

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

雙股高分子聚合物之合成及複製(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2113-M-002-029-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學系暨研究所

計畫主持人：陸天堯

計畫參與人員：陸天堯、楊小青、楊慧君、林正嵐、林韋佑、葉美鈺、林迺迪、
陳詩嫻、王獻文等

報告類型：完整報告

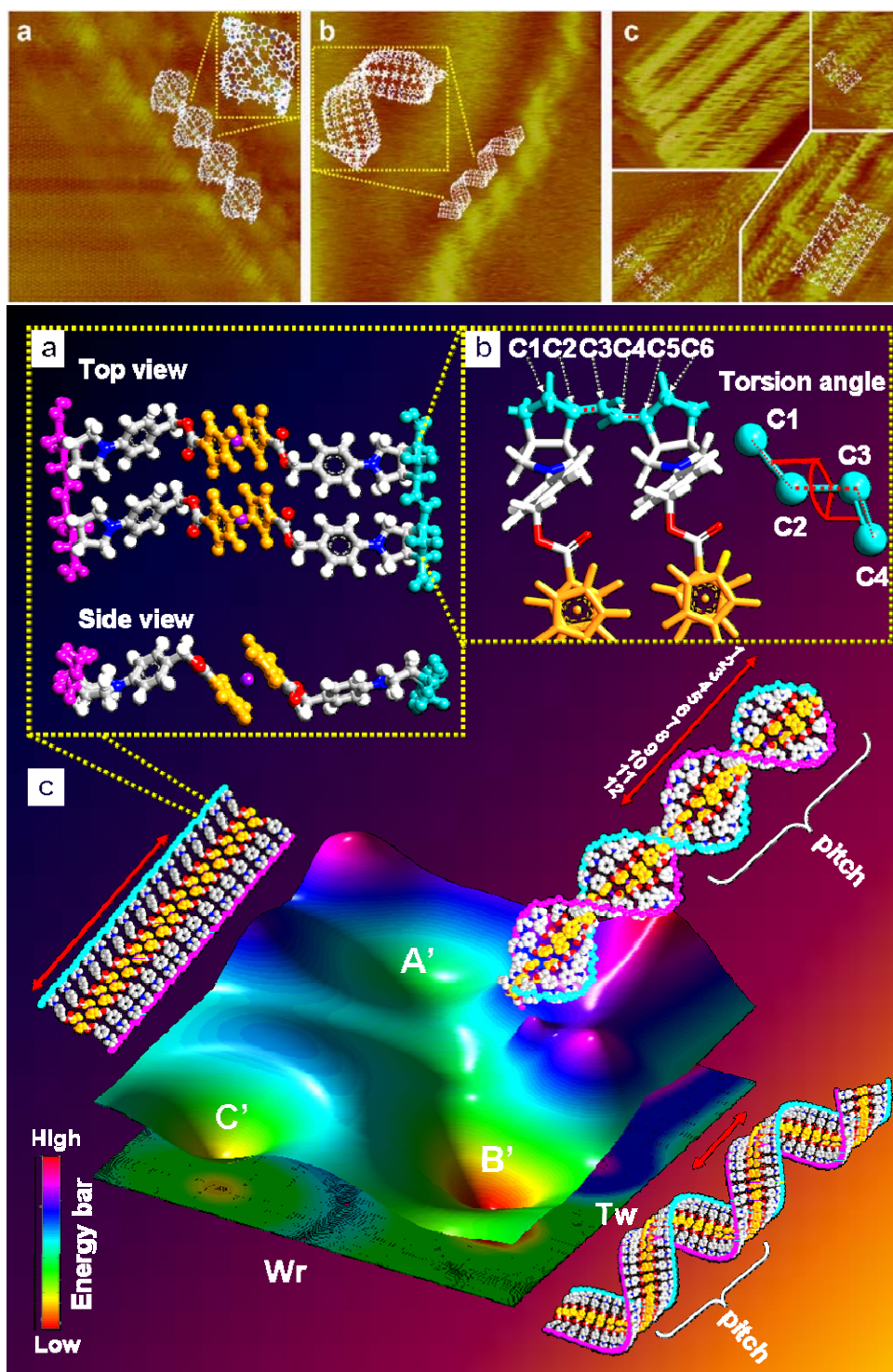
處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 31 日

雙股高分子聚合物之合成及複製-----結案報告

92-2113-M-001-008

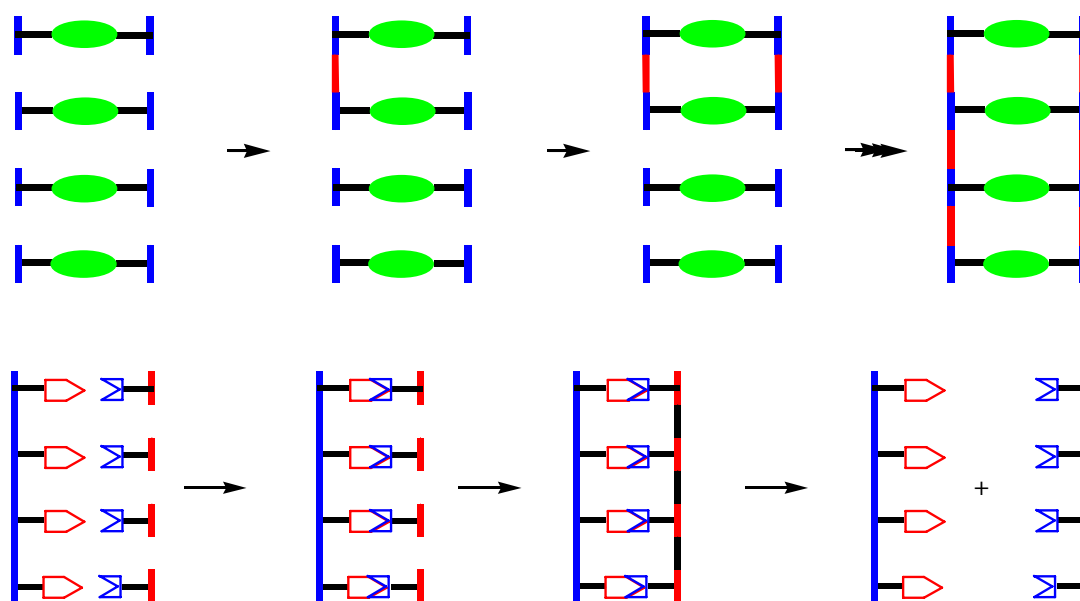
計畫主持人 陸天堯



壹 引言	3
貳 背景與目的	4
背景及構思.....	4
目的一.....	6
目的二.....	6
目的三.....	6
目的四.....	7
目的五.....	7
參 策略與方法	7
一、 可聚合基團.....	7
二、 聯結基團.....	9
三、 立體排列性(tacticity)	10
四、 結構之鑑定.....	10
五、 電腦模擬.....	11
肆 結果與討論	12
一、 雙股高分子初探.....	12
二、 雙股螺旋高分子的合成.....	13
三、 雙股螺旋高分子的修飾.....	23
四、 分子剛性與非線性光學.....	24
五、 單股高分子的複製.....	33
六、 雙股高分子的物理性質.....	42
七、 電腦模擬及理論計算.....	43
伍 考文獻	57

壹 引言

過去三年來，我們首度完成了雙股螺旋高分子的設計、合成、結構的鑑定、以至複製^[1]。這雙股螺旋高分子呈現了與 DNA 分子有類似的結構，雙股主鏈是由降冰片烯衍生物的開環複分解聚合反應（ring opening metathesis polymerization，ROMP）得到，與 DNA 分子不同的是我們的高分子，兩股之間是經由共價鍵相聯結，而 DNA 分子的雙股是經由鹼基上的氫鍵相結合（圖一上）。另外我們亦積極從事以單股的高分子為模板，與另一種的降冰片烯衍生物的小分子經由共價鍵結合，然後再進行開環複分解聚合反應，得到雙股的高分子（圖一下），特別值得一提的是這雙股高分子的兩股恰為互補，因此這聚合反應可以被視為類似 DNA 的複製反應。我們對雙股螺旋高分子的設計、合成、結構的鑑定、複製、物理性質、以至理論模擬，有深入的探討。本報告將完整呈現這個讓我們感到自豪及興奮的工作。

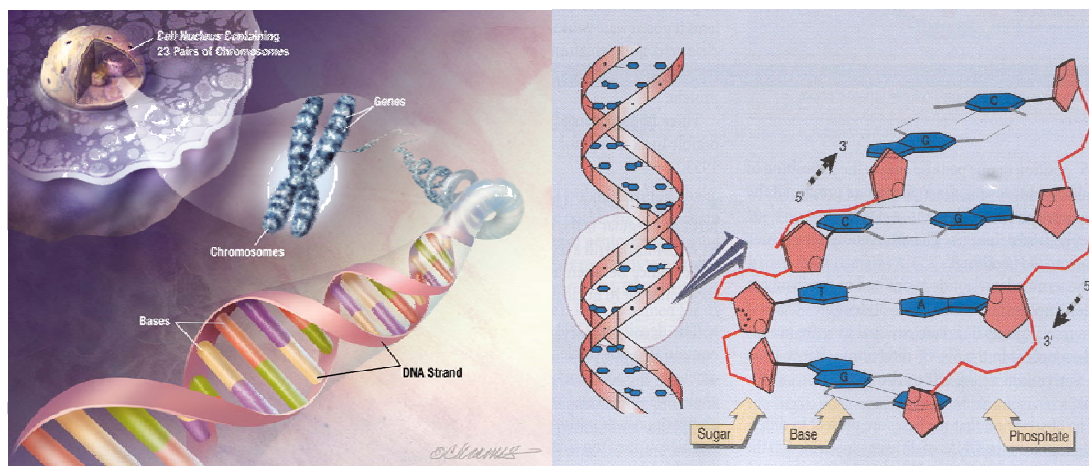


圖一

貳 背景與目的

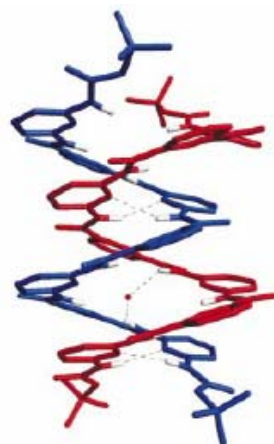
背景及構思

雙股螺旋的 DNA 分子是極為重要的生物巨分子(圖二)^[4]，由於它特有的物理，化學及生物的性質，是生物分子的中樞分子，雙股螺旋的 DNA 分子是由二條單股的去氧核糖的磷酸酯聚合物，聯有互補的鹼基，經由氫鍵而形成雙股的聚合分子。

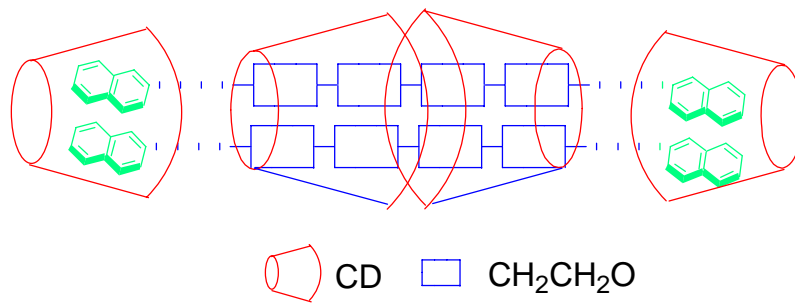


圖二

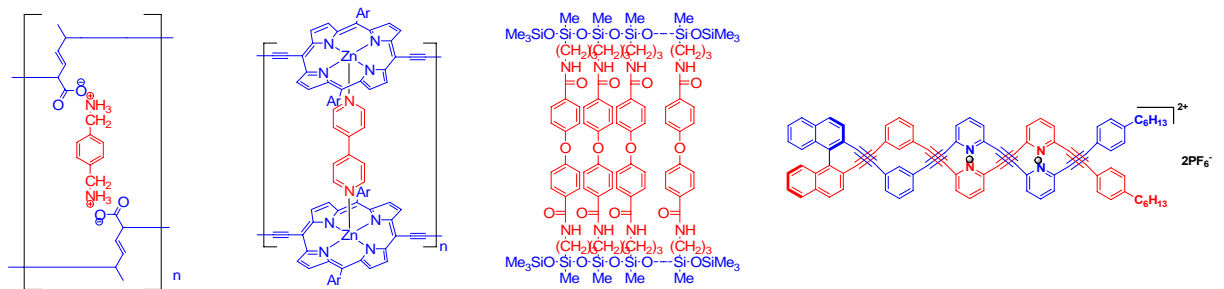
過去多年來，化學家多方嘗試，合成各種的雙股高分子^[5]或寡聚物^[6]，這些雙股聚合物寡聚物多是利用氫鍵，將兩股結合起來(圖三)；利用自我組裝形成雙股寡聚物是一種挑戰(圖四)；也有利用離子鍵，配位鍵甚至共價鍵將兩股串結起來(圖五)，一些無機高分子則有賴金屬與金屬之間的相互作用，而形成雙股的聚合物(圖六)。



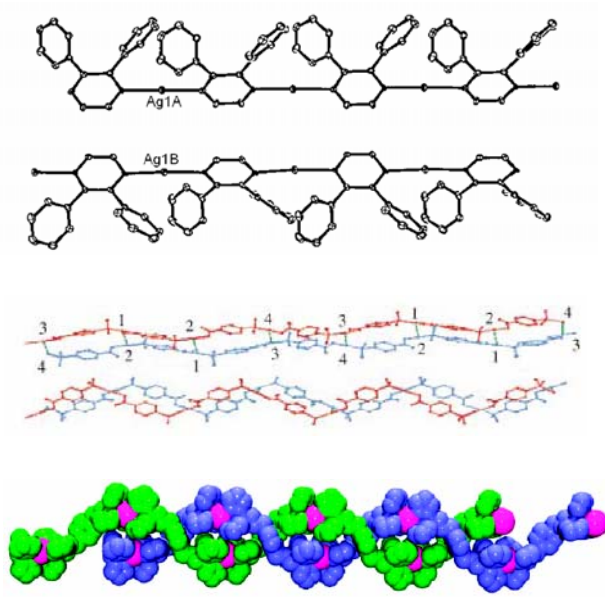
圖三



圖四



圖五



圖六

且眾所周知，DNA 分子的最重要的性質在於它可以進行進複製，換句話說，一條單股的 DNA 分子，在 DNA 聚合酶存在下，可以複製成另一股的 DNA 分子，事實上，這樣可以複製的雙股聚合物，只有 DNA 分子才能從事複製，在合成分子中，僅有小分子有曾被報導過可以進行複製^[2]，迄今，合成高分子還沒有如

DNA 般可以經由複製形成雙股的結構，其困難是顯而易見的。

究其原因，其困難是顯而易見的。因此，本計畫的整體構思，在於設計一個合理的系統，以期能夠合成到雙股的高分子聚合物。這是一個嶄新的挑戰，是前所未有的嘗試。我們希望能在這領域，開拓一個新的視野。

目的一

第一個且為主要的目的，合成一系列的雙股螺旋高分子。首先，我們將以降冰片烯衍生物聚合的雙股螺旋高分子聚合物為基礎，其兩股間的聯接基團可以是含金屬的基團，也可以是一般的有機基團，更盼望是經由氫鍵結合。我們將探討這類分子的極限，換句話說，我們希望瞭解什麼樣的情形下，才可以形成雙股螺旋高分子聚合物。除了降冰片烯衍生物以外，還有那類的環烯類化合物可以進行這樣的聚合反應，合成雙股螺旋高分子聚合物。當然，手性的雙股螺旋高分子，也是我們探討的重要的一環。

目的二

沿用第一個目的，當利用到開環複分解聚合反應，所合成的雙股螺旋高分子聚合物，這雙股螺旋高分子，聚合後所生成的雙鍵將成為我們修飾的對象。我們知道，雙鍵可以被氫化形成單鍵，當雙股螺旋高分子聚合物中的雙鍵都被還原成單鍵時，可以預期的是這雙股螺旋高分子的剛性將大為降低，其雙股將變得較為柔軟，因此分子的構形（conformation）可能將更不定形（fluxional），對於形成螺旋雙股的影響，是我們探討的對象。

由於 DNA 分子含磷酸根，所以帶有電荷，對於雙鍵的修飾成雙羥基，是我們未來工作的重點，由此我們可以聯接磷酸基，使雙股螺旋高分子更像 DNA 分子。

目的三

專注於單股高分子的複製。雖然在小分子的複製，有零星的報導^[2]，但是對於高分子的複製，就申請人所知，未見報導過，本計畫擬填補這一空白。如圖二所示，我們的初步工作顯示，利用開環複分解聚合反應，當可以對單股高分子進行複製，形成雙股高分子。本計畫將作系統性探討，考慮這複製的一般性及其局限。且時我們將這雙股高分子進行分隔及分離，以得到二個單股高分子聚合物，並探討其複製的可行性。

目的四

本計畫的第四個目的是量測雙股螺旋高分子的一些物理性質。據文獻報導 DNA 分子呈半導體性質^[3,4]，這是由於 DNA 分子中，每對鹼基的距離大約是 3.4 Å，電子因此可以由一對鹼基跳躍到另一對鄰近的鹼基上，。雖然這些工作有爭議性，但由我們合成的雙股高分子來探討這性質，或許可以對於這一重要的課題，提出一些端倪，這是本計畫的另一個意義。特別值得一提的是 STM 的初步結果顯示我們的高分子是具剛性柱狀的分子。

目的五

本計畫的第五個目的是利用電腦模擬及理論計算在於雙股螺旋高分子聚合物的理論模擬，針對在雙股螺旋高分子聚合物的構型上，甚至複雜的立體排列性和空間上重複單元的距離進行理論模擬，進而與實驗結果相互印證。並提供螺旋形式結構分子或是一維分子奈米線設計上之資訊。

參 策略與方法

過去兩年來，我們面對這嶄新的挑戰，以期能在這領域，開拓一個新的視野^[1]。

我們對合成雙股高分子的策略，簡單回顧如下：

首先我們考慮利用兩端具有可聚合官能基之單體分子 A，進行聚合反應時，各化學鍵不可能同時發生，因此當其中的一個碳碳鍵開始形成時，第一個中間產物 B 之立體化學就會有 syn 和 anti 兩種情況 (圖七)，可預期的，syn 異構物可以進行第二次的聚合，生成如“口”字般的雙二聚物 D，如此繼續聚合，可以得到如梯狀的雙股聚合物 E，反之，對於 anti 異構物 C，由於第二個可以聚合的官能基的距離太遠，不能如 syn 異構物般，進行分子內的聚合，而只能與另一個分子繼續進行聚合反應，生成如 F。如此，反應就不可能生成雙股的高分子聚合物。所以雙股高分子的形成所需具備的條件，分述如下：

一、 可聚合基團

在考慮合成雙股高分子之前，如何尋覓合適的可聚合基團，可以說是最重要的問題，我們先考量 DNA 的分子，去氧核糖—磷酸酯鏈與鹼基，大致互相垂直，而

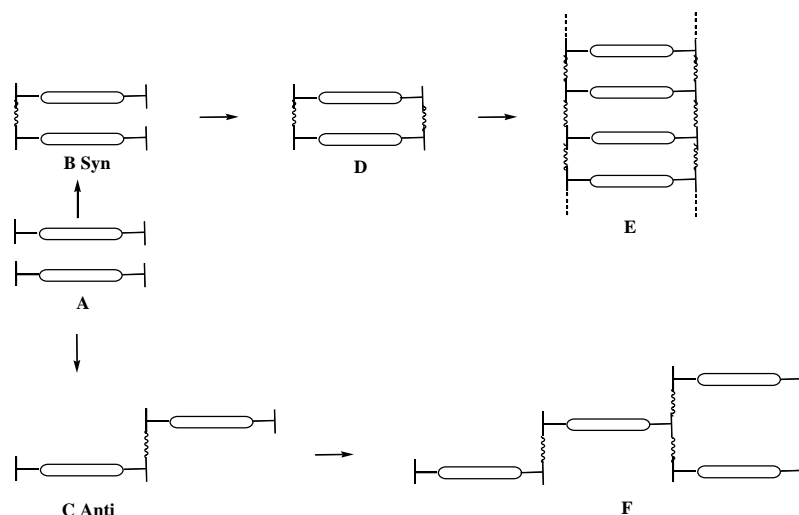
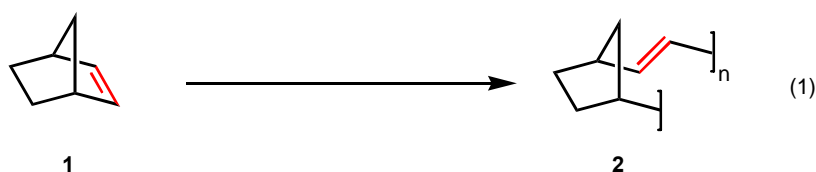


圖 七

鹼基對與下一對鹼基對的距離約為 3.4 \AA ，這個距離恰好與石墨層與層間的距離相同，這是 π - π 作用的最佳的距離，如下所述，我們在設計雙股高分子時，為了使每一單體的立體化學一致，我們就是利用這類的 π - π 作用來控制，果真如此，每一個單體所佔的空間至少需大於 3.4 \AA ，因此一般的烯類或炔類的聚合反應就不適用於雙股高分子的設計，因為這些烯類或炔類簡單分子聚合後，每個單體所佔的空間將遠小於 3.4 \AA 。

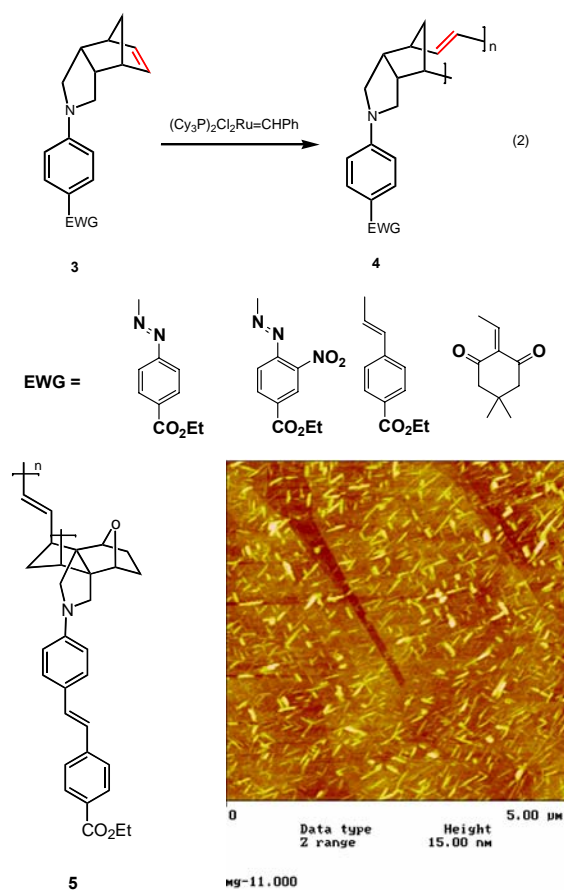
對於可聚合基團的另一個要求是當聚合後，高分子鏈需要有一定剛性，畢竟，如果高分子鏈過於柔軟的話，其立體化學（如下述）可能將不易控制，而增加了雙股高分子合成困難度。基於這點的考量，利用縮合反應來聚合，如酯化反應，或醯胺或醚鍵的形成等，固然可以調節各單體在聚合物中的距離，可是這些附加的聯接基團的立體排列性就不易控制。

開環複分解聚合反應是一種很重要的聚合反應^[7]，降冰片烯 **1**，可以在很溫和的條件下以 $\text{Mo}^{[8]}$ 或 $\text{Ru}^{[9]}$ 為觸媒，進行開環複分解聚合反應，得到高分子量的聚合物 **2** (式 1)。



多年前，我們曾報導降冰片烯衍生物 **3** 的開環複分解聚合反應所得的聚合物 **4** (式 2)，經由超瑞利散射的研究，其立體化學基本上具一致性^[10]。基於這個結果，我

們用於雙股高分子的設計與合成。這類高分子的結構，具一定剛性，在我們的一個初步工作中，我們合成了剛性頗大的高分子 **5**，以原子力顯微鏡觀察，發現這類高分子具柱狀的形態(圖八)^[11]，這一結果令我們感到興奮，這充份說明了這高分子是一剛性聚合物。



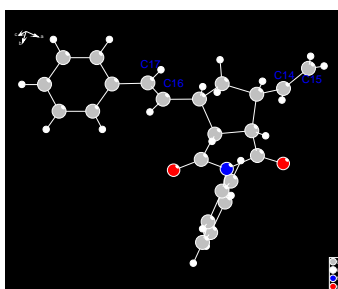
圖八

在這些的高分子中，有些碳碳鍵仍可以有限度的旋轉，所以這些高分子鏈也有一定的柔性，這對於設計及合成雙股高分子是非常重要的，因為如圖七所示，在開環複分解聚合反應，碳碳鍵並不是同時形成的，而是一個一個形成的，比如說，當高分子的左方一股先行聚合產生碳碳鍵時，右方的待聚合的降冰片烯基團，未必在很近的距離，這時候就得讓一些碳碳鍵進行有限度的旋轉，以使得降冰片烯基團相互靠近，而進行開環複分解聚合反應，方得形成雙股高分子。

二、 聯結基團

雙股間的聯結基團的大小，關係著是否可以得到相對應的雙股高分子，降冰片烯經開環複分解聚合後，每個單體所佔有的空間由相對應的單體的單結構可知約為 5-6 Å (圖九)^[12]，因此在聯結基團設計，其寬度或厚度不得大於這一尺度，否

則的話，由於空間阻礙的關係，也就不能夠生成雙股高分子聚合物。這空間的大小足可以塞入一個茂基(寬 4.3 Å)^[13]，這結果恰好可以運用在合成雙股高分子聚合物上，所以利用其作為我們研究雙股高分子的骨架。



圖九

此外，聯結基團必須具一定的剛性，此外還須有一定的柔性，其理由如前所述，使得待聚合的降冰片烯基團相互靠近，以利開環複分解聚合反應。

三、 立體排列性(tacticity)

在聚合反應時，所有附著在這鏈上的基團之排列，需要有一定的立體排列性，否則的話，就不能得到如 E 般的有序地排列，因此也就無法生成雙股高分子聚合物了。

至於如何得以控制立體選擇性，是合成雙股高分子極為重要的樞紐。聯結基團的相互作用，是導引本計畫之先導工作成功的重要因素。

四、 結構之鑑定

很重要的兩個工具是掃描式穿透電子顯微鏡和核磁共振儀，對於掃描式穿透電子顯微鏡(STM)是一種極為有用的工具，來探討這些雙股高分子聚合物的結構，如果我們在分子設計上，讓聚合物 E 的寬度達到奈米尺度以上，我們當可以很容易在掃描式穿透電子顯微鏡下看到這一條條的雙股高分子聚合物，可進一步看出聚合物的微精細結構，以及由其圖形上便可估計雙股高分子聚合物的長度和寬度，及分子內重複單元的距離，所以我們在分子設計上必須引進會導電的原子，如此才會與掃描式穿透電子顯微鏡的探針產生作用，才易被觀察，為了方便利用掃描式穿透電子顯微鏡來觀察我們所得到的高分子，我們認定在聯結基團上引進金屬，將有助於我們利用掃描式穿透電子顯微鏡來觀察，這將是一個理想的起點，對於核磁共振儀，其變溫的實驗將有助於我們瞭解雙股高分子的構形是否會隨溫度而變。

五、電腦模擬

我們將針對我們合成出來雙股高分子，其結構，構形，以至合成的機構，從事古典力學的計算，這將包括分子動力計算以及分子機械性質計算。我們也將執行量子力學計算，將利用 LST/QST 反應路徑計算、DFT 能量及分子軌域計算、以及 DM/QM 傳遞行為計算，以期對於這雙股高分子有詳盡的瞭解^[23]。

設計建構出單體分子經由特定催化劑作用進而聚合的螺旋形式結構巨分子系統，預期得到各種可能結構的形狀及尺度等相關性質，以及各種可能巨分子結構的相關性與作用力交互行為的數值資料。進一步了解該類螺旋形式巨分子系統分子單體設計與催化劑對聚合結構、尺寸及系統內的各種交互作用機制。

我們希望配合上述之實驗結果，特定空間位向選擇性的催化劑進行特定構形之長鏈聚合的分子設計。首先透過電腦模擬分別對無旋光性與具有旋光性中心的單體，其可能形成的聚合結構作計算與分析，期望能對光學活性的作用機制有較充分的理解。盼望更有效率的設計分子單體形成特定的螺旋結構。而後更進一步在每一個單體的上再配合設計出接合中心，來接合另一端的螺旋鏈的對應單體，進一步形成類 DNA 結構的雙股螺旋形式。

利用電腦模擬及理論計算的方法和技巧，針對特定的空間位向選擇性的催化劑與所設計的單體分子系統進行計算，以得到催化劑與所設計的單體分子在催化反應時的反應路徑及位向，以及過度態結構及能量等資訊，藉以了解分子經該催化劑聚合後之分子鏈的空間位向排列方式。結合角度及聚合形式及形狀。

利用每一個單體的分支上所設計的接合中心提供類似 DNA 中次鍵結的結合作用力，結合另一條分子鏈以形成雙股的一維長鏈結構。其中各種不同的接合中心所能提供的作用力及作用機制可以藉由量子計算及分析來提供資訊。

其次由設計於單體分子結構上所具有的光學活性中心，對於聚合後的分子鏈的結構的影響，以及若把光學活性中心結構轉而設計在非聚合主鏈上對於所形成的分子鏈結構的影響。以及分子鏈所處環境造成對分子鏈結構的影響，希望能藉由電腦模擬溶液及分子鏈系統來提供參考資訊。

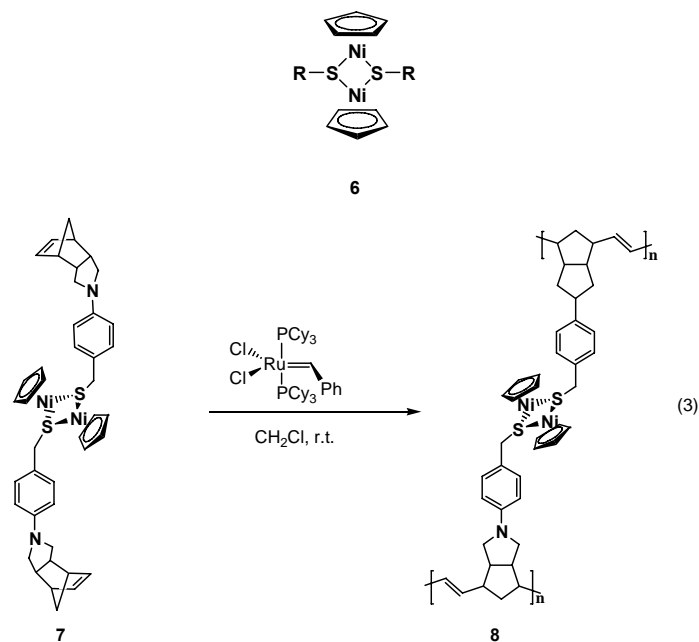
本研究之最重要的宗旨為確定電腦計算方法對解決此類問題的可行性，嘗試設計一套結構建立流程，並建立一完整的性質計算模式以供後續類似的研​​究使用。因

此，本研究的結果因可應用於與此計算系統相類似的其它系統的建立與性質模擬。

肆 結果與討論

一、 雙股高分子初探

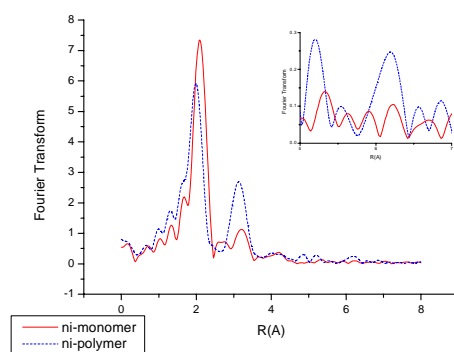
因此，在我們的初步工作中，我們在聯接基團上放置金屬原子，考慮合適的配體，可以聯接在降冰片烯基團上，多年前，我們報導了雙鎳雙硫的化合物 **6** 的化學^[12]，它在空氣中極為穩定，雙鎳雙硫四圓環為一正方形，而硫原子上可以聯接各種不同的基團，茂基的寬度為 4.3 Å，這一結果，使我們認為雙鎳雙硫的衍生物是一個頗為合適的聯接基，在我們的初步的工作中，我們首先用開環複分解聚合反應合成高分子聚合物 **8**。



X-光繞射結果，顯示單體 **7** 的對位的兩個降冰片烯雙鍵距離為 20 Å，單體內鎳與鎳的距離為 3.1 Å^[14]。所以，我們可以估計此高分子結構寬度大約為 20 Å，高分子中從這一個單體至下一個單體的鎳與鎳距離大約會等於兩個相鄰單體間的距離 5.2 ~ 6.2 Å。在這個聯結基團中，整個分子為一剛性的結構，恰可以提供單體在聚合時可以進行有序排列，而硫醇官能基與苯環間的亞甲基，由於可進行旋轉，增加分子的活動力，讓分子在開環複分解反應時可以有更完美的排

列。

在紅外線光譜中呈現吸收 968 cm^{-1} ，這表示含有反式雙鍵，這吸收峰在反應物單體 **7** 並未發現，我們知道以 Grubbs 催化劑對降冰片烯進行開環複分解聚合，所得到的聚合物，其雙鍵基本上是以反式為主^[15]。聚合物 **8** 不溶於任何溶劑，故鑑定上格外困難，固態 ^{13}C NMR 結果顯示顯示在聚合物 **8** 中保留分子內的鎳-碳和鎳-硫的訊號，這表示鎳聯結基團在聚反應的條件下是穩定的。EXAFS 精細結構分析(圖十)，除了主要的吸收外，在 5.2 及 6.1 Å 有微弱的吸收，而單體 **7** 也有類似的吸收，在 **7** 的晶體結構，兩個單分子間的鎳與鎳的距離或鎳與硫原子的距離也恰為 5.3 及 6.2 Å，也就是說，我們在聚合物 **8** 之 EXAFS 所看到 5.2 及 6.1 Å 的微弱吸收，極為可能是聚合物中的相對應鄰近的鎳與鎳的距離或鎳與硫原子的距離，果真如此，這說明了相鄰個單體的金屬基團應該是靠得很近，似乎說明了我們的高分子極可能為雙股高分子。



圖十：有機硫鎳雙股高分子 **8** 之 EXAFS 結果

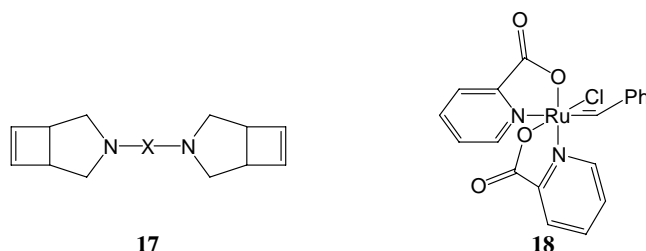
二、 雙股螺旋高分子的合成

依本計畫的第一個目的，我們將計畫合成一系列的雙股螺旋高分子，如前所述，我們所遭遇到的困難，主要在於高分子的溶解度，使到對其結構的鑑定，只能利用固態的技術，較難得到確切的結構。在我們的初步工作中，所幸以二茂鐵雙酯為聯結基團的雙股高分子，對於一些有機溶劑的溶解度還算不錯，經由核磁共振及掃描穿透顯微鏡等技術，使我們對其結構有一定的認識。

就以上述的二茂鐵雙酯為聯結基團的雙股高分子為例，其成功的先決條件似乎在於聯結基團間的相互[~]作用，很自然地，利用烷基的聯結基團是不也能夠達到

理性質。基於這一理念，我們計畫合成 bicyclo[3.2.0]heptene 衍生物 **17**，首先我們要決定這衍生物開環複分解聚合反應的立體選擇性(tacticity)，如符合我們的需求，我們將再進行合成相對應的雙股高分子，以期能使得單體與單體之間的間隔，更接近 DNA 分子。

在我們從事的雙降冰片烯的開環複分解聚合反應，兩個降冰片烯的聯結基團是用共價鍵聯結，這是與 DNA 分子最大不同的地方，利用 Grubbs-I 觸媒進行開環複



分解聚合反應最大的瓶頸是當有酸性質子(acidic protons)時，催化的活性會大大的降低，為了彌補這一缺憾，我們最近瞭解，將 Grubbs-II 觸媒進行修飾，可以得到八面體的鈦-卡賓錯合物 **18**，這錯合物在甲醇的溶液，可以催化雙烯丙基銨鹽的開環複分解反應¹，這工作對我們有極大的啟發，我們計畫利用這觸媒對含有酸性質子的降冰片烯從事開環複分解聚合反應，如能成功的話，我們將進一步探討利用自我組裝的策略，針對兩個降冰片烯的分子，以氫鍵結合成二聚物，再進行開環複分解聚合反應，以期可以得到以氫鍵相聯的雙股高分子。這也將成為本計畫第三個目的之基礎。

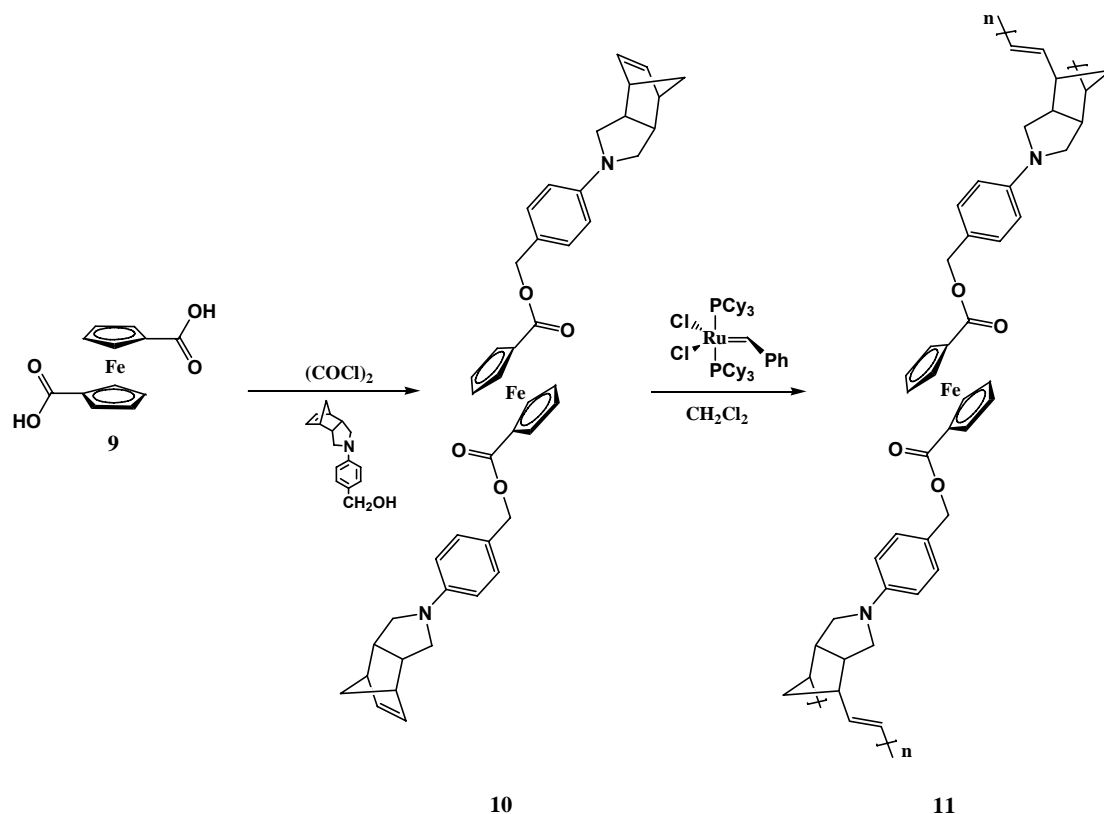
合成含金屬之雙股高分子聚合物

1. Fc1-polymer

如上述，聚合物 **8** 不溶於任何溶劑，因此鑑定上極為困難，為了解決這一問題，增加雙股高分子聚合物的溶解性，修飾聯結基團有其必要性。二茂鐵 (ferrocene) 是一個我們常見的有機金屬化合物，而有關它的合成也可以說是被研究最透徹的^[16]，考慮二茂鐵的大小及降冰片烯衍生物經開環複分解聚合高分子中相鄰單體的距離，我們認為二茂鐵可以被包含在降冰片烯衍生物開環複分解聚合高分子中。眾所周知，二茂鐵具有極為豐富的氧化還原的性質，對於電子轉移的機構有極詳盡的探討^[16]，我們還可以探討在所得到的高分子中的電子轉移的問

題。值得一提的是二茂鐵基團的茂基可以自由轉動，所以更可以在雙股高分子聚合物中扮演調節的角色，有可能變成雙股螺旋的高分子聚合物。

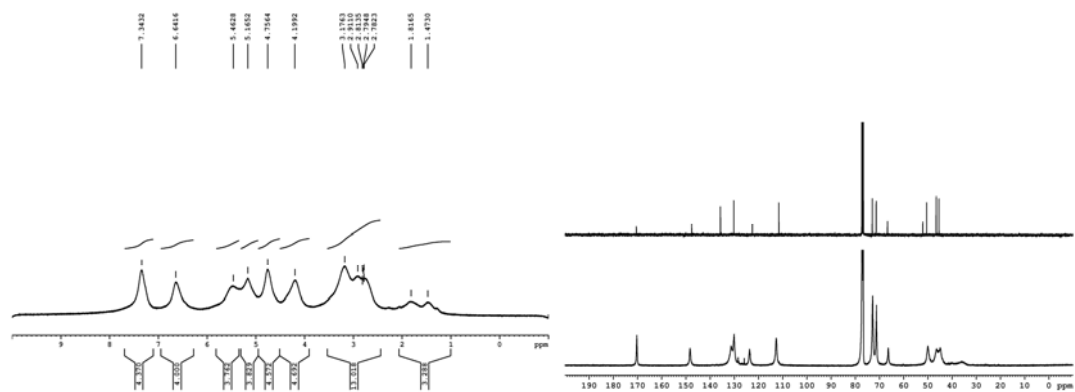
我們合成了含二茂鐵連接基團的單體 **10**，並將以 Grubbs-I 催化劑進行開環複分解聚合得到聚合物 **11** (流程一)。



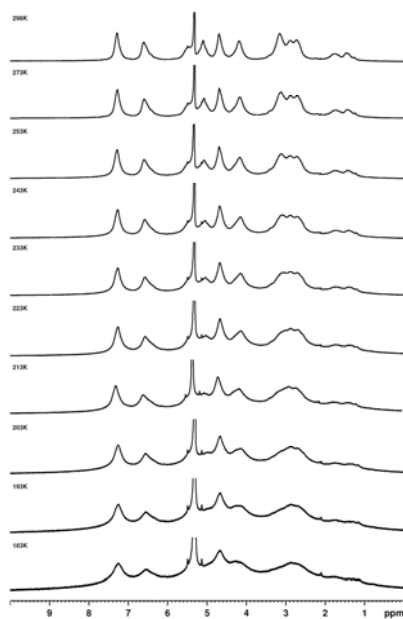
流程一

聚合物 **11** 可溶於一些有機溶劑，紅外線光譜中呈現 970 cm⁻¹ 的吸收，這表示產物 **11** 含有反式雙鍵，¹H NMR 和 ¹³C NMR 如圖十一光譜，我們看到 **11** 的 NMR 光譜頗為簡單，這可以說明了這聚合物的結構，相當單純。變溫 ¹H NMR 如圖十二，當溫度降至 223 K 時，峰變寬了，表示某種構型的轉變，也就是說我們合成的雙股聚合物高分子是一個可變性構型，可能有構型互變的情況發生。利用掃描式穿透電子顯微鏡，我們可以很清晰地看到有三個不同的構形，為梯狀 (ladder)，大螺旋狀 (supercoil) 和螺旋狀 (helix) (圖十三)。其寬度約 22 Å 左右，

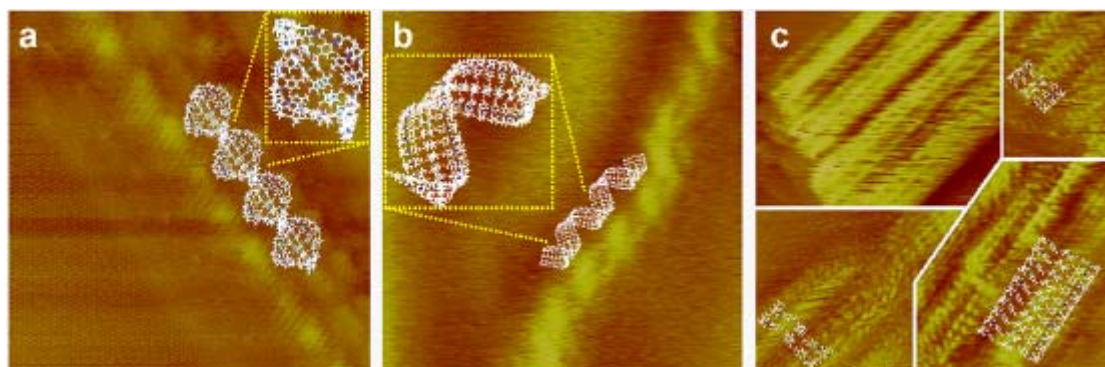
而重複單元的距離約為 4.3-5 A 左右。這結果說明了我們首次以掃描式穿透電子顯微鏡看到單一的雙股螺旋高分子，這一初步的成果，奠定了本計畫的基礎。



圖十一

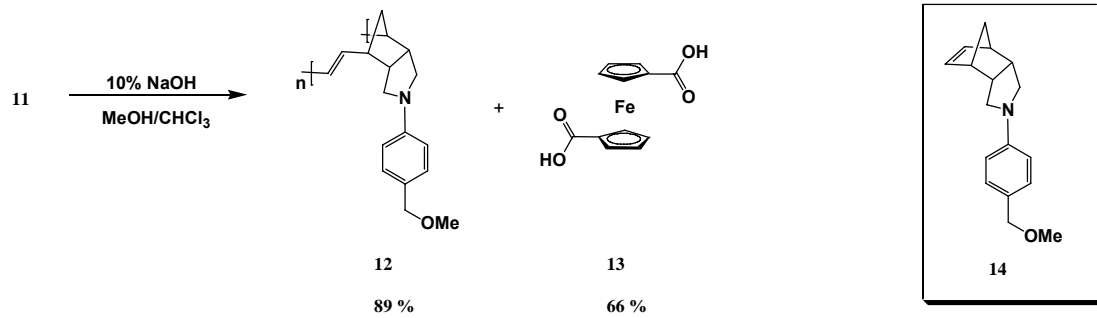


圖十二



圖十三

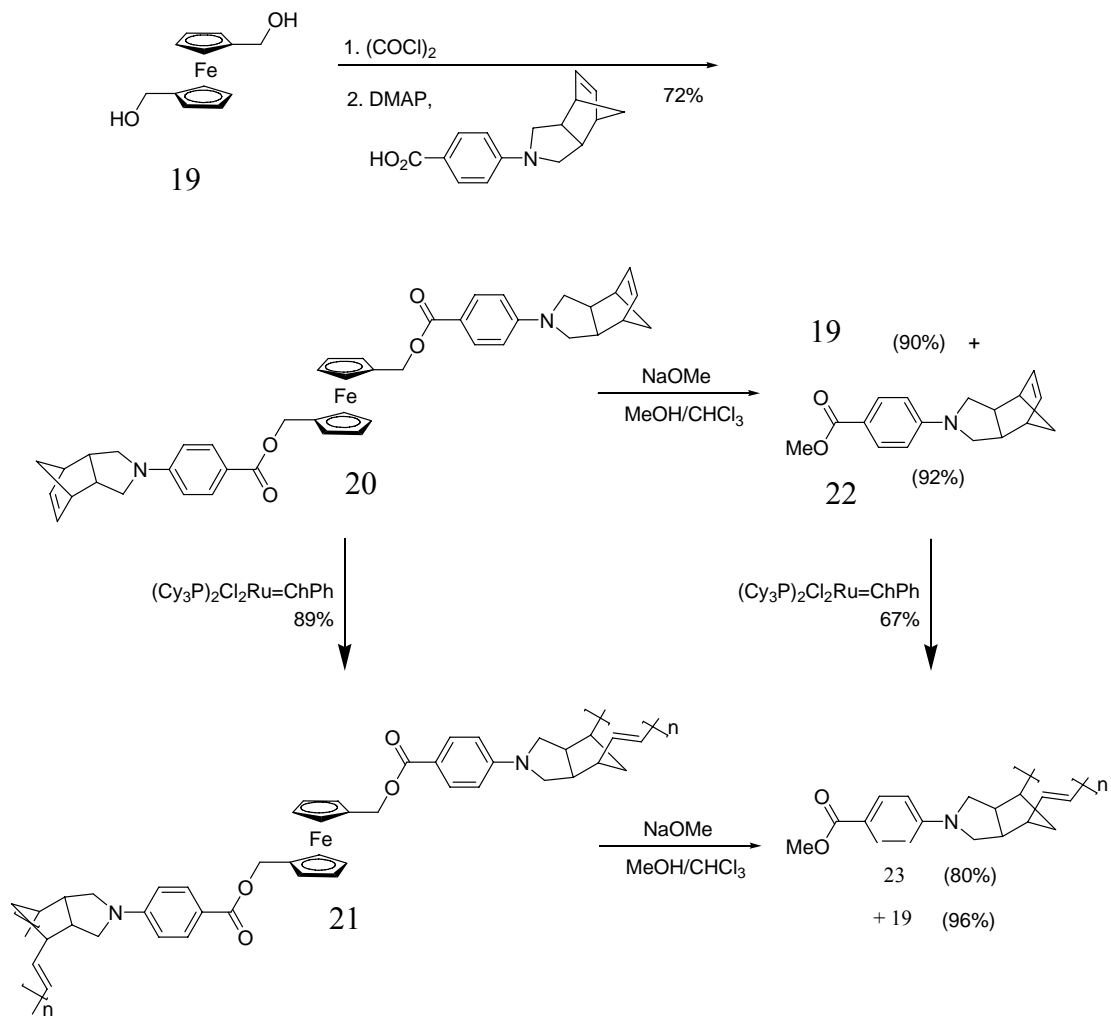
將雙股高分子 **11** 進行水解得到相對應的單股聚合物 **12**(89%)和化合物 **13**(66%)，單體 **14** 以 Grubbs 催化劑進行開環複分解聚合得到單股聚合物與 **12** 完全一樣。以上的初步結果充分顯示出我們得到的是雙股高分子聚合物，這是首次以開環複分解聚合得到的雙股高分子，也是首次毫不含糊地鑑定這雙股高分子的結構。



合成含金屬之手性雙股高分子聚合物

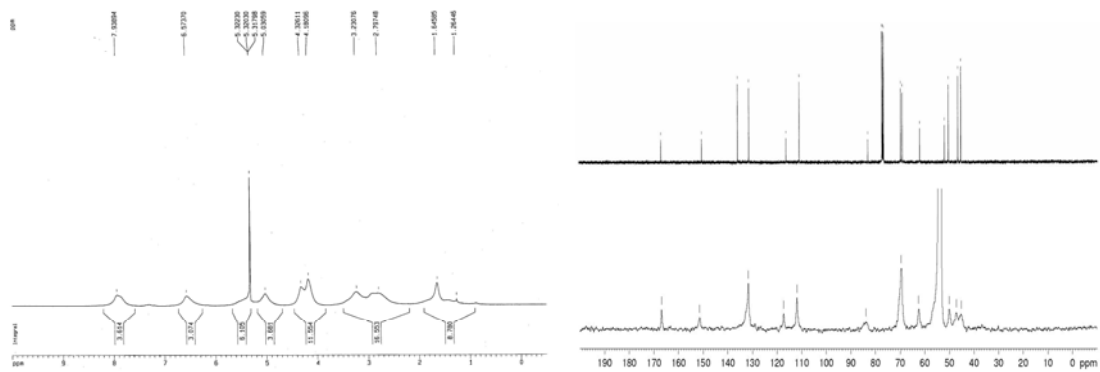
2. Fc2-polymer

如前所述，我們在聚合物 **11** 中很清晰地看到有三個不同的構形，為梯狀(ladder)，大螺旋狀 (supercoil) 和螺旋狀(helix)，接著我們合成了含二茂鐵連接基團的單體 **20**，並將以 Grubbs-I 催化劑進行開環複分解聚合得到聚合物 **21** (流程二)

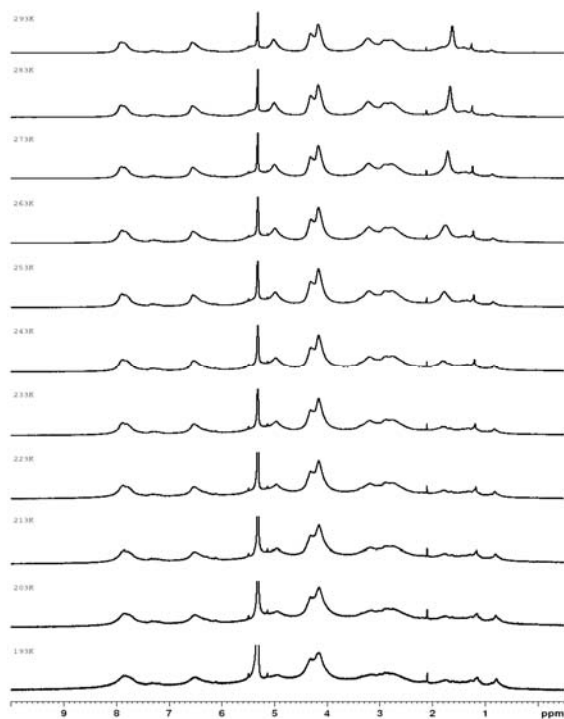


流程二

聚合物 **21** 可溶於一些有機溶劑，紅外線光譜中呈現 970 cm^{-1} 的吸收，這表示產物 **21** 含有反式雙鍵， $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 如圖十四光譜，我們看到 **219** 的 NMR 光譜頗為簡單，這可以說明了這聚合物的結構，相當單純，變溫 $^1\text{H NMR}$ 如圖十五，當溫度降至 223 K 時，峰變寬了，表示某種構型的轉變，可能有構型互變的情況發生。



圖十四

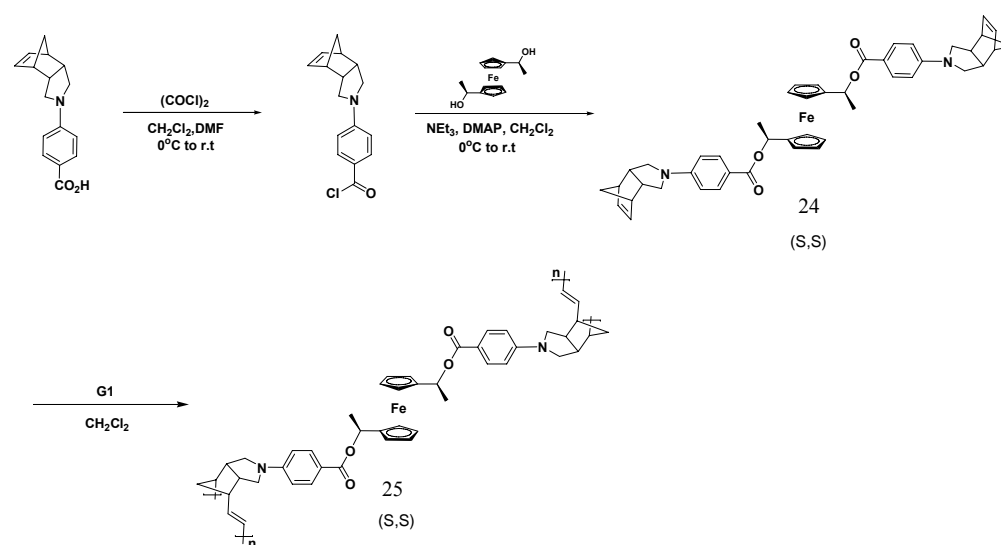


圖十五

將雙股高分子 **21** 進行水解得到相對應的單股聚合物 **23**(80%)和化合物 **19**(96%)，單體 **22** 以 Grubbs 催化劑進行開環複分解聚合得到單股聚合物與 **23** 完全一樣，以上的結果充分顯示出我們得到的是雙股高分子聚合物。

接著，我們設計了具有手性(Chiral)的雙股高分子聚合物，欲了解是否會影響雙股螺旋高分子的構形，因為方向具有一致性，是否能導引這類具有手性(Chiral)的雙股高分子聚合物只具螺旋狀(helix)的構形，也就是具大部分左旋的雙股高分子或具大部分右旋的雙股高分子值得為探討的對象。

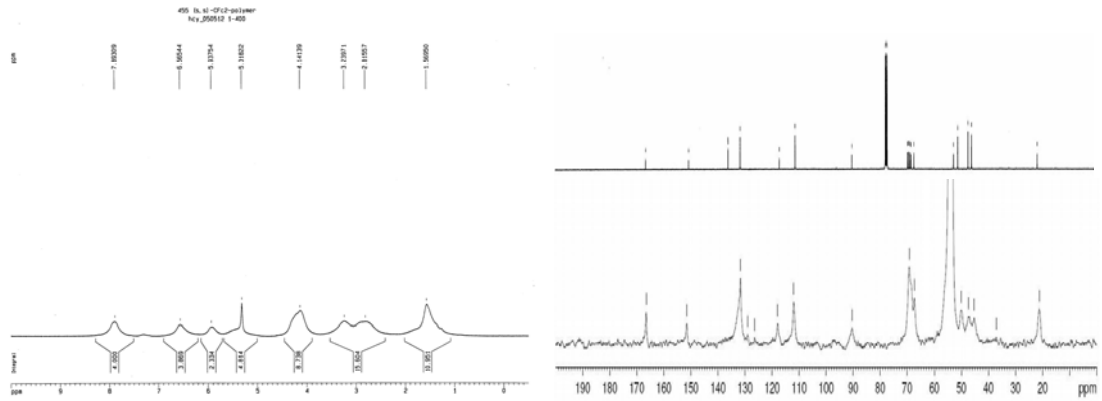
於是我們合成了含二茂鐵聯接基團的單體 **24** (R,R 和 S,S 二種構型)，並將之以 Grubbs-I 催化劑進行開環複分解聚合得到聚合物 **25** (R,R 和 S,S 二種構型) (流程三)



流程三

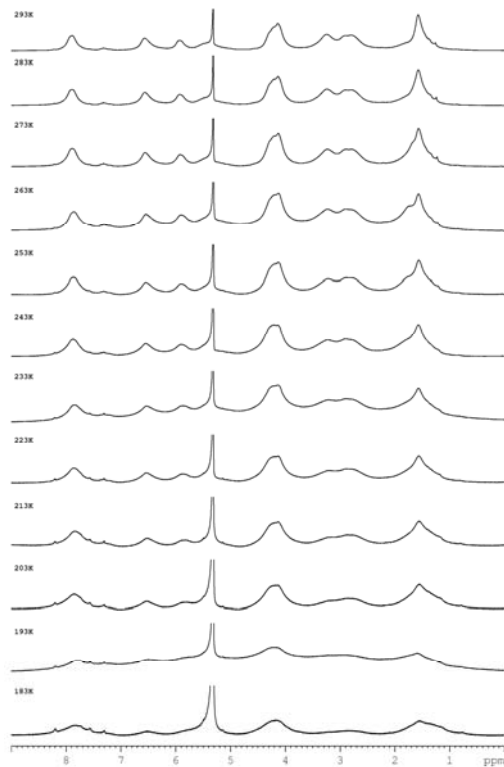
如前所述，我們所遭遇到的困難，主要在於高分子的溶解度，使到對其結構的鑑定，只能利用固態的技術，較難得到確切的結構。所幸以二茂鐵雙甲基酯為聯結基團的雙股高分子，對於一些有機溶劑的溶解度還算不錯，經由核磁共振及偏光顯微鏡等技術，使我們對其結構有一定的認識。

聚合物 **25** 可溶於一些有機溶劑，紅外線光譜中呈現 970 cm^{-1} 的吸收，這表示產物 **253** 含有反式雙鍵， $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 如圖十六光譜，我們看到 **25** 的 NMR 光譜頗為簡單，這可以說明了這聚合物的結構，相當單純，變溫 $^1\text{H NMR}$ 如圖

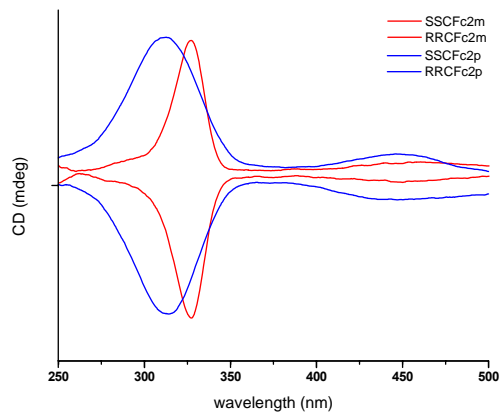


圖十六

十七，當溫度降至 223 K 時，峰變寬了，表示某種構型的轉變，也就是說我們合成的手性雙股聚合物高分子是一個可變性構型，可能有構型互變的情況發生，偏光顯微鏡如圖十八光譜，我們看到無論在單體 **24** 或者在聚合物 **25** 皆具相反的訊號，而且，聚合物 **25** 呈現藍位移，表示有很多單體堆疊，也再度證明我們所合成的雙股聚合物高分子是整齊的排列。



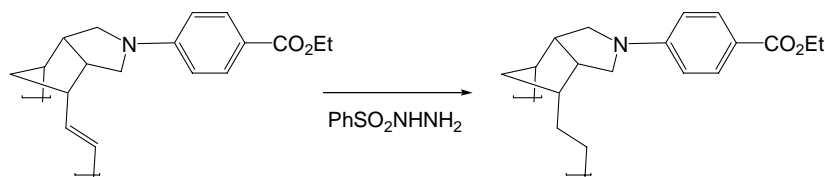
圖十七



圖十八

三、 雙股螺旋高分子的修飾

依本計畫的第二個目的，對所合成的雙股螺旋高分子中的雙鍵進行修飾。我們知道，雙鍵可以被氫化形成單鍵，在我們的初步工作，我們發現單股的高分子，經氫化後（圖十九），高分子的骨幹變得較為柔軟，其非線性光學的性质，不再隨著高分子分子量改變而不同。



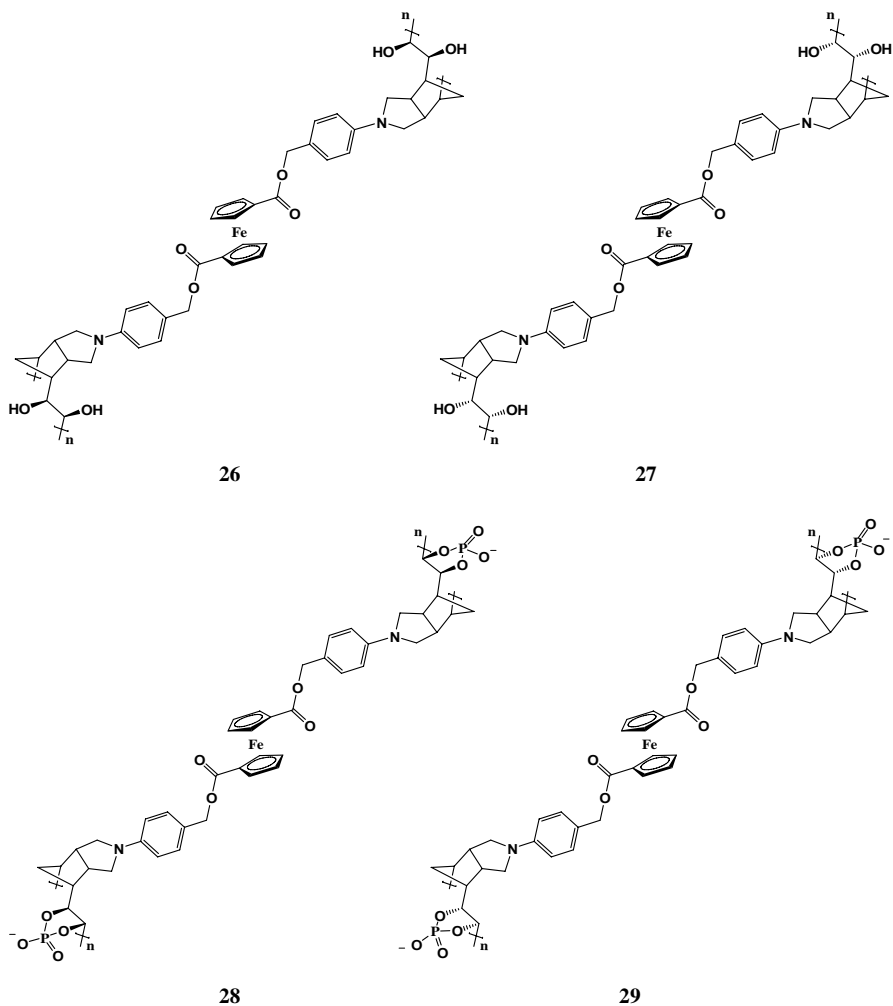
圖十九

當雙股螺旋高分子聚合物中的雙鍵都被還原成單鍵時，可以預期的是這雙股螺旋的高分子的剛性也將大為降低，其雙股將變為較為柔軟，因此分子形態將更為多變，對於雙股螺旋結構的影響，是我們探討的對象，為了証實以上的構思，我們計畫有系統地進行這一工作。

DNA 分子為含有磷酸根，所以帶有電荷，而我們的雙股螺旋高分子聚合物因為在兩股中含有雙鍵，所以可以將雙股螺旋高分子聚合物的雙鍵修飾成雙羥基，由此我們可以聯接磷酸基，如此雙股螺旋高分子聚合物將更像 DNA 分子。值得一提的是當雙鍵經過氧化後，所得的雙羥基會引入二個不對稱中心，這將增加了這途徑的複雜性。

我們計畫利用 Sharpless 的 AD-mix- 及 AD-mix- 來進行雙羥化反應，值得一提的是我們的初步工作中，我們發現這些雙股高分子，基本上具柱狀的結構，所以在每股上的雙鍵周圍的環境，大致相同，因此，進行不對稱雙羥化反應時，所得到的立體選擇性亦當一致，這將簡化了我們的問題，然這反應的非鏡像異構物的選擇性的問題，將是我們探討的對象。

對於不同位向的雙羥基 **26** 和 **27**，還有不同位向的磷酸基 **28** 和 **29**，尤其當有電荷的時候，是否會影響雙股螺旋高分子的構形，也是我們欲探討的對象。

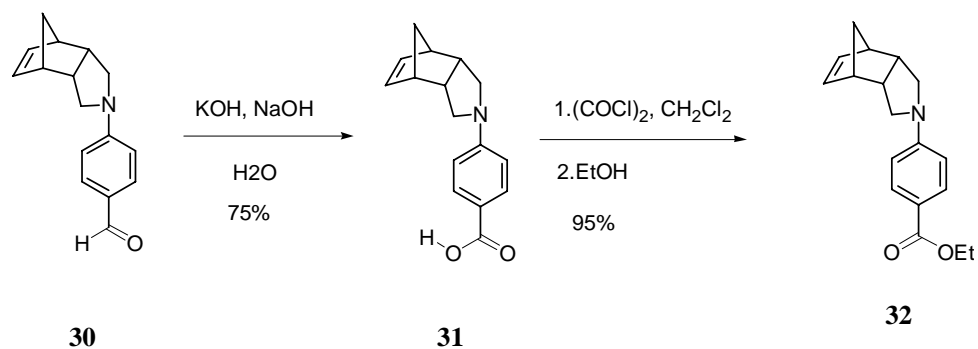


四、 分子剛性與非線性光學

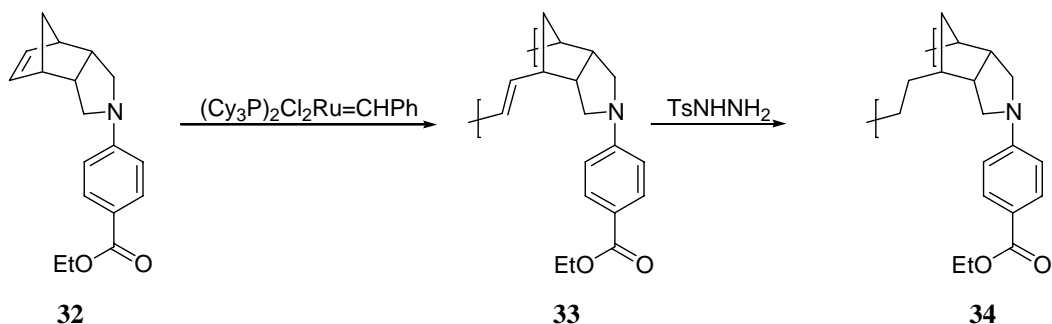
我們發現非線性光學會隨著分子量的增加而有增益的效果。一個重要的因素可能來自於所合成的高分子骨架是以反式碳-碳雙鍵所構成，因為此碳-碳雙鍵並不容易旋轉，因此能夠使得接在此高分子骨架下的發光團在隨著分子量的增加而使非線性光學的性质有所增益。為了證實其假設：我們將研究具有降冰片烯骨架之高分子但是其骨架是以碳-碳單鍵所組成，因此若能夠將此碳-碳雙鍵還原成較易容易旋轉的碳-碳單鍵高分子並且去研究兩者的非線性光學性質將是一個非常重要的研究。

我們設計一個以苯環上具有推電子基以及拉電子基的降冰片烯骨架，其合成如下（流程 X-X）。將單體 **30** 利用 NaOH，及 KOH 進行 cannizzarro 反應(坎尼札羅反應)可以得到相對應的酸化合物 **31**，接著將此酸進行酯化反應可以構成我們所

需要具有推拉電子機的單體 **32**。



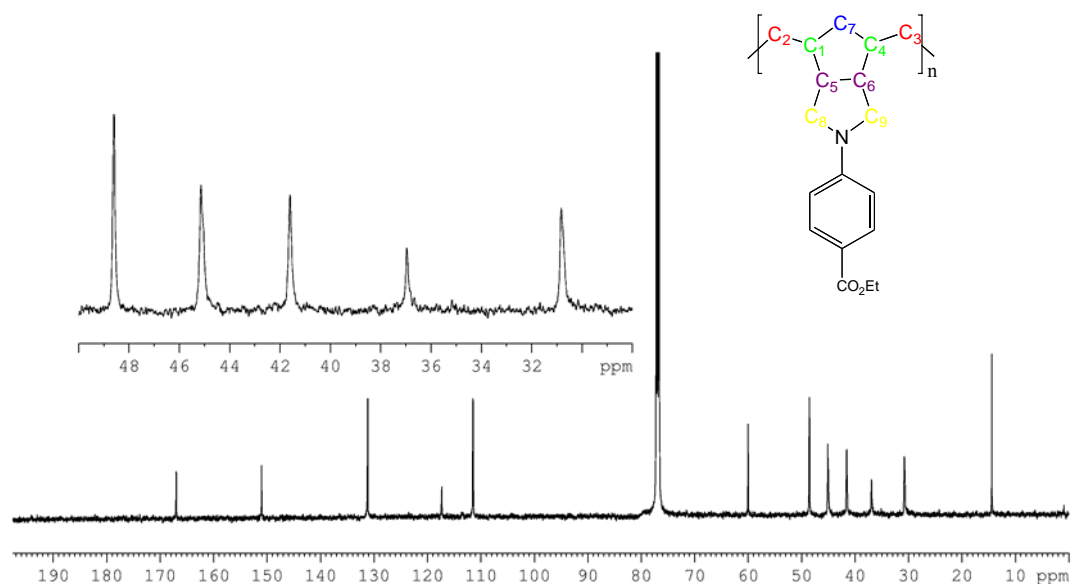
依照前述的方法，利用不同濃度 G(I) 催化劑對此單體 **32** 進行開環歧化聚合反應可以得到相對應的聚合物 **33**，此聚合物具有相當的溶解度於二氯甲烷以及氯苯，因此可以用於之後的氫化反應。



Polymer	Catalyst (0.1mM)	Temp	Reaction time (mins)	Mn	PDI
33a	10%	rt	30	4200	1.2
33b	5%	rt	30	6500	1.1
33c	2.5%	rt	30	9100	1.2
33d	1%	rt	45	17000	1.4

因此我們將具有不同分子量的聚合物 **33** 氫化利用上述條件可以 已得到相對應 **34**，此氫化條件只需要加熱迴流 2 小時即可反應完全，氫化的聚合物鑑定則有以

下幾種：從圖二十 ^1H NMR 中可以發現原本在烯類雙鍵的區域已消失 (5.3 ppm) 因此可以用來確認所有的雙鍵均已反應完全。新產生的單鍵位於 0.8-2 ppm 附近。在 ^{13}C NMR 中可以發現所有的波峰都已經變成單裂，而且顯示一個乾淨的環境，因為此氫化反應是經由同步性的週環反應(synchronous concerted pericyclic transfer mechanism)，因此氫分子是同向加成到雙鍵上的，同樣的在 C5,6 上是顯示單裂，顯示氫化時並不會有產生新的立構規整度(tacticity)，所以顯示在氫化前和氫化後都具有相當程度的單一 tacticity。



圖二十 聚合物 12 之碳譜

將聚合物 **34** 送測利用基質輔助雷射解吸電離 (MALDI) / 飛行時間 (TOF) 技術分析發現每個聚合分子經過雷射激發游離後，每個分子量片段已從 283 的重複單元(repetitive unit)轉變成每個重複單元為 285，顯示每個單體已經被氫化完全。利用 GPC 偵測高分子的分子量中也發現，以原本同一批反應的高分子，其反應完後的氫化高分子分子量滯留時間會比反應前的分子量稍短，顯示此高分子會有相對應較高的分子量。從 GPC 資料上來分析每個分子量均有所增加，聚合

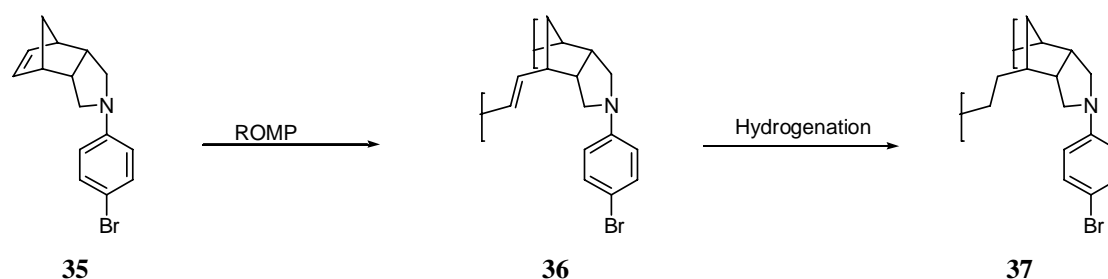
度也類似，並不會有降解的情形發生。

我們將聚合物 33 以及聚合物 34 利用紫外光光譜儀分析

可以得到如下表

Compd	$M_n(\text{PDI})$	n^a	$\text{max nm} (\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\text{cm}^2)$
32	283	1	317(33.12)
33a	4200(1.2)	15	314(21.07)
33b	6500(1.1)	23	314(20.12)
33c	9100(1.2)	32	314(18.54)
33d	17000(1.4)	60	314(15.21)
34a	4200(1.2)	15	313.5(29.13)
34b	6500(1.1)	23	313.5(30.08)
34c	9100(1.2)	32	313.5(29.34)
34d	17200(1.4)	61	313.5(29.22)

從圖中可發現開環 **33** 以及氫化後 **34** 的 polymer 都比單體 **32** 藍位移，而聚合物 **34** 的最大吸收峰和 **33** 相當。比較其消光係數 (, extinction coefficient) 可以發現聚合物 **33a-d** 會隨著分子量的增加而減少，顯示這一類的聚合物仍然和之前的聚合物一樣發光團彼此具有一定程度的聚集(agggregation)。然而化合物 **34a-d** 卻發現已經沒有此現象了，聚合物的消光係數都和化合物 **32** 相當。顯示出雙鍵確實會影響到整個發光團排列的一致性。為了確認高分子單鍵所造成此效應，我們另外合成了其他的發光團同樣的也有以碳-碳雙鍵以及碳-碳單鍵所連結的骨架



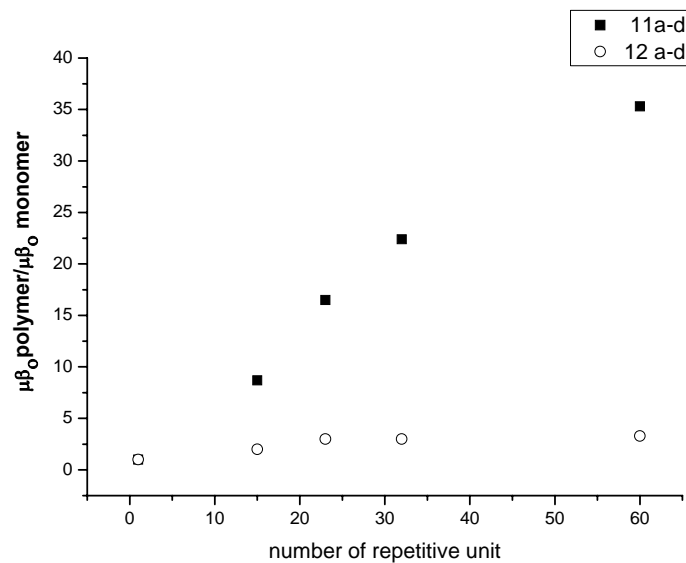
Compd	M _n (PDI)	n ^a	max nm (.g ⁻¹ cm ²)
35	290	1	268(50.5)
36a	6400 (1.4)	22	265(47.1)
36b	16000 (1.1)	55	265(43.6)
37a	6400 (1.4)	22	265(49.45)
37b	16000(1.1)	55	265(49.25)

從圖中可以發現和上述有相同的現象，顯示出在降冰片烯的高分子骨架中碳碳雙鍵和碳碳單鍵對於整體的發光團排列具有相當程度的影響。

將單體 32 以及聚合物 33a-d, 34a-d 進行 EFISH 實驗量測，可以所測得的數值，總合於下表

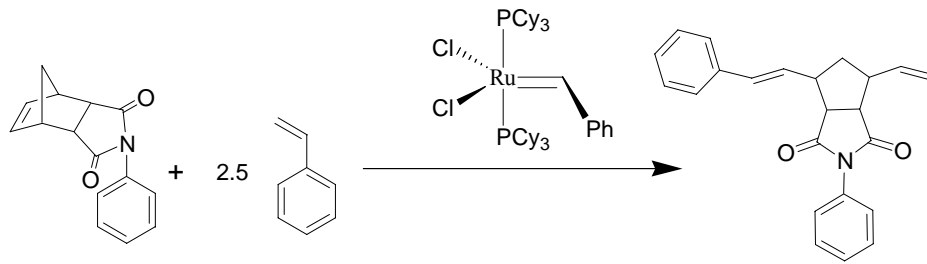
Compd	M _n (PDI)	n ^a	max nm (.g ⁻¹ cm ²)	χ esu	χ esu	χ esu	o(polymer)/ (m
32	283	1	317(33.12)	4.4	3.8		
33a	4200(1.2)	15	314(21.07)	38.1	33.0	8.7	
33b	6500(1.1)	23	314(20.12)	72.2	662.6	16.5	
33c	9100(1.2)	32	314(18.54)	98.1	85.1	22.4	
33d	17000(1.4)	60	314(15.21)	154.3	131.1	35.3	
34a	4200(1.2)	15	313.5(29.13)	8.9	7.7	2.0	
34b	6500(1.1)	23	313.5(30.08)	13.4	11.6	3.0	
34c	9100(1.2)	32	313.5(29.34)	13.1	11.4	3.0	
34d	17200(1.4)	61	313.5(29.22)	14.5	112.6	3.3	

將不同分子量的聚合物 33a-d 量測非線性光學性質，可以發現其 χ 值仍然會隨著分子量的增加而增加，以重複單元(repetitive unit)為橫軸， χ polymer/monomer 為縱軸做圖時，可以發現仍然和之前的重氮高分子類似，呈現一線性的關係，然而聚合物 34a-d 時則發現重複單元從 15-61 時整體非線性光學的增益 (enhance)均在 2-3 左右。並不隨著分子量的增加而有所增加。顯示出此高分子骨架已經喪失其剛性結構，大部分的發光團已經因為無序的骨架使的彼此的貢獻被抵銷，所得到 2-3 的增益只是零星的發光團對其骨架的貢獻，此發光團的貢獻已經遠比 33a-d 來小的多。

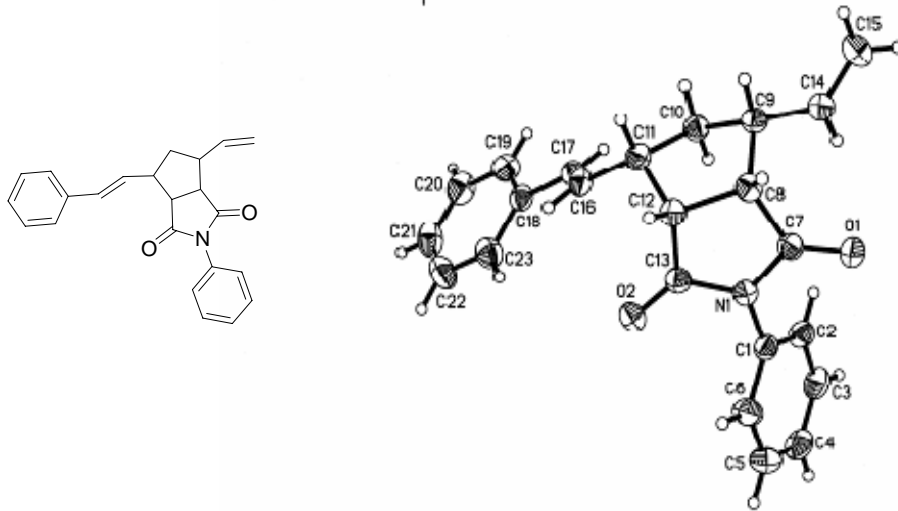


我們發現在聚合物中的雙鍵扮演了一個在發光團排列上的重要角色，因為雙鍵不容易旋轉可以使得其排列較為一致，一旦將雙鍵還原成單鍵後，整體聚合物的剛性已消失，使得非線性光學的性質遞減。

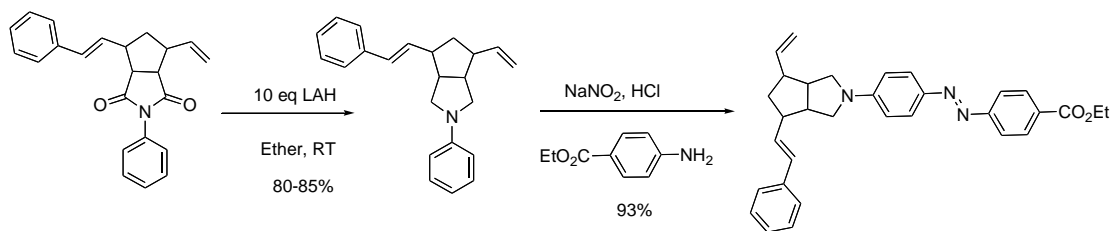
除了利用 EFISH 方法來驗證非線性光學聚合物的排列情況以外，我們也試著合成一些具有非線性光學的寡聚物，來探討發光團排列的情形其合成策略乃是利用 Ring Cross Metathesis 環交互歧化方法。利用降冰片烯衍生物和苯乙烯在鈦金屬催化下可進行開環歧化反應，可以得到一個具有全反式的化合物，並可培養出開環化合物的單晶，經 X-光繞射發現， $C_{16} \sim C_{15}$ 的距離為 6.1 \AA ， $C_{14} \sim C_{17}$ 的距離為 5.2 \AA 。由於經開環歧化聚合後相鄰的雙鍵排列可能為互相靠近，或互相遠離，所以我們推斷聚合後相鄰單體間的距離應在 $5.2 \sim 6.2 \text{ \AA}$ 左右，所以利用其作為我們研究雙股高分子的骨架是最適合不過的了。



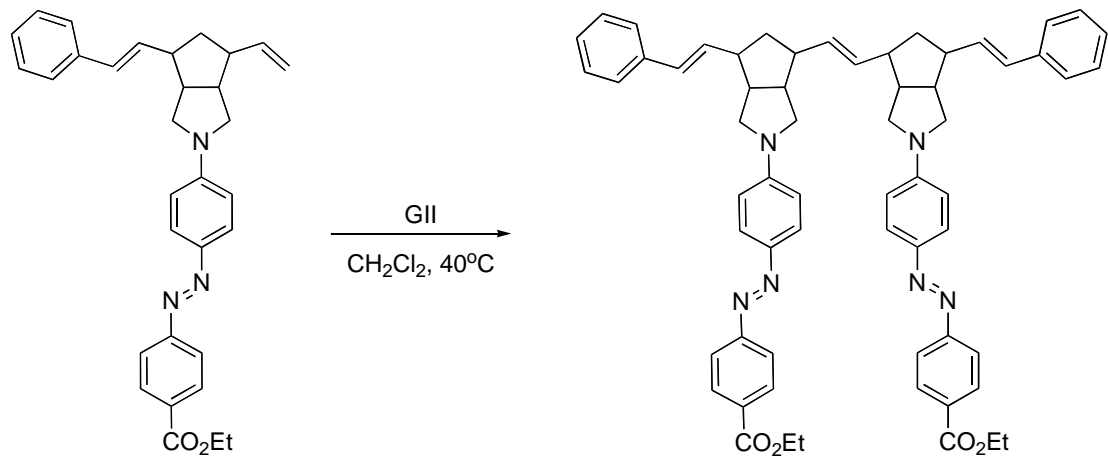
IC8775 in P2₁/c



因此我們試著合成聚有末端雙鍵之發光團單體，其合成如下

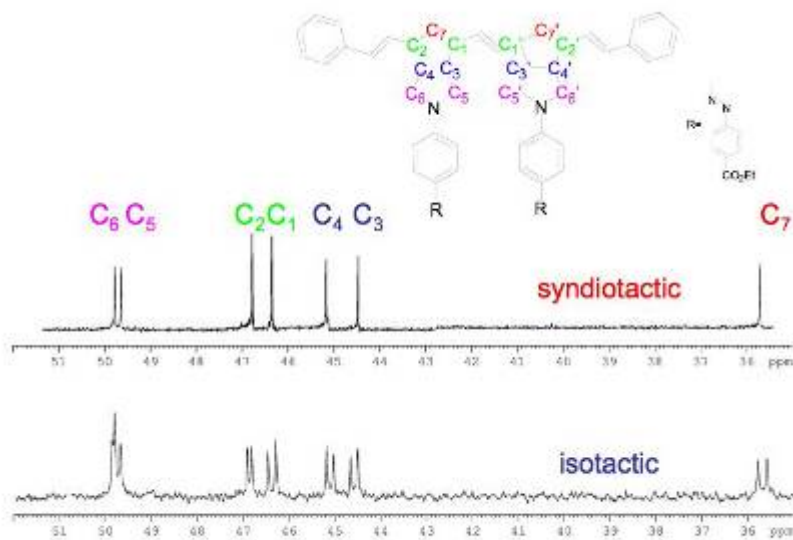


將此單體利用鈦金屬進行催化聚合反應，其合成如下

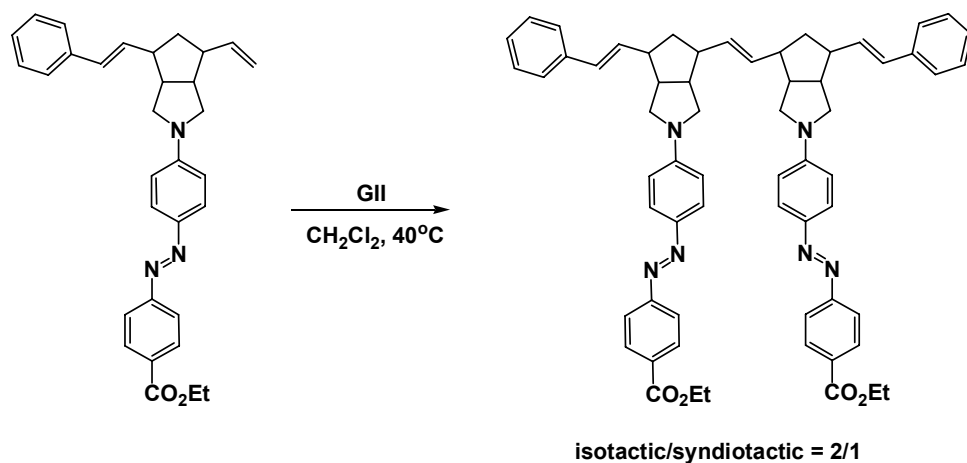


我們發現利用 GI 試劑並不能使得單體有效的反應，改用活性較強的 GII 試劑，則可以使得所有的末端雙鍵反應完全。

在進行此聚合反應時，由於所連結的是一個不對稱的環境再加上連結兩個五環的雙鍵會有順式以及反式的差別所以理論上會有四種異構物，從 $^1\text{H NMR}$ 中發現連結兩個五環的雙鍵只有反式連結，因此只剩下兩種可能性，亦即是反式 全同立體排列 (isotactic)、以及反式間同立體排列 (syndiotactic) 這兩種結構可以在 $^{13}\text{C NMR}$ 區分出來，因為若是全同立體排列的話，整個分子不會有一個對稱面，亦即是兩個五環碳上的化學環境將會不同，而若是以反式間同立體排列的話則會有一個 C_2 的對稱面，使得兩個五環相同位置的碳上的化學環境相同



將此兩個寡聚物分別以 EFISH 量測其非線性光學性質，其結果如下



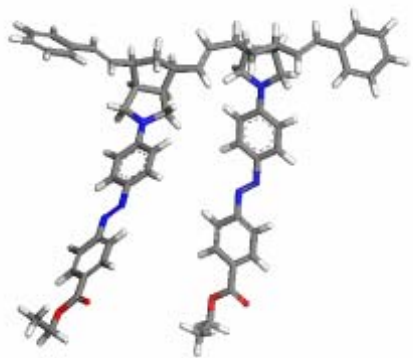
Compound	λ_{\max} nm (ϵ , g ⁻¹ cm ²)	$\mu\beta^a$	$\mu\beta_o$	$\mu\beta_o(\text{dimer})/\mu\beta_o(\text{monomer})$
monomer	441(28.0)	3.8	2.7	1
isotactic	440(27.4)	6.1	4.3	1.6
syndiotactic	440(27.5)	5.3	3.8	1.4

a All mb values in (10^{-46} esu) are measured in chloroform at 1907 nm.

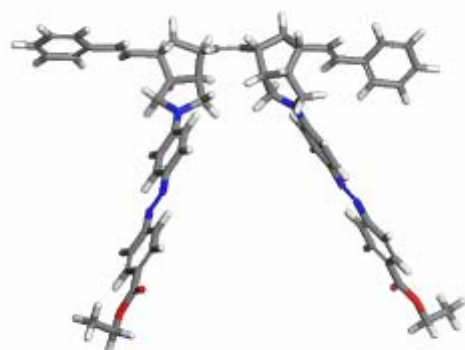
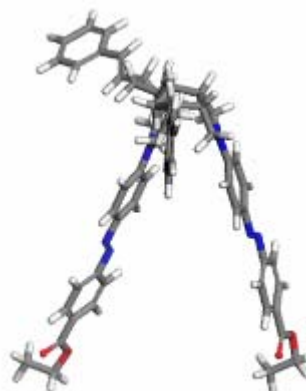
在 UV 吸收光譜中可以發現不管是 syndiotactic 或是 isotactic 其消光係數 ()，都略比單體來的低，這現象剛好符合之前在聚合物中發光團會有互相的作用，而導致 aggregation。同時在非先性光學的探討中也發現，將兩個寡聚物的 除以單體，其比值均大於一，且其增益分別是在 1.6 及 1.4 倍。

同時我們可以計算出在兩個不同的寡聚物中其發光團的夾角大約分別是 Syndiotactic 66 度和 isotactic 54 度。從這些結果以及理論計算中的示意圖中我們可以發現在寡聚物中兩個發光團的排列有一相當的方向性，才能使得其非線性光

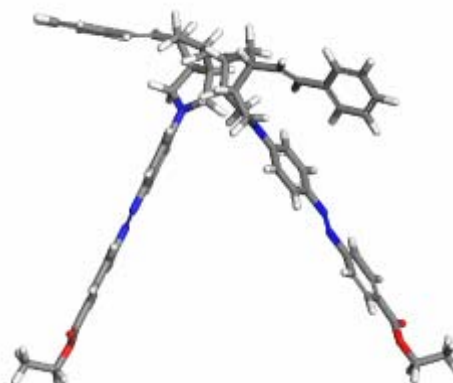
學性質有所增加。也間接的支持在開環歧化中所有的發光團的一致方向性。



Isotactic dimer (top view and side view)



Syndiotactic dimer (top view and side view)

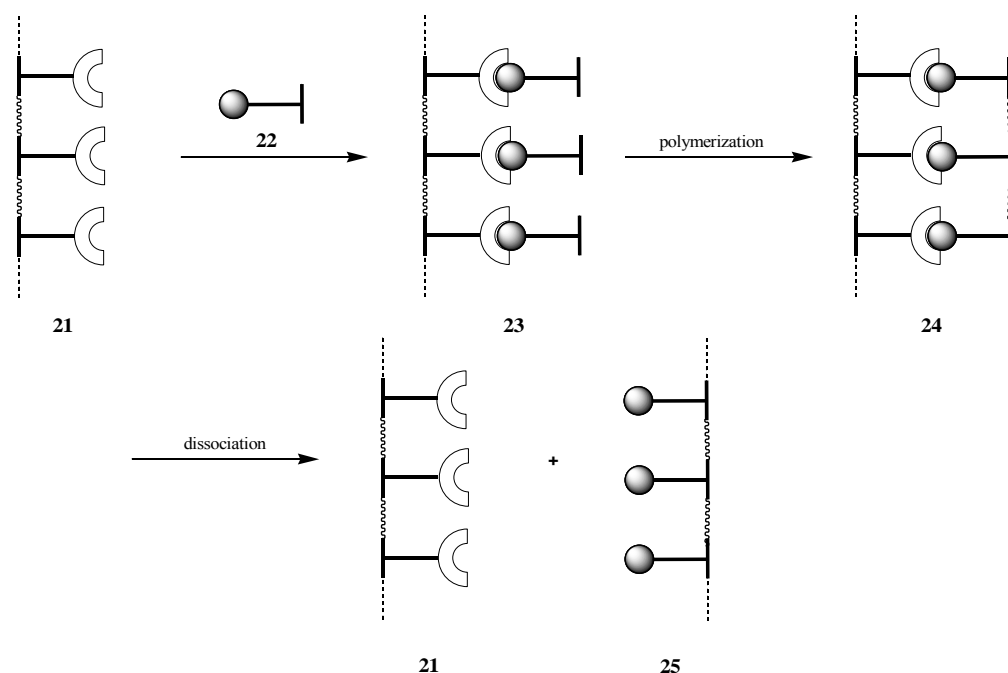


五、 單股高分子的複製

依本計畫的第三個目的，利用有序的單股高分子，與單分子結合後，再進行聚合反應，然後再將所得到的第二股的聚合物與第一股的聚合物進行分隔，以得到複製的單股高分子聚合物。

如前所述，複製是 DNA 分子所扮演的最重要的角色，遺傳的因子，由此傳遞延續。對於有機分子而言，我們對於複製的化學，瞭解仍屬有限，迄今也只有有限的報導，對於高分子而言，更屬絕無僅有，我們既然在前節中，描述我們初步的工作，以期系統地合成雙股螺旋高分子聚合物，如圖二所示，在聚合的過程中，例如由 **B**，經由 **D** 到 **E**，可以看作有如複製一般，所以前節的工作將給我們很重要的啟示。

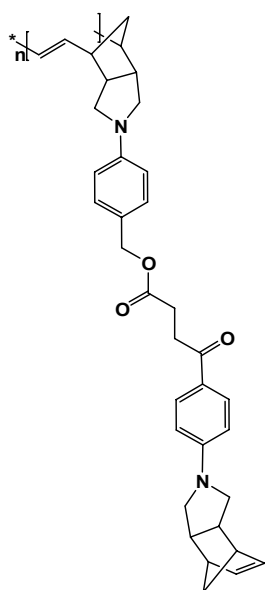
我們可以先合成單股高分子 **21**，其每一個單體均含一受體基團，我們將這高分子 **21** 與含給體的可聚合的小分子 **22** 反應，結合生成 **23**，如前節所述，高分子 **21** 之排列當可極為有序，所以在 **23** 中可以聚合的基團的距離可以很近，因而可以繼續進行聚合，生成的雙股螺旋的高分子聚合物 **24**，這時我們看到 **24**，與前節所述的高分子是不同的，前節所述的高分子的兩股是一樣的，而 **24** 的兩股是



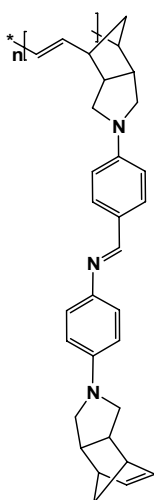
圖二十一

互補的，所以我們可以用化學的方法，使兩股進行分隔，生成兩條不同的聚合物 **21** 及 **25**，再利用 **21** 及 **25** 的性質的不同，可以將之分離。

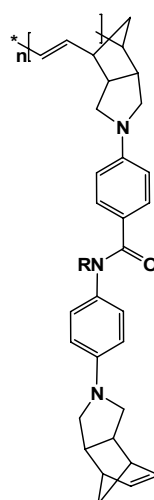
為了使 **21** 及 **25** 易於分離，很自然的我們考慮了其酸鹼性質的不同，因此，我們計畫以酯類 **26**，亞胺(imine) **27**，醯胺 **28** 等為高分子 **21** 和單體 **22** 的聯接基團，如我們能順利得到相對應的雙股螺旋高分子聚合物，可以進行水解，將可以分別得到酸及醇，醛及胺，以及酸及胺，當可以將之分離。



26



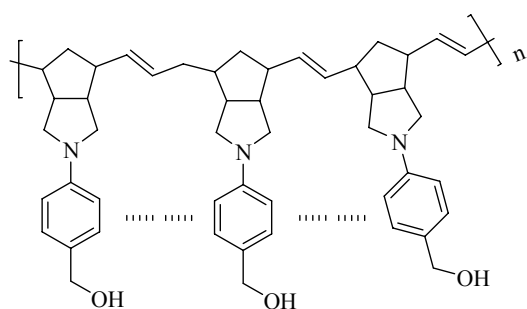
27



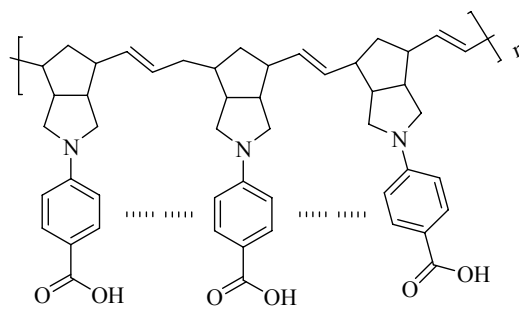
28

如前所述，我們的工作包括了一系列觸媒的改善，例如利用 Hahn 的觸媒，以期能對含酸性質子的反應物，都能夠進行開環複分解聚合反應，果真如此，我們將嘗試利用氫鍵，將降冰片烯的單體與單股的高分子結合，再進行開環複分解聚合反應，以期達到複製的效果。我們也可以利用

我們以降冰片烯的衍生物經鈦金屬亞甲基催化劑聚合所得到的聚合物(1-2)為模板(template strand)，進行雙股高分子的合成與複製。



1

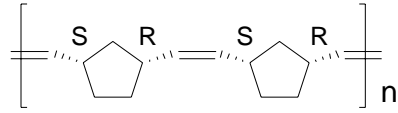


2

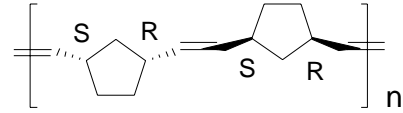
在進行高分子的複製之前，考慮模板(template strand) 的立體構形和立體位向是很重要的。在聚合物形成時，如果中間的基團無法呈現有序的排列，那麼最後無法形成雙股高分子聚合物。而一高分子聚合物的取代基位向所形成的組態(configuration)共有三種不同的排列方式，分別為：

a. 全同立體排列 (isotactic) :

在此種排列中，其取代基的立體化學皆一致。



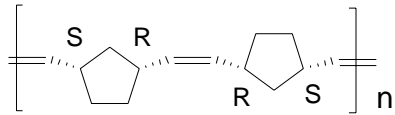
cis isotactic



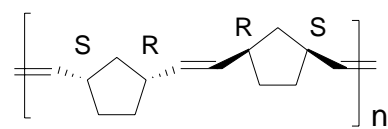
trans isotactic

b. 間同立體排列 (syndiotactic) :

此種構型中，每間隔一個取代基的立體化學是相同的。



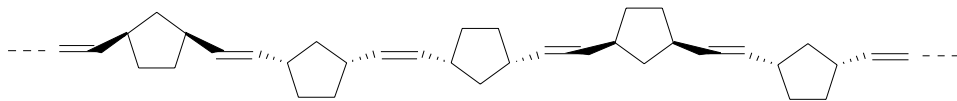
cis syndiotactic



trans isotactic

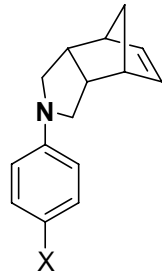
c. 不規則型式排列 (atactic) :

當聚合物上主鏈之取代基的位向並不具有以上的規律性，而全部是以不規則的形狀排列時稱之。

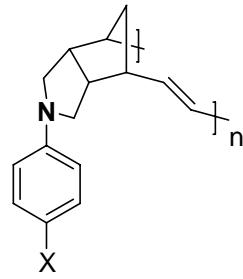


根據以上的討論我們可以發現欲使高分子形成雙股般的結構，則在高分子的立體化學中，唯有全同立體排列及間同立體排列才有可能，所以尋找一個適當的聚合系統對我們是相當重要的。

本實驗室曾報導降冰片烯的衍生物(3) 經聚合所得到的聚合物(4)，經由超瑞利散射 (Hyper-Rayleigh scattering) (HRS) 的研究可觀察到非線性光學性質 (β_0) 隨著高分子(4) 分子量的增加而增加，如以高分子(4) 的 β_0 值除相對應發光團單體(3) 的 β_0 值以為 y 軸，而重複的單體數目為 x 軸做圖，可以得到一良好的線性的關係 (圖二十二)。

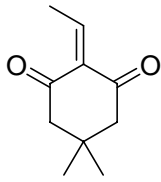


3

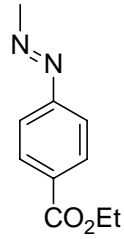


4

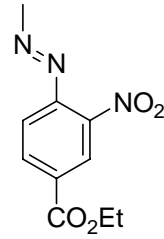
X:



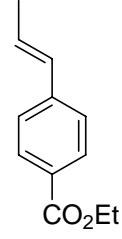
a



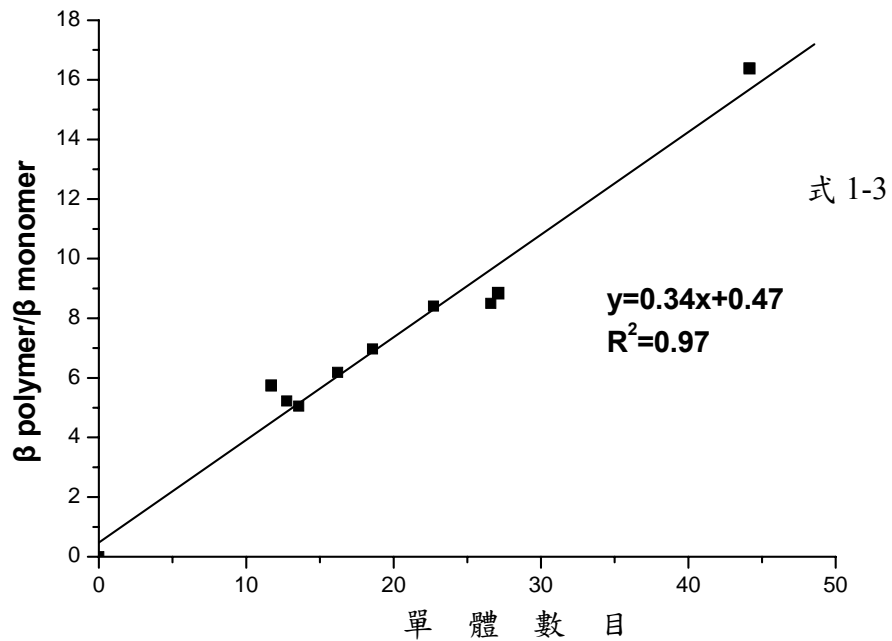
b



c



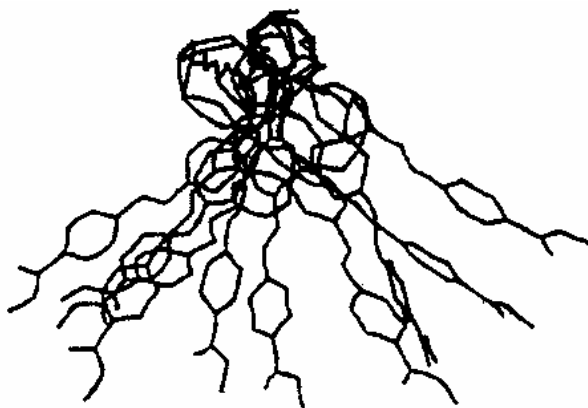
d



圖二十二 高分子 **4** 的 β_0 值除對應發光團單體 **3** 的 β_0 ，相對於單體數目之 X，Y 座標圖。

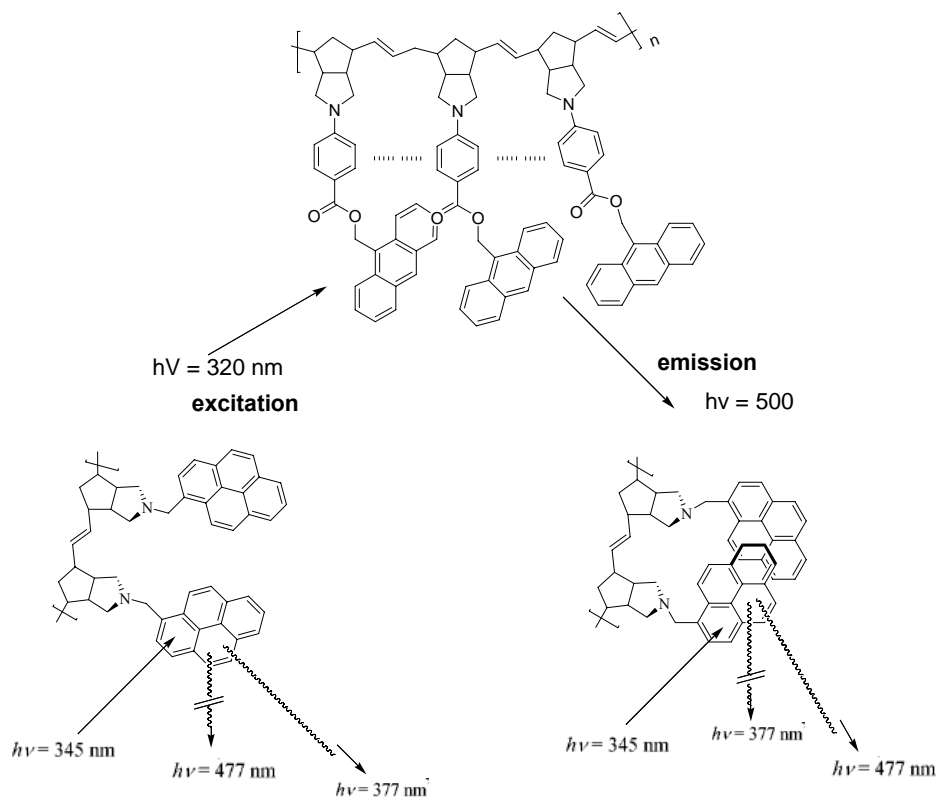
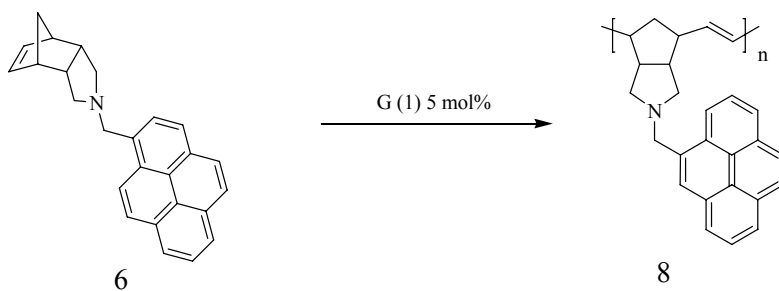
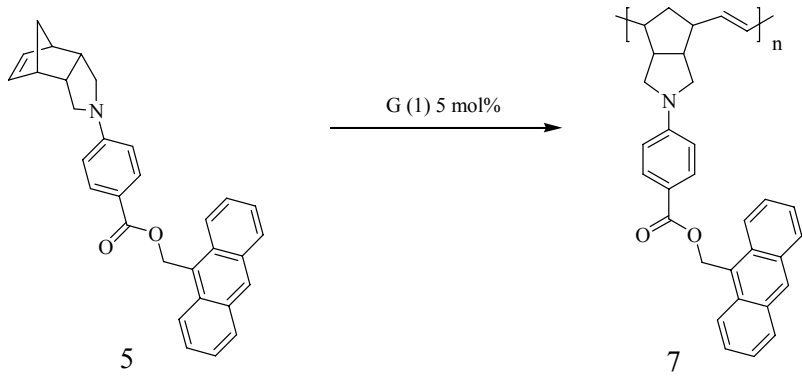
這良好的線性關係 ($R^2=0.98$)，與通過原點的結果顯示在這單體數目的範圍

內，發色團的位向具有一致性，為一有序的排列，並不會隨高分子上取代基的不同或分子量的差異而有所改變。而再利用分子模擬此高分子的結構，可以知道其立體化學應是間同立體排列(圖二十三)

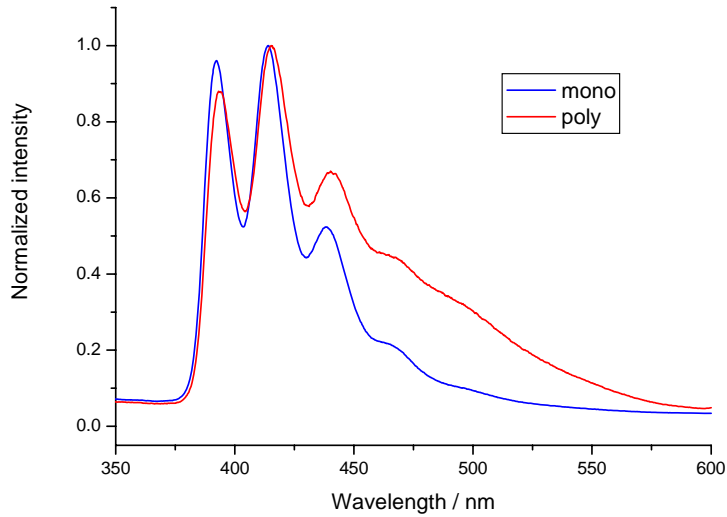


圖二十三

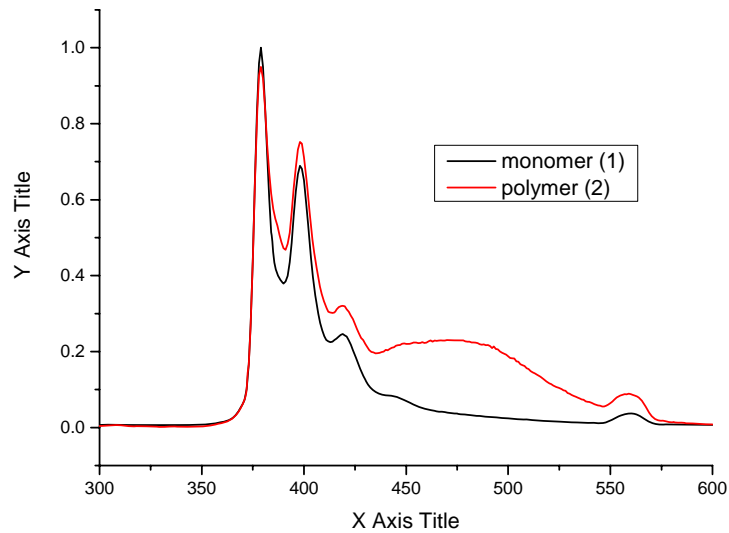
除了利用超瑞利散射實驗 (Hyper-Rayleigh scattering) (HRS)來探討模板 (template strand) 的取代基位向。最近，我們合成出一系列降冰片烯單體(5-6)，這些單體帶有具高芳香性的發色團，經由鈦金屬催化劑聚合所得到的聚合物(7-8)以紫外吸收光譜和螢光光譜分析，發現這些發色團在激發態可以很容易的形成激態二聚體(excimer)，即使溶液的濃度控制在極為稀釋的情況下，仍然可以觀察到同樣的結果。



由激態二聚體(excimer)的現象，我們進一步確認發色團的位向具有一致性，為一有序的排列。

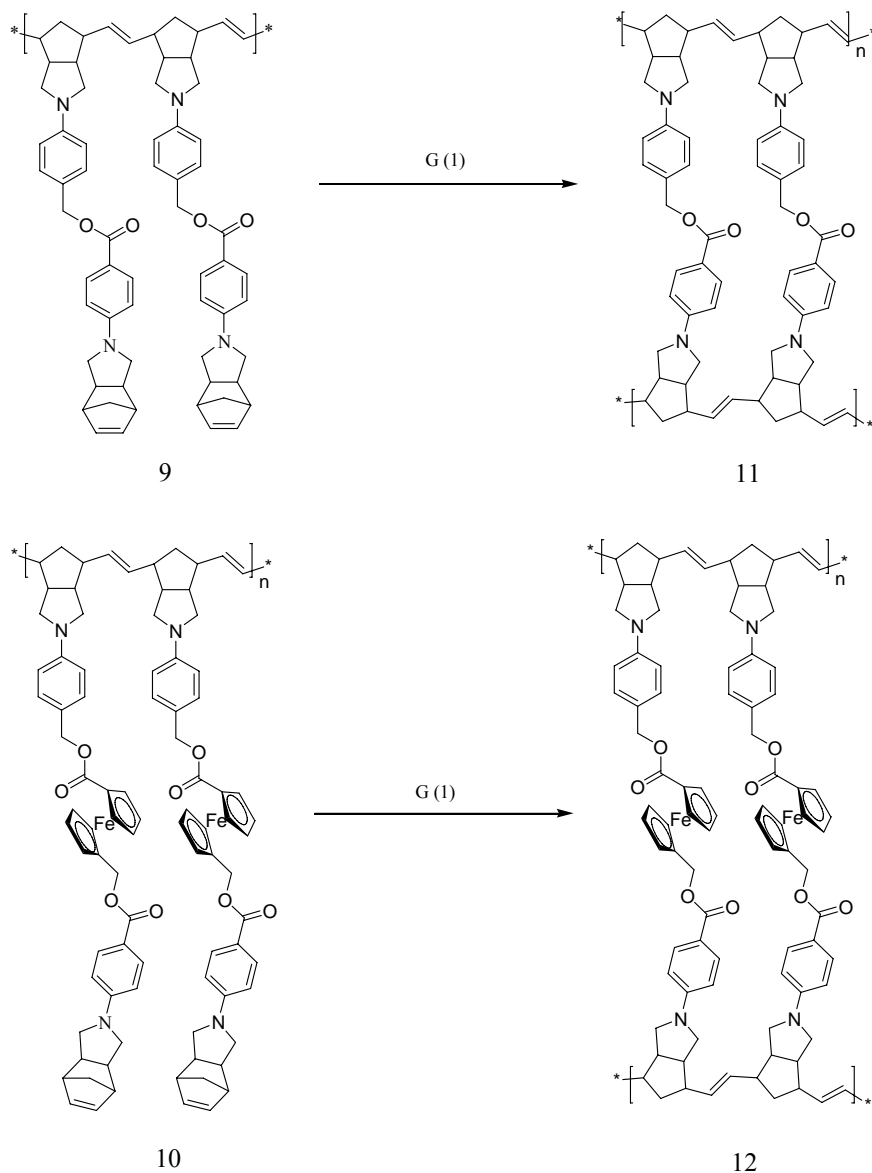


圖二十四 發色團單體 **5** 與相對應的高分子聚合物 **7** 的螢光光譜圖

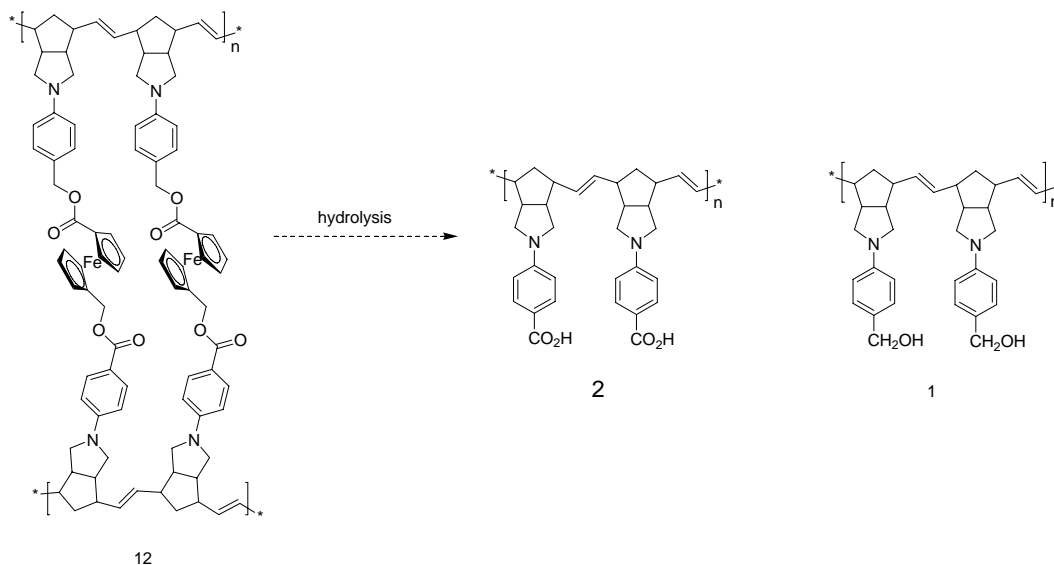


圖二十五 發色團單體 **6** 與相對應的高分子聚合物 **8** 的螢光光譜圖

利用聚合物(1) 做為雙股高分子複製的模板，我們分別引入兩種不同的重複單元(repeat units)得到聚合物(9- 10)，然後再以鈦金屬催化劑將模板上的重複單元聚合起來，可以順利得到二種相對應的雙股高分子(11- 12)。



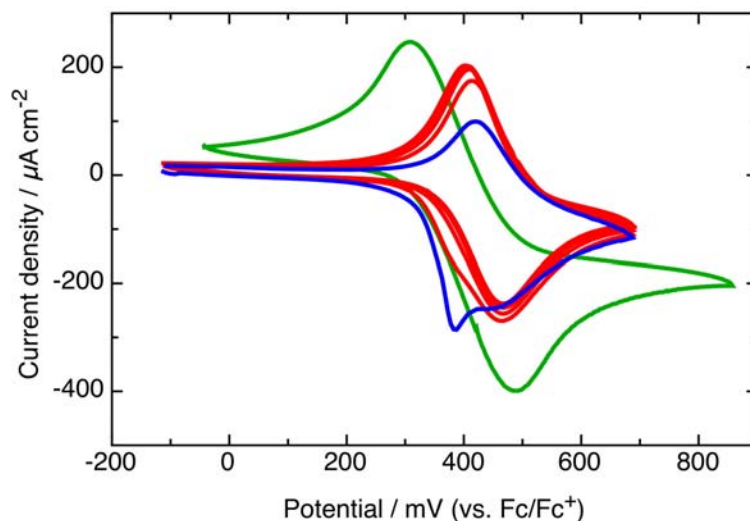
目前，我們經由複製的方式所合成出來的雙股分子已進入分析與鑑定的階段，改善樣品溶解度的問題是本項研究最具挑戰性的工作，我們除了在高分子的骨幹上做一些化學修飾，以提高樣品的溶解度之外，未來將對此雙股高分子進行水解反應，分離出我們所要的高分子。



六、 雙股高分子的物理性質

依本計畫的目的四是量測雙股螺旋高分子的一些物理性質。如前所述，據文獻報導 DNA 分子呈半導體性質¹，這是由於 DNA 分子中，每對鹼基的距離大約是 3.4 Å，電子因此可以由一對鹼基跳躍到另一對鄰近的鹼基上。雖然這些工作有爭議性，但由我們合成的雙股高分子來探討這性質，或許可以對於這一重要的課題，提出一些端倪，這是本計畫的另一個意義。特別值得一提的是 STM 的初步結果顯示我們的高分子是具剛性柱狀的分子¹。

在我們的初步工作，我們發現雙股高分子 **11** 會吸附在電極上，環伏安的結果顯示 **11** 氧化還原是可逆的（圖二十六）¹。至於其氧化（或還原）所牽涉到的電子轉移的數目以及電子分佈的情形，轉移的機構等，則是本計畫所欲探討的對象。我們由圖二十六看到，雙股高分子 **11** (Fc1 polymer) 的氧化電位偏高，甚至以碘都不能將之氧化，如前所述，我們會合成一系列其它取代基的二茂鐵雙股高分子，可降低其氧化電位，我們將對其電化學作一深入的研究。



圖二十六

七、電腦模擬及理論計算

依本計畫的第五個目的是利用電腦模擬及理論計算，提供螺旋形式結構分子或是一維分子奈米線設計上之資訊。為確定電腦計算方法對解決此類問題的可行性，我們嘗試設計一套模擬流程，並建立一完整的性質計算模式以供後續類似的研究使用。此基本模擬流程(圖二十七)主要考慮重點架構如下：

系統建構及穩定結構計算

單體間相互作用

利用蒙地卡羅方法結合統計理論建立所有可能結構的合理體系。這一部分涉及所有扭轉角與整體結構能量變化的關係所，對於合理結構的選取所依循的準則為波滋曼方程 (Boltzmann factor) (1)。

$$F = \exp(-\Delta E/(RT)) \quad (1)$$

透過結構與能量分佈的分析，考慮單體分子內與單體分子間的作用力，進而能夠取得分子自組集結的特性。

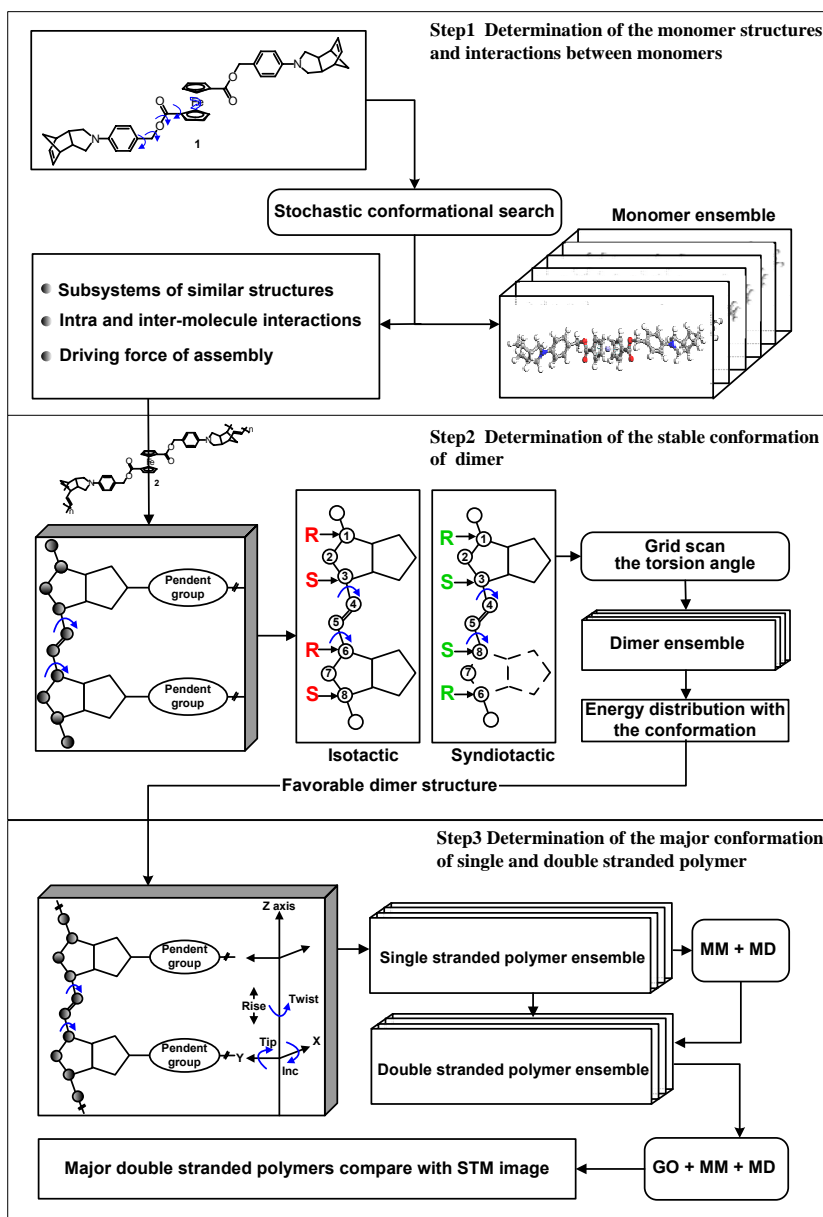
單股二聚物的穩定結構

在流程圖上顯示了單股骨架上的全同立體排列全同立體排列 和間同立體排列間同立體排列 的立體化學結構的定義。扭轉角 1 和 扭轉角 2 是位於骨架上的最重要兩個扭轉角，透過扭轉角的改變來決定二聚物的結構，透過能量的比較(包含鍵結和非鍵結而得到穩定合理的二聚物結構掃描。這些穩定二聚物結構是構

築三維聚合物拓撲結構的基本單元。

雙股高分子聚合物的主要結構及之間的轉變機制

當我們清楚的了解分子間的堆疊行為，接著決定高分子聚合物三維結構最重要的因素是改變骨架上扭轉角(扭轉角 1 和 扭轉角 2)，而分子間的堆疊機制與骨架上扭轉角的變化亦會互相影響。透過由步驟一和二所得的資訊，並且根據 STM 實驗資料，如此可初步建立高分子聚合物可能的三維結構，接著利用巨分子的結構幾何優化技巧與分子動力模擬進而有效搜尋位能表面上的最佳可能結構與動態路徑變化。計算並調查單股和雙股高分子聚合物的動態行為。從軌跡的分析統計，將主要雙股聚合物高分子的構造與 STM 圖像作精確比對。

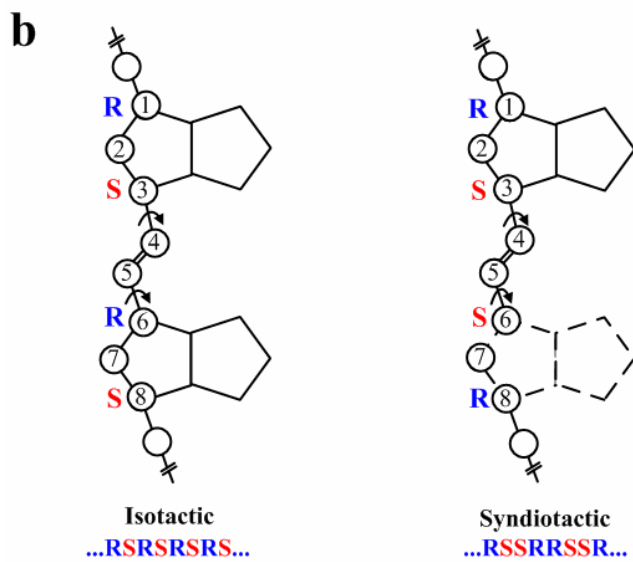
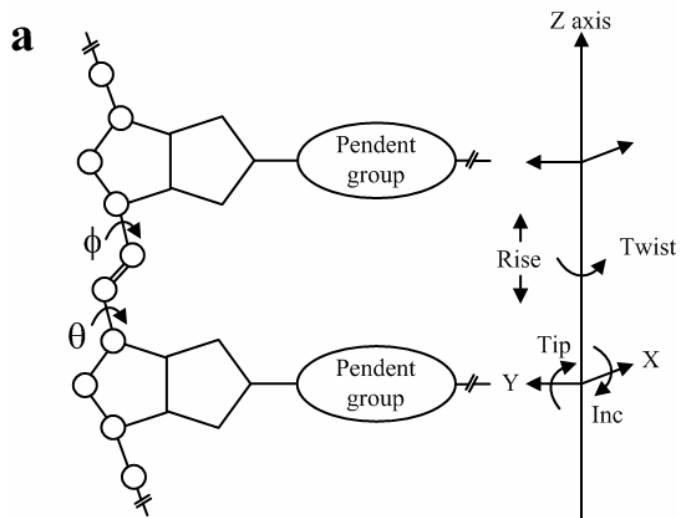


圖二十七 電腦模擬流程圖。

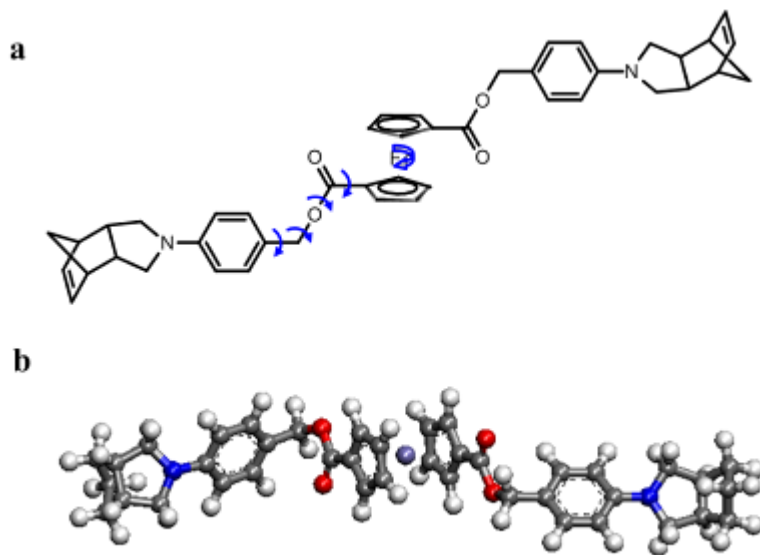
單體結構

利用力場計算建立出所設計選用的單體分子此一部份分含光學活性中心分子及非光學活性中心分子，以及所選用的催化劑分子結構，溶劑分子結構。視其必要性搭配量子計算，建構合理單體結構。

當我們清楚的了解分子間的堆疊行為，接著決定高分子聚合物三維結構最重要的因素是改變骨架上扭轉角(圖二十八 扭轉角1 和 扭轉角2)，而分子間的堆疊機制與骨架上扭轉角的變化亦會互相影響。透過由步驟一和二所得的資訊，並且根據 STM 實驗資料，如此可初步建立高分子聚合物可能的三維結構，接著利用巨分子的結構幾何優化技巧與分子動力模擬進而有效搜尋位能表面上的最佳可能結構與動態路徑變化。計算並調查單股和雙股高分子聚合物的動態行為。從軌跡的分析統計，將主要雙股聚合物高分子的構造與STM 圖像作精確比對。

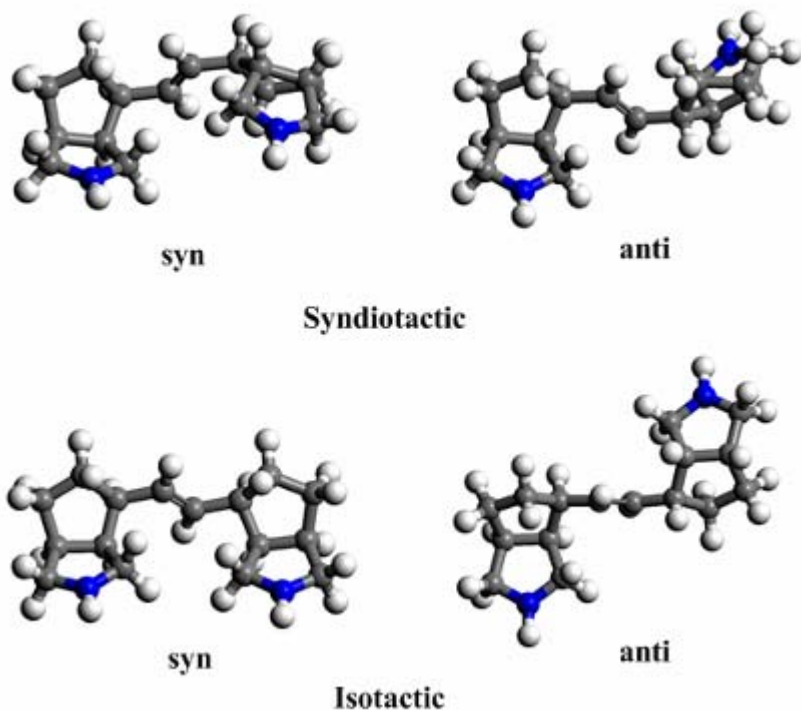


圖二十八 (a) 骨幹上的 扭轉角 1 和 扭轉角 2 (基於對稱架構，只展示了單股骨架) (b) 全同立體排列和間同立體排列的立體化學定義。



圖二十九 在單體分子中結構優化所考慮的扭轉角 (B) 反式結構優化單體結構。

在單體分子中結構優化所考慮的扭轉角構造。這些扭轉角的內轉換能量障礙低。由於二茂鐵上五圓環(cyclopentadieny moieties)的轉動，影響單體的兩端間距長度。如圖二十九所示，單體中二茂鐵上五圓環(cyclopentadieny moieties)上的羧基相對中央位置的二茂鐵(ferrocene)為反式單體優化結構。此結構亦是估計雙股聚合物高分子的二級架構的主要單元。

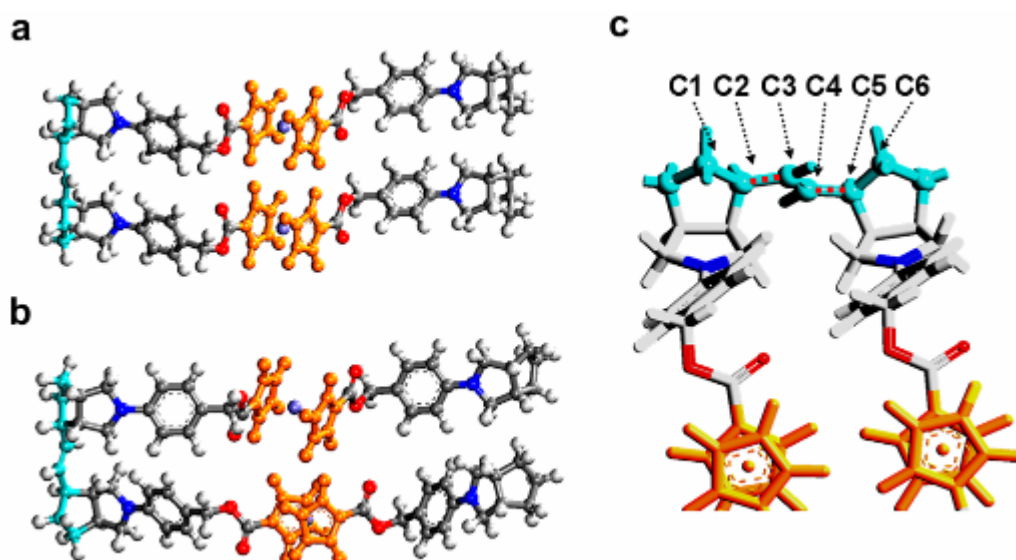


圖三十 無垂掛單體的間同立體排列 (順式和反式) 和全同立體排列 (順式和反式) 二聚物二聚物的最佳優化幾何結構。

如圖三十所示對於沒有垂掛單體的二聚物而言個不同的立體化學 stereochemical 中，兩個構造同分異構體的相對能量差異不到 1 千卡 / 莫耳，並且彼此間轉換的能障亦不到 2 千卡 / 莫耳。

聚合方式與結構變化

研究單體可能堆排與聚合方式，此部分可分為主鏈部分與架橋結構部份，尤其是單體的有無光學活性對堆疊方式有何影響，在單邊聚合與雙邊聚合上，可能形成的空間結構，並探討聚合對策(tacticity)對構形的影響，分別依聚合位相及空間位向排列方式建構出不同的分子對，再由古典力學力場計算方式搜尋旋鈕角方法找出由聚合主鏈到結合中心的最佳構型及旋扭角分佈。所得的最佳構型希望經由與實驗數據比對，相互應證所對應的立體結構。預期建構出最佳的雙股螺旋結構高分子。



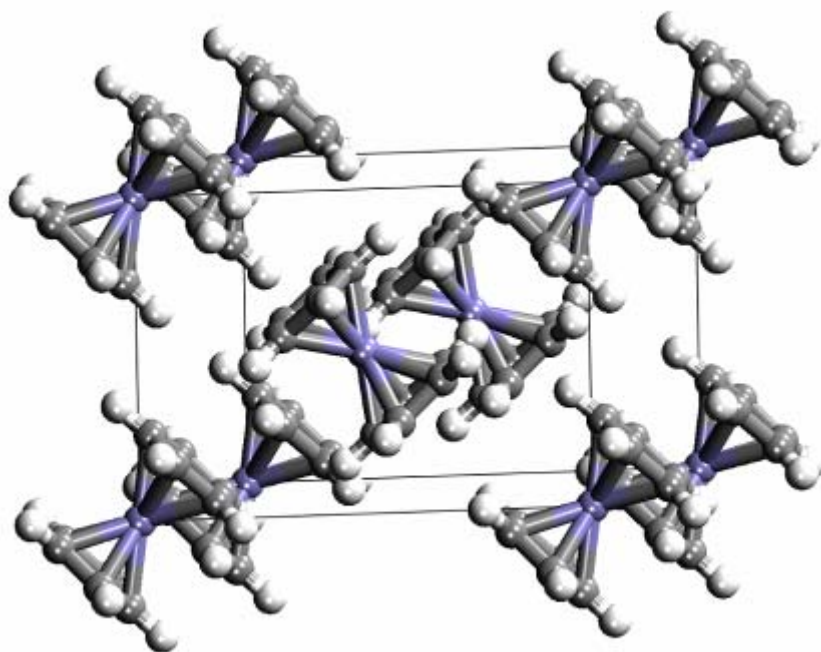
圖三十一 (a) 全同立體排列 單股二聚物架構。 (b) 間同立體排列 單股二聚物架構。 (c) 反式雙鍵和扭轉角定義與相關原子表示(C1-C2-C3-C4: 1 C3-C4-C5-C6: 2)。

有效之非鍵結作用

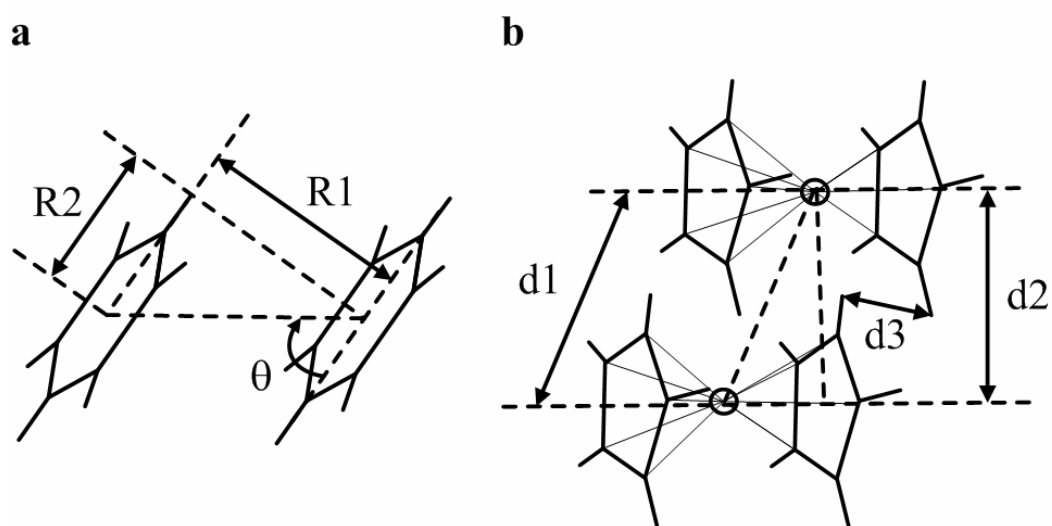
如圖三十一所示對於有垂掛單體的二聚物而言，對於不同的立體化學 (stereochemical) 結構位相，能量有顯著的差異，如下表所示，由於凡得瓦力的貢獻使得順式(syn) 結構比反式結構穩定至少 10 千卡 / 莫耳。全同立體排列比間同立體排列更穩定。主要是由於全同立體排列有利於裡苯環間的非鍵結作用力($\pi \sim \pi$ interactions)和二茂鐵(ferrocenes)分子間的堆疊。而在同一立體化學結構上改變主鏈骨幹上的扭轉角 (扭轉角 1 和 扭轉角 2) 亦會影響鄰近苯環之間或二茂鐵分子間的相互作用力。

	間同立體排列		全同立體排列		note
energy ^a	syn	anti	syn	anti	
<E(bond)>	17	17	16	16	stretching energy
<E(ang)>	190	190	188	188	bending energy
<E(tor)>	53	54	52	54	torsion energy
<E(inv)>	0	0	0	0	out of plane energy
<E(vdW)>	149	161	141	159	van der Waals energy

$\langle E(\text{elec}) \rangle$	-266	-264	-257	-251	Coulomb energy
$\langle E(\text{MM}) \rangle$	145	161	139	165	Molecular mechanical energy

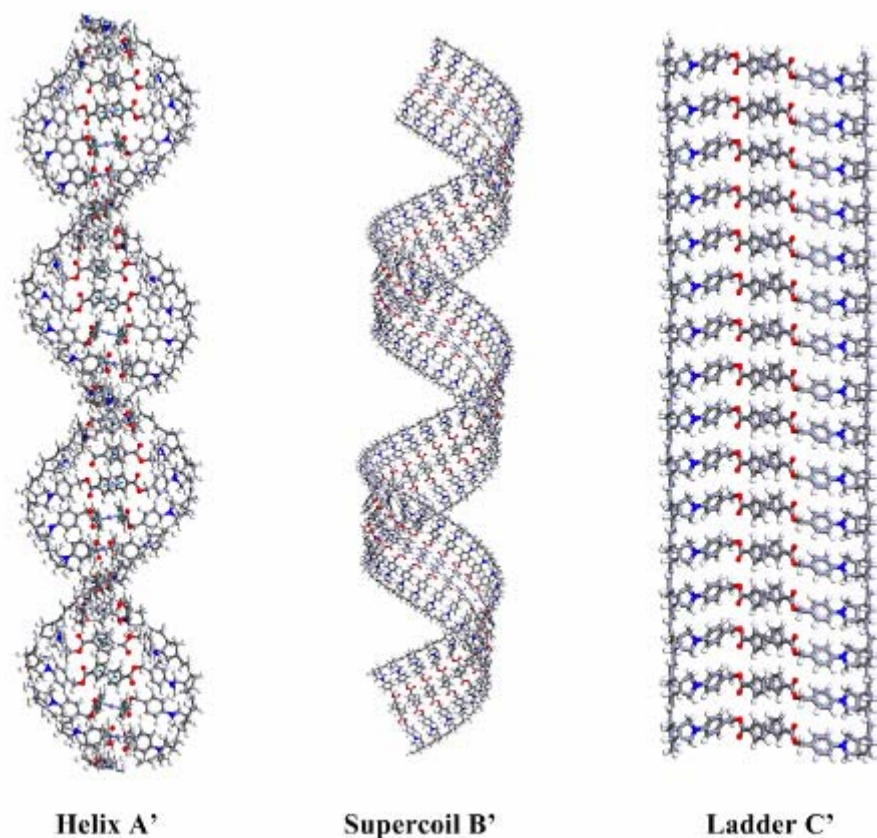


圖三十二 二茂鐵的單晶結構 P21/a array^{S12}



圖三十三 (a) 鄰近苯環間的主要距離定義。(b) 雙股高分子中鄰近二茂鐵間距離的主要距離。

圖三十二所示為 在二茂鐵 (或其衍生物)單晶結構中，鐵原子間最近的距離約為 5.5~5.9 埃。可相互映正之處為，這個距離，在全同立體排列二聚物中，鐵 - 鐵的距離大約 5.5 埃。如圖三十三所示，這些結構參數可在全同立體排列聚合物的結構特徵上提供有用資訊。

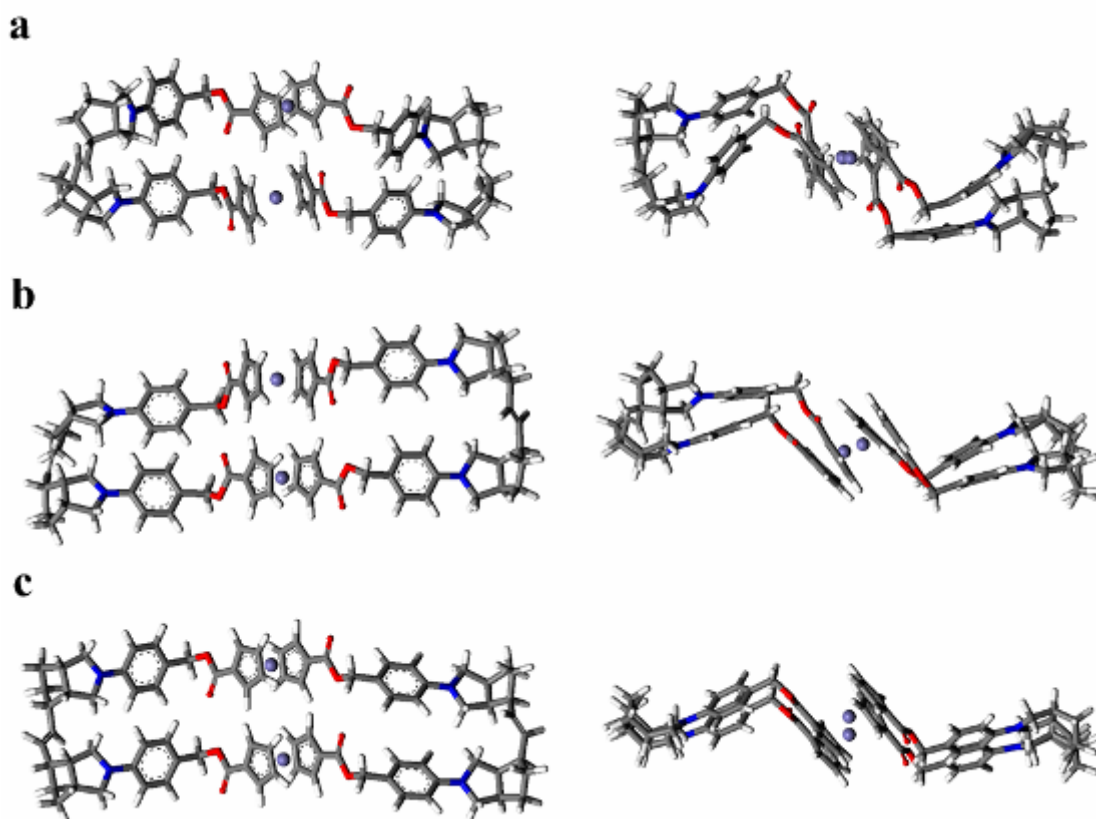


圖三十四 三個主要雙股聚合物高分子：包含螺旋；超螺旋；以及階梯狀雙股聚合物高分子

圖三十四為三個主要類別的雙股聚合物高分子二級結構包含螺旋；超螺旋；以及階梯狀雙股聚合物高分子。從這個模擬得到的二級結構的幾何學特性與 STM 圖的特徵有很好的吻合度。如同在圖中顯示，最理想雙股螺旋結構，重複單元為 12 個單體繞一圈(12_1 螺旋)，直徑為 2.2 奈米。中央軸心由些微的彎曲穩定堆疊的二茂鐵片斷所組成，這個螺旋性架構中的每一個單體層基本上彼此平行。但由於二茂鐵的堆疊以致中央軸心的輕微彎曲而此雙股螺旋結構展現出主要和次

要溝槽特性。

圖三十五展示超螺旋結構 B，此超螺旋每單元螺旋有 25 個單體，直徑為 3.1 奈米 nm，與 STM 結果 B 一致的。然而超螺旋結構的可變度較大，每一個間隔單元中的單體數取決於超螺旋的直徑大小 (表 2)。當超螺旋結構的直徑較大時，ferrocenes 的堆疊傾向於的階梯結構。另一方面，當直徑小時，超螺旋結構上的分子堆疊像螺旋結構。此外，圖三十五分別擷取此三種主要高分子聚合物上的兩個單元結構。對於這些結構特徵的相關參數列於表中



圖三十五在

	ladder	helix	supercoil
Stereochemistry	全同立體 排列_syn	全同立體排列_syn	全同立體排列_syn
Chiral sense	/	Right-handed	Right-handed

		/Left-handed	Left-handed
Rotation per monomer / unit pair	/	12	
Mean number per turn	/	12	12 ~ 30
Mean propeller twist	0°	~ 25°	twist +bending
Vertical distance (R1)	~ 3.8 Å	~ 3.2 Å	~ 3.5Å ~ 3.7Å
Horizontal distance (R2)	~ 4.4 Å	~ 3.8 Å	~ 3.7Å ~ 4.3Å
Fe-Fe distance (d1)	~ 5.9 Å	~ 4.9 Å	~ 5.3 ~ 5.7 Å
Project distance to Z axis (d2)	~ 5.7 Å	~ 4.5 Å	~ 5.2 ~ 5.6 Å
Closest H-H distance (d3)	~ 2.5 Å	~ 2.1 Å	~ 2.2Å~ 2.3Å
Pitch per turn	/	~ 53 Å	~ 53 ~ 80Å
Diameter	~ 25Å	~ 22Å	~ 22Å ~ 33Å

螺旋結構內轉換機構及路徑計算

利用對結構片段的分割，而得到由不同的螺旋結構之構型間互相轉換的可能路徑。針對各可能路徑的各個分割軌跡結構分別進行量子計算，以找出轉換過程中的過渡狀態。進而得到各螺旋結構之間轉換的能量障壁及轉換速率。希望預期理論計算結果可與降溫 NMR 實驗相互比對。

若純粹考慮氣態分子(無溶劑效應) 位能 (螺旋 A', 超螺旋 B' 和階梯 C' 等)，如下表所示，我們可以清楚比較此三種結構的能量差異。超螺旋結構相對較為穩定。大概，苯環間的非鍵結作用力($\pi \sim \pi$ interactions)和二茂鐵(ferrocenes)分子間的堆疊以及其他靜電作用力決定了這些架構的相對穩定性。

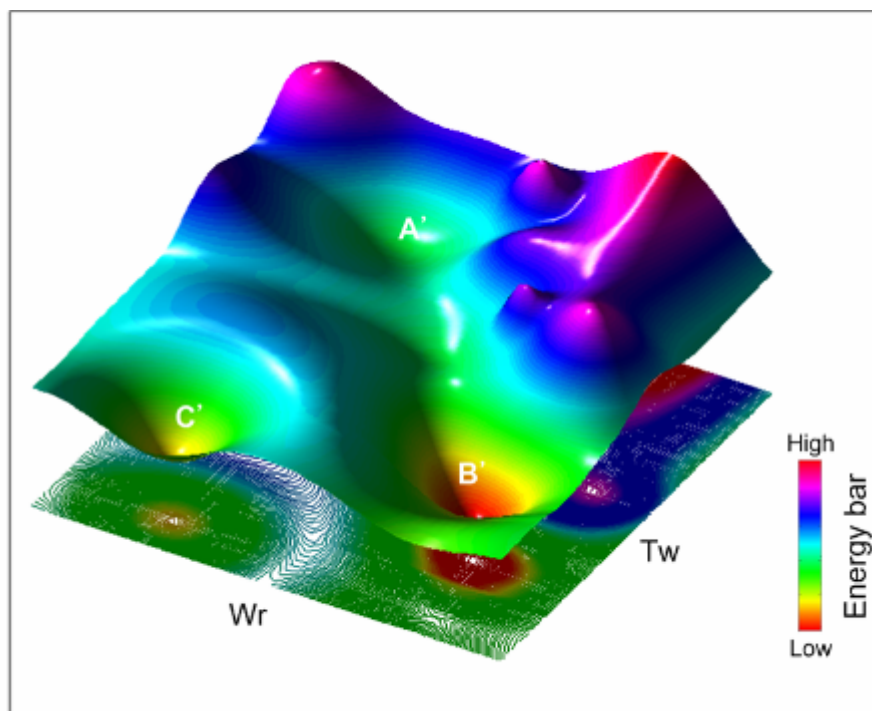
energy ^a	helix	Supercoil	ladder	note
<E(bond)>	173	193	191	stretching energy

<E(ang)>	2281	2228	2241	bending energy
<E(tor)>	939	673	685	torsion energy
<E(inv)>	17	11	10	out of plane energy
<E(vdW)>	1122	907	859	van der Waals energy
<E(elec)>	-3416	-2973	-2925	Coulomb energy
<E(MM)>	1115	1042	1065	Molecular mechanical energy

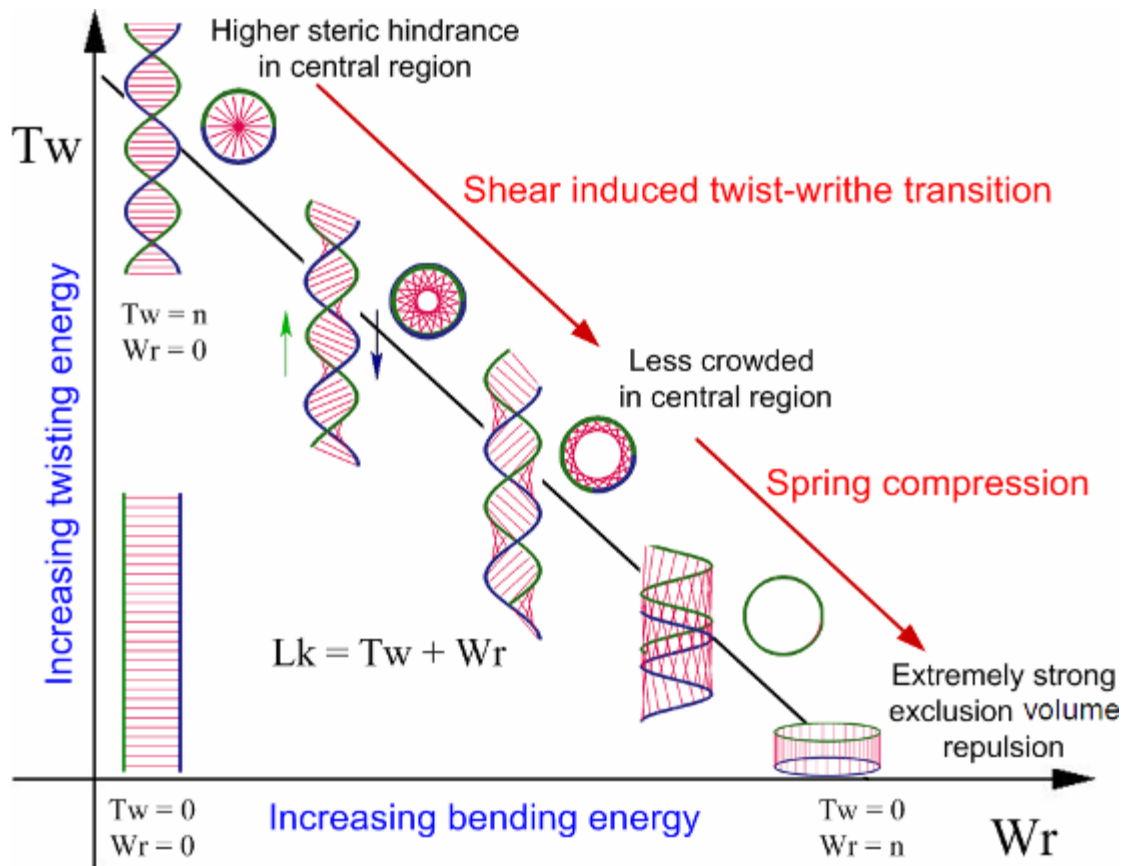
進一步，由分子動力模擬發現這三種結構之間是可互相轉換的，圖三十六描述這三個主要二級結構在勢能面上的相對關係與轉換可能路徑與能障。尤其以螺旋結構為起點特別有利超螺旋 B' 的形成。在分子動力模擬中在短時間內約 ~500 微秒內即可看到由 A' 到 B' 以幾近同步模式的快速形式轉變，而同樣的在較長時間也有機會看到由 A 到 C 以放鬆與慢速的變化到達這個 C' 形式。

圖三十六為一分子潛在勢能圖，基於三個本架構 A' 螺旋，B' 超螺旋和 C' 階梯狀的雙股聚合物高分子，其相對能量和他們之間的能障關係（每一個比較的結構含有 12 個相同的單體單元）。如圖三十七，我們以更清楚的數學幾何拓撲特徵來描述這三種結構的關聯性，根據彈性理論(S15,S16)，連結數(Linking number)，能夠決定雙股幾何維度的一種拓撲學性質，連結數(Linking number)又可分成兩個部份，分別是扭轉數 twisting number (Tw) 和纏繞數 writhing number (Wr)。雖然彎曲(扭曲)複雜和扭動(翻滾)的數學形式定義複雜，但就結構變化描述上，扭轉數 Tw 即是對單體分子間的扭轉程度的量測值；而纏繞數 (Wr) 即是分子軸心彎轉度的量測值，具有掌性特徵，可決定左旋亦或右旋，若為右旋，纏繞數為負，反之為正。舉三種極端結構加以說明，當幾何結構落在雙股階梯區域時，如圖 18 所示，每一個單體單元(綠色)彼此相互平行，單體之間既不彎曲(扭曲)也不扭動(翻滾)，其扭轉數(Tw)為 0，纏繞數 (Wr)亦為 0，連結數(Linking number) 為 0。當幾何結構落在完美雙股螺旋上時，在單體單元之間僅發生扭轉，分子中心軸並無彎曲纏繞發生，其扭轉數(Tw)為 N，纏繞

數 (Wr)亦為 0，連結數(Linking number) 為 n 。第三種結構為壓縮的皮帶結構，其扭轉數(Tw)為 0，纏繞數 (Wr)為 n ，連結數(Linking number) 為 n 。而超螺旋結構即是介於螺旋線和皮帶結構之間。



圖三十六



圖三十七

應用此理論我們可以清楚定義我們的雙股高分子聚合物的彈性結構特徵，所設計的材料之彈性與單體分子間之堆疊能量將決定其構形特徵，簡言之，也就是扭轉數(Tw)為 0，纏繞數 (Wr)之分佈，這裡也讓我們更清楚的了解由於雙股螺旋結構幾何數學涵義上的豐富性與雙股螺旋結構之先天優勢，使其具有不同於一般結構的特性，這也是螺旋結構在自然界中為優勢結構之因，而藉由剪力引發的彎曲(扭曲)扭動(翻滾)間的內轉換互換由扭轉角 (主要由於主鏈骨幹上 扭轉角 1 和 扭轉角 2 的變化)。這些扭轉角的輕微角度變化猶如骨牌效應，會對雙股高分子聚合物二級結構產生劇烈的影響，此亦奠定了我們對此雙股螺旋高分子聚合物之二級結構內轉換機制之假說。

伍 考文献

- [1] Yang, H.-C.; Li, S.-Y.; Yang, H.-C.; Tsai, L.; Chen, C.-h.; Luh, T.-Y. *Angewandte Chemie* accepted for publication.
- [2] Conn, M. M.; Winter, E. A.; Rebek, J., Jr. *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 198. Rebek, J., Jr. *Chem. Commun.* **2000**, 637. Conn, M. M.; Rebek, J., Jr. *Curr Opin. Struct. Biol.* **1994**, *4*, 629. Conn, M. M.; Wintner E.; Rebek, J., Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1577. Conn, M. M.; Wintner E. A.; Rebek, J., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8877. Rebek, J.' Jr. *Sci. Amer.* **1994**, *271*, 34. Andreau, C.; Beerli, R.; Branda, N.; Conn M.; de Mendoza, J.; Galái, A.; Huc, I.; Kato, Y.; Tymoschenko, M.; Valdez, C.; Wintner, E.; Wyler, R.; Rebek, J., Jr. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 2313. Rebek, J., Jr. *Supramol. Chem.* **1993**, *1*, 261. Famulok, M.; Nowick, J. S.; Rebek, J., Jr. *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 315. Rebek, J., Jr. *J. Mol. Recog.* **1992**, *5*, 83. Rotello, V.; Hong J. I.; Rebek, J., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9422. Rebek, J., Jr. *Experientia* **1991**, *47*, 1096. Tjivikua, T.; Ballester, P.; Rebek, J., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1249.
- [3] (a) Lewis, F. D. Letsinger, R. L.; Wasielewski, M. R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 159 and references therein. (b) Holmlin, R. E.; Dankliker, P. J.; Barton, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2714 and references therein. (c) Murphy, C. J.; Arkin, M. R.; Ghatlia, N. D.; Bossmann, S.; Turro, N. J.; Barton, J. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 5315. (d) Arkin, M. R.; Stemp, E. D. A.; Holmlin, R. E.; Barton, J. K.; Hormann, A.; Olson, E. J. C.; Barbara, P. F. *Science* **1996**, *273*, 475. (e) Willner, I. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347. (f) Fox, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 201. (g) Porath, D.; Bezryadin, A.; de Vries, S.; Dekker, C. *Nature* **2000**, *403*, 635.
- [4] For reviews, see: Schuster, G. B. Ed. *Long Range Charge Transfer in DNA-I and II*; Springer, 2004.
- [5] (a) Screen, T. E. O.; Thorne, J. R. G.; Denning, R. G.; Bucknall, D. G.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9712. (b) Tang, H.; Sun, J.; Jiang, J.; Zhou, X.; Hu, T.; Xie, P.; Zhang, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10482. (c) Nagahama, S.; Matsumoto, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12176.
- [6] (a) Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature* **1994**, *370*, 126. (b) Berl, V.; Huc, I.; Khoury, R. G.; Krische, M. J.; Lehn, J. M. *Nature* **2000**, *407*, 720. (c) Chi, K. W.; Addicott, C.; Arif, A. M.; Das, N.; Stang, P. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9798. (d) Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281. (e) Annunziata, R.; Benaglia, M.;

- Cinquini, M.; Cozzi, F.; Woods, C. R.; Siegel, J. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 173.
- (f) An, D. L.; Nakano, T.; Orita, A.; Otera, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 171.
- (g) Gin, M. S.; Yokozawa, T.; Prince, R. B.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2643. (h) Schultheiss, N.; Powell, D. R.; Bosch, E. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8886.
- (i) Reger, D. L.; Semeniuc, R. F.; Rassolov, V.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 537. (j) Mohr, F.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 969. (k) Orita, A.; Nakano, T.; An, D. L.; Tanikawa, K.; Wakamatsu, K.; Otera, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10389. (l) Quinodoz, B.; Evans, H. S.; Zelewsky, A. V. *Mendeleev Communications Electronic Version* **2003**, *3*, 1. (m) Lehn, J.-M.; Rigault, A.; Siegel, J.; Harrowfield, J.; Chevrier, B.; Moras, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1987**, *84*, 2565. (n) Constable, E. C.; Kulke, T.; Neuburger, M.; Zehnder, M. *Chem. Commun.* **1997**, 489. (o) Ruttimann, S.; Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Bocquet, B.; Williams, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230.
- [7] Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press, 1997.
- [8] Boyd, T. J.; Geerts, Y.; Lee, J.-K.; Fogg, D. E.; Lavoie, G. G.; Schrock, R. R.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3553.
- [9] Walba, D. M.; Keller, P. Shao, R.; Clark, N. A.; Hillmyer, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2740.
- [10] (a) Sattigeri, J. A.; Shiau, C.-W.; Hsu, C. C.; Yeh, F. F.; Liou, S.; Jin, B.-Y.; Luh, T.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1607. (b) Shiau, C.-W.; Sattigeri, J. A.; Shen, C. K.-F.; Luh, T.-Y. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 291. (c) Hsu, C.-C.; Huang, T.-H.; Liu, S.; Yeh, F.-F.; Jin, B.-Y.; Sattigera, J. A.; Shiau, C.-W.; Luh, T.-Y. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *311*, 355. (d) Churikov, V. M.; Hung, M. F.; Hsu, C. C.; Shiau, C.-W.; Luh, T.-Y. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 19. (e) Luh, T.-Y.; Chen, R.-M.; Hwu, T.-Y.; Basu, S.; Shiau, C.-W.; Lin, W.-Y.; Jin, B.-Y.; Hsu, C. C. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 243.
- [11] Muruges, M. G. unpublished results.
- [12] Lin, W.-Y. unpublished result.
- [13] Robert, K. B.; Arne, H. *J. Organometal. Chem.* **1966**, *5*, 470.
- [14] Ho, N.-F.; Mak, T. C. W.; Luh, T.-Y. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, C28; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3591.
- [15] Yang, H.-C. unpublished results.
- [16] Togni, A.; Hayashi, T. *Ferrocene*; VCH, **1995**.
- [17] Hahn, A. private communication.

- [18] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford **1987**. Donald A, McQuarrie. *Statistical Mechanics*; Harper & Row, **1976**. Mezei, M.; Beveridge, D. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1986**, *482*, 1. Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024. Sun, H. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 7338. Sun, H.; Ren, P.; Fried, J. R. *Comp.Theor. Polym. Sci.* **1998**, *8*, 229. Maple, J. R., Thacher, T. S., Dinur, U.; Hagler, A. T. *Chem. Des. Automat. News* **1990**, *5*, 5. Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A., III *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897. Bunte, S.W.; Sun, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2477. Deem, M. W.; Newsam, J. M.; Sinha, S. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8356. Dinur, U.; Hagler, A. T. In *Reviews of Computational Chemistry*; Vol. 2; Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. Eds.; VCH, **1991**. Hagler, A. T.; Ewig, C. S. *Comp. Phys. Comm.* **1994**, *84*, 131.
- [19] Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2384. Nosé, S. *Molec. Phys.* **1984**, *52*, 255. Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511. Nosé, S. *Prog. Theoret. Phys. Suppl.* **1991**, *103*, 1. Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 7182. Chen, H. L.; Lee, C. L. and Chen, C. L. *Polymer* **1994**, *35*, 5057.
- [20] Maple, J.; Dinur, U.; Hagler, A. T. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 5350. Powell, M. J. D. *Math.Program.* **1977**, *12*, 241.
- [21] Halgren, T.A.; Lipscomb, W.N. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *49*, 225. Henkelman, G.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 9978.
- [22] Hamann, D. R.; Schluter, M.; Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494. Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev.* **1992**, *B45*, 13244. Perdew, J.P., Wang, Y. *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8800. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 786. Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547. Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524.
- [23] Lin, S. H; Alden, R.; Islampour, Ma, R. H.; Villaeys, A. A. *Density Matrix Method and Femtosecond Processes*, World Scientific, **1991**. Yang, H. C.; Hua, C. Y.; Kuo, Ming-Yu; Huang, Q.; Chen, C. L. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 373.