

(S)-6-丙烯酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘 负离子聚合合成螺旋聚 α, β -不饱和酮*

陈叶辉 张 劲 杨利文 阳年发**

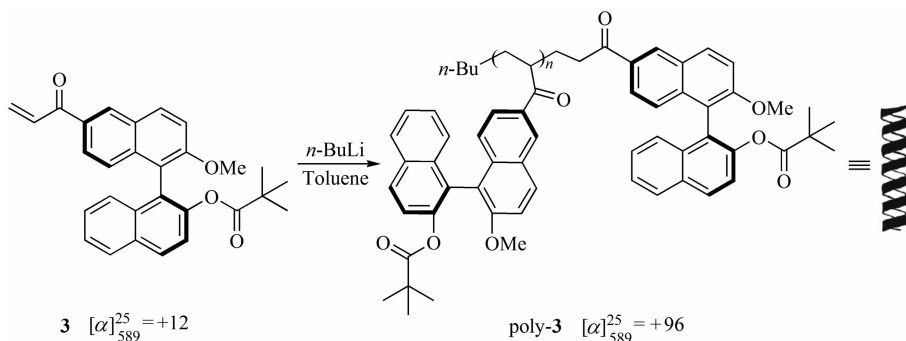
(湘潭大学化学学院 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室 湘潭 411105)

摘 要 在三氯化铝作用下(S)-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘经酰基化反应生成(S)-6-(3-氯丙酰基)-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘 **2a**. 在三乙胺存在条件下 **2a** 脱去氯化氢生成了(S)-6-丙烯酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘 **3**. 将单体 **3** 用正丁基锂作引发剂在甲苯溶液中进行负离子聚合. 聚合物 **3** 的比旋光度的绝对值 $[\alpha]_{589}^{25}$ 为 +96, 是其单体 **3** 的 8 倍. 通过对照聚合物和单体以及模型化合物如(S)-6-丙酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘 **2b** 和(S)-6-庚酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘 **2c** 之间的比旋光度和圆二色谱, 确认聚合物 **3** 以单手性螺旋结构的形式存在于溶液中. 聚合物 **3** 的各向异性因子 g 值是其单体的 18 倍, 这也证实了聚合物 **3** 的单手性螺旋结构.

关键词 手性, 合成, α, β -不饱和酮, 负离子聚合, 螺旋聚合物

螺旋聚合物表现出了广泛的应用前景, 例如对外消旋化合物的手性识别, 液晶的形成和不对称催化活性^[1]等. 自从 1953 年 Watson 和 Crick 发现了 DNA 的双螺旋结构以来^[2], 化学家们合成出了各种各样的具有螺旋构像的聚合物, 其中包括聚甲基丙烯酸酯^[3~10]、聚醛^[11, 12]、聚异氰化物^[13~15]、聚烯烃^[16~18]、聚异氰酸酯^[19~21]、聚硅烷^[22, 23]和聚醚^[24~26]等. 到目前为止, 很少有关于螺旋聚 α, β -不饱和酮的报道, 直到我们课题组分别用负离子和自由基聚合合法合成了螺旋聚薄荷基乙烯基酮^[27, 28]. 众所周知, 将聚甲基丙烯酸三苯甲基酯用作高效液相色谱的固定相时其容易与用作流动相的甲醇发生醇解作用使固定相的螺旋构

象消失从而使其失去手性识别能力, 大大缩短了固定相的使用寿命^[29]. 螺旋聚 α, β -不饱和酮不含酯键, 其有可能是聚甲基丙烯酸三苯甲基酯固定相的潜在替代品. 更重要的是, 基于联萘的手性聚合物在分子识别, 酮的不对称还原和催化有机金属试剂与羰基化合物的不对称加成反应中都有很好的应用^[30], 我们期望能将带联萘侧基的螺旋聚 α, β -不饱和酮衍生物应用于催化有机金属试剂与羰基化合物的不对称加成反应中. 本文合成了(S)-6-丙烯酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘 **3** 并将其用正丁基锂作引发剂在甲苯溶液中进行负离子聚合(示意图 1). 聚合结果表明聚合物 **3** 以单手性螺旋结构的形式存在于溶液中.



Scheme 1 The anionic polymerization of **3**

* 2014-02-17 收稿, 2014-03-20 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21172186)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: nfyang@xtu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验药品

所有试剂均为市售分析纯试剂,其中四氢呋喃和甲苯经金属钠回流后蒸出使用,其他的试剂未经任何处理直接使用.(S)-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘(**1**)根据文献^[31]合成.

1.2 测试仪器

AV-400 核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司;Polarmeter model 341 型旋光仪,美国 Perkin Elmer 公司;Vario EL 型元素分析仪,德国 Elementar 公司;Waters 1515 凝胶渗透色谱仪,上海魁元科学仪器有限公司;J-810 圆二色谱仪,日本 Jasco.

1.3 (S)-6-酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘(**2**)的合成

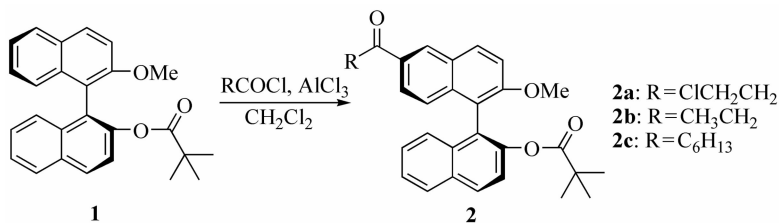
0 °C 时往(S)-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘(3.85 g, 10.0 mmol)、无水 AlCl₃(1.67 g, 12.5 mmol)和二氯甲烷(50 mL)的混合物中缓慢滴加酰氯(12.5 mmol),滴加完后将混合物在 0 °C 下搅拌反应 3 h(**2a** 和 **2b**)或在 25 °C 下搅拌反应 8 h(**2c**).往反应混合物中加入 20 mL 1 mol/L HCl 溶液,混合液分为两层,分离出有机层并将其用 1 mol/L HCl (20 mL × 3)和饱和食盐水(20 mL × 2)洗涤、无水硫酸镁干燥.将有机层过滤,滤液经减压蒸馏除去溶剂所得剩余物经柱层析(200~300 目硅胶;洗脱剂,V(石油醚):V(二氯甲烷)=3:1)分离即得(S)-6-酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘(示意图 2).

(S)-6-(3-氯丙酰基)-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘(**2a**)(4.3 g, 90%), $[\alpha]_{589}^{25} + 10.0$ (c 1.0, CHCl₃);¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 8.50 (s, 1H), 8.12 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.50~7.45 (m, 2H), 7.41 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.21 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.96

(t, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.55 (t, $J=6.8$ Hz, 1H), 0.74 (s, 9H);¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ): 196.38, 176.29, 157.47, 147.16, 136.54, 133.60, 132.02, 131.83, 130.05, 130.09, 129.37, 128.34, 127.81, 126.66, 126.11, 125.75, 125.58, 124.43, 124.38, 122.06, 118.19, 114.34, 56.59, 41.32, 38.98, 38.69, 26.61; C₂₉H₂₇ClO₄ 元素分析(%),计算值: C 73.33, H 5.73;实验值: C 73.35, H 5.70.

(S)-6-丙酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘(**2b**)(4.0 g, 91%), $[\alpha]_{589}^{25} + 9.0$ (c 1.0, CHCl₃);¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 8.50 (s, 1H), 8.11 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.98 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.50~7.44 (m, 2H), 7.42 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.31 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.23 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.07 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 1.25 (t, $J=7.1$ Hz, 3H), 0.73 (s, 9H);¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ): 200.63, 176.32, 157.10, 147.10, 136.20, 133.59, 132.25, 132.08, 131.79, 129.70, 129.53, 127.88, 126.62, 125.80, 125.64, 125.48, 125.18, 124.75, 124.58, 122.14, 117.98, 113.98, 56.52, 38.67, 31.82, 26.62, 8.54; C₂₉H₂₈O₄ 元素分析(%),计算值: C 79.07, H 6.41;实验值: C 79.05, H 6.45.

(S)-6-庚酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘(**2c**)(4.0 g, 88%), $[\alpha]_{589}^{25} + 11.0$ (c 1.0, CHCl₃);¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 8.50 (s, 1H), 8.11 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J=8.2$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.48~7.45 (m, 2H), 7.41 (d, $J=8.8$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.21 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.05 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.78~1.74 (m,



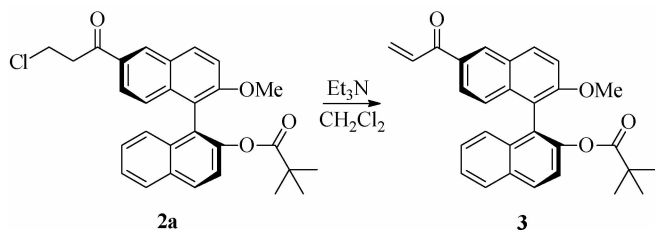
Scheme 2 Synthetic route of **2**

2H), 1.41 ~ 1.32 (m, 6H), 0.88 ~ 0.79 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.73 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 200.08, 176.19, 157.14, 147.17, 136.22, 133.65, 132.50, 131.98, 131.85, 129.82, 129.72, 128.33, 127.95, 126.61, 126.43, 125.82, 125.56, 124.80, 124.68, 122.11, 117.96, 114.04, 56.38, 38.64, 38.60, 31.84, 29.18, 26.60, 24.60, 22.77, 14.15; $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_4$ 元素分析(%), 计算值: C 79.81, H 7.31; 实验值: C 79.83, H 7.35.

1.4 (S)-6-丙烯酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘(3)的合成

在 Ar 氛围下,往溶有(S)-6-(3-氯丙酰基)-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘(9.5 g, 20.0 mmol)的无水 CH_2Cl_2 (50 mL) 溶液中缓慢滴加三乙胺(6.8 mL),滴加完后,将反应混合物在 25 $^\circ\text{C}$ 下反应 24 h. 将反应混合物倒入 10% 的稀盐酸(50 mL)中,此时溶液分层,分出有机层,将水层用 CH_2Cl_2 (10 mL $\times$ 2) 萃取,合并有机层,将有机层依次用 10% 稀盐酸(20 mL $\times$ 2) 和饱和食盐水(20 mL $\times$ 2) 洗涤、无水硫酸镁干燥. 将有机层过

滤,滤液减压蒸馏除去溶剂所得剩余物经柱层析(200 ~ 300 目硅胶;洗脱剂, $V(\text{石油醚}): V(\text{二氯甲烷}) = 2:1$) 分离得(S)-6-丙烯酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘 3 (8.6 g, 98%) (示意图 3), $[\alpha]_{589}^{25} + 12.0$ (c 1.0, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 8.50 (s, 1H), 8.12 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.49 ~ 7.44 (m, 2H), 7.42 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.33 ~ 7.29 (m, 2H), 7.24 ~ 7.19 (m, 2H), 6.50 (d, $J = 17.0$ Hz, 1H), 5.94 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 0.74 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 190.38, 176.20, 157.29, 147.13, 136.32, 133.61, 132.66, 132.47, 131.85, 131.79, 130.50, 129.45, 129.27, 128.26, 127.90, 126.57, 126.02, 125.76, 125.50, 125.18, 124.47, 122.00, 118.30, 114.25, 56.58, 38.65, 26.55; $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 元素分析(%), 计算值: C 79.43, H 5.98; 实验值: C 79.40, H 5.95.



Scheme 3 Synthetic route of 3

1.5 负离子聚合(典型步骤)

将装有一定量手性单体的聚合试管用氩气置换 3 次,在氩气氛围下加入除水甲苯. 将聚合试管置于设定的温度中搅拌 10 min 后加入一定量的 $n\text{-BuLi}$ 的正己烷溶液,将其聚合一定时间后倒入大量的甲醇中(溶液体积的 10 倍),抽滤分离得聚合物. 将聚合物按上述方法在甲醇中沉降 3 次后在 45 $^\circ\text{C}$ 干燥至重量不再变化即可.

2 结果与讨论

2.1 手性酮的合成

化合物 2a, 2b, 2c 和 3 的合成路线见示意图 2 和示意图 3. 2a, 2b 和 2c 通过相应的酰氯在三氯化铝的催化作用下与(S)-2-甲氧基-2'-特戊

酰氧基-1,1'-联萘发生酰基付克化反应得到. 酰基化发生在(S)-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘的 6 位^[31]. 在三乙胺的作用下,将 2a 脱去氯化氢即得 3. 关于化合物的合成纯化以及相关的表征数据见实验部分.

2.2 单体 3 的负离子聚合

以正丁基锂为引发剂甲苯作溶剂在不同的温度下对单体 3 进行了负离子聚合,聚合结果表明单体 3 能在实验条件下顺畅地进行聚合,聚合产率较高(>56%). 通过凝胶渗透色谱测试表明聚合物具有较高的分子量(>6400). 在不同的温度下聚合得到的聚合物均为白色粉末且其在一般溶剂中(如四氢呋喃、二氯甲烷、甲苯等)都有很好的溶解性. 详细聚合结果见表 1,从表中可以看出

聚合产率和聚合物的数均分子量 (M_n) 随着聚合温度的升高而增大,聚合物的分子量分布指数随着聚合温度的升高而变大,聚合物的比旋光度随着聚合温度的升高而降低。

Table 1 Anionic polymerizations of **3**^a

Entry	$T(^{\circ}\text{C})$	Polymer			
		Yield ^b (%)	$M_n^c \times 10^{-3}$	PDI ^c	$[\alpha]_{589}^{25\text{ }^{\text{d}}}$
1	25	73.2	7.9	1.41	+78.1
2	0	66.9	7.4	1.32	+82.3
3	-25	63.5	7.2	1.26	+87.6
4	-50	57.8	6.8	1.22	+90.5
5	-78	56.4	6.4	1.18	+96.0

^aSolvent: toluene, [monomer]₀ = 0.5 mol/L, initiator = *n*-BuLi, [initiator]₀ = 0.005 mol/L, reaction time: 24 h; ^bMeOH-insoluble part; ^cPDI = M_w/M_n , determined by GPC; ^d $c = 1.0\text{ mg/mL}$ in CHCl_3

2.3 聚合物的光谱性质及其二级结构

聚合物及相关的化合物的比旋光度见表 2,从表中可以看出单体 **3** 的比旋光度 $[\alpha]_{589}^{25}$ 为 +12.0,而聚合后其聚合物的比旋光度 $[\alpha]_{589}^{25}$ 则变为 +96.0,比旋光度绝对值足足有单体的八倍.根据范霍夫旋光加成理论^[32],手性化合物的光学活性是其各个手性原子的贡献的总和.因此,手性联萘侧基对聚合物比旋度的贡献应该与联萘基对单体 **3** 的贡献相似.所以相对于单体 **3** 而言,聚合物的比旋光度的不呈线性关系的增长绝不是因为手性联萘侧基的原因。

Table 2 Optical rotation of polymer and correlative compounds in CHCl_3 ^a

Substance	3	2b	2c	Poly- 3 ^b
$[\alpha]_{589}^{25}$	+12.0	+9.0	+11.0	+96.0

^aThe concentration was 1.0 mg/mL; ^bThe polymerization was conducted for 24 h at -78 °C in toluene using *n*-BuLi as an initiator.

为了进一步证明聚合物的比旋光度的不呈线性关系的增长不是来源于手性联萘侧基,合成了 2 种模型化合物 (S)-6-丙酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘 **2b** 和 (S)-6-庚酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘 **2c**. **3**, **2b** 和 **2c** 的比旋光度 $[\alpha]_{589}^{25}$ 见表 2. **2b** 的结构与聚合物的单体单元结构极为类似且其比旋光度 $[\alpha]_{589}^{25}$ 为 +9.0,与单体 **3** 的比旋光度接近,这就排除了单体单元是导致聚合物的比旋光度不呈线性关系增长的原因. **2c** 的结构与聚合物的端基结构相似且其比旋光度 $[\alpha]_{589}^{25}$ 为 +11.0,也与单体 **3** 的比旋光度接近,又排除了聚合物端基是导致聚合物的比旋光

度不呈线性关系增长的原因。
通过对比具有相似结构的聚合物^[27],导致聚合物的比旋光度不呈线性关系增长的原因是聚合物的主链螺旋构象。

聚合物的圆二色谱证实了聚合物的比旋光度不呈线性关系增长是来源于聚合物的主链螺旋构象. 聚合物 **3** 在 250 ~ 275 nm 和 285 ~ 325 nm 分别表现出了强烈的正的科顿效应 (Cotton effect) 信号和强烈的负的科顿效应信号 (图 1(a)). 这些科顿效应信号是由聚合物的螺旋构象引起而不是由手性的联萘侧基引起的,因为单体 **3**, 单体单元类似物 **2b** 以及聚合物端基类似物 **2c** 都含有手性联萘基团但它们几乎没有显示出科顿效应信号。

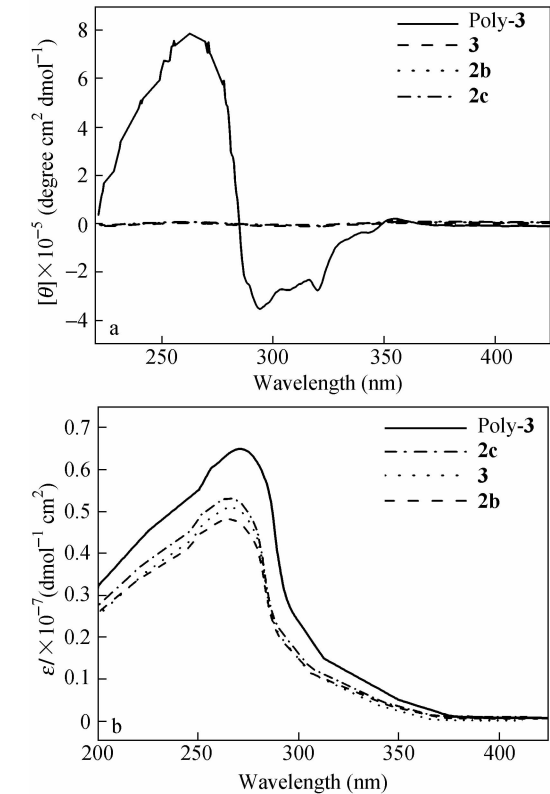


Fig. 1 CD (a) and UV-Vis spectra (b) of poly-**3**, and its corresponding compounds in THF at 25 °C
Concentration: $8.33 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ (referred to one monomeric unit) for all of CD and UV-Vis spectra of poly-**3**, $1.48 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ for the CD and UV-Vis spectra of **3**, **2b** and **2c**.

3, **2b** 和 **2c** 的紫外-可见光谱 (图 1(b)) 相差不大,它们的羰基 $n-\pi^*$ 跃迁吸收信号都在 270 nm 左右,聚合后聚合物的羰基 $n-\pi^*$ 跃迁吸收信号红移到 275 nm 左右.更重要的是,聚合物的羰基 $n-\pi^*$ 跃迁吸收信号强度远大于 **3**, **2b** 和 **2c** 的羰基 $n-\pi^*$ 跃迁吸收信号强度. 羰基 $n-\pi^*$ 跃迁吸

收信号强度的急剧增加就是由聚合物的螺旋构象引起^[33].

为了进一步确定聚合物的比旋光度不呈线性关系增长是来源于聚合物的主链螺旋构象,测定了聚合物、单体及其模型化合物的各向异性因子 g 值. g 值是一个表征化合物的各向异性的参数,是含有吸收基团的手性化合物的一个特征物理性质.通过测定 g 值可以更直观的表征聚合物的螺旋性,因为它消除了紫外吸收对化合物的摩尔吸光系数的影响.各物质的 g 值见表 3,从表 3 可以看出 **3**, **2b** 和 **2c** 的 g 值变化很小,可见加成和双键断裂对各向异性的影响较小.但聚合物 **3** 的各向异性因子 g 值是其单体的 18 倍,发生了很大的变化,证明聚合物的结构与单体、单体单元类似物 **2b** 以及聚合物端基类似物 **2c** 的结构有很大的不同,出现这种结果的原因就是聚合过程中聚合物主链螺旋结构的产生^[27].

Table 3 The g -values of **3**, **2b**, **2c** and poly-**3**^a

Substance	3	2b	2c	Poly- 3
g -value	1.96×10^{-5}	1.85×10^{-5}	1.76×10^{-5}	3.53×10^{-4}

^aThe polymer was obtained by polymerization for 24 h at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in toluene using n -BuLi as an initiator.

聚合物的比旋光度以及科顿效应与聚合物的规整度密切相关,因此分析了在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 2(a))和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 2(b))下负离子聚合所得到的聚合物的核磁共振碳谱.因为靠近聚合物主链的羰基的核磁共振碳谱特征峰与其他信号峰分离,能从其核磁共振碳谱宽度较直观地看出聚合物的规整度差异.从图 2(a)和图 2(b)可以看出在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 得到的聚合物的羰基的核磁共振碳谱(从 $\delta = 202.59$ 到 $\delta = 201.90$)较 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 得到的聚合物的羰基的核磁共振碳谱(从 $\delta = 203.27$ 到 $\delta = 200.93$)宽度要窄,说明随着聚合温度的升高聚合物的规整度变差.

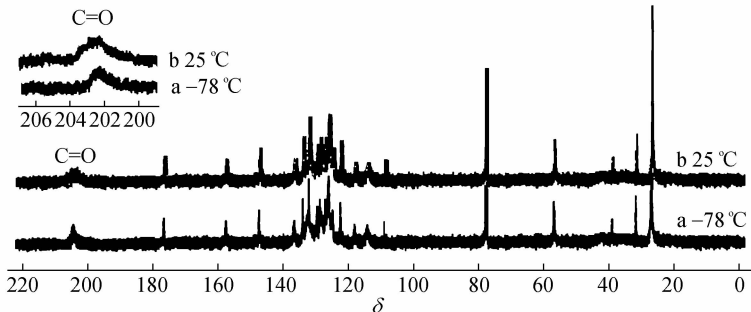
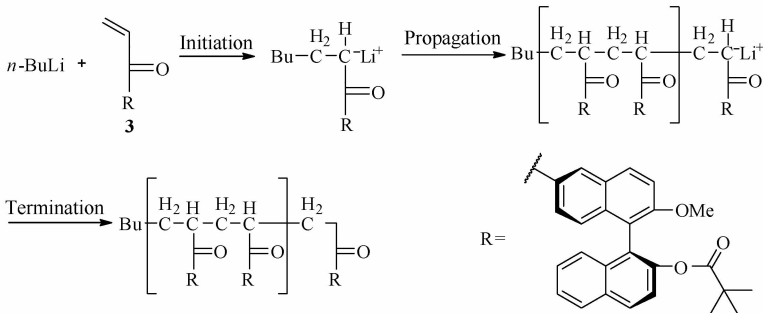


Fig. 2 ¹³C-NMR of polymers obtained at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) and $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) in CDCl_3

同时还对立构规整性聚 α , β -不饱和酮的可控合成机理进行了探讨(示意图 4).单体 **3** 在引发剂正丁基锂的作用下形成链增长种,聚合链在增长的过程中由于侧基的大位阻迫使其以全同立构的形式排列,因为从图 2(a)可以看出位于 $\delta =$

$50 \sim 60$ 的核磁共振碳谱是聚合物侧基上的甲氧基上的甲基的信号峰且只有 1 组,如果聚合链以间同立构的形式排列则该信号峰有 2 组.

聚合温度对聚合物的圆二色谱的影响见图 3,从图 3 中可以看出聚合物在 $250 \sim 275\text{ nm}$ 和



Scheme 4 Synthetic mechanism of poly-**3**

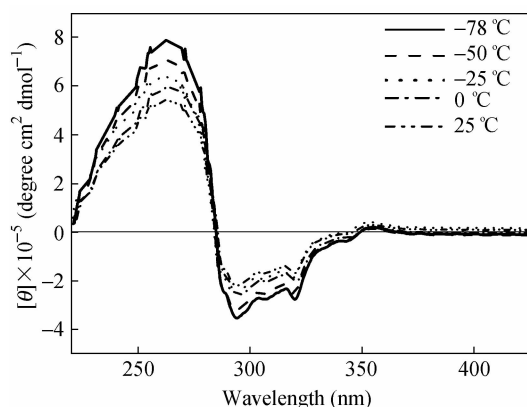


Fig. 3 CD spectra of poly-**3** obtained at different temperature in THF at 25 °C

Concentration: 8.33×10^{-6} mol/L referred to one monomeric unit

285 ~ 325 nm的科顿效应信号随着聚合温度的升高而减弱,表明随着聚合温度的升高,聚合物的规

整度变差,单手性螺旋过量降低.

Okamoto 等^[34]曾经报道光学活性的甲基丙烯酸苯基-2-吡啶基邻甲苯基甲基酯的聚合物的比旋光度的绝对值是其单体的4倍并确认比旋光度的增加是由于聚合物主链螺旋引起而非手性侧基的作用.对比本文的聚合物与单体之间的比旋光度的比值和甲基丙烯酸苯基-2-吡啶基邻甲苯基甲基酯的聚合物与其单体之间的比旋光度的比值的关系,可以确信聚合物**3**是以单手性螺旋结构的形式存在的.

3 结论

合成了一种新型的带大位阻手性联萘侧基的 α , β -不饱和酮——(S)-6-丙烯酰基-2-甲氧基-2'-特戊酰氧基-1,1'-联萘**3**,将**3**用正丁基锂作引发剂在甲苯溶液中进行了负离子聚合,经证实聚合物**3**以单手性螺旋结构的形式存在.

REFERENCES

- Nakano T, Okamoto Y. Chem Rev, 2001, 101(12): 4013 ~ 4038
- Watson J D, Crick F H C. Nature, 1953, 171(4356): 737 ~ 738
- Okamoto Y, Suzuki K, Ohta K, Hatada K, Yuki H. J Am Chem Soc, 1979, 101(16): 4763 ~ 4765
- Nakano T, Okamoto Y, Hatada K. J Am Chem Soc, 1992, 114(4): 1318 ~ 1329
- Okamoto Y, Ishikura M, Hatada K, Yuki H. Polym J, 1983, 15(11): 851 ~ 853
- Okamoto Y, Mohri H, Hatada K. Chem Lett, 1988, 17(11): 1879 ~ 1882
- Yashima E, Okamoto Y, Hatada K. Macromolecules, 1988, 21(3): 854 ~ 855
- Nakano T, Matsuda A, Mori M, Okamoto Y. Polym J, 1996, 28(4): 300 ~ 306
- Nakano T, Satoh Y, Okamoto Y. Polym J, 1998, 30(8): 635 ~ 640
- Ren C, Chen F, Xi F, Nakano T, Okamoto Y. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1993, 31(11): 2721 ~ 2728
- Vogl O, Miller H C, Sharkey W H. Macromolecules, 1972, 5(5): 658 ~ 659
- Ute K, Hirose K, Kashimoto H, Hatada K, Vogl O. J Am Chem Soc, 1991, 113(16): 6305 ~ 6306
- Millich F, Baker G K. Macromolecules, 1969, 2(2): 122 ~ 128
- Nolte R J M A, van-Beijnen J M, Drenth W. J Am Chem Soc, 1974, 96(18): 5932 ~ 5933
- Deming T J, Novak B M. J Am Chem Soc, 1992, 114(20): 7926 ~ 7927
- Pino P, Lorenzi G P. J Am Chem Soc, 1960, 82(17): 4745 ~ 4747
- Zhi J G, Zhu Z G, Liu A H, Cui J X, Wan X H, Zhou Q F. Macromolecules, 2008, 41(5): 1594 ~ 1597
- Cui J X, Liu A H, Zhi J G, Zhu Z G, Guan Y, Wan X H, Zhou Q F. Macromolecules, 2008, 41(14): 5245 ~ 5254
- Green M M, Gross R A, Schilling F C, Zero K, Crosby C. Macromolecules, 1988, 21(6): 1839 ~ 1846
- 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(21): 3138 ~ 3154
- Green M M, Peterson N C, Sato T, Teramoto A, Cook R, Lifson S. Science, 1995, 268(5219): 1860 ~ 1866
- Fujiki M. J Am Chem Soc, 1994, 116(13): 6017 ~ 6018
- Frey H, Moeller M, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1994, 27(7): 1814 ~ 1818
- Cao J, Yang N F, Li J C, Yang L W. Polym Bull, 2007, 59(4): 481 ~ 490
- Cao J, Yang N F, Wang P D, Yang L W. Polym Int, 2008, 57(3): 530 ~ 537
- Sun Y K, Yang N F, Liu J, Cao J, Gong H. Polymer, 2010, 51(24): 5712 ~ 5718
- Wu S, Yang N F, Yang L W, Cao J, Liu J. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2010, 48(6): 1441 ~ 1448

- 28 Wu S, Yang N F, Liu Y L, Cao J, Hu H, Sun Y K, Liu J. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2011; 49(1): 293 ~ 299
- 29 Yuki H, Okamoto Y, Okamoto I. J Am Chem Soc, 1980, 102(20): 6356 ~ 6358
- 30 Pu L, Yu H B. Chem Rev, 2001, 101(3): 757 ~ 824
- 31 Heiko H, Yasuhiro U. Tetrahedron, 2003, 59(5): 619 ~ 630
- 32 Van't H. Die Lagerung der Atome im Raum, 2nd ed. Vieweg; Braunschweig, 1894. 119
- 33 Deng J, Luo X, Zhao W, Yang W. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2008, 46(12): 4112 ~ 4121
- 34 Okamoto Y, Yashima E, Hatada H. J Polym Sci Part C Polym Lett, 1987, 25(7): 297 ~ 301

Helical Poly(α , β -unsaturated ketone) from Anionic Polymerization of (S)-6-Acrylyl-2-methoxy-2'-pivaloyloxy-1,1'-binaphthyl

Ye-hui Chen, Jin Zhang, Li-wen Yang, Nian-fa Yang*

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract (S)-6-(3-Chloropropionyl)-2-methoxy-2'-pivaloyloxy-1,1'-binaphthyl **2a** was synthesized *via* acylation of (S)-2-methoxy-2'-pivaloyloxy-1,1'-binaphthyl using AlCl₃ as a catalyst. In the presence of triethylamine, HCl was eliminated from **2a** to create monomer (S)-6-acrylyl-2-methoxy-2'-pivaloyloxy-1,1'-binaphthyl **3**. The monomer **3** was anionically polymerized using *n*-BuLi as an initiator in toluene. The absolute value of specific optical rotation [α]₅₈₉²⁵ of poly-**3** is +96 and is about 8 times of that of starting monomer **3**. The large increase in magnitude indicates that the optical activity of poly-**2** is not solely attributed to the configurational chirality in the side pendant of binaphthyl and suggests that a higher chiral structure, most likely a secondary helical structure, has been formed. Poly-**3** was confirmed to exist in the form of one-handed helical structure in solution by means of comparing the specific optical rotation and the CD spectra with that of **3** and the model compounds such as (S)-6-propionyl-2-methoxy-2'-pivaloyloxy-1,1'-binaphthyl **2b** and (S)-6-heptanoyl-2-methoxy-2'-pivaloyloxy-1,1'-binaphthyl **2c**. This conclusion was also confirmed by the fact that the *g* value of poly-**3** is about 18 times of that of monomer **3**.

Keywords Chirality, Synthesis, α , β -Unsaturated ketone, Anionic polymerization, Helical polymers

* Corresponding author; Nian-fa Yang, E-mail: nfyang@xtu.edu.cn