

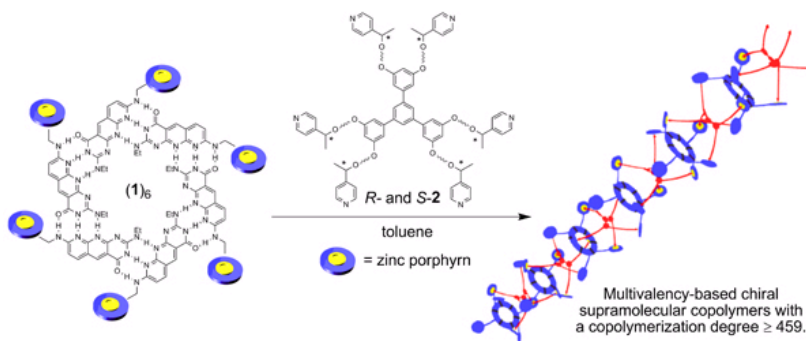


上海有机所手性超分子聚合物构建合作研究获新进展

文章来源：上海有机化学研究所

发布时间：2012-02-10

【字号：小 中 大】



手性超分子聚合物

近年来，超分子聚合物由于其独特的结构特点与应用价值引起了人们极大的关注。在传统的高分子聚合物的制备中，首先单体分子需要经过一定的聚合反应，以形成共价键的方式把单体单元相互联结起来。而在超分子聚合物中，单体单元是依靠非共价键如氢键、芳香堆积、供体-受体作用、疏溶剂作用以及金属配位作用等相连接的。由于这些非共价键的存在，使得超分子聚合物的聚合与降解可以可逆地发生，因而赋予了它们具有可低温加工、自我修复和对环境刺激产生响应等特点，因此超分子聚合物被认为是一种“智能材料”。然而，由于非共价键的弱键性特征，构建高稳定性、高分子量的超分子聚合物仍然是一个巨大的挑战。

中科院上海有机化学研究所物理有机化学研究室和生命有机化学国家重点实验室的研究人员与北京大学的科研人员合作，模拟自然界自组装构建结构多样的生物大分子如DNA等的原理，利用超分子作用多价性的策略来构筑了一类高度稳定的手性超分子聚合物。其构建首先通过末端引入卟啉单元的DDA-AAD(D-氢键给体，A-氢键受体)型多重氢键砌块1在低极性溶剂中，通过分子间氢键六聚形成盘状结构，这一氢键稳定的盘状结构进一步利用其外围伸展的六个锌卟啉单元与手性配体R-2（或S-2）中的吡啶通过N-Zn配位作用形成高度稳定的层状手性超分子聚合物，其组装过程的立体选择性来源于R-2（或S-2）中手性中心的诱导作用。

研究还表明，该超分子聚合物的形成过程中存在一个自纠错和从动力学控制到热力学控制转化的过程。该体系的驱动力来自于氢键和金属配位作用两种非共价作用，尽管单个非共价作用的强度并不大，但当多个非共价作用（该超分子聚合物的一个基本单元中存在十八个氢键和六个金属配位作用）加合协同作用时，就可产生很强的结合能力，不但实现了高度稳定超分子聚合物的制备，还保证了利用组装基元内在的手性中心来诱导出聚合物层次上立体选择性的有效性。这一策略展示了利用超分子化学的多价性来进行多层次有序组装的巨大潜力。

此外，由于卟啉是一种具有非常优异光电特性的大 π 共轭体系，所得到的超分子聚合物较高的聚合度也意味着单条聚合物链中有几千个卟啉单元在特定的手性环境中有序排列，这类聚合物有可能作为光吸收天线或在其他光电器件中得到一些应用。

该工作以通讯的形式发表于《美国化学会志》上 (*J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 11124-11127)。

该研究工作得到国家自然科学基金委、科技部和上海市科委的资助。

