

旋光性高分子的旋光能力(上)

刘引烽* 张荣群 章科健 华家栋

(上海科技大学化学系, 上海, 201800)

摘要 本文分析总结了内在的结构因素和外在的各种条件对旋光性高分子的旋光能力的影响。在这些影响因素中, 构象起着重要的作用, 也即高分子的链形态是否具有稳定的、单一螺旋方向的构象是决定高分子是否具有高度旋光能力的关键。

关键词 旋光性高分子, 旋光能力, 螺旋链

光学活性高分子(又称旋光性高分子)是一类具有旋光特性的高分子, 它或者存在于生物体内, 如蛋白质、核酸、多糖等, 或者人工合成, 如聚-(S)-5-甲基-1-庚烯、聚丙烯酰-L-谷氨酸等。不同的高分子具有不同的旋光能力, 高者可达几千度, 低者仅几度, 或者没有旋光性能。即使是同一高分子, 采用的合成条件不同、所处的环境不同也会表现出不同的旋光特性。本文拟从内部结构因素和外在各种条件探讨旋光性高分子的旋光特性。

1 结构因素

1.1 旋光性结构单元的不对称贡献

旋光性聚合物通常可由以下几种方法获得:

- (1) 由手性单体通过加成聚合、缩合聚合、开环聚合等手段聚合而得;
- (2) 由对映混旋体单体通过立体选择性聚合或不对称选择性聚合方法制得;
- (3) 由潜手性单体通过不对称诱导、立体控制等特殊方法聚合而得;
- (4) 由非手性单体通过不对称诱导等方法聚合而成;
- (5) 用化学转移法将不对称因素引入普通高分子链中;
- (6) 来自于天然生物高分子。

在前3种合成方法中, 旋光性单体原料或

接入聚合物链中的旋光性单体残基是组成旋光性高分子的基本结构成分, 因此单体、对映体之一单体或模型化合物的旋光能力将直接影响聚合物的旋光性能; 而(5)中的不对称因素的旋光能力也将对终产物旋光性高分子的旋光特性产生直接的影响。

表1是几组旋光性高分子的旋光特性与单体旋光性的数据。通过比较我们可以清楚地看出, 单体或模型化合物的比旋光度高, 则相应的聚合物也有较高的比旋光度, 但单体的旋光方向并不一定就代表了聚合物的旋光方向, 如第4、第5组聚合物的旋光方向与单体相反。如果单体光学纯度不纯, 其等规聚合物的旋光性将与单体光学纯度成正比(图1)^[10]。这一关系可以由共聚反应来说明。光学纯度不纯的单体可视为不同配比的R型和S型对映体单体的混合物, 因此其聚合产物应是对映体的共聚物。实验结果表明, 共聚物摩尔旋光度与单体的光学纯度间的关系如图2所示。因为R型和S型单体进入链中的几率相等, 呈无规共聚, 因此, R型对映体含量越多, 进入高分子链的R型单体比例越大, 产物的旋光性则以R型单体的贡献为主; 反之, 则以S型单体的贡献为主。

八寻信英等人对真正的共聚反应作了研究, 他们在 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 催化下, 将(R)-2-乙基亚乙基亚胺(EEI)和1-(R)-2-双乙基亚乙基亚胺(DEEI)开环共聚制得了一系列共聚物, 将它的旋光度与PEEI和PDEEI共混物的旋光

* 通讯联系人

度进行比较,发现有图 3 所示的规律^[11](原文中 PEEI 的比旋光度数据与图中所示有出入,可能是作图疏忽所致,此处所引为原图),共聚物的比旋光度与其组成呈线性关系,而共混物的比旋光度却略高于其线性加和值,其原因可

能是共聚物与共混物溶液中有不同的二次结构。另一组(*S*)-2-异丁基亚乙基亚胺与(*S*)-*N*-乙基-2-异丁基亚乙基亚胺的共聚物及共混物的情形恰好相反,是共聚物的比旋光度值高于共混物^[12]。

表 1 聚合物与单体或模型化合物的旋光性比较

旋光性聚合物	引发剂或催化剂	聚合物 $[\alpha]_D$	单体 $[\alpha]_D$	文献
聚(<i>R</i>)-4-苯-1-己烯	Al(<i>i</i> -Bu) ₃ /TiCl ₃	-61.6	-8.99	1
聚(<i>S</i>)-5-苯-1-庚烯	Al(<i>i</i> -Bu) ₃ /TiCl ₃	+26.6	+4.80	1
聚甲基丙烯酸-1-基酯	AIBN	-86.2	-90.2	2
聚甲基丙烯酸-1- α -甲苄酯	AIBN	-77.4	-41.5	3
聚甲基丙烯酸-1-苄酯	AIBN	-31.9	-22.6	4
聚丙烯酰-L-谷氨酸	AIBN	-21.0	-21.0 ^①	5
聚甲基丙烯酸-D-丙氨酸	AIBN	+42.0	+48.9 ^①	5
聚甲基丙烯酸-L-谷氨酸	AIBN	-23.0	-26.0 ^①	5
聚(<i>R</i>)-2-辛亚胺基亚甲基	NiCl ₂ ·6H ₂ O	+34.0 ^②	-47.6 ^②	6
聚(<i>R</i>)-3-甲基-2-丁亚胺基亚甲基	NiCl ₂ ·6H ₂ O	-16.7 ^②	-24.2 ^②	6
聚(<i>R</i>)-4-甲基-2-庚亚胺基亚甲基	NiCl ₂ ·6H ₂ O	+62.0 ^②	-61.9 ^②	6
聚(<i>L</i> -conidine)-() _n	BF ₃ ·OEt ₂	+140.8	-71.0	7
聚(<i>S</i>)-异丁基亚乙基亚胺	BF ₃ ·OEt ₂	+66.7	-24.6	8
聚(<i>S</i>)-异丙基亚乙基亚胺	BF ₃ ·OEt ₂	+82.8	-27.1	9

① 模型化合物的数值。
 ② 测定波长为 578 nm,其他均为 589.3 nm (即 Na 的 D 线波长)。
 $[\alpha]_D$ 单位为°cm³·dm⁻¹·g⁻¹。

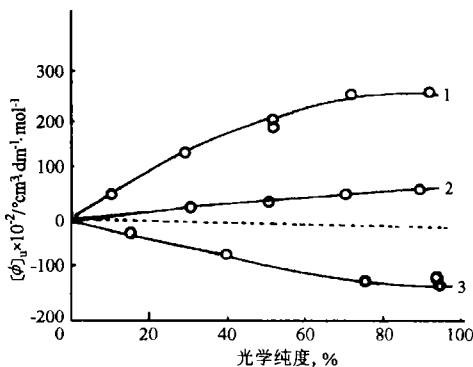


图 1 聚合物的旋光度与单体光学纯度间的关系
 1—(*S*)- $\langle \text{CH}_2\text{CH} \rangle_n$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$;
 2—(*S*)- $\langle \text{CH}_2\text{CH} \rangle_n$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad (\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$;
 3—(*R*)- $\langle \text{CH}_2\text{CH} \rangle_n$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

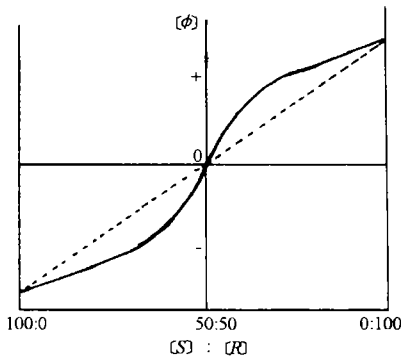


图 2 [*S*]型与(*R*)型单体共聚物的比旋光度
 与单体对映体比例的关系
 — 一般关系; ---- 线性关系

高聚物的旋光性与单体光学纯度间并不一定呈线性关系,在很多情况下,共聚物的摩尔旋光度大于纯单体均聚物的线性加和值,说明除了单体构型本身的影响之外,还有形成链后的

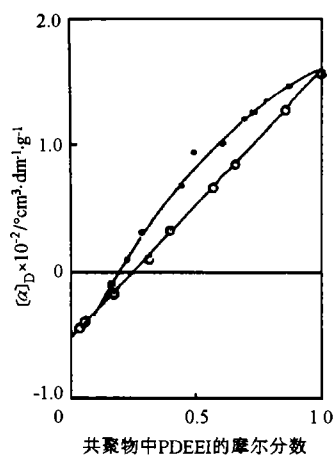


图3 EEI和DEEI的共聚物及PEEI与PDEEI共混物的旋光度(溶剂为1,4-二恶烷)
○ 共聚物; ● 共混物;

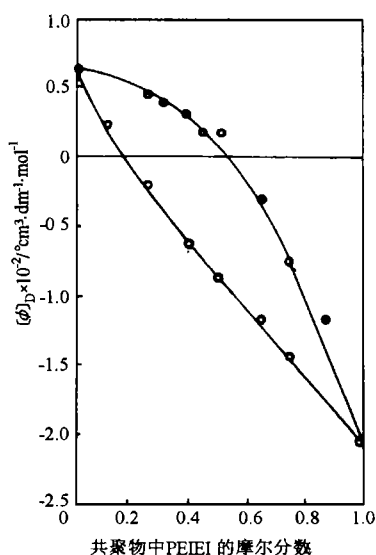


图4 IEI和EIEI的共聚物及PIEI和PEIEI共混物的旋光度(溶剂为苯)
○ 共聚物; ● 共混物;
IEI—(S)-2-异丁基亚乙基胺;
EIEI—(S)-N-乙基-2-异丁基亚乙基胺

二次结构、三次结构以及其他因素的影响。

用不对称基团对普通高分子进行旋光性改性时,不对称因素接入高分子中越多,则总体旋光能力越强。例如用(S)-2-甲基丁醇、D-莰醇

或L-莰醇等在对甲苯磺酸催化下与聚丙烯酸酯衍生物进行反应来改性高分子时^[13],产物旋光性随着旋光侧基含量的增加而增加,且当原高分子为无规立构时,这一关系呈良好的线性;而若原为有规立构,则不呈线性,这是由于有微观结构上的变化而引起的,不对称因素的引入将导致新一结构层次上的不对称性,从而产生附加的旋光性能。

1.2 远程作用

不同的单体具有不同的旋光能力,单体的旋光能力取决于C*上不对称基团的差别。对于同系物,这一关系可以看得特别清楚。

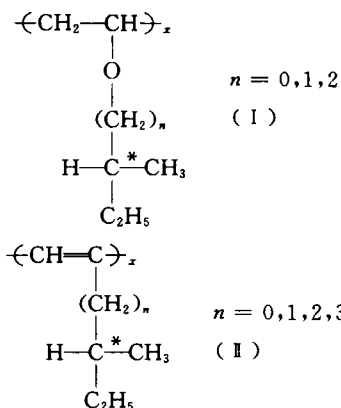
Elias教授在《大分子》一书中对液态小分子化合物R-CH(CH₃)-(CH₂)_y-CH₃的旋光度进行了比较^[14],发现由不对称C*引起的旋光能力受邻近基的影响很大(表2)。

表2所列数据经分析可以得出以下结论。

(1) 不对称C*上4个基团间差别越大,则不对称性增加,其旋光度也越大。从第1组的横向上数值变化可以看出,随着y值的增加,基团间差别加大,旋光度逐渐增加。而溴原子本身与CH₃基团差别较大,碳链逐渐加长时,它与溴原子的作用相对来说越来越接近,因而旋光度逐渐趋于0。

(2) 与C*原子相距较近的几个原子的差别对旋光性的影响很大,相距越远,影响越小,此即邻近基效应。如第1组中当R基团与y值同时增加时,其旋光能力降低,第2组纵向数据可以很好地说明这一点,y值不变时,随着溴代基的碳链加长,不仅没有加大基团间的差别,反而减弱了这一差别,使旋光度逐渐降低,也即随着有较大差别基团离C*距离的增加,其不对称作用减弱。

Pino等人在研究旋光性聚乙烯基醚(I)时,发现高分子与其模型化合物的光学活性大小取决于不对称中心离主链的距离,当n=0时,旋光度最大,而n=2时旋光度最小。而且,在n=0时,高分子旋光能力可由单体的+13.24°增加到高分子的+206°以上,增量达



15 倍多, 而 $n=1$ 时仅比其模型化合物增加 4~

6 倍^[15]。

Ciardelli 等人对不同的旋光性聚炔烃(II)所作的研究结果也表明^[16], 不对称 C* 直接与主链相连时, 不对称性最大, 旋光度也最大; 而 $n=2$ 时, 旋光度几乎为 0。聚 α -烯炔也有类似的结论。

1.3 构象

从表 1 的数据中不难发现, 很多聚合物的比旋光度都高于其单体小分子的值, 因此可以相信, 除了单体的旋光能力对聚合物的旋光性有贡献外, 由于链长的增加而导致的新一结构

表 2 液态小分子化合物 $\text{R-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{)}_y\text{-CH}_3$ 的摩尔旋光度 $[\varphi]_D^{25}$

R	$[\varphi]_D^{25} \times 10^{-2}, ^\circ\text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$				
	$y=1$	$y=2$	$y=3$	$y=4$	$y=\infty$ ^①
$(\text{CH}_2)_2\text{H}$	0	10	11.4	12.5	16.0
$(\text{CH}_2)_3\text{H}$	-10	0	1.5	2.4	6.0
$(\text{CH}_2)_4\text{H}$	-11.4	-1.7	0	0.8	5.0
$(\text{CH}_2)_5\text{H}$	-12.5	-2.4	-0.8	0	4.0
$(\text{CH}_2)_2\text{Br}$	-38.8	-21.8	-16.8	-14.7	-7.0
$(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	-21.5	-14.5	-8.3	-6.2	-1.0
$(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	-14.9	-7.8	-5.3	-4.0	-0.5
$(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	-9.0	2.1	4.0	6.1	10.5
$(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	-11.9	0	0.7	2.6	7.0
$(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	-12.0	-1.7	0	0.8	5.5

① $y=\infty$ 的数据是将 $[\varphi]_D^{25} = f(y^{-1})$ 外推至 $y^{-1}=0$ 而得到的。

层次因素即构象因素对高聚物的旋光性的影响则不容忽视。而且, 由于高聚物的分子量大, 分子链很长, 并具有多分散性的特点, 因而其空间结构更为复杂, 构象的影响在很多情况下已超过了单纯构型的影响, 对旋光性的贡献也显得尤为重要。

小分子晶体的螺旋结构已明显地反映了这一点。如氯化钠、溴化钾等在水溶液中和熔融状态下都没有旋光能力, 而其晶体则有旋光性, 这是由于晶体结构的不对称性而引起的。但由于晶体结构无螺旋特性, 因而这种旋光值并不高。石英或聚二氧化硅则不然, 硅和氧在晶体结构中以螺旋形式排列, 产生的比旋光度可高达 1 万以上。可见, 单一螺旋的取态对物质的旋光能

力更具深刻的影响。而高分子链能否形成单一螺旋的空间结构即是由其构象所决定的。

如果手性中心直接接于高分子主链或离主链较近, 并具有很强的刚性或很强的分子间作用力, 则可以形成很好的螺旋堆砌结构。例如蛋白质, 其不对称中心处于主链, 加上强烈的分子内氢键的作用及不对称中心的诱导作用, 使之可以形成高度规整的单一或双螺旋织态结构, 因而具有较高的旋光能力。DNA(脱氧核糖核酸)和 RNA(核糖核酸)也同样如此, 它们都具有比其组成单元高得多的旋光能力。

对合成高分子的研究也表明, 能够形成螺旋结构的高分子往往具有较高的旋光能力。

(接下期)