

旋光性高分子的旋光能力(下)

刘引烽* 张荣群 章科健 华家栋

(上海科技大学化学系, 上海, 201800)

在(上)中,我们讨论了结构单元及其远程作用对旋光性高分子旋光能力的影响。由于高分子具有特殊的长链结构,因而链形态对旋光能力的贡献尤其引人注目。

对聚 α -烯烃的晶体中链结构分析结果表明,除了聚乙烯可以形成锯齿链构象以外,其他聚合物只能以螺旋构象形式存在,但由于一般左右螺旋构象的能量相等,因而分子链中左右螺旋的取态几率是相等的,从而并不显旋光能力,如聚丙烯、聚苯乙烯等。能否形成单一方向螺旋结构取决于以下因素:

- (1) 有不对称因素诱导,使左右螺旋能量不相等;
- (2) 分子链足够刚性,使左右螺旋互变位垒很高;
- (3) 有规整的构型,使之整体构象具有规则性。

烯烃类单体可以由自由基引发聚合,也可以由配位聚合而得,前者得到的是无规立构,而后者则易获得规整的构型。按照上述观点,立构规整性越好,越容易获得规则的构象,因而可以产生的附加旋光值就越高。

我们首先比较一下不同的聚合方法对二烯烃类聚合物的旋光性影响。比较表 3 所列第 1 组数据不难看出,采用自由基引发剂引发聚合和采用配位聚合所得高分子的比旋光度均接近,而不是定向聚合的更高些,这是因为自由基聚合时以 3,4 聚合为主,而配位聚合则以 1,4 聚合居多,后者由于含有内双键结构,分子链柔性很好,在溶液中难以形成某种固定的构象,也即构象异构体间互变极快,因而也就没有构象上的附加不对称性。但当结构中含有苯环等刚性基团时,构象互变的位垒增加,采用配位聚合就显示出有较高的旋光能力,比单体可高出 2 倍多。

单烯烃聚合物本身比二烯烃聚合物的柔顺性差,因而其旋光度一般都比单体高些,而结构中含有苯环、羰基等刚性或极性基团时,旋光增量更高。比较聚乙烯基酮一组数据可见,不论是小分子单体还是聚合物,其比旋光度值都随不对称 C* 原子离主链距离的增加而降低,即符合邻近基效应,而且,不对称中心离主链越近,聚合物比单体的旋光增量越大,这是因为侧基较长时,基团的柔性较大,构象的附加旋光性就较小。带有萘基的聚乙烯基醚,由于醚氧键的柔性抵消了部分萘基的刚性贡献,使构象的附加效应不是很多,醚氧键含量越多,旋光增量则越低。

聚炔烃类化合物由于有共轭双键的影响,分子链显得尤为刚性,因此,构象的附加效应更为明显。

聚醚、聚酯类旋光性高分子由于链柔顺性好,构象可变性大,其旋光性能基本与单体一样。但如果不对称 C* 在主链上,且沿链在 C* 两边均为 $-\text{CH}_2-$ 结构时,聚合物的旋光度值不但不会增加,反而会随聚合度的增加而降低,这是因为这类化合物通常由内酯开环聚合而得,而在环状结构时反而会有构象的附加效应。聚酰胺则正相反,聚酰胺分子中的极性基团将导致分子链间具有强烈的相互作用,从而使之不但具有良好的结晶能力而能保持固态的有序性,而且即使在溶液中也具有比较稳定的特定的构象,因而其旋光增量可达几十倍(表 4)。但也还有许多聚 ω -氨基酸在溶液中并没有螺旋结构存在。如果聚合方法不当,甚至会产生内消旋,如甲基-7-异丙基- ω -己内酰胺(Ⅲ)、 γ -(叔丁氧)甲基- ω -己内酰胺

表 3 二烯烃、烯烃及炔烃聚合物与小分子单体旋光度比较

聚合物	引发剂或催化剂	聚合物 $[\alpha]_D$	单体 $[\alpha]_D$	文献
聚(3E),(5S)-3,5-二甲基-1,3-庚二烯	$K_2S_2O_8$	+44.0 ^b	+42.8 ^b	17
聚(3Z),(5S)-3,5-二甲基-1,3-庚二烯	$Al(i-Bu)_3/TiCl_4$	+33.2 ^b		
聚反-(R)-5-苯-1,3-己二烯	$K_2S_2O_8$	+41.4 ^b	+41.6 ^b	17
聚反-(R)-6-苯-1,3-庚二烯	$Al(i-Bu)_3/TiCl_4$	+31.7 ^b		
聚反-(R)-6-苯-1,3-庚二烯	$Al(i-Bu)_3/TiCl_3$	-39.84 ^b	-18.74 ^b	18
聚(S)-(+) -5-甲基-1-庚烯	$Al(i-Bu)_3/TiCl_3$	-46.87 ^b	-16.60 ^b	18
聚(S)-(+) -5-苯基-1-庚烯	$Al(i-Bu)_3/TiCl_3$	+27.4	+10.4	19
聚乙烯基酮 $[CH_2CH(COR)]_n$	$Al(i-Bu)_3/TiCl_3$	+26.6	+4.8	1
R = $-CH(CH_3)C_2H_5$	$LiAlH_4$	-103.5	+29.3	20
R = $-CH_2CH(CH_3)C_2H_5$	$LiAlH_4$	+33.6	+11.3	20
R = $-CH_2CH_2CH(CH_3)C_2H_5$	$LiAlH_4$	+8.24	+10.7	20
聚乙烯基缩乙二醇蔡醚 ^a				
n = 1	$SnCl_4$	-131.6	-47.6	21
n = 2	$SnCl_4$	-93.9	-37.7	21
聚炔烃 $-(CH=CR)_n-$				
R = $-CH(CH_3)C_2H_5$	$Al(i-Bu)_3/Fe(AcAcO)_3$	+607	+38.2 ^c	16
R = $-(CH_2)_2CH(CH_3)C_2H_5$	$Al(i-Bu)_3/Fe(AcAcO)_3$	-133	+11.1 ^c	16
R = $-(CH_2)_3CH(CH_3)C_2H_5$	$Al(i-Bu)_3/Fe(AcAcO)_3$	-27.4	+11.0 ^c	16

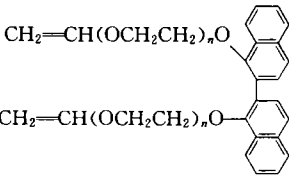
a—单体结构式为 ; b—摩尔比旋光度 $[\varphi]_D=0.01[\alpha]_D$, M_u, M_0 为结构单元分子量;
c—模型化合物的比旋光度; $[\alpha]_D$ 单位: $^{\circ}cm^3 \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1}$

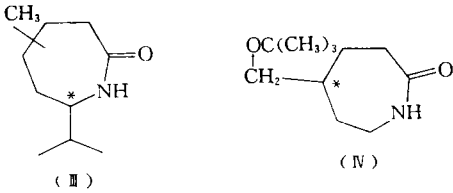
表 4 聚醚、聚酯和聚酰胺的旋光度

聚合物	催化剂	聚合物 $[\alpha]_D$	单体 $[\alpha]_D$	文献
聚氧化丙烯	KOH	+25	+15	22
聚 β -甲基己内酯	ZnO	-67	-256	23
聚 4-乙基丁内酰胺	K - Pyrrolidone	-32.7	-2.4	24
聚 N- β -甲基甲酰胺	NaCN	+160	+3.08	25
聚 N- α -苯丙基甲酰胺	NaCN	-468	+35	26

$[\alpha]_D$ 的单位: $^{\circ}cm^3 \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1}$

(IV)开环聚合后,聚合物的旋光能力与模型化合物相近,构象对旋光性没有贡献。(IV)的聚合物即使用三氟乙酸催化水解,形成羟甲基侧基来加大分子间作用力,也没有形成特定的构象^[27];而(Ⅲ)中当甲基处于3-位时,还会发生消旋现象^[28]。

由于单螺旋的无机晶体具有高达 1 万以

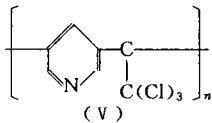


CH₃ 位置:3,4,5 或 6

上的比旋光度,而目前高分子的比旋光度数值

仅能达到数百,可见其螺旋结构的比例是不高的,而单一方向的螺旋结构所占比例则更低。Vogl 等人估计,目前能达到的最高旋光能力的高分子,其螺旋贡献也仅占到其可以达到的最大贡献量的 5%~10%^[29]。这是因为,一方面合成高分子螺旋结构含量本身比较低,而且同时还存在左右螺旋并存的情况,这就导致了高分子整体螺旋贡献的降低。如何提高螺旋含量,并使之仅呈单一方向旋转结构、没有任何的构象反转,这是旋光性高分子的一个十分棘手的课题。

Vogl 等人采用吡啶与三氯乙醛缩合形成聚克罗咯(V)(Polychloral)来专门研究螺旋构



象的问题。因为单体中不存在手性 C* 原子,聚合产物由邻近基效应可见其主链和侧基上都不不对称构型,因此,其旋光性来源只能依靠不对称的螺旋构象。该聚合物结构具有很强的刚性,分子链内旋转障碍很大,从而减少了构象反转的可能性。在各种不对称因素如(+)-酮式频那酸四甲铵盐、d-(+)-或 l-(-)-扁桃酸甲酯/锂烷氧化物等诱导下,缩聚产物的比旋光度达到了 1000 以上,最高的达到了-4670 度^[30]。达到这样高的旋光能力,应该说是一个突破。

1.4 聚合度

一般说来,如果没有特殊的形态,聚合度对旋光能力的影响是很小的。例如,对于旋光性基团处于侧基的柔性高分子,其旋光值与小分子

单体或模型化合物相近或略有降低(表 5)。降低的原因可能与聚合时发生消旋化现象有关。

但当手性 C* 原子处于结构单元的主链时,其旋光度则要受到聚合度的影响,尤其是链的链接结构离 C* 较近时。如聚 α-氨基酸,聚合生成的酰胺键与未缩合前的胺基有较大差别,因而聚合后的比旋光度比聚合前要高(图 5a),并随着聚合度的增加而增加,但由于端基的影响逐渐降低,因而其旋光度的增幅逐渐减少。如果所用溶剂是高分子的不良溶剂,即溶剂与链段间相互作用较弱时,高分子链收缩蜷曲,受分子内氢键的作用和不对称因素的影响将易于形成螺旋结构,那么螺旋所附加的不对称效应将使旋光度有较大的改变(图 5b)。若要形成螺旋结构,则必须达到一定的聚合度,因此,图中聚合度到 5 以后,才有明显的转折,且构象产生的旋光方向与构型所产生的旋光方向相反。

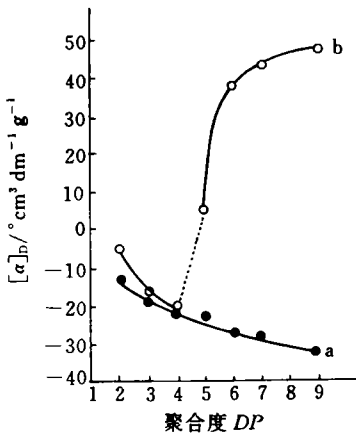


图 5 聚(γ-甲基-L-谷氨酸酯)的比旋光度随聚合度的变化^[32]
溶剂:● 二氯乙酸(线团); ○ 二噁烷(螺旋体)

Iwata^[33]对聚氨酯的研究也发现,到某一聚合度后,比旋光度,ORD 谱和 CD(见下文)谱都出现反常现象,即出现了构象的附加效应。能够形成螺旋结构的最低聚合度称为临界聚合度,它依赖于聚合物主链的化学组成、刚性、侧基的大小和极性、分子间的作用力、溶剂与链段间的相互作用力,以及温度的高低等因素。

表 5 柔性聚合物聚合前后旋光度比较

聚合物	聚合物[α] _D	单体[α] _D	文献
聚丙烯酰-L-谷氨酸	-21.0	-21.0 _a	31
聚甲基丙烯酰-D-丙氨酸	+42.0	+48.9 _a	31
聚甲基丙烯酰-L-谷氨酸	-23.0	-26.0 _a	31
聚 L-丙烯酸苄醇酯	-79.0	-99.3	2
聚 L-丙烯酸-2-苄醇酯	-20.7~23.1	-27.1	4
聚 L-甲基丙烯酸-2-苄醇酯	-9.4	-22.6	4

a—模型化合物; [α]_D 单位:°cm³dm⁻¹g⁻¹

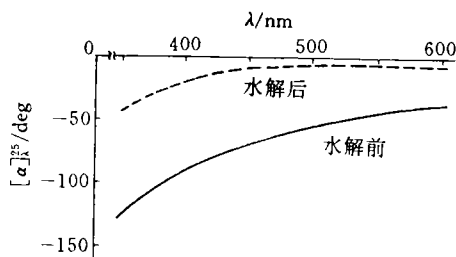


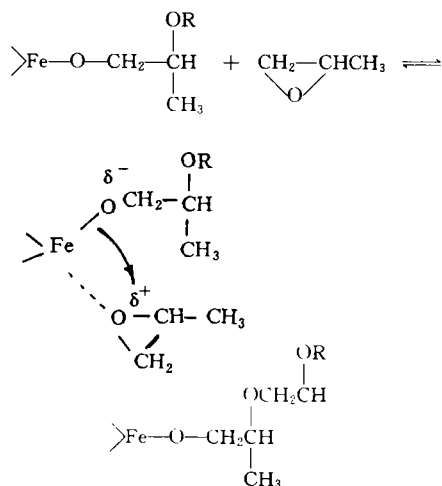
图 6 P(MCMCT)-*co*-ST)及其水解产物的 ORD 谱

(约 225 nm)较远处,旋光度与波长的关系基本符合单项 Drude 方程。水解前由于有盖基的不对称基团诱导,因而整个分子的旋光能力较高,而水解后旋光性并没有完全丧失,说明由侧基诱导所产生的主链不对称性依然存在^[34]。

2.3 反应条件

不同的反应条件将使单体在聚合时会产生诸如键接方式的变化、异构化或消旋化等反应现象,因而导致聚合物也具有不同的结构,产生不同的旋光能力。

Price 等人在研究环氧丙烷开环聚合时发现,结构单元的不对称中心所具有的构型明显受聚合催化剂的控制。他分析认为具有高度立体选择性的催化剂 $\text{FeCl}_3 \cdot d$ -或 l -氧化丙烯络合物在催化氧化丙烯聚合时有如下机理:



在异相不对称催化中心上,氧化丙烯的某种构型有优先反应趋势,这样便可形成等规的聚合物^[35]。在不对称聚合反应中,催化剂的立体选择性取决于金属的种类和有机金属化合物中的

旋光性基团。例如对 α -烯烃的不对称选择性聚合,有机锌的立体控制作用高于有机铍,也高于有机铝^[36]。

不同的手性诱导剂也会产生不同的旋光性能。如对戊二烯的不对称诱导聚合,脱氧原胆酸诱导顺式的效果比反式好;而用原胆酸诱导时,反式旋光度更高,这可能是诱导试剂与单体间具有不同的相互作用以及不同的空间位阻效应而造成的(表 7)。

表 7 诱导剂的影响

聚合物	诱导剂	聚合物 $[\alpha]_D$ / $^{\circ}\text{cm}^3\text{dm}^{-1}\text{g}^{-1}$	文献
聚(反-1,3-戊二烯)	脱氧原胆酸	+0.3	37
	原胆酸	-6.5	38
聚(顺-1,3-戊二烯)	脱氧原胆酸	-21	37
	原胆酸	-3.7	38
聚(反-2-甲基-1,3-戊二烯)	脱氧原胆酸	+90	39
	原胆酸	-106	38
聚(顺-2-甲基-1,3-戊二烯)	脱氧原胆酸	+320	39
	原胆酸	-66	38

2.4 pH 值

对于含有羧基、胺基、酰胺键、羟基等强极性基团的旋光性高分子,其旋光度与溶液的 pH 值也很有关系。

如 Fenyo 等人用 1,3-二砒苯酰氯与各种二氨基化合物反应得到聚砒酰胺,由于聚合物

表 8 pH 值的影响

聚合物	溶液	pH	$[\alpha]_{546}$ / $^{\circ}\text{cm}^3\text{dm}^{-1}\text{g}^{-1}$	文献
聚(L-组氨酸)	0.2M NaCl	2.4	-65	41
		5.85	-210	41
		6.0	-67	41
聚(L-赖氨酸)	H_2O	7	-144	42
		9.72	-108	42
		9.98	-77	42
		10.10	-51	42
		12	-35	42
聚(S-半胱氨酸- α -氧羧甲酯)	0.2M NaCl	3	-33	43
		5	-125	43
		7	-128	43

侧基上带有可电离的羧基,在极性溶剂中可以电离形成聚电解质溶液,因此溶液的 pH 值直接影响电荷在链中的分布,从而影响其分子链在溶液中的构象,使旋光度发生改变^[40]。表 8 所列的几组聚氨基酸的数据都显示出 pH 值对旋光度的影响。

2.5 溶剂

溶剂与聚合物链段间相互作用力越强,则链段越伸展;相互作用力越小,则链段越蜷曲。不同的溶剂导致聚合物链在溶液中的形态不同,因而也会导致不同的旋光能力。

如 L-丝氨酸的聚合物在水中产生的比旋光度为-22°,在二氯乙酸中为-9.7°,而在 10 mol LiBr 溶液中则为-7.3°^[44]。这样的例子很多,图 5 和表 9 都说明了这一点。

Furukawa 等人通过比较聚环氧丙烷及其模型化合物的 ORD 谱发现,溶剂化效应会使高分子的极化能力发生改变而进一步影响到光学活性,只有在 θ 溶剂中,二者的旋光能力才非常接近^[47]。

表 9 溶剂对旋光度的影响

聚合物	催化剂	溶剂	$[\alpha]_D$	文献
聚(L-氧化丙烯)	KOH	苯	-16	21
		氯仿	+25	21
	ZnEt ₂ /MeOH	环己烷	+24.9	45
		苯	-32.0	45
聚异丙基乙撑亚胺	BF ₃ ·OEt ₂	苯	+7.09	46
		氯仿	-8.15	46
聚[(S)- β -甲基 丁内酰胺]	K-Pyrrolidone	三氯乙酸	-9.3	23
		二氯乙酸	-26.1	23

对聚(S)-4-甲基-1-己烯、聚(S)-4-甲基-1-庚烯等具有旋光能力的高分子在苯等溶液中的分子尺寸研究表明,其干扰尺寸与非光学活性聚烯烃有很大差别,特征比 $\bar{h}_0^2/nl^2$ 大大高于非光学活性的聚-4-甲基-1-庚烯。由此可以证明构象对于旋光性能的影响^[48]。

除此之外,象浓度、杂质、盐效应等因素都会影响到链在溶液中的形态,当然也就会对高分子的旋光性能产生相应的影响,这里就不一

一赘述了。
综上所述,高分子的旋光能力不仅取决于结构单元本身的旋光性能,还取决于这些结构单元键接而成的链的构型及构象,同时还受到众多的外在条件的影响。在这些影响因素中,能否形成稳定的单一方向的螺旋构象是决定旋光性高分子是否具有高度的旋光能力的关键因素,而它又同时受到化学组成、反应条件以及所处的环境的影响。将结构因素和外在因素与旋光性高分子二旋光能力这一特性相联系,并进一步联系其性能,分析研究旋光能力与它在不对称催化反应,混旋体拆分等方面的应用性能间的关系,必将促进旋光性高分子的进一步发展,并逐步广泛而有效地加以利用。

3 参考文献

1 Carlini F,Ciardelli F,Pino D. Makromol Chem, 1974, 174:15

2 Schulz R C,Z. Naturforsch,1964,19b,387

3 Beredjick N,Schuerch C. J Am Chem Soc, 1958,80:1933

4 Schulz R C,Hilpert H. Makromol Chem,1962,55:132

5 Kulkarni R K,Morawetz H. J Polym Sci,1961,54:491

6 Beijnen A J,Nolte J M,Drenth W, et al. Macromols, 1980,13:1386

7 Toy M S,Price C C. J Am Chem Soc,1960,82:2613

8 Tsuboyama S. Bull Chem Soc (Japan),1962,35:1004

9 Kawakami Y,Sugiura T,Mizutani Y, et al. J Polym Sci - A1,1980,18:3009

10 Pino P,Ciardelli F, Montagnoli G, et al. Polym Letts, 1967,5:307

11 八寻信英,浅川一雄. 高分子论文集,1983,40(1):23

12 八寻信英,伊藤茂一. 高分子论文集,1985,42(7):427

13 Yamaguchi H,Fujiwara Y,Minoura Y. Makromol Chem, 1974,175:7

14 Elias H G. Makromol Struktur - Eigenschaften - Synthesen Stoffe,3rd Ed. Heidelberg:Huthig & Wepf Verlag Basel, 1975. 117

15 Pino P,Lorenzi G P. Makromol Chem,1961,47:242

16 Ciardelli F,Lanzillo S,Pieroni O. Macromols,1974,7(2): 174

17 Janovic Z,Fles D. J Polym Sci - A1,1971,9:1103

18 Kiprijanova R R,Fles D. J Polym Sci - A1,1975,13:1141

19 Pino P,Salvadori P,Chiellini E, et al. Pure Appl Chem,

- 1968,16:469
- 20 Pieroni O, Ciardelli F, Botteghi C, et al. J Polym Sci, 1967,C22:993
- 21 Kabuchi T, Yokota K. Makromol Chem Rapid Commun, 1985,6:551
- 22 Price C C, Osgan M, Hughes R E, et al. J Am Chem Soc, 1956,78:690
- 23 Iwakura Y, Iwata K, Matsuno S, et al. Makromol Chem, 1971,146:21
- 24 Schmidt E. Angew Makromol Chem, 1970,14:185
- 25 Goodman M, Chen S. Macromol, 1971,4:625
- 26 Goodman M. Macromol, 1970,3:398
- 27 Overberger C G, Parker G M. J Polym Sci - A1, 1968,6:513
- 28 Overberger C G, Kozlowski J H. J Polym Sci - A1, 1972,10:2265;2291
- 29 Vogl O. J Macromol Sci, Chem Ed, 1985,A22(5~7):541
- 30 Vogl O, Corley L S, Harris W J, et al. Makromol Chem Suppl, 1985,13:1
- 31 Kimura S, Imoto M. Makromol Chem, 1961,50:155
- 32 Goodman M, Schmitt E E. J Am Chem Soc, 1959,81:5507
- 33 Iwata K, Iwakura Y, Hayashi K. Makromol Chem, 1968,112:242
- 34 Oishi T, Okamoto N, Fujimoto M. J Polym Sci - A1, 1986,24:1185
- 35 Osgan M, Price C G. J Polym Sci, 1959,34:153
- 36 Carlini C, Bano M, Chiellini E. J Polym Sci - A1, 1972,10(9):2803
- 37 Audisio G, Silvani A. J Chem Soc, Chem Commun, 1976,481
- 38 Miyata M, Kitahara Y, Takemoto K. Polym Bull, 1980,2:671
- 39 Miyata M, Kitahara Y, Takemoto K. Polym J, 1981,13:111
- 40 Fenyo J C, Beaumais J C, Selegny E. J Polym Sci - A1, 1974,12:2659
- 41 Norland K S, Fasman G D, Katchalski E, et al. Biopolym, 1961,1:277
- 42 Applequist J, Doty P. Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins (Stahmann M A ed.), Madison: Univ Wisconsin Pr, 1962
- 43 Ikeda S. Biopolym, 1967,5:359
- 44 Fasman G D, Blout E R. J Am Chem Soc, 1960,82:2262
- 45 Hirano T, Sato A, Tsuruta T, et al. J Polym Sci - Phys, 1979,17:1601
- 46 Aliev A D, Tiurina E P, Koschevnik A Y, et al. Eur Polym, 1980,16:679
- 47 Tsunetsugu T, Furukawa J, Fueno T. J Polym Sci - A1, 1971,9:3529
- 48 Neuenschwander P, Pino P. Eur Polym J, 1983,19:1075

The Rotatory Power of Optically Active Polymers

Liu Yinfeng, Zhang Rongqun, Zhang Kejian and Hua Jiadong

(Department of Chemistry, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 201800)

Summary This paper has reviewed the effects of factors including the inherent structural factors and the external conditions on the rotatory of optically active polymers (OAP). It is the conformation that takes the most important part in determining the rotatory power of the polymer. An ordered single helix can result in an extremely high degree of optical activity.

Key words Optically active polymer, Rotatory power, Conformation