甲基硅基乙炔基苯甲醇中加入 THF 使其溶解,加入 TBFA 的 THF 溶液,室温反应 15 h. 反应液旋转蒸发去除溶剂,用二氯甲烷和水进行萃取分离. 收集有机层用  $\text{MgSO}_4$  干燥、过滤后,旋转蒸发去除溶剂. 柱色谱分离提纯,得到 4-乙炔基苯甲醇,收率  $84.2\%$ .

### 1.3 以苯乙炔为端基的聚乳酸大分子单体的合成

在手套箱中,在干燥的氩气氛围( $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  的体积分数均小于  $0.0001\%$ )下,依次将丙交酯、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4-乙炔基苯甲醇、DBU 加入到反应瓶中,  $25^\circ\text{C}$  反应 30 min. 在反应溶液中加入苯甲酸,搅拌 15 min,终止聚合反应. 将反应混合液滴入到大量

的甲醇中,形成白色沉淀. 白色沉淀用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  进行再沉淀处理后,真空干燥 12 h,得到白色粉末状聚乳酸大分子单体(PA-PLLA 或 PA-PDLA).

### 1.4 以苯乙炔为端基的聚乳酸大分子单体的均聚

在手套箱中,在干燥的氩气氛围下,将聚乳酸大分子单体 PA-PLLA 或 PA-PDLA 加入到反应瓶中,用  $\text{CHCl}_3$  溶解,依次加入  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  和  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $30^\circ\text{C}$  搅拌反应 24 h. 在反应溶液中加入苯甲酸,搅拌 15 min,终止聚合反应. 将反应混合液滴入到大量的甲醇中,形成黄色沉淀,用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  进行再沉淀处理,粗产品利用循环制备液相色谱分离提纯,流动相为色谱纯  $\text{CHCl}_3$ ,旋转蒸发除去溶剂,并真空干燥 12 h,得到黄色的以聚乳酸为侧链的聚苯乙炔( $\text{poly}(\text{PA-PLLA})$  或  $\text{poly}(\text{PA-PDLA})$ ).

### 1.5 测试与表征

采用日本电子 JEOL JNM-A400H 型核磁共振光谱仪进行  $^1\text{H-NMR}$  测试,表征产物的结构,以氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )为溶剂,四甲基硅氧烷(TMS)为内标;采用日本分析工业公司的 JAI LC-9201 型循环制备液相色谱对  $\text{poly}(\text{PA-PLLA})$  和  $\text{poly}(\text{PA-PDLA})$  进行分离提纯,实验柱温为  $23^\circ\text{C}$ ,使用的流动相为色谱纯  $\text{CHCl}_3$ ,流量为  $3.5 \text{ mL/min}$ ;采用日本分光 Jasco GPC-900 型凝胶渗透色谱分析聚乳酸的相对分子量( $M_{n,\text{GPC}}$ )及分子量分布( $M_w/M_n$ ),实验柱温为  $40^\circ\text{C}$ ,使用的流动相为色谱纯 THF,流量为  $1.0 \text{ mL/min}$ ;采用凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用仪(GPC-MALLS)(DAWN EOS,美国怀雅特技术公司)测定样品的分子量和黏度,实验柱温为  $40^\circ\text{C}$ ,使用的流动相为色谱纯 THF,流量为  $1.0 \text{ mL/min}$ ,利用美国怀雅特技术公司 ASTRA 5.1.6.0 软件计算  $\text{poly}(\text{PA-PLLA})$  和  $\text{poly}(\text{PA-PDLA})$  的绝对分子量( $M_{w,\text{GPC-MALLS}}$ )和特性黏数( $[\eta]$ ). 采用日本分光 Jasco J-720 型圆二色谱仪测试  $\text{poly}(\text{PA-PLLA})$  的圆振二向色性(CD 光谱)和紫外可见光光谱(UV-Vis),波程长度  $1 \text{ mm}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 引发剂的合成与表征

引发剂——4-乙炔基苯甲醇的合成分为 2 个步骤,合成路线见图 1. 第一个步骤是在催化剂

$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  和共催化剂  $\text{CuI}$  的作用下,进行 4-溴苯甲醇和三甲基硅基乙炔之间的 Sonagashira 偶联反应,得到 4-三甲基硅基乙炔基苯甲醇;第

二个步骤是在氟化四丁铵(TBFA)的作用下,脱除 4-三甲基硅基乙炔基苯甲醇中的三甲基硅基的反应,得到 4-乙炔基苯甲醇。

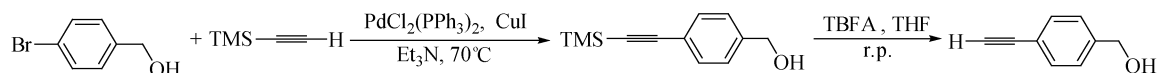


Fig. 1 Synthetic route of 4-ethynylbenzyl alcohol

4-三甲基硅基乙炔基苯甲醇和 4-乙炔基苯甲醇的核磁共振氢谱见图 2。由图 2 可见 4-三甲基硅基乙炔基苯甲醇特征峰,  $\delta = 0.25$  处为甲基氢原子,  $\delta = 7.2 \sim 7.6$  处为苯环氢原子,  $\delta = 4.7$  处为亚甲基氢原子,  $\delta = 1.7$  处为羟基氢原子, 这证明 4-溴苯甲醇和三甲基硅基乙炔之间发生了偶联反应。

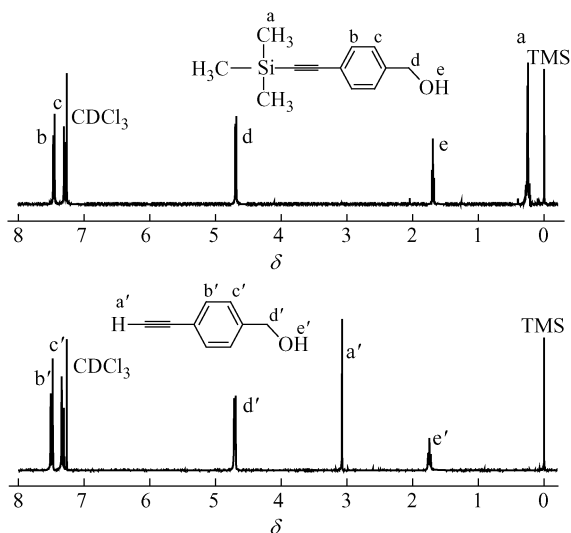


Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectra of 4-(trimethylsilyl)ethynylbenzyl alcohol (upper) and 4-ethynylbenzyl alcohol (lower)

将图 2 的 2 条曲线相对比,在 4-乙炔基苯甲醇的核磁共振氢谱中,  $\delta = 0.25$  处甲基氢原子的峰消失,同时在化学位移为 3.07 处出现了端炔基氢的特征峰,这说明成功地脱除了三甲基硅基。以上分析表明已合成了引发剂——4-乙炔基苯甲醇。

## 2.2 丙交酯活性开环聚合反应分析

在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中,以有机氮杂环化合物 DBU 为催化剂,以 4-乙炔基苯甲醇为引发剂,进行 L-丙交酯和 D-丙交酯的活性开环聚合反应,反应式见图 3。催化剂 DBU 与引发剂 4-乙炔基苯甲醇通过氢键形成中间体,该中间体中呈负电性的氧对丙交酯羰基中的碳进行亲核进攻,使丙交酯单体通过酰氧键断裂,进行开环反应,得到以苯乙炔为端基的聚 L-乳酸 (PA-PLLA) 和聚 D-乳酸 (PA-PDLA)。由于苯乙炔端基的存在,PA-PLLA 和 PA-PDLA 可以作为大分子单体进行进一步的聚合反应。

## 2.3 大分子单体的分子量控制

在这个开环聚合反应过程中,全部活性中心几乎同时生成,引发速率远大于增长速率,从而保证所有活性中心几乎以相同速率增长。因此这个反应可以有效地控制聚合物的分子量,得到分子

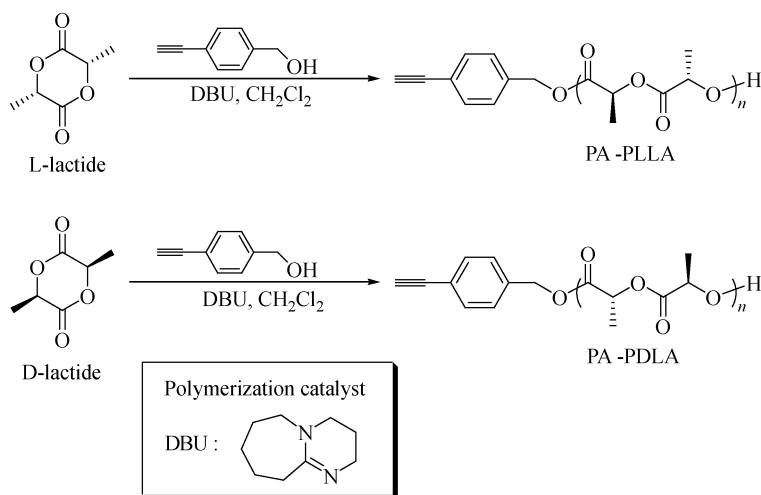


Fig. 3 Reaction schemes of living ring-opening polymerization of lactides

量分布窄,结构规整性好的聚合物.根据图3中 PA-PLLA 和 PA-PDLA 的分子结构,其分子量可按公式(1)进行计算:

$$M_{\text{PA-PLA, cal}} = M_{\text{lactide}} \times ([M]/[I]) \times \text{Conv}\% + M_{4\text{-ethynylbenzyl alcohol}} \quad (1)$$

式中  $M_{\text{PA-PLA, cal}}$  为根据 PA-PLA 结构式计算的分子量,  $M_{\text{lactide}}$  为单体丙交酯的分子量,  $[M]/[I]$  为聚合反应投料时单体和引发剂的摩尔比, Conv 为单体转化率 100% 时,  $[M]/[I]$  即为理论上的聚合度(DP),  $M_{4\text{-ethynylbenzyl alcohol}}$  为引发剂 4-乙炔基苯甲醇的分子量.要得到分子量为 3000 和 4000 的 PA-PLA, 根据公式(1)计算, Conv 为 100% 时,  $[M]/[I]$  分别为 19.9 和 26.8, 实验中控制  $[M]/[I]$  分别为 20 和 30.

## 2.4 大分子单体的表征

### 2.4.1 转化率与产率

在常温常压和氩气氛围下,以 DBU 为催化剂,以 4-乙炔基苯甲醇为引发剂,在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中实现了 L-丙交酯和 D-丙交酯的开环聚合反应,得到 PA-PLLA 和 PA-PDLA, 聚合反应的结果见表 1. 在 DBU 催化剂的作用下,丙交酯的开环聚合反应进行得很快,反应时间为 30 min 时,4 个样品的转化率均超过 99%. 通过在甲醇中再沉淀的方法提纯产物,获得了 > 80% 的产率.

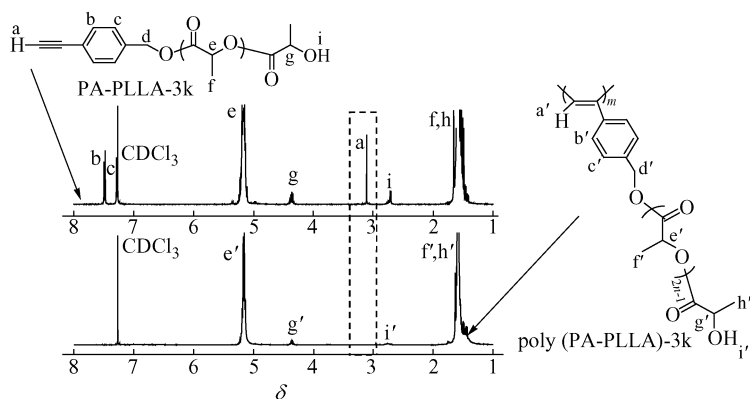


Fig. 4  $^1\text{H}$ -NMR spectra of PA-PLLA-3k (upper) and poly(PA-PLLA)-3k (lower)

### 2.4.3 GPC 分析

通过 GPC 测试得到的大分子单体 PA-PLLA 和 PA-PDLA 的数均相对分子量( $M_{n, \text{GPC}}$ )和分子量分布( $M_w/M_n$ )见表 1. 大分子单体的  $M_{n, \text{GPC}}$  随着  $[M]/[I]$  的增加而增大,  $M_{n, \text{GPC}}$  的变化趋势与  $\text{DP}_{\text{NMR}}$ 、 $M_{n, \text{NMR}}$  的变化趋势是一致的. 大分子单体的数均分子量与所设计的分子量基本一致. 4 个样品的  $M_w/M_n$  均  $\leq 1.10$ , 分子量分布很窄. 这说

### 2.4.2 $^1\text{H}$ -NMR 分析

采用  $^1\text{H}$ -NMR 对 PA-PLLA 和 PA-PDLA 的结构进行了表征. 以 PA-PLLA-3k 为例, 其核磁共振氢谱见图 4, 在  $\delta = 1.4 \sim 1.7$  和  $\delta = 5.1 \sim 5.2$  处出现的峰分别为 PA-PLLA 主链甲基和次甲基氢原子,  $\delta = 3.1$  处为 PA-PLLA 末端炔基氢原子,  $\delta = 7.3$  和  $\delta = 7.5$  为 PA-PLLA 末端苯环氢原子,  $\delta = 2.7$  处为 PA-PLLA 末端羟基氢原子,  $\delta = 4.3 \sim 4.4$  为与末端羟基相邻的次甲基氢原子. 核磁共振氢谱分析表明, 已合成了以苯乙炔为端基的大分子单体. 另外, 聚合度可以通过核磁共振氢谱中聚合物主链氢原子峰的积分和末端官能团氢原子的积分进行计算, 计算公式为:

$$\text{DP}_{\text{NMR}} = I_{\text{-CH-}}/I_{\text{PA-}}/2 \quad (2)$$

式中,  $\text{DP}_{\text{NMR}}$  为通过核磁共振谱计算的聚合度,  $I_{\text{-CH-}}$  为  $\delta = 5.1 \sim 5.2$  处聚合物主链次甲基氢原子峰的积分,  $I_{\text{PA-}}$  为  $\delta = 3.1$  处末端炔基氢原子峰的积分. 通过核磁共振谱计算的大分子单体的聚合度  $\text{DP}_{\text{NMR}}$  和根据  $\text{DP}_{\text{NMR}}$  计算的分子量  $M_{n, \text{NMR}}$  见表 1. 从表 1 可以看出,  $\text{DP}_{\text{NMR}}$  与单体和引发剂的摩尔比( $[M]/[I]$ )基本一致,  $M_{n, \text{NMR}}$  与所设计的分子量基本一致. 核磁共振氢谱分析表明, 成功地合成了分子量可控的苯乙炔端基的大分子单体.

明成功地合成了所设计大分子单体, 并有效地控制了其分子量和分子量分布.

### 2.5 大分子单体的均聚反应分析

在氩气氛围下, 以  $\text{CHCl}_3$  为溶剂, 在  $[\text{Rh}-(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$  催化作用下, PA-PLLA 和 PA-PDLA 的乙炔基发生聚合反应, 使溶液颜色呈红色, 得到以聚乳酸为侧链的聚苯乙炔, 反应式见图 5.

**Table 1** Polymerization results of lactide with 4-ethynylbenzyl alcohol as initiator<sup>a</sup>

|            | monomer   | [M]/[I] | Conv. <sup>b</sup> (%) | Yield (%) | $M_{n,GPC}$ <sup>c</sup> | $M_w/M_n$ <sup>c</sup> | DP <sub>NMR</sub> | $M_{n,NMR}$ <sup>b</sup> |
|------------|-----------|---------|------------------------|-----------|--------------------------|------------------------|-------------------|--------------------------|
| PA-PLLA-3k | L-lactide | 20      | 99.9                   | 82.1      | 3,660                    | 1.10                   | 19.7              | 2,970                    |
| PA-PDLA-3k | D-lactide | 20      | 99.4                   | 81.9      | 3,750                    | 1.09                   | 21.0              | 3,160                    |
| PA-PLLA-4k | L-lactide | 30      | 99.9                   | 82.6      | 4,720                    | 1.08                   | 28.9              | 4,300                    |
| PA-PDLA-4k | D-lactide | 30      | 99.1                   | 82.0      | 4,680                    | 1.08                   | 28.4              | 4,230                    |

<sup>a</sup>Polymerization condition; catalyst, DBU; [M] = 0.7 mol/L; [M]/[DBU] = 100/1; RT; <sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H-NMR; <sup>c</sup>Determined by GPC in THF

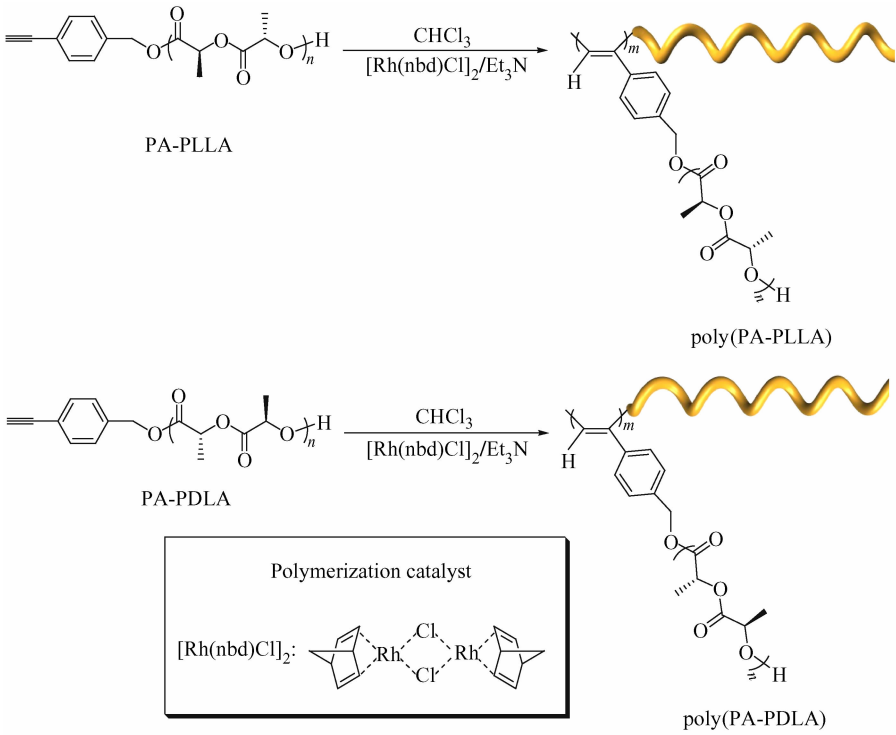


**Fig. 5** Reaction schemes of homopolymerization of polylactide macromonomers bearing 4-ethynylbenzyloxy end group

2.6 以聚乳酸为侧链的聚苯乙炔的合成与表征

2.6.1 分子量与分子量分布

聚乳酸大分子单体的聚合产物的 GPC 曲线见图 6. 聚合产物提纯前的 GPC 曲线为双峰,即产物由高分子量的均聚物和少量低聚物组成,无大分子单体的峰,说明大分子单体反应完全. 采用循环制备液相色谱对产物进行分离提纯,得到高分

子量的均聚物,其产率、相对数均分子量 ( $M_{n,GPC}$ ) 及分子量分布 ( $M_w/M_n$ )、绝对重均分子量 ( $M_{w,GPC-MALLS}$ ) 见表 2. 4 个样品均获得了较高的产率,产率均大于 87%,相对数均分子量 ( $M_{n,GPC}$ ) 为  $2.85 \times 10^5 \sim 3.84 \times 10^5$ ,分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 为  $2.06 \sim 2.90$ ,绝对重均分子量 ( $M_{w,GPC-MALLS}$ ) 为  $2.13 \times 10^6 \sim 2.74 \times 10^6$ .

**Table 2** Homopolymerization results of PA-PLLA and PA-PDLA<sup>a</sup>

|                  | Yield (%) | $M_{n,NMR}$ <sup>b</sup> of macromonomer | $M_{n,GPC}$ $\times 10^5$ <sup>c</sup> | $M_w/M_n$ <sup>c</sup> | $M_{w,GPC-MALLS}$ $\times 10^6$ <sup>d</sup> | $[\eta]$ <sup>d</sup> (mL/g) | $\alpha^d$ |
|------------------|-----------|------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|------------|
| poly(PA-PLLA)-3k | 88.4      | 2,970                                    | 2.85                                   | 2.27                   | 2.24                                         | 23.8                         | 0.77       |
| poly(PA-PDLA)-3k | 87.2      | 3,160                                    | 3.28                                   | 2.90                   | 2.13                                         | 22.0                         | 0.78       |
| poly(PA-PLLA)-4k | 88.6      | 4,300                                    | 3.84                                   | 2.06                   | 2.74                                         | 25.1                         | 0.74       |
| poly(PA-PDLA)-4k | 87.5      | 4,230                                    | 3.39                                   | 2.16                   | 2.28                                         | 23.1                         | 0.79       |

<sup>a</sup> Polymerization condition: [M] = 0.1 mol/L; [M]/[Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>/[Et<sub>3</sub>N] = 50/1/50; temperature, 30°C; <sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H-NMR;

<sup>c</sup> Determined by GPC in THF; <sup>d</sup> Determined by GPC-MALLS in THF

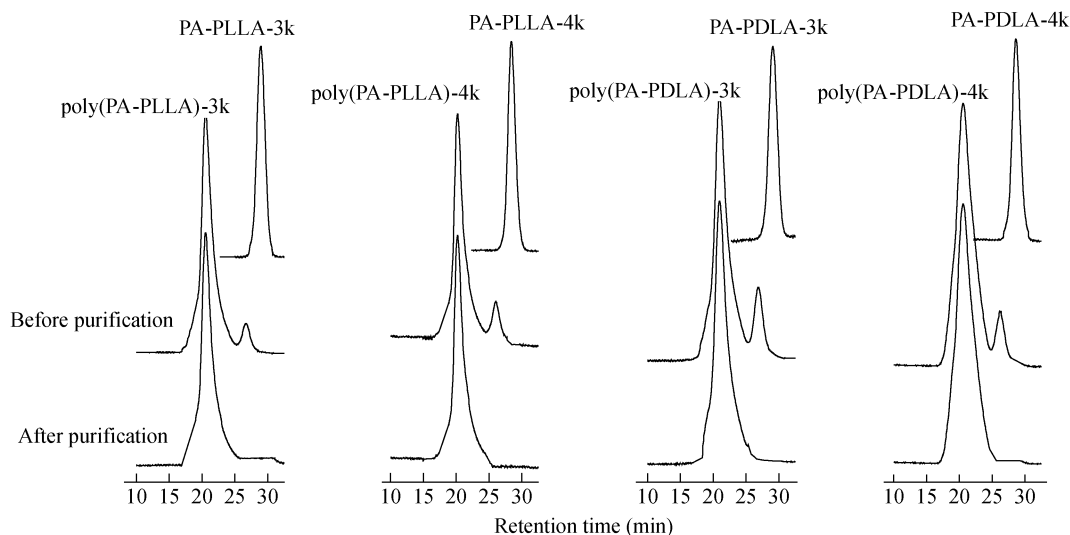


Fig. 6 GPC traces of PA-PLLA and PA-PDLA (upper), poly(PA-PLLA) and poly(PA-PDLA) before purification (middle), poly(PA-PLLA) and poly(PA-PDLA) after purification (lower)

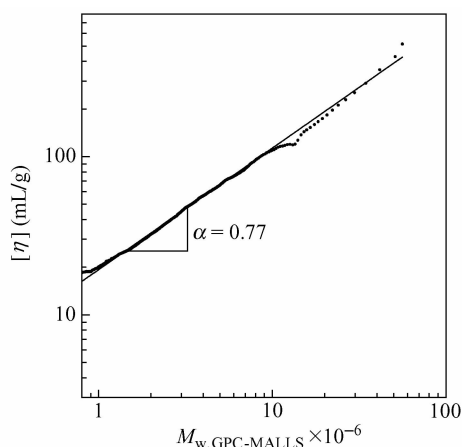


Fig. 7 Double-logarithmic plots of  $[\eta]$  versus  $M_{w, \text{GPC-MALLS}}$  for poly(PA-PLLA)-3k in THF at 25°C

通过配有黏度测试器的凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用仪(GPC-MALLS)测试样品的黏度,样品 poly(PA-PLLA)-3k 的黏度( $[\eta]$ )与其重均分子量的关系见图 7. 通过黏度与重均分子量的关系图,可以计算出 Mark-Houwink 方程(见公式(3))的常数  $\alpha$ ,这个常数  $\alpha$  可以用来评价溶液中聚合物的形态. 一般来讲,  $\alpha \leq 0.5$  意味着聚合物呈球形,  $\alpha = 0.6 \sim 0.8$  说明聚合物呈线形柔性链. 表 2 中聚乳酸大分子单体的均聚产物的  $\alpha$  值均在 0.6 ~ 0.8 范围内,说明其分子呈线形柔性链形态.

$$[\eta] = KM_{w, \text{GPC-MALLS}}^{\alpha} \quad (3)$$

## 2.6.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

采用 $^1\text{H-NMR}$ 对高分子量均聚产物进行表

征,见图 4. 在聚合产物 poly(PA-PLLA)-3k 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,  $\delta = 3.1$  处的末端炔基氢原子峰消失,说明苯乙炔基发生了聚合反应,生成了聚乙炔大分子链. 但可能是由于侧链的分子较大,主链的活动性较低, $^1\text{H-NMR}$ 谱图没有聚苯乙炔主链氢原子和苯环氢原子的信号.

## 2.7 以聚乳酸为侧链的聚苯乙炔的光学活性分析

由于侧链(PLLA 和 PDLA)具有手性,预见聚苯乙炔的主链会形成螺旋构象. 采用 CD 光谱分析 poly(PA-PLLA) 和 poly(PA-PDLA) 的主链构象,图 8 是 4 个样品在 DMSO 中的 CD 和 UV-Vis 光谱,这些聚合物在 300 ~ 650 nm 的范围内均出现了 Cotton 效应(434, 363 和 317 nm 处). 大分子单体在 300 nm 以上的区域没有 CD 信号,这些强烈的 Cotton 效应一定是聚苯乙炔主链所产生的,因此 poly(PA-PLLA) 和 poly(PA-PDLA) 的主链确实形成了螺旋构象. 而且 poly-(PA-PLLA) 和 poly-(PA-PDLA) 的 Cotton 效应的方向相反,这说明聚苯乙炔主链的 Cotton 效应的方向受大分子单体手性的影响,大分子单体的手性相同,聚苯乙炔主链 Cotton 效应的方向相同,大分子单体的手性相反,聚苯乙炔主链 Cotton 效应的方向相反.

图 9(a)为不同溶剂对 poly(PA-PLLA)-3k 手性光学性能的影响,图 9(b)显示了 poly(PA-PLLA)-3k 在不同溶剂中的颜色. 在极性溶剂中除六氟异丙醇(HFIP)外,在 363 nm 处均出现了明显的正的 Cotton 效应. 如图 9(a)所示, Cotton 效

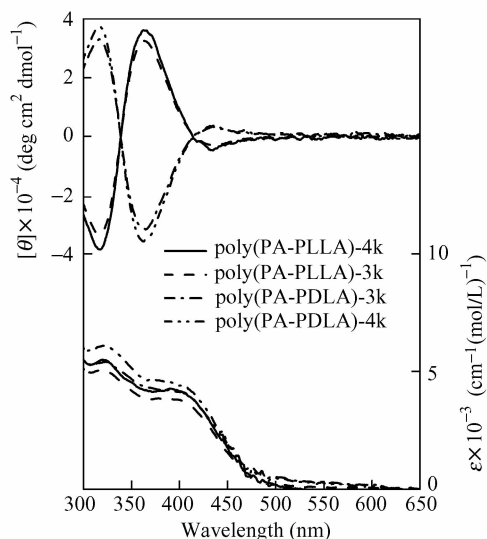


Fig. 8 CD (upper) and UV-Vis (lower) spectra of poly (PA - PLLA) and poly (PA - PDLA) in DMSO (1.0 mg/mL) at 25°C

应的强弱顺序为  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{二氧六环} < \text{THF} < \text{DMF} < \text{丙酮} < \text{乙腈} < \text{DMSO}$ , 这意味着 poly (PA-PLLA)-3k 主链的螺旋构象的规整程度在这些溶剂中按照相同的顺序递增. 这些现象可能是由于 poly (PA-PLLA)-3k 主链和不同溶剂的相互作用不同所造成的. 由图 9(b) 可见, 在 DMSO、乙腈、丙酮和 DMF 中, poly (PA-PLLA)-3k 溶液颜色十分相似, 呈黄色. 从图 9(a) 可见在这些溶剂中 poly (PA-PLLA)-3k 的 UV-Vis 吸收光谱十分相似, 这与相似的溶液颜色是一致的. 在 DMF、THF、二氧六环、二氯甲烷、三氯甲烷和六氟异丙醇中,

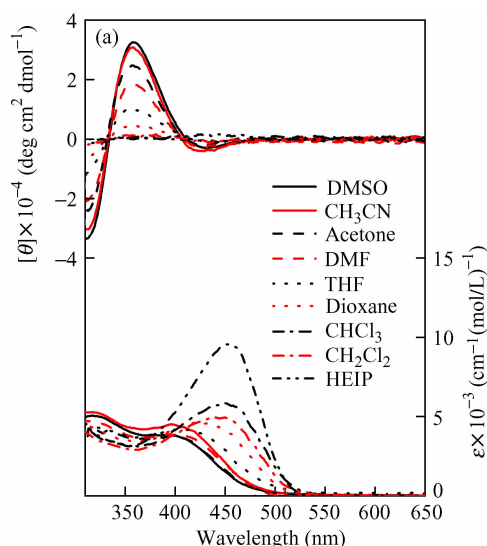
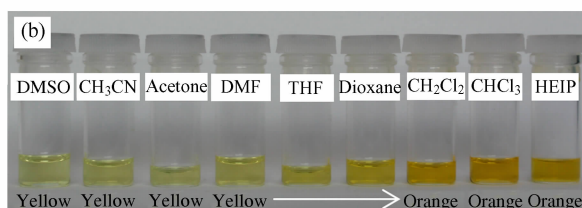


Fig. 9 (a) CD (upper) and UV-Vis (lower) spectra of poly(PA-PLLA)-3k in different solvents (1.0 mg/mL) at 25°C ;

(b) Photographs of the visible difference of poly (PA-PLLA) -3k in different solvents



poly (PA-PLLA) -3k 的 UV-Vis 吸收光谱逐渐红移, 摩尔吸收率 ( $\epsilon$ ) 逐渐增加, 溶液颜色由黄色逐渐变为橙色. 这种溶剂化显色现象可能与聚合物在这些溶剂中的构象的变化有关. 这可能是由于聚合物在这些溶剂中螺旋构象的规整程度依次降低, 主链由于共平面所引起的共轭程度依次增加所致.

聚合物螺旋构象的稳定性与温度变化有关, 当温度发生变化时规则的螺旋构象可能或多或少地转变为不规则的自由链. 图 10 为温度变化对 poly (PA-PLLA) -3k 手性光学性能的影响. 从图 10

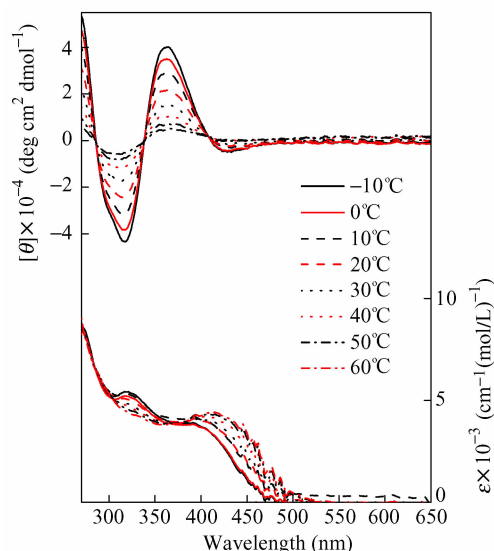


Fig. 10 CD (upper) and UV-Vis (lower) spectra of poly (PA-PLLA) -3k in DMF (1.0 mg/mL) at different temperature

可见, poly(PA-PLLA)-3k 的 Cotton 效应的强度随着温度的提高而降低. 这意味着 poly(PA-PLLA) 的螺旋构象的稳定性随着温度的提高而降低. 这是由于当升高温度时, 分子链运动加速, 其规整的螺旋结构在此过程中会受到破坏, 部分分子链从螺旋结构转变为无规卷曲结构; 当温度降低时, 分子链活性下降, 分子运动减慢, 有利于分子链螺旋结构的稳定存在, 部分分子链也会从无规卷曲构象转变为螺旋构象. 测试温度在  $-10 \sim 60^{\circ}\text{C}$  范围内变化时, poly(PA-PLLA)-3k 的 Cotton 效应具有可逆性, 说明在该温度范围内其无规卷曲构象与螺旋构象的转变是可逆的.

### 3 结论

利用 4-溴苯甲醇和三甲基硅基乙炔的 Sonagashira 偶联反应与三甲基硅基的脱除反应,

合成了 4-乙炔基苯甲醇. 以 4-乙炔基苯甲醇为引发剂, 有机氮杂环化合物 DBU 为催化剂, 常温常压下进行丙交酯的活性开环聚合反应, 实现了合成过程中聚乳酸分子量的有效控制, 合成了以苯乙炔为端基的聚乳酸大分子单体 PA-PLLA-3k、PA-PLLA-4k、PA-PDLA-3k 和 PA-PDLA-4k. 以  $[\text{Rh}-(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$  为催化剂, 实现了以苯乙炔为端基的聚乳酸大分子单体的均聚, 得到高分子量的以聚乳酸为侧链的聚苯乙炔, 该聚苯乙炔呈线形柔性链形态. 聚苯乙炔主链形成了螺旋构象, 而且 Cotton 效应的方向受大分子单体手性的影响, 在不同溶剂中其螺旋构象的规整程度不同, 螺旋构象的稳定性随着温度的提高而降低.

致谢 感谢岡本佳男教授 (Prof. Yoshio Okamoto) 对本研究提出的建议和帮助.

### REFERENCES

- 1 Kanki K, Masuda T. *Macromolecules*, 2003, 36: 1500 ~ 1504
- 2 Sakurai S, Okoshi K, Kumaki J, Yashima E. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 5650 ~ 5651
- 3 Lam J W Y, Cheuk K K L, Li B S, Xie Y, Tang B Z. *Chinese J Polym Sci*, 2007, 25(2): 119 ~ 122
- 4 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
- 5 Yashima E, Maeda K, Iida H, Furusho Y, Nagai K. *Chem Rev*, 2009, 109(11): 6102 ~ 6211
- 6 Peng W, Motonaga M, Koe J R. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13822 ~ 13826
- 7 Ohsawa S, Sakurai S, Nagai K, Banno M, Maeda K, Kumaki J, Yashima E. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(1): 108 ~ 114
- 8 Lai L M, Lam J W Y, Qin A, Dong Y, Tang B Z. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 11128 ~ 11138
- 9 Maeda K, Kuroyanagi K, Sakurai S, Yamanaka T, Yashima E. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2457 ~ 2464
- 10 Kakuchi R, Kodama T, Shimada R, Tago Y, Sakai R, Satoh T, Kakuchi T. *Macromolecules*, 2009, 42(12): 3892 ~ 3897
- 11 Cheuk K K L, Lam J W Y, Li B S, Xie Y, Tang B Z. *Macromolecules*, 2007, 40: 2633 ~ 2642
- 12 Sakai R, Okade S, Barasa B E, Kakuchi R, Ziabka M, Umeda S, Tsuda K, Satoh T, Kakuchi T. *Macromolecules*, 2010, 43(18): 7406 ~ 7411
- 13 Maeda K, Kamiya N, Yashima E. *Chem Eur J*, 2004, 10: 4000 ~ 4010
- 14 Otsuka I, Sakai R, Satoh T, Kakuchi R, Kaga H, Kakuchi T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 5855 ~ 5863
- 15 Wan Y, Wu H, Yu A, Wen D. *Biomacromolecules* 2006, 7: 1362 ~ 1372
- 16 Gerhardt W W, Noga D E, Hardcastle K. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 1735 ~ 1742
- 17 Barz M, Wolf K F, Canal F, Koynov K, Vicent J M, Frey H, Zentel R. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31(17): 1492 ~ 1500
- 18 Lefay C, Glé D, Rollet M, Mazzolini J, Bertin D, Viel S, Schmid C, Boisson C, D'Agosto F, Gigmes D, Barner-Kowollik C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(3): 803 ~ 813
- 19 Boullay O T, Marchal E, Martin-Vaca B, Cossío F P, and Bourissou D. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(51): 16442 ~ 16443
- 20 Chao C C, Chen C K, Chiang Y W, Ho R M. *Macromolecules*, 2008, 41: 3949 ~ 3956
- 21 Ho R M, Chiang Y W, Tsai C C, Lin C C, Ko B T, Huang B H. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 2704 ~ 2705

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OPTICALLY ACTIVE POLY(PHENYLACETYLENE) WITH POLYLACTIDE SIDE CHAINS

Chun-hong Zhang<sup>1,2</sup>, Guang-dong Su<sup>1</sup>, Hai-lun Wang<sup>1</sup>, Li-li Zhang<sup>1</sup>,

Xian-de Shen<sup>1</sup>, Jian-wei Bai<sup>1</sup>, Toshifumi Satoh<sup>3</sup>, Toyoji Kakuchi<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Polymer Materials Research Center, College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

(<sup>2</sup> Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology (College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University), Ministry of Education, Harbin 150001)

(<sup>3</sup> Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628, Japan)

**Abstract** Sonagashira coupling reaction between 4-bromobenzyl alcohol and trimethylsilylacetylene was carried out and then the trimethylsilyl group was removed to give 4-ethynylbenzyl alcohol. Living ring-opening polymerization of lactide was performed under normal pressure and temperature by using DBU as a catalyst and 4-ethynylbenzyl alcohol as an initiator. <sup>1</sup>H-NMR spectra and GPC were employed to characterize the chemical structure of the products and analyze the molecular weight and polydispersity. The results indicated that polylactide macromonomers bearing 4-ethynylbenzyloxy end group (PA-PLLA-3k, PA-PLLA-4k, PA-PDLA-3k, and PA-PDLA-4k) were successfully synthesized, and the molecular weight of the macromonomers was controlled effectively. Homopolymerization of the macromonomers was carried out by using [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>N as the catalyst to give poly(phenylacetylene)s with polylactide side chains (poly(PA-PLLA)-3k, poly(PA-PLLA)-4k, poly(PA-PDLA)-3k and poly(PA-PDLA)-4k). The poly(phenylacetylene)s were characterized by GPC, GPC-MALLS and <sup>1</sup>H-NMR. The results indicated that poly(PA-PLLA) and poly(PA-PDLA) possess linear flexible chain with high molecular weight. CD and UV-Vis spectra of the poly(phenylacetylene)s showed that poly(PA-PLLA) and poly(PA-PDLA) main chains assuredly possess predominantly one-handed helical conformations, and the direction of Cotton effects was affected by the chirality of macromonomers. The direction of Cotton effects of the poly(phenylacetylene)s was the same when the chirality of macromonomers was the same, Cotton effects of the poly(phenylacetylene)s were reverse when the chirality of macromonomers was reverse. The intensity of Cotton effects was various in different solvents, this meant that the regularity of helical conformation of the poly(phenylacetylene) main chain was variable in different solvents. Moreover, the stability of helical conformation of poly(phenylacetylene) decreased with the increasing temperature.

**Keywords** Lactide, Living ring-opening polymerization, Polylactide macromonomer, Homopolymerization of macromonomer, Poly(phenylacetylene), Helical conformation