

自由基螺旋聚合的研究进展

吴 诗,黄胜堂,章佳安,姚 刚,金小红

(湖北科技学院药学院,咸宁 437100)

摘要:螺旋聚合物是一类在不对称领域具有特殊用途的高分子,可用于对映体分离、不对称催化和不对称光学等领域。其合成方法的研究一直是合成高分子科学的研究热点。自由基螺旋聚合以其大量优点备受人们重视,但受自由基聚合的自身缺陷影响,在螺旋聚合物合成上成功的例子较少。本文对自由基螺旋聚合的自身缺陷进行探讨,对各种方法进行综述,介绍了手性单体聚合、手性引发剂聚合、手性链转移聚合、手性模板控制聚合和手性溶剂聚合等各种自由基螺旋聚合方法,并对其前景进行了展望。

关键词:螺旋聚合物;自由基聚合;聚合方法;研究进展

螺旋聚合物是指一类除去其它附加的手性元素后聚合物链还表现出光学活性的高分子。螺旋聚合物的合成研究自从人们发现生物大分子 DNA 为螺旋结构以来就一直是合成高分子科学的研究热点之一,经过 50 多年而不衰减。这是因为螺旋聚合物的合成研究不仅仅是为了模拟生物大分子结构,更是因为具有螺旋结构的聚合物能够以其特有的不对称结构在许多特殊领域有着广泛的应用前景,能成为未来不可替代的新型功能材料。伴随多年的研究,人们已经合成了各种类型的螺旋聚合物^[1,2],实现了螺旋聚合物在对映体分离、不对称催化和光学领域等方面的应用。近年来,螺旋聚合物的应用研究发展更加迅速,许多不同形貌的螺旋聚合物被合成出来且呈现更加优秀、丰富的性能^[3~7]。因而,螺旋聚合物的合成研究将会迎来又一次研究高峰。

自由基聚合具有适用单体范围广,对单体纯度要求不高,聚合条件要求低,聚合过程简便,聚合结果重复性好,对极性基团有高度耐受性等多项优点,是不饱和单体获得高分子量聚合物最简单易行的一种方法,在工业上的应用也最为广泛。具有一定普适性的自由基螺旋聚合的研究将会极大的促进螺旋聚合物的发展。因而,自由基聚合在螺旋聚合物合成上的应用受到人们的极大关注。但由于自由基聚合自身的特点,自由基螺旋聚合发展缓慢。为了促进自由基螺旋聚合的快速发展,本文就自由基聚合缓慢的原因、人们的应对措施及自由基螺旋聚合方法、自由基螺旋聚合的发展前景做一个简单的综述。

1 自由基螺旋聚合的缺陷

经过多年的研究,人们已经对形成螺旋聚合物的条件有了深入的认识。形成稳定的螺旋聚合物必须具有三个条件:(1) 聚合物链有规整的构型,使之整体构象具有规整性;(2) 分子链足够刚性,使左右手螺旋互变位垒很高;(3) 有不对称诱导因素,使左右手螺旋能量在聚合进程中不相等^[8]。此三个条件是形成螺旋聚合物的必需要素。有规整的构型,使之整体构象具有规整性是一个十分关键的因素。如果聚合物立体规整性差,会使得聚合物螺旋链段的长度变短,或者发生反转而使整条聚合物链螺旋性明显下降^[9~11]。因此,实现自由基螺旋聚合首先必须实现立体规整性聚合。但是,在自由基聚合过程中却难实现立体规整性聚合。在自由基聚合过程中,单体的引发,聚合物链的增长都是自由基。单体在自由基的作用下引发产生新的碳自由基,此自由基变成链增长端的碳自由基,其以 sp^2 杂化,且缺少不对称配位作用,是一个典型的平面结构,接近的单体可在其上下两侧面以几乎相同的几率加成,这样聚合物链的规整

收稿:2012-12-11;修回:2013-03-26;

基金项目:湖北省自然科学基金资助项目(2011CDC120);校博士启动基金项目(BK1006);校重大项目培育课题资助(PY1105);

作者简介:吴诗(1979—),男,博士,讲师,主要从事不对称合成和聚合研究。E-mail:wushi2544@yahoo.com.cn

性就变成了一个纯概率问题,就难以控制聚合物链的立体规整性(见图 1)。这是自由基螺旋聚合自身的最大缺陷,也因此自由基螺旋聚合发展缓慢。因而,自由基螺旋聚合是一个极具挑战的课题。但经过人们多年不懈的努力,选择适当的单体和聚合条件,通过自由基聚合仍成功合成了螺旋聚合物。

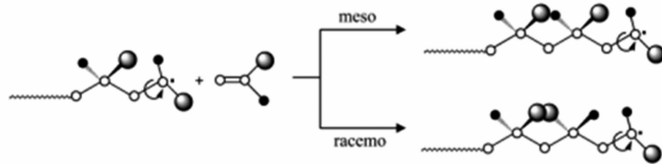


图 1 自由基增长方式

Figure 1 Free radical propagation

2 自由基螺旋聚合方法

一般情况下,通过自由基聚合方法难以得到构型规整的主链结构。但是在聚合过程中,如果增长自由基具有空间选择性时,所得聚合物将表现出构型规整的链接结构。人们一般选择通过普通自由基聚合能得到高立构规整性聚合物的单体进行螺旋聚合,如大位阻单体或者手性单体。在手性环境的影响下,单体在两侧面的加成几率不等,这样就使得聚合物链中一种构型过量,聚合物表现出旋光活性。到目前为止,利用自由基聚合得到螺旋聚合物有五种方法:(1)手性不饱和单体的聚合;(2)利用手性引发剂聚合;(3)利用手性链转移试剂的聚合;(4)利用手性模板控制聚合;(5)利用手性溶剂聚合。

(1)手性不饱和单体的聚合。手性不饱和单体的聚合是自由基螺旋聚合最为常见的方法。将带有手性基团的不饱和单体在自由基引发剂的作用下聚合,可得到螺旋性聚合物。如果侧链位阻足够大,则可形成稳定的螺旋结构。这样的聚合例子很多。如 Yoshio 最早在 1995 年就合成了手性的 2-甲基丙烯酸苯基-2-吡啶-邻甲苯基甲基酯(PPyo-TMA),通过自由基聚合得到螺旋型聚合物^[9],所得聚合物的比旋光度 $[\alpha]$ 是单体的四倍。吴健合成了螺旋聚 2-甲基丙烯酸(2-氟苯基-4-氟苯基-2-吡啶)甲基酯(2F4F2PyMA),高华晶合成了带手性基团的螺旋聚炔丙基酯,江黎明合成了甲基丙烯酰胺类等^[10,12,13]。但一般来说通过自由基螺旋聚合所得的聚合物的比旋光度 $[\alpha]$ 不高,比阴离子聚合所得螺旋聚合物的旋光性低。

但近年来,人们选择更为适当的手性单体也合成了高旋光性的螺旋聚合物。我国科学家周其凤、宛新华课题组基于螺旋液晶结构合成了多个手性单体,通过自由基聚合合成了高螺旋性的聚合物,并系统地研究了自由基螺旋聚合的远程控制性、乙酰基作用、氢键的稳定作用等^[7,14,15]。我们课题组合成了薄荷基乙烯基酮,通过自由基聚合得到了比阴离子聚合所得聚合物还要好的螺旋聚合物^[16]。

(2)手性引发剂引发聚合,即在手性引发剂的引发作用下合成螺旋性聚合物。合成一种手性引发剂后,似乎可以引发、合成多种螺旋聚合物,以此观点,手性引发聚合是一种高效的合成螺旋聚合物的方法,但由于自由基聚合时不易控制聚合物的立体结构,难得到立体规整的聚合物,实际上成功的例子较少。Nakano 使用过氧化碳酸薄荷基酯 $[(-)-DMP]$ 为手性引发剂引发 1-苯基二苯环庚甲基丙烯酸甲酯(PDMSMA)聚合,得到聚合物的比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = -40^\circ$,远低于其阴离子聚合得到的聚合物的比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} = 1778^\circ$ ^[17]。

(3)利用手性链转移试剂的聚合。链转移试剂在聚合过程中发生的作用如图 2(以硫醇为例子)。硫醇与增长链末端结合,RSH 键断裂供一个带单电子的 H 给增长链,增长链终止,而硫原子变成具有引发活性的自由基,它再引发单体聚合。即在发生链转移后,单体就在链转移试剂的作用下引发聚合。当链转移试剂是手性时,聚合物链就手性的环境下增长,其左右螺旋链的增长速率就不相同,那么就得到螺旋过量聚合物。常用的手性链转移试剂是手性薄荷硫醇。Nakano 在 1996 年研究了 $(-)$ NMT、 $(+)$ NMT 和 $(-)$ MT 链转移试剂对 PDMSMA 聚合的影响,结果均能得到旋光性聚合物,其中以 $(+)$ NMT 效果最好, $[\alpha]_{365}^{25} = -140^\circ$ ^[17]。

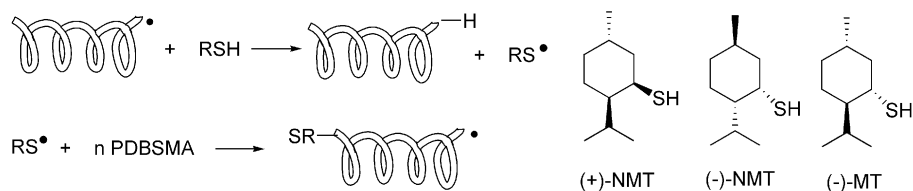


图 2 在硫醇作用下的链转移

Figure 2 Chain transfer progress mediated by a thiol and the reagents

(4) 利用手性模板控制聚合。一般情况下,通过自由基聚合难以得到构型规整的主链结构,但是在聚合过程中如果增长自由基具有空间选择性时,聚合物将表现出构型规整的链接结构。1999年,Okamoto等在手性Co(III)配合物存在下,用AIBN(偶氮二异丁腈)引发非手性单体PDBMSA聚合,合成了单手螺旋聚合物。OR(Optical Rotatory)谱表明,高分子量聚合物的比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25}$ 为 $+1600^\circ$,与用手性阴离子引发体系作用下得到的单一手性螺旋聚合物的比旋光度 $[\alpha]_{365}^{25} + 1778^\circ$ 接近^[18]。结果表明,使用手性模板控制聚合能得到螺旋性很好的聚合物,手性模板控制聚合是一种优良的自由基聚合得到螺旋聚合物的方法。机理探讨指出:手性Co(III)与左右螺旋自由基增长种的作用力不同,抑制某一螺旋构象链增长,使得一种单手螺旋构象的聚合物分子量很低,而另一螺旋构象则得到高分子量聚合物^[1]。

(5) 利用手性溶剂聚合。2003年,Okamoto课题组用AIBN做引发剂,以薄荷醇为溶剂,成功引发了N-三苯甲基- α -甲基丙烯酰胺(TrMAM)的聚合,合成了高规整性的聚合物^[19]。聚合物链几乎以100%的全同结构存在,并且具有螺旋性。其课题组用相同的方法合成了其它的螺旋性丙烯酰胺类聚合物,如聚2,6-二甲基苯基甲基丙烯酰胺(DMMAM)、聚2,6-二乙基苯基甲基丙烯酰胺(DEMAM)等^[20]。

3 自由基螺旋聚合的前景

由上可见,自由基螺旋聚合的发展之路并不一帆风顺,到目前为止虽取得了一定的成绩,但与普通自由基聚合的显著优点和广泛应用相比还是有着很大的差距。自由基螺旋聚合在手性单体自由基螺旋聚合和利用手性模板控制聚合中有一定的进展,但它们有手性单体较难合成且应用性有限的明显不足。近两年螺旋聚合物的应用研究发展迅速,材料科学的发展也需要合成各种形貌的聚合物这些都呼唤具有一定普适性的螺旋聚合物合成方法的开发,而自由基聚合作为应用最广泛的聚合方法必定受到人们的重视。近年来,自由基活性可控聚合发展迅速,通过活性可控聚合可以得到各种形貌、分子量和分子量分布可控的聚合物,这将使得自由基螺旋聚合呈现更广泛的应用前景。还有,人们利用了活性可控自由基聚合,合成了不同结构的螺旋聚合物,如嵌段共聚物、三臂星形螺旋聚合物^[21,22]。所以自由基螺旋聚合将是具有光明前景的螺旋聚合方式。当然自由基螺旋聚合必须找到克服自身缺陷的方法,需要在聚合物立体规整性的控制上得到突破,其也必定会伴随着自由基立体规整性控制的研究而不断发展。

参考文献:

- [1] Nakano T, Okamoto Y. Chem Rev, 2001, 101: 4013~4038.
- [2] Yashima E, Maeda K, Iida H. Chem Rev, 2009, 109: 6102 - 6211.
- [3] Tang Z L, Iida H, Hu, H Y, Yashima E. ACS Macro Lett, 2012, 1: 261~265.
- [4] Jim C K W, Lam J W Y, Qin A, Tang B Z. Macromolecules, 2011, 44: 2427~2437.
- [5] Terashima T, Palmans A R A, Meijer E W. J Am Chem Soc, 2011, 133: 4742~4745.
- [6] Chen B, Deng J P, Cui X, Yang W T. Macromolecules, 2011, 44: 7109~7114.
- [7] Zhu Z G, Cui J X, Zhang J, Wan X H. Polym Chem, 2012, 3: 668~678.
- [8] 刘引烽,华家栋. 高分子通报, 1995, 8(4): 221~226.
- [9] Okamoto Y, Nishikawa M, Nakano T. Macromolecules, 1995, 28:5135~5138.
- [10] Wu J, Nakano T, Okamoto Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2645~2648.
- [11] Okamoto Y, Tsunematsu K, Synthetic Macromolecules with Higher Structural Order, American: American Chemical Society, 2002, 11~23.

- [12] Fu Z, Xi X J, Jiang L M. *React Funct Polym*, 2007, 67: 636~643.
- [13] Gao H J, Isobe Y, Onimura K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 3722~3738.
- [14] Cui J X, Liu A H, Wan X H, Zhou, Q F. *Macromolecules*, 2008, 41: 5245~5254.
- [15] Cui J X, Lu X C, Wan X H, Zhou, Q F. *Macromolecules* 2009, 42: 7678~7688.
- [16] Wu S, Yang N F, Liu Y L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49: 293~299.
- [17] Nakano T, Shikisai Y, Okamoto Y. *Polym J*, 1996, 28(1):51~60.
- [18] Nakano T, Okamoto Y. *Macromolecules*, 1999, 32 :2391~2393.
- [19] Hoshikawa N, Hotta Y, Okamoto Y. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 12380~12381.
- [20] Amano Y, Okamoto Y. *Polymer*, 2005, 37:629~632.
- [21] Angiolini L, Benelli T, Giorgini L, Salatelli E. *Macromolecules* 2006, 39 :3731~3737.
- [22] Liu A H, Zhi J G, Wan X H, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2007, 40: 8233~8243.

Research Progress in Radical Helical Polymerization

WU Shi, HUANG Sheng-tang, ZHANG Jia-an, YAO Gang, JIN Xiao-hong

(*School of Pharmacy, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China*)

Abstract: Helical polymer was a polymer that had special application in asymmetric fields, can be used for the separation of enantiomers, asymmetric catalysis and asymmetric optical fields, etc. The synthesis of helical polymer has been the research focus of the synthetic polymer science. Free radical polymerization with many advantages has attracted much attention in synthesis of helical polymer, but there are few successful examples because of defects of the free radical polymerization. In this paper, the defects of free radical helix polymerization are discussed, various methods are summarized and introduced including chiral monomers, free radical polymerization, the chiral initiator polymerization, chiral chain transfer polymerization, chiral template controlling polymerization and chiral solvent polymerization, etc. Moreover, the future study prospect were proposed.

Key words: Helical polymer; Radical polymerization; Polymerization method; Research progress