

含手性亚胺侧基聚苯乙烯衍生物的设计及其 在酸碱诱导下的手光响应性质*

柳蓓蓓 路 伟 杜柑宏 陈 丹 凌 君 江黎明** 沈之荃

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 以 *N*-(2-羟基-1-萘基)亚甲基-(*S*)- α -苯基乙胺为模型分子,考察了脱质子前后该手性 Schiff 碱溶液手光性质的变化,利用 DFT 计算探讨手光信号反转机理.结果表明,手光反转源于分子内氢键的断裂与形成及伴随的 C—C 单键旋转所引起的构象转变,且前后 2 种构象处于拟对映关系.这一发现意味着通过单键旋转操控分子构象转变可作为构建手性开关的一种有效途径.在此基础上设计、合成了苯乙烯型手性功能单体(VNP)及相应的光学活性聚合物.由于邻位基团的协同效应,聚合物的手光性质对酸碱刺激表现出比单体更灵敏的响应性和可重复性.当循环加入 H^+ 和 OH^- 时,聚合物溶液的 CD 信号(382 nm 处的 Cotton 效应)以“ON”-“OFF”方式发生可逆转变,以此为输出信号可无损耗重复至少 5 次,实现了通过酸碱调控的无损输出的新型聚合物基手性开关.此外,基于该手性开关体系构建了典型的“禁阻”(IHIBIT)分子逻辑门.

关键词 手性,手光反转,分子开关,酸碱调控,分子逻辑门

手性开关在分子识别、传感和信息存储等诸多领域有着广阔的应用前景^[1-8].通常,手性开关体系在外界因素刺激下发生可逆的光学异构化,在此过程中涉及弱键或弱相互作用的破坏和重组.这样的弱键存在于位阻烯烃、二芳基乙烯、偶氮苯、联二萘、螺吡喃衍生物等的分子结构中,其手性开关行为源于 π -键或 σ -键的断裂与形成^[9-11],这些体系的寿命相对较短,原因在于任何化学反应难以达到 100% 的转化率^[12];超分子聚集体、螺旋聚合物及有机折叠体主要通过多重氢键并在疏水、 π - π 堆积或静电作用的协同下发生手性结构的转变^[13-15];金属配合物,尤其是配体呈螺旋取向的金属配合物的手性变化则基于动态的金属-配体相互作用^[16,17].最近,Reichert 和 Breit 设计了一种含六元环状结构单元的轴手性分子,他们发现改变溶剂极性可引发 C—C 单键的阻转异构,导致手光反转现象^[18];Lee 等报道了一个螺旋桨似的分子,在不同溶剂诱导下“手性桨叶”围绕 C—N 单键旋转而引起螺旋方向的反转^[19].无疑,基于单键旋转的分子开关可望在转换速度、可逆性和抗疲劳方面更具优势.但是,此类手性开关的实例还非常少见,已报道的几种手

性开关分子比较复杂、结构扩展余地不大.

另一方面,随着对微型信息技术需求的增加,分子器件的设计与构建已成为当今的一个热点领域^[20].分子逻辑门是在分子水平上描述输入信号和输出信号,构成分子水平上的逻辑操作.输入信号通常为简单的化学物种,而输出信号为荧光、紫外等易于检测的光谱变化.每一种类型的分子逻辑门都有特定的布尔函数相应的真值表所描述的输入-输出信号关联方式.自从 1993 年 de Silva 课题组^[21]设计了第一个分子逻辑门开始,各种各样的分子逻辑门被相继报道,大多数以荧光变化作为输出信号^[22-25],而基于聚合物分子开关的分子逻辑门的相关报道极少^[26,27].

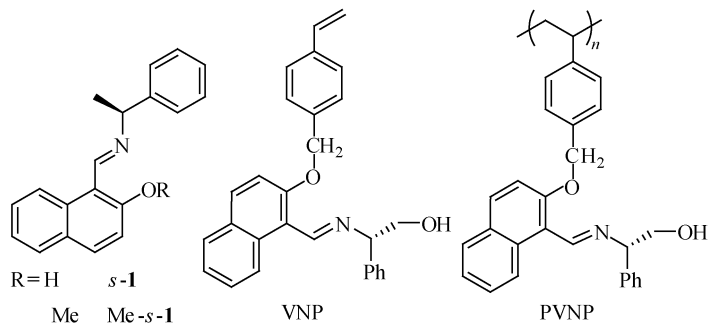
本文以 2-羟基-1-萘甲醛和光学纯 α -苯基乙胺为原料通过缩合反应合成了手性 Schiff 碱(*s*-**1**),以此为模型化合物考察溶液的手光性质,发现脱质子前后的圆二色光谱(CD)几乎呈现镜像关系,旋光方向也发生了反转.表明该 Schiff 碱化合物是一种对 pH 敏感的手性分子开关.一系列对比实验和 DFT 计算证实,手光性质的反转源于分子内氢键的可逆断裂与形成并伴随 C—C 单键旋转所致.这一结论得到了另一模型分子(Me-*s*-

* 不对称聚合与手性材料专题报道;2013-01-05 收稿,2013-01-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074107)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:cejlm@zju.edu.cn

1) 的验证. 在此基础上设计了苯乙烯型手性功能单体(VNP), 利用 RAFT 聚合技术合成了相应的聚合物基手性开关. 聚合物溶液在酸碱刺激下表现

现出可逆的 CD 光谱响应行为, 并由此构建了“禁阻”(IHIBIT)逻辑门. 模型化合物、单体及聚合物的结构见示意图 1.



Scheme 1 Structure of model compounds, monomer VNP and polymer PVNP

1 实验部分

1.1 试剂与原料

偶氮二异丁腈(AIBN, 98%, Aladdin 试剂)经无水甲醇重结晶两次, 真空干燥后备用; 四丁基氢氧化铵 $[(TBA)^+ OH^-]$ 和四丁基硫酸氢铵 $[(TBA)^+ HSO_4^-]$ 购自上海 Aladdin 试剂公司, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯)用 CaH_2 处理后减压蒸馏提纯; 四氢呋喃(THF, 分析纯)与二苯甲酮/金属钠回流, 使用前在氮气保护下蒸出. 对氯甲基苯乙烯(98%)和 2-羟基-1-萘甲醛(98%)、L-苯甘氨酸(99%)分别购自 J&K 和上海求德生物化工有限公司. RAFT 试剂二硫代苯甲酸异丙基苯酯(CDB)根据文献方法合成^[28].

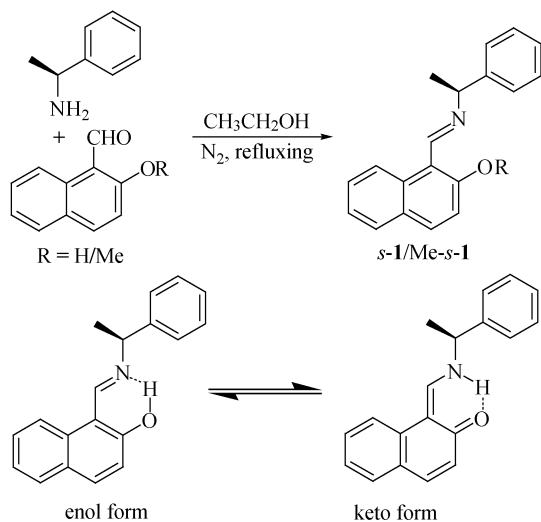
1.2 测试方法

1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 在德国 Bruker DMX400 FX-90Q 核磁共振谱仪上测试, 溶剂为 $CDCl_3$, 内标 TMS. 元素分析在 EA1112 元素分析仪上进行, FTIR 在德国 Bruker Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪上测定. 聚合物的数均分子量和分子量分布在 PL-GPC220 高温凝胶色谱仪上测定, 以聚苯乙烯标样校正, 测量条件: 柱温 $25\text{ }^\circ\text{C}$, THF 为流动相, 流速 1.0 mL/min . UV-Vis 和 CD 光谱采用 MOS-450 多功能圆二色光谱仪在室温下测定, 以 1 cm 光程的石英比色皿作样品池. 荧光光谱在 PerkinElmer LS-55 荧光分光光度计上测定.

1.3 模型化合物、单体和聚合物的合成

模型化合物 *s*-1 和 Me-*s*-1 的合成路线如示意图 2 所示. 将 2-羟基-1-萘甲醛 (1.72 g , 10.0 mmol) 和 (*S*)- α -苯基乙胺 (1.21 g , 10.0 mmol) 溶解于 50 mL 乙醇中, N_2 保护下回流 12 h 后, 减压

蒸除溶剂得到粗产物, 用正己烷重结晶给出黄色晶体 2.45 g , 得率 80% . 1H -NMR (400 MHz , $DMSO-d_6, \delta$): 14.96 (m, 1H) , 9.33 (d, 1H) , 8.14 (d, 1H) , 7.77 (d, 1H) , 7.67 (d, 1H) , $7.38\text{ ~ }7.48\text{ (m, 5H)}$, 7.31 (m, 1H) , 7.23 (m, 1H) , 6.80 (d, 1H) , 5.01 (m, 1H) , 1.67 (d, 3H) . ^{13}C -NMR (125 MHz , $DMSO-d_6, \delta$): 175.4 , 158.2 , 143.3 , 137.3 , 134.4 , 129.4 , 129.3 , 128.4 , 128.1 , 126.7 , 126.1 , 124.9 , 123.0 , 119.4 , 61.4 , 23.7 . IR (cm^{-1} , KBr): 3425 , 3023 , 2976 , 2918 , 1625 , 1541 , 1357 , 1185 , 747 . MS (ESI, m/z ($[M+H]^+$)): 计算值 276.1 , 实验值 275.9 .



Scheme 2 Synthesis of model compounds as well as the tautomeric equilibrium of *s*-1 in solution

用 2-甲氧基-1-萘甲醛替代 2-羟基-1-萘甲醛, 按同样方法即可合成 Me-*s*-1. 产物为白色固体, 得率 55% . 1H -NMR (400 MHz , $CDCl_3, \delta$): 9.32 (d, 1H) , 8.14 (d, 1H) , 7.77 (d, 1H) , 7.67 (d, 1H) , $7.38\text{ ~ }7.48\text{ (m, 5H)}$, 7.31 (m, 1H) , 7.23 (m, 1H) , 6.80 (d, 1H) , 5.01 (m, 1H) , 1.67 (d, 3H) .

1H), 9.15 (s, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.51 ~ 7.57 (m, 3H), 7.35 ~ 7.40 (m, 3H), 7.25 ~ 7.28 (m, 2H), 4.62 ~ 4.67 (m, 1H), 3.99 (s, 3H), 1.69 (d, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ): 157.95, 157.18, 145.73, 132.37, 132.05, 129.12, 128.39, 127.90, 126.67, 125.79, 123.90, 117.38, 112.59, 71.88, 56.48, 25.63. MS (ESI, m/z ($[\text{M} + \text{H}]^+$)) 计算值 290.1, 实验值 290.4.

按照已报道的方法^[29]合成单体 VNP; 以 AIBN 为引发剂、CDB 为链转移剂聚合 VNP 得到相应的聚合物, $M_n = 2300 \sim 14400$, $M_w/M_n = 1.08 \sim 1.35$.

1.4 计算方法

使用 Gaussian 03 程序中的 B3LYP 密度泛函方法进行模型化合物的几何构型优化及振动频率计算; 几何构型优化和振动频率计算使用 6-31G (d) 基组^[30-32].

2 结果与讨论

2.1 模型化合物的手光反转现象

根据激子手性规则^[33], 可以预期邻羟基萘甲

醛手性 Schiff 碱 **s-1** 应该与类似的水杨醛 Schiff 碱^[34] 一样具有旋光活性和圆二色性. 这种手光性质依赖于相互作用发色团的空间相对位置及其电子分布状态, 而后者会受到分子内氢键以及酮-烯醇互变异构平衡的强烈影响. 这意味着在外界因素 (pH、溶剂性质等) 刺激下 **s-1** 将表现出不同的手光行为. $^{13}\text{C-NMR}$ 分析表明, 在 DMSO 溶液中, 酮-烯醇互变异构体比例约为 71:29^[35]. 由于两者均存在分子内氢键, 使萘环与亚胺基团共处一个平面 (示意图 2).

图 1 给出的是 **s-1** 在 DMSO 中用 $(\text{TBA})^+ \text{OH}^-$ 滴定时 UV-Vis 和 CD 光谱变化. 随 $[\text{OH}^-]$ 增大, 位于 410 nm 处的吸收带逐步增强并红移 30 nm, 归因于脱质子物种 (**s-1**⁻) 的贡献, 而 405 nm 处的等吸收点表明体系中有 2 个物种平衡共存 (图 1(a)). 与此对应的 CD 光谱也发生了显著变化, 当加入约 1 当量碱后, Cotton 效应的符号完全反转; 加碱前后的 CD 曲线几乎呈现镜像关系 (图 1(b)), 且溶液的旋光方向由正变负 ($[\alpha]_D^{20} = +142.7^\circ \rightarrow -102^\circ$, $c = 0.01 \text{ g/mL}$, DMSO).

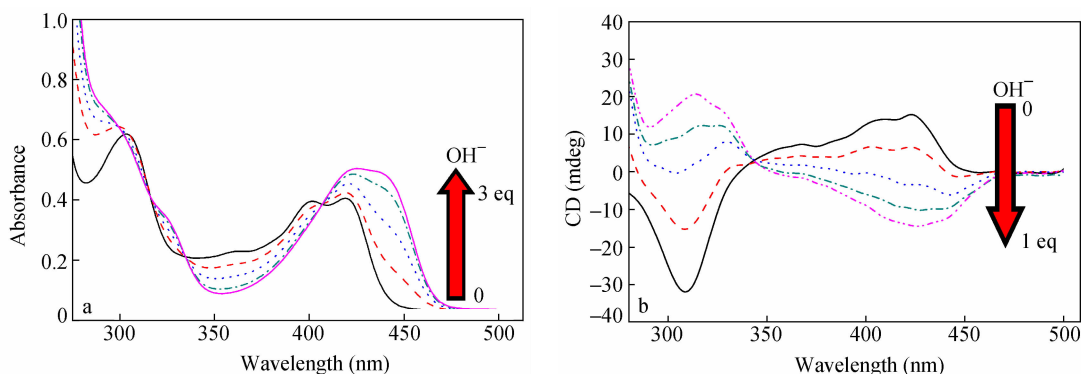


Fig. 1 UV-Vis (a) and CD (b) spectral changes of **s-1** in dry DMSO ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) at room temperature upon titration with $(\text{TBA})^+ \text{OH}^-$

交替加入碱 $(\text{TBA})^+ \text{OH}^-$ 和酸 $(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})$, 可观察到 CD 信号和旋光方向的可逆反转, 且循环 5 次未见强度明显衰减. 一系列对比实验证实, 这种酸碱触发的手光反转现象几乎不受碱和反离子的种类及溶剂性质等因素的影响, 表明上述手光性质开关行为是在单个分子水平上发生的. 由 DFT 计算结果可以推测, 脱质子破坏了 **s-1** 原有的分子内氢键, 促使萘环与 $\text{C}=\text{N}$ 基团围绕两者之间的 $\text{C}-\text{C}$ 单键转动了 180° (图 2). 脱质子前后的 2 种构象状态具有相反的 Cotton 效应和旋光

方向. 因此可以认为该分子开关通过单键旋转实现了手光信号的反转.

为了验证上述手性开关机理, 我们考察了另一模型化合物 **Me-s-1**. 该模型分子可看作 **s-1** 的醚化衍生物, 不存在分子内氢键. DFT 计算给出的能量优化结构显示, 萘环与亚胺基团共处同一平面, 基团在空间的相对排列与 **s-1**⁻ 非常相像. 有趣的是, **Me-s-1** 的 CD 曲线与 **s-1** 的 CD 曲线非常接近于镜像 (图 3), 类似于 **s-1** 脱质子前后的 CD 谱 (图 1(b)). 此外, 亚胺基团的质子化与去质子

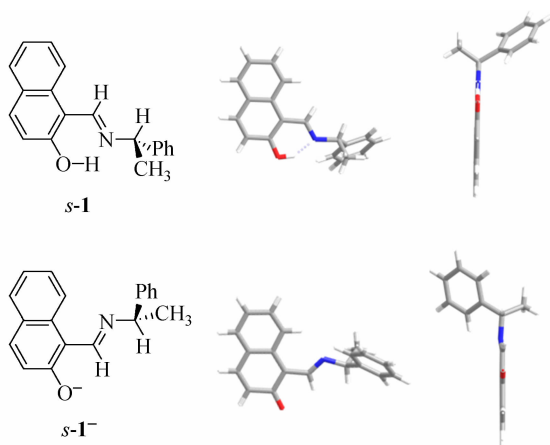


Fig. 2 Optimized structures of *s-1* and its deprotonated species (*s-1*⁻) obtained by DFT computations (oxygen and nitrogen atoms are marked red and blue, respectively).

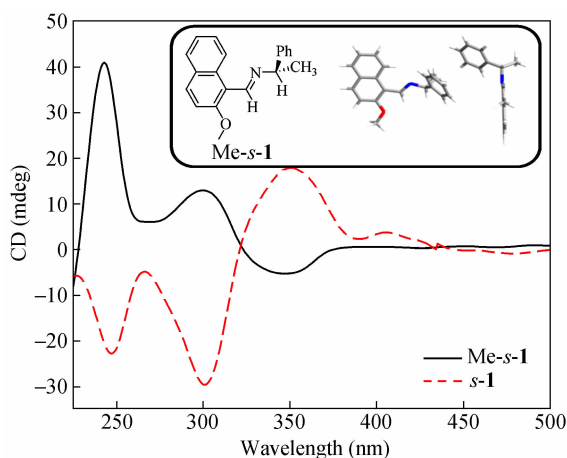


Fig. 3 Comparison of CD spectra of *s-1* and Me-*s-1* (1×10^{-4} mol/L) in dry *n*-hexane/THF (4:1, V/V)

Inset: the optimized structure of Me-*s-1* by DFT computations

化也会导致 Me-*s-1* 溶液手光性质的明显变化, 而且是可逆的, 但没有观察到 *s-1* 那样的手光反转

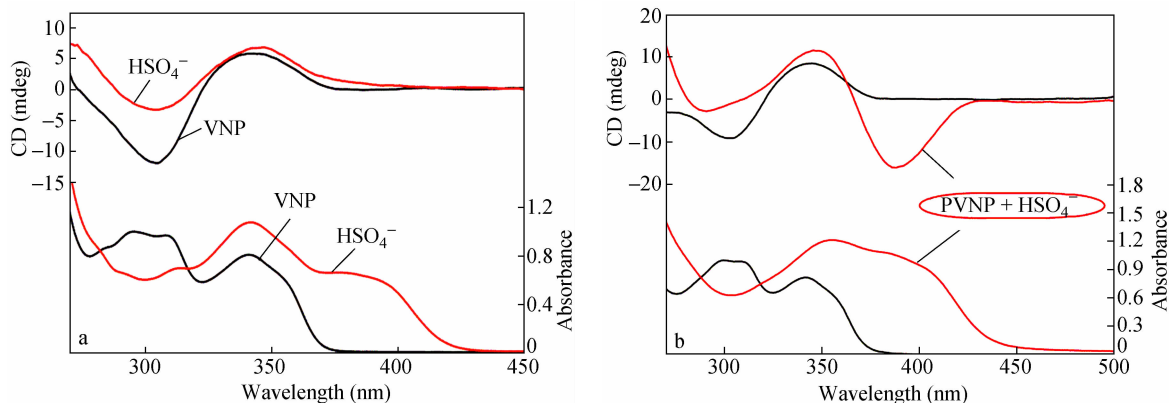


Fig. 4 Spectral responses of VNP (a) and PVNP ($M_n = 6700, M_w/M_n = 1.19$) (b) upon addition of 30 equiv of $(\text{TBA})^+ \text{HSO}_4^-$ in THF (concentration = 1.5×10^{-4} mol/L)

现象, 原因是单键旋转/程度不大. 以上结果表明, 手光性质对分子构象变化极其敏感, 利用单键旋转导致构象转变可作为操控手性开关的一种有效手段.

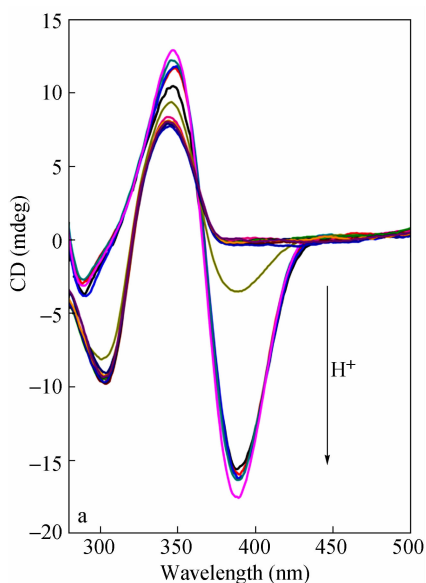
2.2 聚合物 PVNP 的手光性质

基于上述小分子手性开关行为的研究, 我们设计、合成了苯乙烯型单体 VNP, 并利用 RAFT 技术制备了分子量可控的聚合物 ($M_n = 2300 \sim 14400$). 得到的聚合物易溶于 THF, CHCl_3 , DMF 和 DMSO 等常用有机溶剂, 难溶于甲醇. 聚合物的旋光度 ($[\alpha]_D^{20} = +33 \sim +37^\circ$) 高于单体 VNP 的旋光度 ($[\alpha]_D^{20} = +9.0^\circ$), 但是与分子量大小不存在线性关联.

功能单体 VNP 具备模型化合物 Me-*s-1* 的基本结构特征, 两者对酸碱的手光响应机理相同. 可以预期, 亚胺基团发生质子化或者与客体分子形成氢键将会扰动相互作用发色团的电子分布及相对位置, 从而引起聚合物手光信号的变化. 在单体和聚合物的 THF 溶液中加入 $(\text{TBA})^+ \text{HSO}_4^-$ 前后的 UV-Vis 和 CD 光谱变化见图 4. 如图 4(b) 所示, 聚合物溶液的紫外吸收和 CD 信号(黑线)相比于单体均有所蓝移. 加入 30 当量的质子给体后, 单体溶液 CD 谱中位于 ~ 320 nm 处的 Cotton 效应明显减弱, 但没有出现与新的紫外吸收 (390 \sim 425 nm) 相对应的 CD 信号. 与此形成鲜明对照的是聚合物体系的光谱响应特别显著: 对应于 380 \sim 440 nm 区间的紫外吸收带, 在 382 nm 处出现了强烈的 (-)-Cotton 效应. 我们推测, 对于聚合物体系, 亚胺基团质子化一方面可改变同一侧基中相互作用发色团的吸收性质和不对称取向; 另一方面, 由于主链在一定程度上限制了侧基的

运动,质子化使得相邻侧基中相互作用的发色团的空间排列具有某种手性超分子结构,从而产生了新的 CD 信号.然而,对于单体而言,分子间相互作用不足以形成相对稳定的手性聚集体,因此不会出现聚合物那样的 CD 响应.

用三氟醋酸替代 $(TBA)^+HSO_4^-$ 进行的 CD 光谱滴定如图 5 所示.当酸的浓度达到 10^{-7} mol/L 时, PVNP 溶液开始显现新的 Cotton 效应,



$[H^+] = 10^{-5}$ mol/L 时信号最强,继续提高酸的浓度 CD 谱基本不变.值得强调的是,交替加入 H^+ 和 OH^- , CD 光谱发生可逆的反复转变,即通过酸碱可有效调控该体系 CD 信号的交替变化,以 380 nm 处的 $(-)$ -Cotton 效应作为输出信号可以无损耗重复至少 5 次.因此,这是一种新型的聚合物基手性开关(图 6).

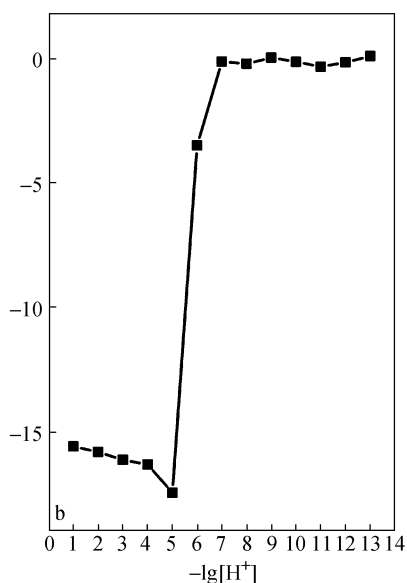


Fig. 5 (a) CD spectra of PVNP in THF (1.5×10^{-4} mol/L) before and after addition of different amounts of CF_3CO_2H ; (b) CD intensity at 380 nm versus the proton concentration

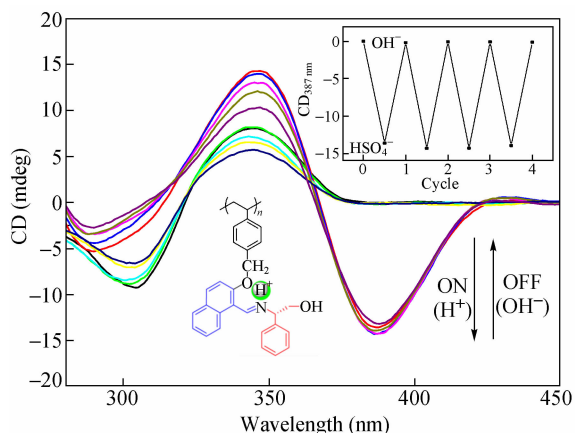


Fig. 6 CD spectra of PVNP in THF (1.5×10^{-4} mol/L) after sequential addition of 2 equiv of CF_3CO_2H and $(TBA)^+OH^-$. Inset; illustration of the switchable behavior with the 380 nm Cotton effect as "output signal" after sequential addition of H^+ and OH^-

2.3 利用聚合物基手性开关构建 INHIBIT 逻辑门

上述聚合物溶液在酸碱触发下的手光开关行

为可用来构建用于基本逻辑运算的逻辑门.以 H^+ 和 OH^- 分别作为输入信号 1 (Input 1) 和输入信号 2 (Input 2), 以 382 nm 处的 Cotton 效应的产生或消失作为输出信号 (Output) 1 或者 0, 从而将 H^+ 、 OH^- 及 PVNP 的 CD 信号变化组成了一个逻辑系统.

该聚合物体系在 4 种不同输入状况下的 CD 光谱如图 7 所示.未加入任何离子时,输入信号为 (0,0), CD 光谱在 382 nm 处没有吸收峰,输出信号为 0; 当向系统中只加入 OH^- 时,输入信号为 (0,1), 体系的 CD 光谱也没有明显响应,输出信号仍为 0; 当向其中只加入 H^+ 时,输入信号为 (1,0), 系统在 382 nm 处产生 $(-)$ -Cotton 效应,输出信号为 1; 当向系统中同时加入 H^+ 和 OH^- 时,输入信号为 (1,1), 体系的圆二色光谱恢复到初始状态,输出信号仍为 0. 将该系统的真值行为总结在图 8 中,进而构建成为一个典型的 INHIBIT 逻辑门.

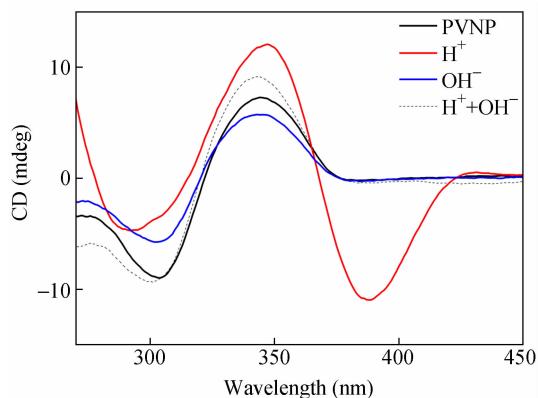


Fig. 7 CD spectra of PVNP in THF (1.5×10^{-4} mol/L) in four input cases

In1 (H^+)	In2 (OH^-)	Out ($CD_{387\text{nm}}$)
0	0	0
0	1	0
1	0	1
1	1	0

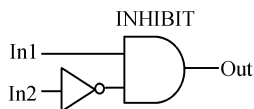


Fig. 8 Truth table (left) and INH logic gate representation using “NOT” and “AND” combinational logic gates (right) corresponding to the truth table

In1, In2, and Out are acid, base and CD signal at 382 nm, respectively.

3 结论

以 2-羟基-1-萘甲醛的手性 Schiff 碱为模型分子,考察了脱质子前后手光反转现象. 光谱研究结合 DFT 计算结果表明,手光反转源于分子内氢键的断裂与形成及伴随的 C—C 单键旋转所引起的构象转变,且前后两种构象处于拟对映关系. 这一发现意味着通过单键旋转操控分子构象转变可作为构建手性开关的一种有效途径. 在此基础上设计了苯乙烯型手性功能单体 (VNP), 并利用 RAFT 技术合成了分子量可控的光学活性聚合物. 相比于单体,聚合物在酸碱刺激下的光谱响应行为具有更高的灵敏性和可重复性. 当循环加入 H^+ 和 OH^- 时,聚合物溶液的 CD 信号(382 nm 处的 Cotton 效应)以“ON”-“OFF”方式发生可逆变化,以此为输出信号可无损耗重复至少 5 次,实现了酸碱调控的无损输出的新型聚合物基手性开关. 此外,基于该聚合物的手光响应性质可构建典型的“禁阻”(INHIBIT)逻辑门.

REFERENCES

- Miyake H, Tsukube H. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6977 ~ 6991
- Feringa B L. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 504 ~ 513
- Guo Peizhi (郭培志), Liu Minghua (刘鸣华), Zhao Xiusong (赵修松). *Prog Chem (化学进展)*, 2008, 20: 644 ~ 649
- Maeda K, Mochizuki H, Watanabe M, Yashima E. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7639 ~ 7650
- Song G, Ren J. *Chem Commun*, 2010, 46: 7283 ~ 7294
- Zheng J, Zheng Y J, Wan X H, Wang Z Y. *Chinese J Polym Sci*, 2012, 30: 328 ~ 336
- Zheng Y J, Cui J X, Zheng J, Wan X H. *J Mater Chem*, 2010, 20: 5915 ~ 5922
- Zheng J, Qiao W Q, Wan X H, Gao J P, Wang Z Y. *Chem Mater*, 2008, 20: 6163 ~ 6168
- Feringa B L, van Delden R A, Koumura N, Geertsema E M. *Chem Rev*, 2000, 100: 1789 ~ 1816
- Liu Wenjie (刘文杰), Cao Derong (曹德榕). *Chinese J Org Chem (有机化学)*, 2008, 28: 1336 ~ 1347
- Canary J W, Mortezaei S, Liang J. *Chem Commun*, 2010, 46: 5850 ~ 5860
- Soloshonok V A, Ueki H, Moore J L, Ellis T K. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3512 ~ 3513
- Kennemur J G, Clark IV J B, Tian G, Novak B M. *Macromolecules*, 2010, 43: 1867 ~ 1873
- Suk J, Naidu V R, Liu X, Lah M S, Jeong K S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13938 ~ 13941
- Katoono R, Kawai H, Fujiwara K, Suzuki T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 16896 ~ 16904
- Canary J W, Mortezaei S, Liang J. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 2249 ~ 2266
- Miyake H, Yoshida K, Sugimoto H, Tsukube H. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6524 ~ 6525
- Reichert S, Breit B. *Org Lett*, 2007, 9: 899 ~ 902
- Jiang X, Lim Y K, Zhang B J, Opsitnick E A, Baik M H, Lee D. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16812 ~ 16822
- Service R F. *Science*, 2001, 294(5551): 2442 ~ 2443
- de Silva A P, Gunaratne H Q N, McCoy C P. *Nature*, 1993, 364: 42 ~ 44
- Zong G Q, Liang X N, Lua G X. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48: 3891 ~ 3894
- Hod O, Baer R, Rabani E. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 1648 ~ 1649
- Wang Z X, Zheng G R, Lu P. *Org Lett*, 2005, 7: 3669 ~ 3672

- 25 Magri D C, Brown G J, McClean G D, de Silva A P. *J Am Chem Soc*, 2006, 128:4950 ~ 4951
- 26 Uchiyama S, Kawai N, de Silva A P, Iwai K. *J Am Chem Soc*, 2004, 126:3032 ~ 3033
- 27 Lu W, Chen D, Jiang H, Jiang L M, Shen Z Q. *J Polym Sci-Part A: Polym Chem*, 2012, 50:590 ~ 598
- 28 Moad G, Chiefari J, Chong Y K, Krstina J, Mayadunne R T, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Polym Int*, 2000, 49:993 ~ 1011
- 29 Chen D, Lu W, Du G H, Jiang L M, Ling J, Shen Z Q. *J Polym Sci-Part A: Polym Chem*, 2012, 50:4191 ~ 4197
- 30 Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys Rev B*, 1988, 37:785 ~ 789
- 31 Becke A D. *J Chem Phys*, 1993, 98:5648 ~ 5652
- 32 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Cheeseman J R, Montgomery J A Jr, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomai J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Shida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Omelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K G, Voth A, Alvarado P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuk A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A. *Gaussian 03; Gaussian, Inc. : Wallingford, CT*, 2004.
- 33 Berova N, Nakanishi K, Woody R W. *Circular Dichroism: Principles and Applications*. 2nd Ed. New York: Wiley-VCH, 2000
- 34 Smith H E. *Chem Rev*, 1983, 83:359 ~ 377
- 35 Kamienski B, Schilf W, Dziembowska T, Rozwadowski Z, Szady-Chełmieniecka A. *Solid State Nucl Magn Reson*, 2000, 16:285 ~ 289

DESIGN OF AN OPTICALLY ACTIVE POLYSTYRENE BEARING IMINE PENDANTS AND ITS ACID/BASE-TRIGGERED CHIROPTICAL SWITCH PROPERTY

Bei-bei Liu, Wei Lu, Gan-hong Du, Dan Chen, Jun Ling, Li-ming Jiang, Zhi-quan Shen
(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The chiroptical properties of *N*-(2-hydroxy-1-naphthyl) methylidene-(*S*)- α -phenylethylamine (*s*-1) were studied as a model of chiral molecular switches. The Schiff base exhibited a pH-responsive chiroptical inversion behavior as a result of breaking and forming of the intramolecular hydrogen bonding and accompanying C—C single bond rotation far away from the chiral center. DFT computation results showed that both two preferred conformers of *s*-1 and its deprotonated species are stereochemically quasi-enantiotropic. On the basis of these findings we designed a chiral styrene-type monomer (VNP) containing imine linkage and synthesized corresponding polymers through RAFT technique. It was found that the chiroptical properties of PVNPs are highly sensitive to acid/base stimulus. The addition of acid produced an intensive Cotton effect at 382 nm for the THF solution of polymer, which is probably derived from the dissymmetric spatial arrangement of interacting chromophores in adjacent pendent groups due to the protonation of imine moiety. Furthermore, the CD signal can be totally reversed with addition of base. Chiroptical signals remained consistent after five acid-base reaction cycles, proving that a robust polymer-based chiroptical switch was established. This promising new type of chiroptical switches is relatively unique as it does not involve any covalent bond formation/breakage or conformational transition of polymer main chains and thus possess distinct advantages, such as fast switching rate, high reversibility and fatigue resistance as well as the nondestructive readout. Using such a reversible and reproducible chiral switching system, we designed the IHIBIT molecular logic gate that might have potential uses in information processing at molecular level.

Keywords Chirality, Chiroptical inversion, Molecular switches, Acid-base stimulus, Molecular logic gate