
不对称活性超分子聚合：精确制备单手性螺旋超分子聚合物

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18955.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

不对称活性超分子聚合：精确制备单手性螺旋超分子聚合物。

2022年6月23日，吉林大学的吴宗铨教授团队在Angew. Chem. Int.

Ed.期刊上发表了一篇题为Asymmetric Living Supramolecular Polymerization: Precise Fabrication of One-handed Helical Supramolecular Polymers的新研究。

课题组发展了一种不对称、活性超分子聚合的方法，实现了单一手性螺旋超分子聚合物的精准构筑。论文的通讯作者是吴宗铨教授；论文的第一作者是汪超。

螺旋是生物大分子最重要的二级结构之一，也是实现其生命功能的重要结构基础，如蛋白质的 α -螺旋和脱氧核糖核酸（DNA）的双螺旋结构等。受生物大分子螺旋结构和功能的启发，人工合成螺旋结构及功能探索引起了化学家们持续而广泛的研究兴趣。螺旋聚合物在手性自组装、不对称催化、手性药物传递、手性识别、对映体分离和圆偏振发光（CPL）等领域都有重要的应用前景。发展新的合成方法，精准构建螺旋聚合物具有重要意义。超分子聚合物是通过单体间的非共价键作用链接起来的，由于非共价键作用具有动态和可逆的特点，精确合成具有可控分子量、窄分子量分布、以及特定螺旋结构的超分子聚合物还较为困难。因此，发展不对称的活性超分子聚合的方法，精准构筑螺旋超分子聚合物具有重要研究意义。

近日，吉林大学的吴宗铨教授团队发展了一种不对称、活性超分子聚合的方法，实现了单一手性螺旋超分子聚合物的精准构筑。他们利用镍催化剂顺序引发联烯单体和噻吩单体的活性聚合，将螺旋聚联烯引入共轭的聚噻吩上，成功合成出一系列的聚联烯-聚噻吩嵌段共轭聚合物（图1）。

作者希望通过聚噻吩的结晶性驱动聚联烯-聚噻吩嵌段共聚物发生自组装；利用螺旋聚联烯的手性打破自组装的对称性，从而实现手性自组装，得到单手性螺旋的超分子聚合物。作者首先利用紫外可见吸收光谱和荧光光谱系统地研究了手性的嵌段聚合物poly(1a80-b-220)在甲苯/异丙醇 = 5/5 的混合溶剂中组装过程，并对组装过程的路径进行了分析（图2）。原子力显微镜研究发现：poly(1a80-b-220)聚合物首先自组装形成亚稳态的球形胶束，溶液发出蓝色荧光；然后这种球形胶束在24小时内逐渐转化为更加稳定的右手螺旋的纳米线，并能发射白色荧光（图2）。

图2：(a)Poly(1a80-b-220)在甲苯和异丙醇混合溶液中的荧光图；(b)Poly(1a80-b-220)在甲苯/异丙醇=5/5不同组装时间的荧光数据。(c-g)Poly(1a80-b-220)在甲苯/异丙醇=5/5不同组装时间的AFM图及组装过程示意图。

利用这种螺旋纳米线制备出的种子胶束具有较高的端基活性，可以引发新的poly(1a80-b-220)共聚物发生共组装（图3a）。AFM研究表明共组装以后生成一系列不同长度的螺旋纳米线（图3b-g）。聚联烯嵌段链的手性控制纳米线的螺旋方向，所有的纳米线都呈右手螺旋结构。而且共组装过程也是可控的，生成的超分子螺旋纳米线的长度与poly(1a80-b-220)共聚物与种子胶束的比例呈线性关系，所得到的螺旋纳米线都具有相同的直径和较窄的长度分布（图3h）。另外，圆二色谱（CD）和紫外吸收光谱研究表明：通过这种自组装还能将聚联烯的手性传递到非手性的聚噻吩上，诱导聚噻吩产生手性（图3i）。聚噻吩的光学活性与螺旋纳米线的长度也呈线性关系。通过这种类似于共价键的扩链反应实现了超分子聚合物的链增长，获得了一系列具有可控长度、窄分布、单一右手螺旋的纳米线。

图3：(a) Poly(1a80-b-220)共聚物的种子胶束及其链增长过程；(b-g) Poly(1a80-b-220)聚合物制备的种子胶束及其链增长得到的螺旋纳米线的AFM图；(h) 螺旋纳米线的长度和长度分布Poly(1a80-b-220)聚合物与种子胶束比例的关系图；(i) 不同长度螺旋纳米线的圆二色谱和紫外光谱图。

通过手性的种子胶束引发非手性的聚噻吩嵌段共聚物共组装，还能实现螺旋选择性的活性超分子聚合。例如，作者利用poly(1a80-b-220)制备的手性种子胶束引发非手性的poly(1a80-b-220)共组装能够得到三嵌段的螺旋状超分子结构（图4）。种子胶束的螺旋方向控制超分子共聚物的螺旋方向，诱导非手性的poly(1a80-b-220)组装体产生手性，生成单手性的螺旋结构；通过调控非手性poly(1a80-b-220)共聚物与手性种子胶束的比例可以控制超分子嵌段共聚物的长度，从而获得了一系列单手性螺旋、可控长度和窄分布的三嵌段结构的螺旋超分子组装体。此外，作者还研究发现，这种不对称的自组装过程能够将种子胶束的手性传递到新生成的嵌段链上，并能诱导出非手性的聚噻吩嵌段产生光学活性，并能发射出圆偏振光（CPL）。

图4：(a-g) 不对称活性超分子聚合制备三嵌段超分子聚合物的示意图及AFM数据 (h) 不对称活性超分子聚合过程中的CD和UV数据。(i)

不对称活性超分子聚合过程中聚合物分子的转化率随时间的变化。

本研究的意义在于，发展了不对称的活性超分子聚合的方法，实现了单手性的螺旋超分子聚合物的可控制备，利用少量的手性种子引发非手性原料发生超分子共聚，制备出大量的单手性螺旋超分子聚合物。通过这种不对称自组装的方法实现手性传递，并诱导出白光和圆偏振光，为有机白光材料和圆偏振发光材料的制备提供了新的制备方法和研究思路。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202207028>

作者：吴宗铨等 来源：《德国应用化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发