

膦手性丙炔胺脯氨酸磷酸酯螺旋聚合物的合成与表征^{*}

任文娟 赵 东 张立群 岳冬梅^{**}

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 北京 100029)

摘 要 通过添加对映体拆分剂,合成了4种含膦手性的丙炔胺磷酸酯单体[HC≡CCH₂NH(P=O)R₁R₂]. 单体**1**, R₁ = OPh, R₂ = NC₄H₇COOCH₃; 单体**2**, R₁ = OPh, R₂ = NC₄H₇COOCH₂CH₃; 单体**3**, R₁ = OPh, R₂ = NC₄H₇COOC(CH₃)₃; 单体**4**, R₁ = Ph, R₂ = NC₄H₇COOC(CH₃)₃. ¹H-NMR 和 ³¹P-NMR 表征可知对映体(单体**1**)不能被拆分剂拆分,而单体**2**、单体**3**、单体**4**通过拆分剂可以制得单一手性的磷化合物. 以(nbd)Rh⁺[η⁶-C₆H₅B⁻-(C₆H₅)₃]为催化剂,以三氯甲烷为溶剂成功得到聚合物分子量范围在0.4 × 10⁻⁴ ~ 0.7 × 10⁻⁴,分子量分布在1.26 ~ 1.98范围的3种含手性膦侧基的丙炔胺类聚合物. 比旋光度([α]_D)、圆二色谱(CD)对聚合物的不同侧基及温度对光学活性的影响表明,聚合物具有良好的光学活性且能够形成单一方向的螺旋构象,说明膦手性在构建螺旋聚合物具有重要作用.

关键词 螺旋聚合物, 膦手性, 光学活性, 聚炔, 对映体

螺旋是物质的本质属性,人工合成螺旋聚合物所拥有的螺旋结构作为重要的二级结构对生命体维持生命活动具有重要的意义^[1-4]. 其中聚炔类作为典型的线性共轭大分子,主链的单双键交替结构导致聚合物的刚性结构,侧链不同功能基团的引入,赋予了聚炔形成螺旋结构的独特的功能^[5-10]. 关于聚炔的螺旋聚合物文献报道很多,但大都是关于碳手性螺旋聚合物的研究. 而含膦手性中心的螺旋聚合物鲜见报道^[11]. 膦手性化合物在生物方面起到很重要的作用,并在农药、生物和工业方面得到广泛的应用. Hisanari 等^[12]曾制备了一种以磷酸单乙酯作为侧基的聚苯乙炔,在光学活性胺的诱导下形成螺旋结构,并发现在用非手性胺替换光学活性胺或将侧基进行对应选择性甲基酯化后,这种聚合物仍对螺旋性保持“记忆性”. 本实验室在前期研究中也曾经合成一种含薄荷醇的聚炔丙基磷酰胺^[13],合成的聚合物具有单手性的膦侧基,并具有良好的光学活性,并且探讨了各种内外部因素如侧基、温度、溶剂等对螺旋性能的影响. 膦手性化合物通常是以对映体形式存在的,分离膦手性对映体得到单手性膦化合物显得尤为重要,而这也是得到膦手性螺旋聚合物的难点^[14]. 另外,与非常容易得到的碳手性螺

旋聚合物相比,自然界很少有膦手性形成的螺旋聚合物^[15]. 本文选用不同的 L-脯氨酸酯(L-脯氨酸甲酯、L-脯氨酸乙酯和 L-脯氨酸叔丁酯)作为膦手性化合物的拆分剂,采用缩合反应、柱层析以及重结晶的方法,借助合成单体过程中加入的对应体拆分剂的拆分作用,合成了3种含有单手性膦侧基的聚炔单体. 并合成具有膦手性的螺旋聚合物,研究磷氧键形成的氢键对螺旋聚合物的形成的影响以及研究膦手性各种影响因素对螺旋结构的影响,从而找到膦手性在构建光学活性螺旋聚合物中的作用.

1 实验部分

1.1 试剂

丙炔胺(99%, Acros)、薄荷醇(99.7%, Acros)、L-脯氨酸甲酯(99%, 武汉远成共创科技有限公司); L-脯氨酸乙酯(98%, 上海睿腾化工有限公司); L-脯氨酸酯叔丁酯(99%, 上海翰鸿化工科技有限公司); 苯氧基磷酰二氯(99%, Alfa); 苯基磷酰二氯(97%, Acros); 二氯甲烷,三氯甲烷(氢化钙回流12 h后使用); 无水乙醚、苯(北京化工厂); 催化剂(nbd)Rh⁺[η⁶-C₆H₅B⁻-(C₆H₅)₃]自制,合成方法参见文献[16,17]. 硅

^{*} 不对称聚合与手性高分子材料专题报道;2013-01-24 收稿,2013-01-30 修稿;国家自然科学基金(基金号 20774009)和教育部留学回国人员科研启动基金(基金号 LX-2008-04)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: yuedm@mail.buct.edu.cn

胶、碳酸氢钠、无水硫酸镁、乙酸乙酯、石油醚和甲醇均为分析纯试剂, 直接使用。

1.2 单体合成

1.2.1 苯氧基丙炔胺磷酸酯(单体 1~3)的合成

将苯氧基磷酰二氯(0.02 mol)溶于 30 mL 苯溶剂中, 置于 250 mL 圆底烧瓶中。L-脯氨酸酯(0.022 mol)溶于 15 mL 吡啶, 经恒压漏斗缓慢滴加到圆底烧瓶中, 反应 5 h。过滤后将滤液转移至圆底烧瓶中, 滴加入丙炔胺(0.04 mol), 反应 12 h。将滤液旋蒸去除大部分的溶剂, 得到黏稠油状物。用大量乙酸乙酯溶解油状物, 分别用 2 mol/L 盐酸、饱和 NaHCO_3 溶液洗涤, 最后用去离子水洗至中性。无水 MgSO_4 干燥, 经过滤后旋蒸去除溶剂乙酸乙酯, 得粗产物。色谱柱分离后经重结晶, 得到的 3 种产物的产率分别为 17.6%、6.8% 和 4.8%。

单体 1: 苯氧基磷酰二氯和 L-脯氨酸甲酯与丙炔胺反应, 将得到的粗产物重结晶, 得无色晶体, 产率 17.6%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.13 ~ 7.34 (5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 4.34 ~ 4.38 (1H, $-\text{NH}$), 3.82 ~ 3.86 (2H, $-\text{NHCH}_2$), 3.74 ~ 3.75 (3H, $-\text{OCH}_3$), 3.41 ~ 3.50 (2H, $-\text{N}-\text{CH}_2$), 3.33 ~ 3.36 (1H, $>\text{CH}-$), 1.89 (2H, $>\text{CH}_2$), 2.03 ~ 2.20 (1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.25 (2H, $>\text{CH}_2$); $^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.705, 7.982; $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 25.05, 30.12, 30.55, 31.35, 46.73, 51.94, 60.15, 71.01, 77.42, 81.70, 120.20, 124.20, 129.35, 150.84, 174.49; IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3252 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 3186, 2951, 2920, 2878, 1725, 1594, 1490, 1456, 1433, 1351, 1260, 1214, 1152, 1100, 1025, 1005, 941, 911, 836, 772, 691, 605, 531, 513, 478. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{P}$, 元素分析: C 55.90, H 5.90, N 8.69; 测试结果: C 55.01, H 6.17, N 8.67。

单体 2: 苯氧基磷酰二氯和 L-脯氨酸乙酯与丙炔胺反应, 得到的粗产物进行柱层析分离后重结晶, 得白色针状晶体, 产率 6.8%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.25 ~ 1.28 (3H, $-\text{CH}_3$), 1.89 (2H, $>\text{CH}_2$), 1.90 (1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.17 ~ 2.12 (2H, $>\text{CH}_2\text{CH}-$), 3.39 ~ 3.40 (2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2$), 3.46 (1H, $>\text{CH}-$), 3.81 ~ 3.83 (2H, $-\text{NCH}_2$), 4.18 ~ 4.20 (2H, $-\text{OCH}_2$), 4.30 ~ 4.32 (1H, $-\text{NH}$),

7.12 ~ 7.31 (5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); $^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.825; $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 14.23, 25.16, 25.15, 25.25, 30.99, 31.58, 31.67, 46.83, 46.90, 61.21, 71.052, 120.32, 120.37, 124.49, 129.60, 174.59; IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3246 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 3158, 2979, 2871, 1733, 1595, 1488, 1447, 1375, 1342, 1261, 1211, 1154, 1106, 1024, 926, 841, 770, 691, 608, 513. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_2\text{P}$, 元素分析: C 57.14, H 6.25, N 8.33; 测试结果: C 56.40, H 6.61, N 8.19。

单体 3: 苯氧基磷酰二氯和 L-脯氨酸叔丁酯与丙炔胺反应, 得到的粗产物进行柱层析分离后重结晶, 得白色针状晶体, 产率 4.8%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.47 (9H, $-\text{CH}_3$), 1.88 (2H, $>\text{CH}_2$), 1.96 (1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.16 ~ 2.17 (2H, $>\text{CH}_2\text{CH}-$), 3.45 (2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2$), 3.38 (1H, $>\text{CH}-$), 3.81 ~ 3.83 (2H, $-\text{NCH}_2$), 4.19 ~ 4.21 (1H, $-\text{NH}$), 7.11 ~ 7.29 (5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); $^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.04; $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 25.11, 25.20, 28.04, 31.67, 46.79, 46.86, 61.22, 70.97, 120.41, 124.41, 129.56, 152.33, 175.42; IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3273 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2979, 1734, 1593, 1490, 1420, 1393, 1367, 1348, 1230, 1191, 1157, 1110, 1022, 913, 852, 771, 742, 692, 612, 536, 507; $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_2\text{P}$, 元素分析: C 59.34, H 6.86, N 7.69; 测试结果, C 58.89, H 7.22, N 7.56。

1.2.2 苯基丙炔胺磷酸酯(单体 4)的合成

将苯基磷酰二氯(0.02 mol)溶于 30 mL 苯溶剂中, 置于 250 mL 圆底烧瓶中。L-脯氨酸叔丁酯(0.022 mol)溶于 15 mL 中, 置于恒压漏斗中。打开恒压漏斗, 缓慢滴加到圆底烧瓶中, 生成大量固体, 反应 5 h。反应结束, 过滤除去沉淀, 取滤液, 将滤液转移至圆底烧瓶中, 滴加入丙炔胺(0.04 mol), 反应 12 h。反应结束, 过滤, 取滤液, 旋蒸去除大部分的溶剂, 得到黏稠油状物。用大量乙酸乙酯溶解油状物, 分别用 2 mol/L 盐酸、饱和 NaHCO_3 溶液洗涤, 然后用去离子水洗至中性。无水 MgSO_4 干燥、经过滤后旋蒸去除溶剂乙酸乙酯, 得粗产物。色谱柱分离后重结晶, 得无色晶体, 产率 11.5%。

单体 4: 苯基磷酰二氯和 L-脯氨酸叔丁酯与丙炔胺反应, 得到的粗产物进行柱层析分离后重

结晶,得到无色晶体,产率 11.5%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.48 (9H, $-\text{CH}_3$), 1.77 (2H, $>\text{CH}_2$), 1.96 (1H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.11 ~ 2.17 (2H, $>\text{CH}_2\text{CH}-$), 3.02 ~ 3.03 (2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2$), 3.26 ~ 3.28 (1H, $>\text{CH}-$), 3.68 ~ 3.86 (2H, $-\text{NCH}_2$), 4.38 (1H, $-\text{NH}$), 7.45 ~ 7.89 (5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); $^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 20.90; $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 25.13, 27.92, 29.67, 31.32, 47.32, 59.27, 70.93, 81.08, 81.80, 128.27, 131.44, 132.06, 132.13, 173.96; IR (KBr, cm^{-1}): 3288 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 3223, 3062, 2975, 2852, 1738, 1592, 1438, 1361, 1367, 1347, 1211, 1146, 1017, 928, 889, 861, 833, 748, 732, 715, 696, 667, 632, 562, 541, 471; $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{-N}_2\text{P}$, 元素分析: C 62.07, H 7.18, N 8.04; 测试结果: C 62.04, H 7.25, N 8.10.

1.3 聚合物合成

1.3.1 苯氧基丙炔胺磷酸酯(单体 1~3)的聚合

在氮气保护下依次将 0.5 mmol 单体, 0.005 mmol 催化剂 (nbd) $\text{Rh}^+[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, 1 mL 三氯甲烷溶剂加入聚合瓶中, 放入 30 °C 的水浴中聚合, 反应 24 h 后, 用正己烷凝聚, 经过滤后干燥, 得聚合物粉末. Poly $\mathbf{2}$: IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3406 (N—H), 3228 (H—C=), 2978, 1738, 1593, 1491, 1454, 1217, 1144, 1106, 1026, 925, 768, 691, 533 cm^{-1} . Poly $\mathbf{3}$: IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3406 (N—H), 3226 (H—C=), 2977, 1738, 1594, 1491, 1455, 1392, 1367, 1220, 1145, 1107, 1024, 924, 768, 691, 532.

1.3.2 苯基丙炔胺磷酸酯(单体 4)的聚合

将 0.5 mmol 单体, 0.005 mmol 催化剂 (nbd)- $\text{Rh}^+[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, 1 mL 三氯甲烷溶剂, 加入到聚合瓶中. 在 30 °C 的水浴中聚合 24 h, 反应后用大量甲醇沉降, 过滤, 干燥, 得黄色聚合物粉末 Poly $\mathbf{4}$. IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3403 (N—H), 3176, 2976 (H—C=), 2875, 1739, 1438, 1392,

1367, 1153, 1084, 1017, 838, 750, 697, 573.

1.4 分析测试

红外表征用 Bruker TENSOR 27 型号的红外分析仪器进行, 将少量样品加溴化钾研磨成粉末压片, 进行红外谱图的扫描.

核磁共振表征使用 Bruker AV400 型号的核磁分析仪, 用 CDCl_3 做溶剂, 进行核磁磷谱 ($^{31}\text{P-NMR}$)、核磁碳谱 ($^{13}\text{C-NMR}$) 和核磁氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 的测定.

聚合物的 GPC 表征用 Waters 515-2410 型号的凝胶渗透色谱仪, 四氢呋喃流动相, 进行聚合物分子量及分子量分布的表征.

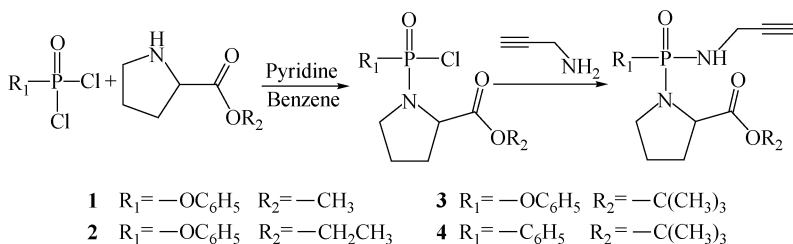
旋光度表征用 JASCO-P-1020 型号的自动旋光仪, 在三氯甲烷中, 进行单体及聚合物旋光度 ($[\alpha]_D$) 测定.

聚合物的圆二色谱及紫外表征用 Jasco-J810 型号的圆二色光谱仪, 在不同溶剂中, 测其聚合物的 CD 谱图.

2 结果与讨论

2.1 单体制备

磷是人体内的重要元素之一, 手性膦化合物更是在生物方面起到很重要的作用. 而磷具有五配位结构, 合成的化合物很容易形成对映体化合物而难以分离. 由于手性的重要作用, 单手性膦化合物的获取显得尤为重要, 而这也是有机膦化合物研究中的难点. 酯化后的 L-脯氨酸酯作为重要的拆分剂在手性膦的拆分方面有非常好的作用. 利用不同的 L-脯氨酸酯 (L-脯氨酸甲酯、L-脯氨酸乙酯、L-脯氨酸叔丁酯) 作为拆分剂去拆分含有磷侧基的聚炔单体, 本文共合成 4 种单体 [$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}(\text{P}=\text{O})\text{R}_1\text{R}_2$], 单体 $\mathbf{1}$: $\text{R}_1 = \text{OPh}$, $\text{R}_2 = \text{NC}_4\text{H}_7\text{COOCH}_3$; 单体 $\mathbf{2}$: $\text{R}_1 = \text{OPh}$, $\text{R}_2 = \text{NC}_4\text{H}_7\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; 单体 $\mathbf{3}$: $\text{R}_1 = \text{OPh}$, $\text{R}_2 = \text{NC}_4\text{H}_7\text{-COOC}(\text{CH}_3)_3$; 单体 $\mathbf{4}$: $\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{NC}_4\text{H}_7\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$, 见示意图 1.



Scheme 1 Synthesis of monomers 1~4

从产物的表征结果看,苯氧基磷酸酯 3 种单体的磷谱有差别. 将 3 个单体的磷核磁谱进行对比,如图 1 所示,可以看出,单体 1 在磷谱上显示出两个峰,说明单体 1 形成了磷的对映体,而单体 2 和单体 3 在磷谱上均显示为一个单峰,说明均形成单手性磷的化合物. 体积较小的 L-脯氨酸甲酯基团反应时形成对映异构体且不能有效分离,而体积较大的 L-脯氨酸乙酯与 L-脯氨酸叔丁酯均能形成单手性磷的单体,分析这种现象出现的原因是 3 种单体的反应过程基本相同,只有反应的 L-脯氨酸酯不同. 我们推测应该是单体 1 在反应时,相对于其他两种单体,由于有体积较小的 L-脯氨酸甲酯基的存在,提供了足够大的空间,使苯氧基脯氨酸甲酯基磷酰氯与丙炔胺反应时,炔胺反应基团可以从两个方向进攻,从而形成对映体. 而单体 2 和单体 3 拥有的侧基体积足够大以至于只形成一种异构体. 可以看出,L-脯氨酸甲酯相较于其他两个脯氨酸酯,即 L-脯氨酸乙酯与 L-脯氨酸叔丁酯在拆分手性磷化合物时不具有可拆分性. 另外,单体 3 与单体 4 的磷谱表征相比,单体 3 的磷谱吸收峰在 $\delta = 8.04$ 处,单体 4 的磷谱吸收在 $\delta = 20.90$ 处,其吸收位置有着显著的差异,二者相比仅是单体 3 多了一个氧原子,由于氧原子比碳原子有更高的电负性,其与磷原子相连,导致磷原子的电子密度下降,降低了磷原子的屏蔽效果,使得化合物核磁磷谱的化学位移向着高位移方向移动.

2.2 聚合物制备

聚丙炔酰胺一般是利用铑催化剂催化单体聚合得到. 以铑金属催化剂 $(nbd)Rh^+[\eta^6-C_6H_5B^-(C_6H_5)_3]$ 催化单体的聚合反应,得到 4 种单体的聚合物,单体的聚合反应如示意图 2 所示. 反应为配位聚合,单体与催化剂比例为 100:1,反应完

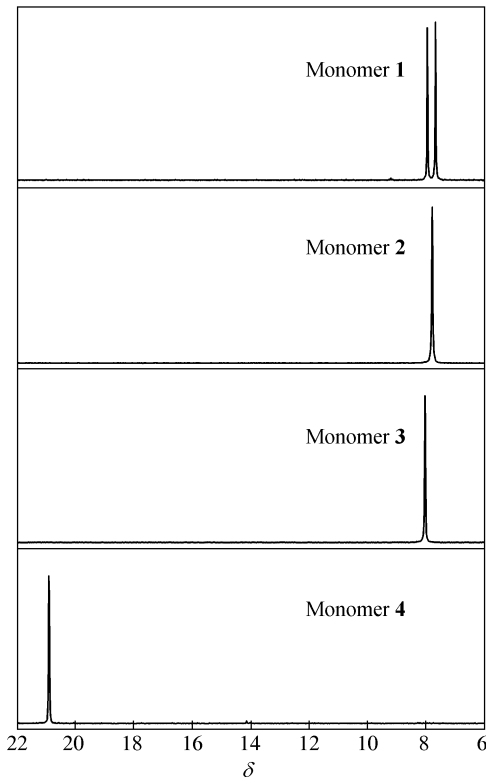
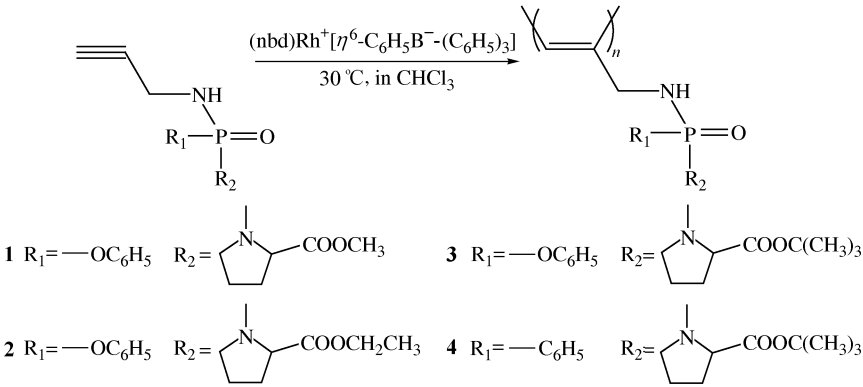


Fig. 1 ³¹P-NMR spectra of monomers 1 ~ 4

毕,带有脯氨酸酯侧基的聚合物用正己烷作为沉降剂沉降. 其聚合结果如表 1 所示. 聚合物的产率为 67% ~ 90%, 其中, Poly1 的聚合比较困难,得到的分子量非常低,只在 600 左右. Poly2, Poly3, Poly4 3 种聚合物分子量范围在 4100 ~ 7100, 分布较为适中,分子量分布在 1.26 ~ 1.98.

由表 1 可以看出,聚合物 Poly1 分子量非常低,可以说单体基本没有发生聚合,这可能是由于单体 1 甲基的存在影响单体的聚合活性,使得单体易形成二聚体. 比较 Poly2 和 Poly3 的分子量, Poly3 的分子量在 4000 左右,这表明随着脯氨酸酯体积的增大,侧基的大小形成的空间阻碍作用



Scheme 2 Polymerization of monomers 1 ~ 4

开始影响分子的聚合,导致分子量的降低. 以上说明,侧基的对映异构体结构与侧基的空间阻碍作用都会影响聚合反应的发生.

Table 1 Polymerization of monomers

Monomer/polymer	Yield (%)	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$[\alpha]_D^c$ (deg)
Monomer1	17.6	—	—	-0.03 ^c
Monomer2	6.8	—	—	-25.3 ^c
Monomer3	4.8	—	—	-21.9 ^c
Monomer4	11.5	—	—	-47.4 ^c
Poly1	72.0 ^a	0.59 ^b	1.95 ^b	-20.1 ^c
Poly2	79.4 ^a	7.1 ^b	1.98 ^b	-108.6 ^c
Poly3	67.0 ^a	4.1 ^b	1.26 ^b	-308.8 ^c
Poly4	90.2 ^a	4.5 ^b	1.33 ^b	438.0 ^c

^a (nbd)Rh⁺ [η⁶-C₆H₅B⁻-(C₆H₅)₃] as catalyst in CHCl₃ for 24 h, [M] = 0.5 mol/L, [M]/[Rh] = 100;^b Measured by GPC (polystyrenes standard, THF as an eluent);^c Measured by polarimetry in CHCl₃ at room temperature (c = 1.0 mg/mL)

我们对单体和聚合物采用 JASCO-P-1020 自动旋光仪进行了比旋光度的测定,如表 1 所示,由表中数据可以看出,单体 **1** 的比旋光度为 -0.03,接近于零,这是由于单体 **1** 形成的是磷的光学对映体,单体中同时存在几乎相同比例的左旋和右旋化合物,其旋光性相互抵消,使得比旋光度几乎为零. 对于聚合物 Poly**2** ~ **4**,相对于单体 **2** ~ **4** 的比旋光度(-25.3°, -21.9°和 -47.4°),聚合后,聚合产物的比旋光度变为单体的数倍或十几倍,由此数据可以初步判定,聚合物主链形成了单方向的螺旋构象. 而由单体 **4** 与 Poly**4** 的比旋光度,二者的方向相反,这表明聚合物的光学活性并非完全由手性侧基带来,而且由于聚合物主链形成螺旋结构,导致其光学活性呈现放大的效果.

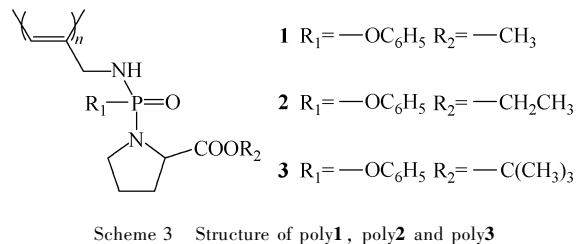
2.3 聚合物的二级结构

螺旋聚合物的螺旋结构受各种因素的影响,我们通过测定聚合物的紫外(UV-Vis)、圆二色谱(CD)可以反映螺旋聚合物的二级结构在不同侧基、不同温度、不同溶剂下的变化,以探求这些因素对于螺旋聚合物二级结构的影响.

2.3.1 侧基的影响

为研究不同 L-脯氨酸酯对聚合物二级结构的影响,我们选取 poly**1**, poly**2** 和 poly**3** 3 种聚合物进行对比,其结构如示意图 3 所示. 3 种聚合物其他结构相同,只是含有不同的 L-脯氨酸酯侧基.

图 2 描述的是 Poly**2** 和 Poly**3** 的 CD 和 UV-Vis 信号, poly**2** 在 310 nm 处形成了一个弱的负 Cotton 峰,聚合物 Poly**3** 在 310 nm 左右呈现比较



强的负 Cotton 峰, poly**2** 的信号强度比较弱,这可能是由于 Poly**2** 的侧基相对较小,不利于聚合物主链刚性结构的形成,也不利于螺旋结构的形成. 而 Poly**3** 具有非常强烈的 CD 及 UV-Vis 吸收峰,这表明 L-脯氨酸叔丁酯基团有利于聚合物螺旋结构的形成,脯氨酸酯体积的增大非但没有引起空间阻碍而破坏螺旋状态的形成,反而是体积越小越不易形成螺旋结构. 结合单体的制备,体积最小的 L-脯氨酸甲酯基团只能够形成磷的对映体,对磷化合物不能够有效拆分. L-脯氨酸乙酯形成螺旋结构的能力比较弱,只有 L-脯氨酸叔丁酯能够形成比较好的螺旋结构. 这充分说明 3 种 L-脯氨酸酯的基团体积越大越有利于螺旋结构的形成以及结构的稳定.

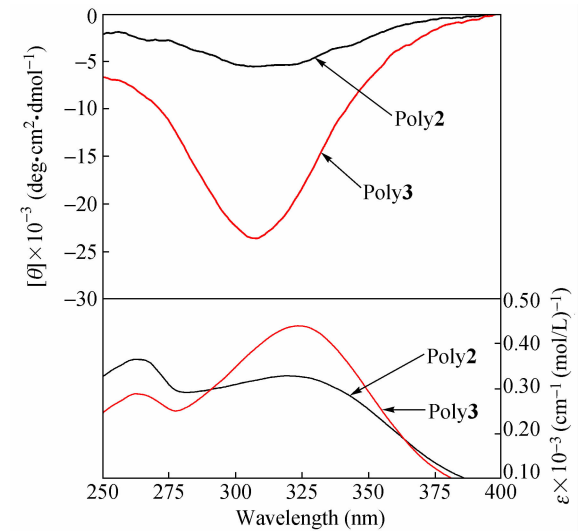
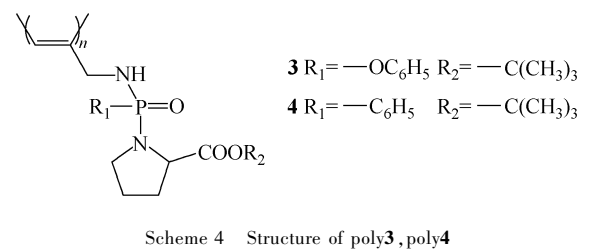


Fig. 2 CD and UV-Vis spectra of poly**2**, poly**3** at room temperature

为研究苯氧基和苯基对聚合物二级结构的影响,我们选取 poly**3**, poly**4** 2 种聚合物进行对比,其结构如示意图 4 所示. 2 种聚合物拥有相同的 L-脯氨酸酯的基团和手性,只是 R1 基的苯基和苯氧基不同.

图 3 是 Poly**3** 与 Poly**4** 的 CD 与 UV-Vis 谱图, Poly**3** 形成一个负的 Cotton 峰,而 Poly**4** 形成一个正的 Cotton 峰,表明两种聚合物主链形成的螺旋



方向相反,这与 2 种聚合物的比旋光度恰好照应. 对比 2 种聚合物, Poly3 和 Poly4 拥有相同的手性磷和 L-脯氨酸酯的侧基,只是 R_1 基 Poly4 不含氧原子,因为 R_1 基中的氧与手性中心磷原子直接相连,氧原子的存在与否直接影响到聚合物氢键的形成与稳定,继而影响到聚合物的螺旋结构,在此表现为同样的手性侧基由于 R_1 基中氧原子的存在,在诱导聚合物主链形成螺旋结构时所形成的螺旋构象方向相反. 二者的对比表明, R_1 基中氧原子对于聚合物螺旋构象的形成具有重要的影响.

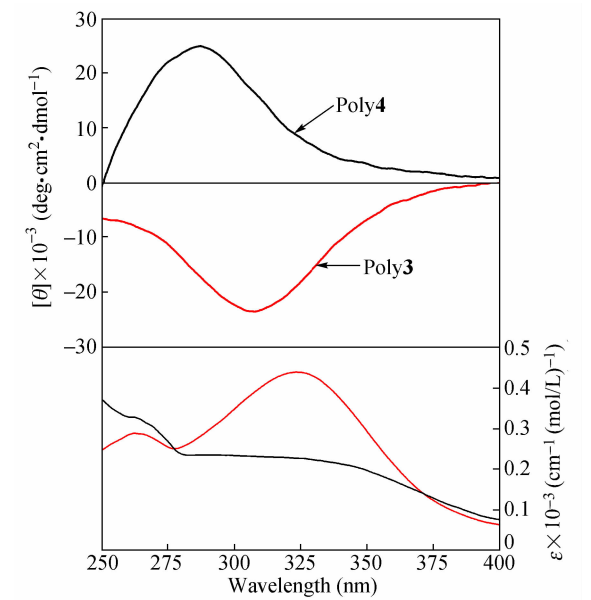


Fig. 3 CD and UV spectra of poly3, poly4 at room temperature

2.3.2 温度的影响

为考察螺旋聚合物的稳定性,我们研究了温度对螺旋结构的影响. 一般而言,随着温度的升高,分子运动加剧,会导致分子的螺旋状态逐渐解开,呈现无规状态,这不利于螺旋的形成. 我们考察了 Poly3 与 Poly4 在不同温度下的 CD 和 UV-Vis 谱图. 由图 4 和图 5 可以看出,随着温度从 20 °C 升至 60 °C, Poly3 在 310 nm 处的 CD 吸收峰,随着温度的逐渐升高而出现比较大的下降,同时,相应位置的紫外吸收峰也呈现下降的趋

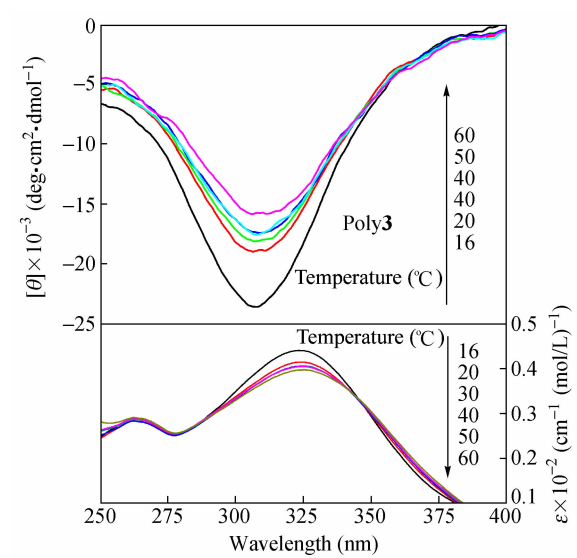


Fig. 4 CD and UV-Vis spectra of poly3 in $CHCl_3$ ($c = 0.274 \times 10^{-3}$ mol/L) at different temperature

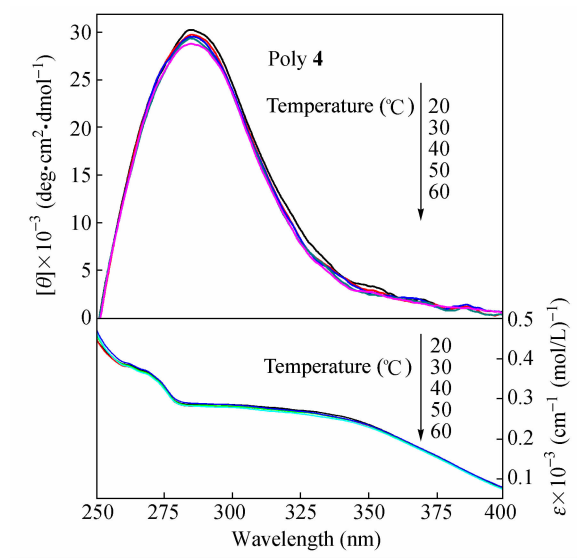


Fig. 5 CD and UV-Vis spectra of poly4 in $CHCl_3$ ($c = 0.287 \times 10^{-3}$ mol/L) at different temperature

势,这表明 Poly3 的螺旋结构出现变化,聚合物开始从螺旋结构向无规构象转变. 另外, Poly4 的 CD 吸收峰呈现少许的下降趋势,从 UV-Vis 吸收峰可以看出, Poly4 的 UV-Vis 吸收峰在温度升高后几乎没有太大的变化,这表明聚合物的主链双键结构变化不大. 最后, 2 种聚合物虽然随着温度升高都出现了螺旋效果的下降,但在 60 °C 时二者仍然具有比较大的 CD 吸收峰,这表明这两种聚合物主链结构虽然一部分转化为无规构象,但在 60 °C 仍能保持一定的螺旋构象,这说明这种含脯氨酸叔丁酯的单手性磷螺旋聚合物的热稳定性还是比

较好的,但相对来说,Poly4 的稳定性显然还是好于 Poly3.

2.3.3 甲醇的影响

聚炔类螺旋聚合物的构象通常是靠分子内的氢键和侧基间的空间位阻而稳定,根据以往关于手性磷螺旋聚合物的报道,除去侧基的影响,P=O 与 N—H 键之间形成的氢键对螺旋构象的形成起了重要作用.有文献曾经报道过,甲醇的存在可以破坏螺旋链中分子间的氢键.我们考察了甲醇对聚合物 Poly3 和 Poly4 的影响,见图 6 和图 7.由图可以看出,随着甲醇的量由 5% 增至 50%,Poly3 在 310 nm 处的 CD 吸收峰逐渐降低减弱,聚合物的光学活性逐渐降低,主链分子的螺旋构象逐渐减弱,这正是由于甲醇的加入破坏分子中 P=O 键与 N—H 键之间的氢键,导致分子的螺旋构象遭到破坏.对于 Poly4 与 Poly3 相比,二者呈现相同的变化趋势,但显然,Poly4 对于甲醇溶剂的加入的变化更为剧烈.

另外,随着甲醇的加入,Poly3 和 Poly4 的 CD 吸收峰逐渐向长波长位置移动,一般认为这是由于甲醇是强极性溶剂,这种溶剂的加入会导致聚合物在溶剂中发生聚集.以上结果表明,随着溶剂中甲醇的加入,甲醇会使聚合物氢键破坏,从而降低螺旋聚合物螺旋性能.

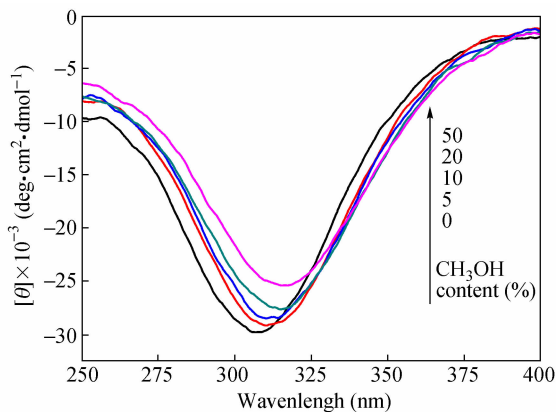


Fig. 6 CD spectra of poly3 in different CH₃OH contents ($c = 0.274 \times 10^{-3}$ mol/L) at room temperature

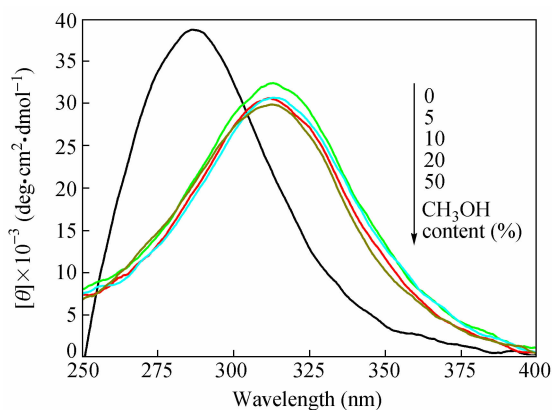


Fig. 7 CD spectra of poly4 in different CH₃OH contents ($c = 0.287 \times 10^{-3}$ mol/L) at room temperature

3 结论

(1)通过引入 3 种不同的拆分剂成功合成了 4 种含手性磷的丙炔胺脯氨酸磷酸酯单体,通过核磁、红外等手段证明得到的 L-脯氨酸甲酯基团对手性磷对映异构体不具有可拆分性,单体只能形成磷的光学对映体.而 L-脯氨酸乙酯、L-脯氨酸叔丁酯对手性磷化合物具有可拆分性,可以得到单手性磷的丙炔胺脯氨酸磷酸酯单体.

(2)以 $(\text{nbd})\text{Rh}^+[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 为催化剂,CHCl₃ 为溶剂成功聚合得到 3 种含单手性磷侧基的聚合物.聚合结果表明,含有 L-脯氨酸甲酯基团的磷化合物不能聚合.其他 3 种侧基单手性磷单体可以得到聚合物分子量范围在 $0.4 \times 10^4 \sim 0.7 \times 10^4$,分子量分布为 1.26 ~ 1.98 的聚合物.

(3)通过比旋光度 ($[\alpha]_D$)、圆二色谱 (CD) 及紫外 UV-Vis 研究了聚合物的二级结构,结果表明,随着侧基 L-脯氨酸酯基团的增大,聚合物光学活性增加,而与手性磷相连的 P—O 与 P—C 键的区别,则构成螺旋结构相反的次级结构.甲醇的加入以及温度的提高,聚合物的光学活性逐渐减弱,聚合物的螺旋构象由光学活性且能够形成单一方向的螺旋构象结构向自由链过渡.

REFERENCES

- 1 Junichi T, Ryoji N, Fumio S, Toshio M. *Macromolecules*, 2004, 37: 1175 ~ 1179
- 2 Cao Hongqing(曹洪庆), Cui Jiaxi(崔家喜), Liu Anhua(刘安华), Wan Xinhua(宛新华). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2010, (2): 222 ~ 230
- 3 Cao Hongqing(曹洪庆), Cui Jiaxi(崔家喜), Liu Anhua(刘安华), Wan Xinhua(宛新华). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (10): 1050 ~ 1055
- 4 Motonori B, Tomoko Y, Kanji N, Christian K, Stefan H, Eiji Y. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8718 ~ 8728
- 5 Ding L, Chen C N, Deng J P, Yang W T. *Polym Bull*, 2012, 69: 1023 ~ 1040
- 6 Ding L, Huang Y Y, Zhang Y Y, Deng J P, Yang W T. *Macromolecules*, 2011, 44: 736 ~ 743
- 7 Deng J P, Junichi T, Masashi S, Fumio S, Toshio M. *Macromolecules*, 2004, 37: 7156 ~ 7162
- 8 Toru F, Masashi S, Yoshihito I, Fumio S, Toshio M. *Macromolecules*, 2007, 40: 7079 ~ 7088
- 9 Lam J W Y, Dong Y P, Cheuk K K L, Tang B Z. *Macromolecules*, 2003, 36: 7927 ~ 7938
- 10 Yuichi A, Takahiro S, Kazuhide M, Katsuhiko M, Yoshio O, Eiji Y. *Macromolecules*, 2003, 36: 3345 ~ 3350
- 11 Morisaki Y, Ouchi Y, Fukui T, Naka K, Chujo Y. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 7011 ~ 7014
- 12 Hisanari O, Toyoharu M, Akira F, Katsuhiko M, Eiji Y. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2960 ~ 1965
- 13 Qie Jingjing(郇晶晶), Wei Bin(韦宾), Zhang Liqun(张立群), Yue Dongmei(岳冬梅). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2012, (10): 1170 ~ 1176
- 14 Akio M, Takashi N, Mitsuo K, Shingo M. *J. Agric Food Chem*, 1988, 36: 835 ~ 837
- 15 Pietrusiewicz K M, Zablocka M. *Chem Rev*, 1994, 94: 1375 ~ 1411
- 16 Hideo N, Yasushi M, Ryoji N, Masayoshi T, Toshio M. *Macromolecules*, 2000, 33: 3978 ~ 3982
- 17 Yue D M, Toru F, Kako T, Junichi T, Masashi S, Fumio S, Toshio M. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 1515 ~ 1524

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PROPARGYLPHOSPHONAMIDE HELICAL POLYMERS

Wen-juan Ren, Dong Zhao, Li-qun Zhang, Dong-mei Yue

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer, Ministry of Education
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Phosphorus has a structure with five coordination, this compound is easy to form enantiomers and can hardly be separated. In this paper, four propargylphosphonamide monomers [$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{NH}(\text{P}=\text{O})-\text{R}_1\text{R}_2$. Monomer **1**: $\text{R}_1 = \text{OPh}$, $\text{R}_2 = \text{NC}_4\text{H}_7\text{COOCH}_3$; monomer **2**: $\text{R}_1 = \text{OPh}$, $\text{R}_2 = \text{NC}_4\text{H}_7\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; monomer **3**: $\text{R}_1 = \text{OPh}$, $\text{R}_2 = \text{NC}_4\text{H}_7\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ and monomer **4**: $\text{R}_1 = \text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{NC}_4\text{H}_7\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$] were designed and synthesized. $^1\text{H-NMR}$ and $^{31}\text{P-NMR}$ show that monomer **1** can only form enantiomer and cannot be separated. But monomer **2**, monomer **3** and monomer **4** can be separated by resolving agent to form P-chiral diastereomeric monomers. Polymerization was carried out with $(\text{nbd})\text{Rh}^+[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ as catalyst in CHCl_3 giving four polymers with moderate molecular weights (M_n) ($0.4 \times 10^4 \sim 0.7 \times 10^4$) and M_w/M_n ($1.26 \sim 1.98$) by GPC, two factors (the pendent group and temperature) were observed to affect the helix structure of polymers. The optical activity and secondary structure of the polymers were characterized by specific rotations ($[\alpha]_D$), circular dichroism (CD) spectra and UV-Vis. It shows that the polymers have good optical activity and can form a single direction of the helical conformation. It was found that the secondary structure stability of the copolymer is better than homopolymer's in different mixed solvents, when the methanol quantity was up to 50%, CD spectra of poly**3** and poly**4** change largely, which shows methanol broke the hydrogen bond between phosphorus-oxygen bond and nitrogen-hydrogen bond.

Keywords Helical polymer, Chiral phosphorus, Optical activity, Polyacetylene, Enantiomer