

基于 L-(+)-酒石酸二乙酯的光学活性 聚酯的合成与表征*

栗 权 陈传福** 陈永明 习 复

(中国科学院、中国石化总公司高化联合开放实验室 中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 对基于 L-(+)-酒石酸二乙酯和邻、间、对位苯二甲酰氯的光学活性聚酯进行了合成. 这类聚酯的比旋光度与所采用的二酰氯有关, 依次为对苯 > 间苯 > 邻苯. 通过模型化合物、最小能量优化及圆二色谱等分析表征阐明了这类聚酯不同的结构形态特征.

关键词 光学活性聚酯, L-(+)-酒石酸二乙酯

近年来, 光学活性高分子的研究引起了人们很大的兴趣, 这不仅是因为在理论研究中探讨生命的本质特征具有重大意义, 而且在手性拆分、不对称催化、铁电、压电、非线性光学材料等实际应用方面也具有广阔的前景^[1,2]. 其中主链光学活性高分子又分为构型、构象不对称两大类^[1]. 构象型的光学活性来自于高分子链的整体不对称性, 如甲基丙烯酸三苯基甲酯(TtMA)在手性阴离子存在下而得到单向螺旋链的光学活性高分子^[3]; 构型不对称性光学活性高分子的光学活性则源于链单元的不对称中心, 如从光学活性(2,3)-二甲氧基-酒石酸与二胺制备光学活性聚酰胺^[4]. 有关主链构型光学活性聚酯方面的文献较少, Kobayashi^[5]报道从(2R,4R)-2,4-戊二醇同芳香类二甲酰氯制得具有很高旋光度的光学活性聚酯. 本文采用了 L-(+)-酒石酸二乙酯同苯二甲酰氯进行溶液缩聚, 得到了光学活性的聚酯. 并通过模型化合物、最小能量优化、圆二色谱等方法阐明了这类聚酯不同的结构形态特征.

1 实验部分

1.1 溶剂的纯化与单体的合成

1,2-二氯乙烷用 CaH_2 干燥重蒸, L-(+)-酒石酸二乙酯通过 CaH_2 干燥后减压蒸馏. 对苯二甲酰氯(TPC)用石油醚(90~120℃)重结晶, 间苯二甲酰氯(IPC)由间苯二甲酸和二氯亚砷合成^[6], 邻苯二甲酰氯(OPC)通过邻苯二间酸酐和五氯化磷按文献^[7]制得.

1.2 模型化合物(1)的合成

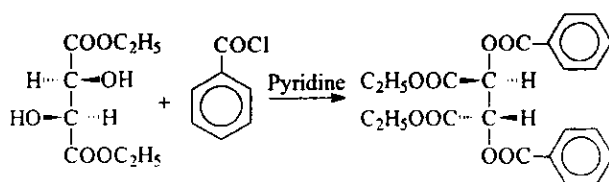
参照文献^[8]方法, 以 L-(+)-酒石酸二乙酯和苯甲酰氯制得(见 Scheme 1).

1.3 缩聚过程

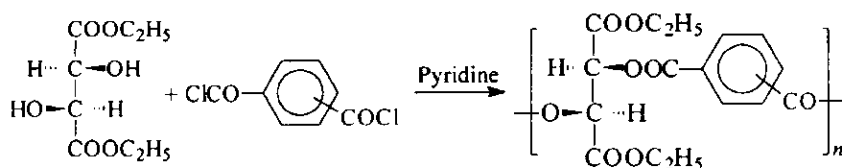
将 1.02g(4.93mmol)L-(+)-酒石酸二乙酯和 1.00g(4.93mmol)苯二甲酰氯加入反应管中, 通入氮气, 加入 10mL 1,2-二氯乙烷和 1mL 吡啶, 然后在 60℃ 氮气气氛下反应 24h. 将反应液倒入甲醇中, 沉淀, 过滤, 用水/甲醇(V/V, 1/1)洗二次, 再用甲醇洗二次,

* 1998-03-11 收稿, 1998-04-16 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29774039); ** 通讯联系人

真空干燥,即得最终产物.反应式如下:



Scheme 1 The synthesis of model compound



Scheme 2 The synthesis of optically active polyesters

1.4 测试

旋光度由 WZZ-15 型数字式自动旋光仪测得,溶剂为氯仿, $C = 1\text{g/dL}$;凝胶色谱(GPC)采用的是 Waters 210 凝胶色谱仪,四氢呋喃为淋洗剂,用单分散的聚苯乙烯标定;示差扫描量热分析(DSC)从 METTER DSC-25 示差扫描仪测定,升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$;X-ray衍射用 Rigaku D/max-3B 衍射仪测得;红外光谱在 Model IR-810 红外测定仪上测得;圆二色谱(CD)在 JASCOJ-500C 上测得,溶剂为四氢呋喃;紫外光谱(UV)用 HITACHI-557 紫外光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 结构形态特征

在 DSC谱图上三类聚酯的玻璃化转变温度(见表1)相差不大,但没有出现结晶熔融

Table 1 The yield and some physical properties of optically active polyesters

Run	Diacid chloride	Yield (%)	$M_w (\times 10^3)^a$	$[\alpha]_D^{25} b$	$T_g (^\circ\text{C})$
E1	TPC	67	6.6	-141°	61.6
E2	TPC	62	—	-138°	—
E3	IPC	50	5.0	-93°	65.2
E4	IPC	68	—	-97°	—
E5	OPC	53	8.8	-72°	72.0
E6	OPC	49	—	-72°	—

a. Measured by GPC method; b. Measured in CHCl_3 ; $C = 1\text{g/dL}$, at room temperature

峰,表明结晶度很低.这种低结晶度也可以从 X-ray 图(图略)反应出来.三类聚酯的红外光谱(图略)极相似,在 1700 和 $1600 \sim 1450\text{cm}^{-1}$ 处都具有碳基($\text{C}=\text{O}$)和苯环的相应吸

收谱带.但是由于所采用的酰氯苯环的取代位置不同,在 IR 谱上 $1000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 指纹区的苯环面外变形振动谱带的形状明显不同.

2.2 光学活性特征

从表 1 可以看出,所得聚酯的旋光度与所采用的苯二酰氯中邻、间、对位密切相关,它们的旋光度大小为对位 > 间位 > 邻位.作为模型化合物(1)它的旋光度为 -72.6° ,恰好与邻苯类聚酯的 -72° 接近.因此,邻位苯二甲酰氯生成的聚酯显然对立体构型的影响较小,而对位苯二酰氯生成的聚酯之所以具有高的旋光度,可能光学活性的聚酯本身的立体结构上发生了较大的变化,即除主链碳原子的不对称中心引起的构型不对称外,还可能存在构象的不对称性.因此,我们采用了计算机的 Alchemy 软件对上述三类聚酯按立体结构的最小能量优化处理(图 1,这里采用的为 8 个链单元).从优化结果侧视图和顶视图中都可以看出,对苯类聚酯具有明显的螺旋链结构,但邻苯类则没有,而是呈现为刚性的棒状,间苯类聚酯介于两者之间.这些结果与它们的旋光度大小顺序十分吻合.近藤史尚等^[9]从酰化酒石酸和芳香二胺合成出的光学活性聚酰胺的最稳定结构也呈螺旋结构,其优化结果与我们上述的对苯类聚酯极为相似.

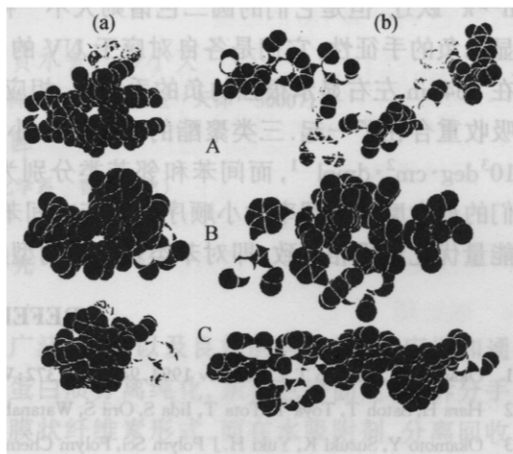


Fig.1 Minimization of the proposed pseudooctamer of L-(+)-diethyl tartrate and A). terephthaloyl chloride (E1), B). isophthaloyl chloride (E3), C). o-phthaloyl chloride (E5); (a) viewing end-on, (b) viewing side-on

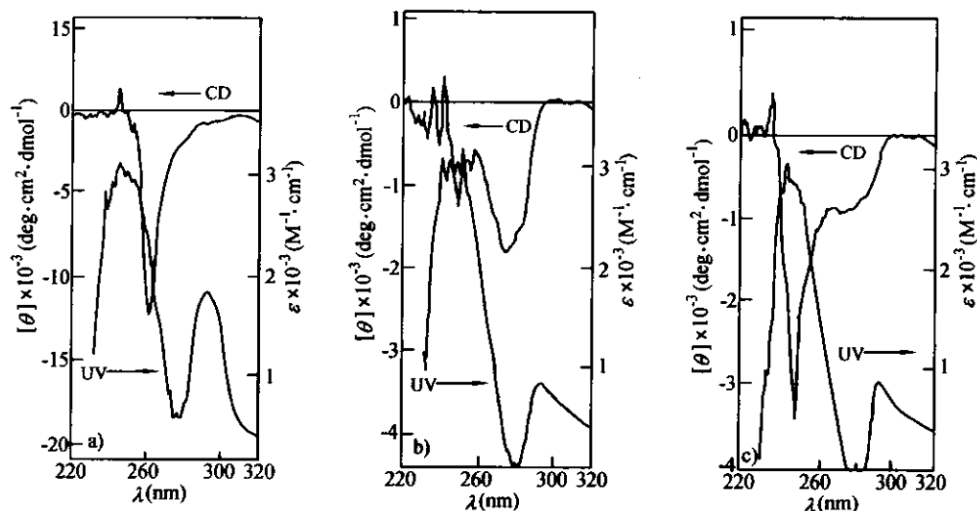


Fig. 2 CD and UV spectrum for polyesters ($C = 0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in THF) made from L-(+)-diethyl tartrate and a). terephthaloyl chloride (E1), b). o-phthaloyl chloride (E5) and c). isophthaloyl chloride (E3)

通过测定圆二色谱和相应的紫外光谱(见图 2, 对、间、邻位聚酯采用的样品分别为 E1、E3 和 E5), 我们还进一步探讨了上述聚酯的手性特征. 它们各自的紫外谱图的吸收位置和强度均相似, 在 250~260nm 以及 290nm 左右的吸收分别为苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁. 但是它们的圆二色谱则大不一样. 邻苯和间苯类聚酯在 250 和 270nm 左右均显示负的手征性, 它们是各自对应于 UV 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收; 但是, 对苯类聚酯则只在 264nm 左右显示很强的负的手征性, 相应于 UV 谱中的苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收重合在了一起. 三类聚酯的手征性大小也不同. 对苯类的最大摩尔椭圆率大于 $12 \times 10^3 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$, 而间苯和邻苯类分别为 $3 \sim 4 \times 10^3$ 和 $< 2 \times 10^3 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$, 它们的最大摩尔椭圆率大小顺序为对苯 $\gg$ 间苯 $>$ 邻苯. CD 测定的结果与旋光度测定、最小能量优化结果相一致, 即对苯类聚酯除构型的不对称性外, 还存在构象的不对称性.

REFERENCES

- 1 Okamoto Y, Nakano T. *Chem Rev* 1994, 94:349~372; Wulff G. *Angew Chem In Ed Engl*, 1989, 28:21~37
- 2 Hara H, Satoh T, Toya T, Tota T, Iida S, Orii S, Watanabe J. *Macromolecules*, 1988, 21:14~19
- 3 Okamoto Y, Suzuki K, Yuki H. *J Polym Sci, Polym Chem*, 1980, 18:3043~3051
- 4 Regano C, Martinez de Ilarduya A, Iribaren I, Rodriguez-Galan A, Galbis J A, Muñoz-guerra. *Macromolecules*, 1996, 29:8404~8412
- 5 Kobayashi T, Kakimoto M, Imai Y. *Polym J*, 1993, 25:741~746
- 6 McMaster L, Amann F F. *J Amer Chem*, 1928, 50:145~156
- 7 Clans, Hoch. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1886, 19:1187~1194
- 8 Wood C E, Nicholas S D. *J Chem Soc*, 1928, 1671~1696
- 9 Kondo F(近腾史尚), Iwaizumi T(尚泉卓), Kimura H(村木宏), Takeishi M(武石诚). *Kobunshi Ronbunshu(高分子论文集)(Japanese)*, 1997, 54:908~947

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OPTICALLY ACTIVE POLYESTER BASED ON L-(+)-DIETHYL TARTRATE

SU Quan, CHEN Chuanfu, CHEN Yongming, XI Fu

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Optically active polyesters based on L-(+)-diethyl tartrate and terephthaloyl chloride (TPC), isophthaloyl chloride (IPC), o-phthaloyl chloride (OPC) are synthesized and characterized by using model compound, computer simulation for the geometric minimization, UV spectra and circular dichroism. The optical activity of obtained polyesters has close relationship with the diacid chlorides used, i. e.: TPC $>$ IPC $>$ OPC. The morphology of the polyesters have been discussed by DSC and X-ray methods.

Key words Optically active polyester, L-(+)-diethyl tartrate