

甲基丙烯酸三苯基甲酯与甲基丙烯酸甲酯 光学活性共聚物的结构特征*

陈传福 任长玉 习复

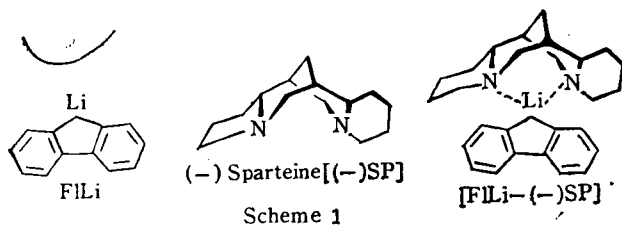
(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 采用 ^{13}C -NMR, IR 及 WAXS 表征了甲基丙烯酸三苯基甲酯(TrMA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)光学活性共聚物结构。阐明了具有单向螺旋链的光学活性共聚物组成的非均一性及其光学活性随组成变化呈 S 型曲线的特征。

关键词 甲基丙烯酸三苯基甲酯, 甲基丙烯酸酯类共聚物, 光学活性

某些具有大空间侧基的烯类单体, 在手性阴离子配位引发剂的存在下, 通过螺旋选择性聚合(Helix-Sense-Selective Polymerization), 沿着增长的聚合物链诱导形成单一方向的螺旋, 导致所得到的高分子具有旋光性^[1-3]。这类新型具有单向螺旋链结构的光学活性高分子的研究对于高分子立体化学以及探索新的功能性高分子等方面均有重要意义, 已引起广泛的兴趣。

Okamoto 等^[4]成功地合成了具有稳定的单向螺旋链构象的聚甲基丙烯酸三苯基甲酯[Poly(TrMA)]。系统地研究了 TrMA 螺旋选择性聚合的过程, 并发现 Poly(TrMA) 作为高效液相色谱固定相, 对于芳香族外消旋化合物具有良好的识别与拆分能力^[5]。我们研究了 TrMA 与甲基丙烯酸(1-邻吡啶基二苯基)甲酯、甲基丙烯酸(2-邻吡啶基二苯基)甲酯^[6]以及 TrMA 与不同体积侧基的甲基丙烯酸甲酯(MMA), 甲基丙烯酸苄酯(BzMA)和甲基丙烯酸二苯甲酯(DPMMA)的螺旋选择性共聚合。其中发现 TrMA 与最小侧基的 MMA, 在 9-fluorenyllithium(FILi)-(-)Sparteine(SP) (见下图) 配位阴离子引发剂作用下, 在 -78°C 及甲苯溶液中共聚合, 得到具有单向螺旋链结构的高比旋度的光学活性共聚物, 与此相反, TrMA 与 BzMA 和 DPMMA 的共聚物的光学活性则很



小, TrMA 同 MMA 的共聚合过程及其聚合参数(竞聚率和无规度等)已在前文中报道^[7]。本文采用 ^{13}C -NMR, IR 及 WAXS 方法着重研究了 Poly(TrMA-co-MMA) 光

* 1994-06-06 收稿; 得到中国自然科学基金和中国科学院院长基金的资助

学活性共聚物的结构特征,并阐明了光学活性(旋光度)与共聚物中 TrMA 单元含量的关系。

1 实验部分

试剂纯化、阴离子配位引发剂的制备以及共聚物的合成参见前文[7]。

共聚物的分级: 根据 Wulff 等人^[8]提出的方法对共聚物进行分级。

测试方法: 红外光谱及紫外光谱的测定分别使用 75-IR 型红外光谱仪、和日立-340 UV 紫外光谱仪。¹³C-NMR核磁共振是采用 XL-200(200MHz)核磁共振仪,在 CDCl₃ 中以 Si(CH₃)₄ 作为内标物进行测定。

旋光度是采用 WZZ-15 自动旋光仪测定。

2 结果讨论

2.1 共聚物结构形态特征

图 1 是均聚物 Poly(TrMA) 和共聚物 Poly(TrMA-Co-MMA) 的红外光谱图,从图可以看出在 1730, 1590, 1480, 1240 和 1150 cm⁻¹ 吸收分别属于—CO—(酯基中), 芳环基, α -CH₃—C—O—(酯基中)和—CH—的形变振动。但是在图 1(a) 中,明显地可以判断在 1465 和 989 cm⁻¹ 吸收是—OCH₃ (酯基中), 归属于共聚物中 MMA 单元。均聚物和共聚物的紫外光谱几乎相同,吸收波长是 264, 292 和 303 nm (π - π' 苯环电子转移)同文献报道相近^[9]。

图 2 表示共聚物的 ¹³C-NMR 核磁共振谱图,从图 2 可以看出:在化学位移 16—21.1

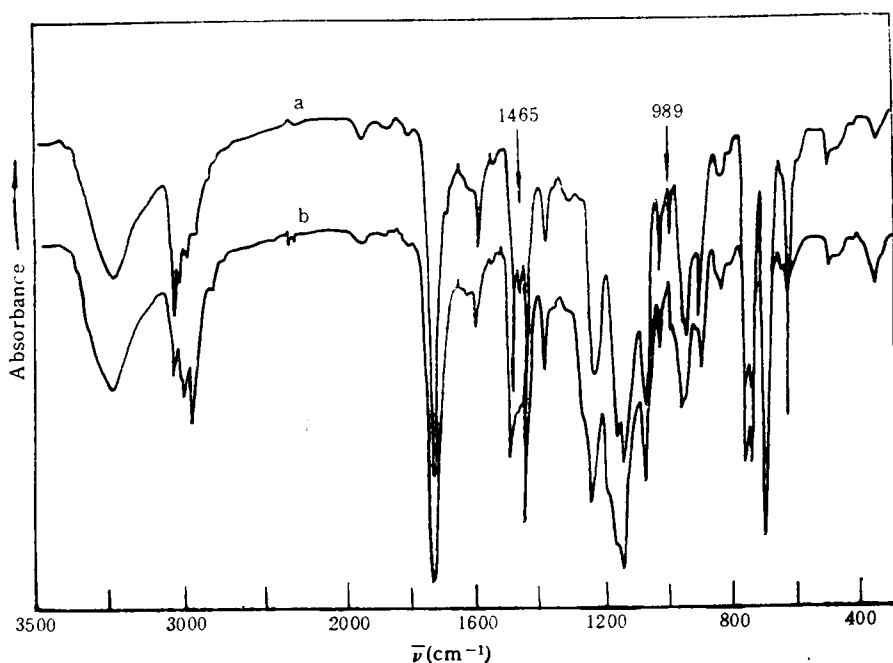


Fig. 1 IR Spectra of Poly(TrMA-co-MMA) (a: 23% TrMA) and Poly(TrMA) (b)

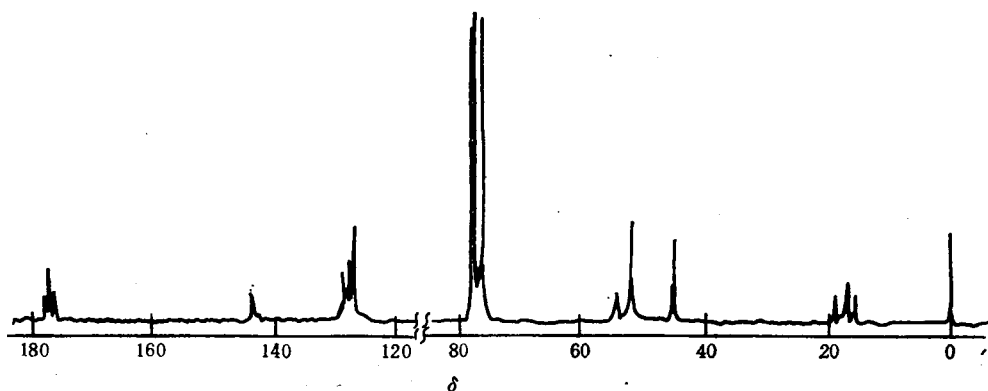


Fig. 2 ^{13}C -NMR Spectrum of the Poly(TrMA-co-MMA) (50.5%TrMA)

ppm 范围内的五重峰是相应于共聚物 Poly(TrMA-co-MMA) 中 MMM, MMT, TMM, TMT 和 TTT(T:TrMA;M:MMA) 三素组序列中 $\alpha\text{-CH}_3$ 所处的空间立构的间同、杂同和全同的分布^[10]。在化学位移 44.6, 45.0, 51—52.0 和 54.3ppm 处的各共振峰分别归属于 TrMA 单元中侧基中苯环的 1 位, 2—4 位及苄基(相联在共聚物端基的催化剂基)。共聚物中羰基(—CO—)碳呈现在化学位移 175—177ppm 范围, 缔属于上三素组序列分布^[10,11]。由于 TrMA 单元组成螺旋硬链段在体系中的屏蔽效应, 致使共振吸收峰较弱。

均聚物与共聚物的聚集态结构, 是通过粉末宽角 X-光衍射(WAXS)而显示的, 如图 3。均聚物在图 3(a) 中呈现三个清晰的衍射峰, 即 $2\theta = 5.9^\circ$ (d: 1.489nm), 12.5° (d: 0.708nm) 和 18.4° (d: 0.482nm), 同文献报道完全相符^[12]。共聚物粉末 X-光衍射图在图 3(b、c)中表示。同样也出现与均聚物类似的三个衍射峰, 即 $2\theta = 6.0^\circ$ (d: 1.490nm), 12.8° (d: 0.705nm) 和 18.2° (d: 0.484nm)。因此, 可认为共聚物的结晶参数几乎同均聚物

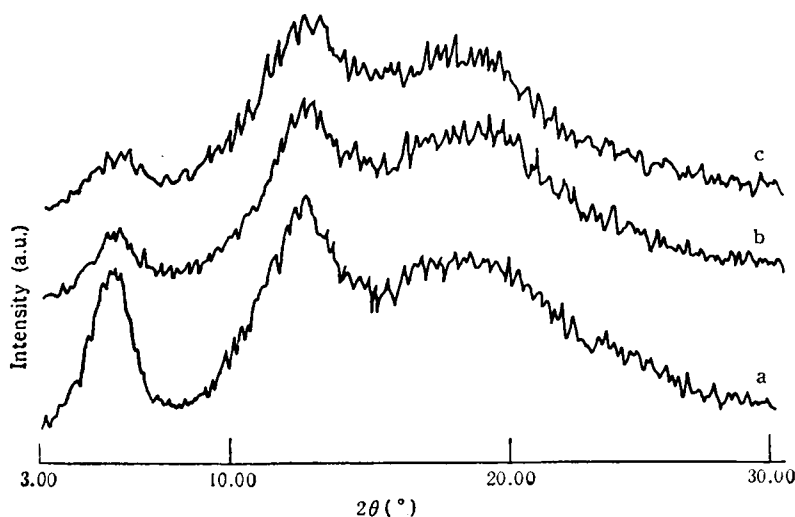


Fig. 3 X-ray powder pattern of poly(TrMA) (a) and poly(TrMA-co-MMA) (b 64.0%TrMA, c 23.0%TrMA)

完全相同。共聚单体 MMA 单元在链段中并不影响原均聚物的结晶结构,但从图 3 可以看出其结晶度是低于其均聚物的(热处理及溶剂处理过程完全一样)。关于共聚物的结晶结构特征还有待于进一步深入研究。

2.2 光学活性同共聚物中 TrMA 单元含量的关系

在前文中,我们曾报道共聚物 Poly (TrMA-co-MMA) 光学活性在 TrMA 单元含量于 30—50% 范围内是正比于 TrMA 单元含量的^[7]。本文通过对共聚物分级并测定其级份的 TrMA 单元含量和旋光度并结合其它实验结果,发现在一个宽的 TrMA 单元含量范围内,旋光度呈现 S 型曲线。这里,我们可将曲线分为三部份 A、B 和 C,下面我们拟根据文献的报道及本文的结果,初步探讨这种共聚合的机制。

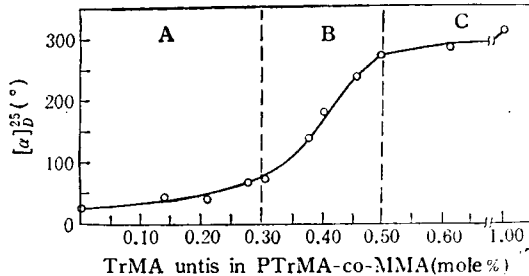


Fig. 4 Relationship between specific rotation and the content of TrMA unit in the poly(TrMA-co-MMA) C: (0.002g/ml, THF)

Wulff 等人曾报道将具有单向螺旋链的光学活性聚(α -三苯氧甲基)丙烯酸酯分为甲醇可溶性和不可溶两部份,不溶性部份可分为四氢呋喃可溶和不可溶两部份,并认为甲醇可溶性部份含有单体和低聚物(聚合度小于 4),四氢呋喃可溶性部份中通常含有较高分子量的低聚物(聚合度 5—12),而不可溶性部份则是更高分子量的聚合物。Okamoto 等人^[3]也发现具有单向螺旋链光学活性的聚甲基丙烯酸三苯基甲酯 Poly (TrMA) 也可分为与聚合度密切相关的四氢呋喃可溶和不可溶两部份。根据这些结果,我们认为:形成单向螺旋链光学活性高分子必须具备两个基本条件,即满足一定的聚合度和直至能形成高度立体规整性的单向螺旋链。在聚合开始,由于手性催化剂同烯类单体进行螯合,单体按一定空间进入(诱导)引发聚合^[13]。通常产生的低聚物具有构型和侧基构象的不对称性,这一阶段称螯合控制(Chelate Control),生成的低聚物中的大多数由于低聚合度,未参与形成增长的螺旋链结构而终止,只有一部份低聚物的聚合度到达足以使聚合物链上产生手性中心,进而形成单向螺旋的增长链,我们称为螺旋主链控制(Backbone Control)。直到最终形成单向螺旋链光学活性高聚物。Wulff 等人^[14]进一步采用制备 GPC 对光学活性聚(α -三苯氧甲基)丙烯酸酯进行分离及其聚合度的测定也论证了上述结果。与此同时,Doty^[15]和 Okamoto^[16]等人对聚甲基丙烯酸三苯基甲酯同样的 GPC 分级和聚合度的测定,得到聚合度为 5—8 和 20—40 两个范围聚合物。而几乎未发现聚合度大于 9 而小于 20 的聚合物。现在我们来考虑在手性引发剂下甲基丙烯酸三苯基甲酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚过程,由于竞聚率的差别^[7],在低转化率时,共聚物中 TrMA 单元含量较低,序列较短,不可能产生螺旋增长链结构,它的光学活性主要来自螯合控制的主链构型

和侧链构象的不对称性^[17],因此,旋光度较低,如图 4(A) 段和表 1 中 THF/CH₃OH 可溶性部分相对应,在投料比中 TrMA 单元组份含量越低,则此部份产率就越大(见表 1),随着聚合度的增长,小部份低聚物达到 TrMA 单元在共聚链中形成螺旋结构的序列长度时,螺旋结构迫使共聚单体 MMA 单元采取同样的单向螺旋排列^[18]。这时共聚物中 TrMA 单元的含量,如图 4(B) 部份和表 1 中 THF 可溶性部分。当聚合达到高转化率时,TrMA 单元含量进一步增大时,共聚物的光学活性也逐渐增大,但幅度较小,直到趋于均聚物 Poly(TrMA) 的旋光度,在某种情况下形成相应于表 1 中 THF 不溶性部份。以图 4(C) 段表示。在投料比中 TrMA 单元含量越高,则此部份产率就越大(见表 1)。

Tab. 1 Copolymers of TrMA and MMA obtained with F₁Li(-)SP in toluene at -78℃^(a)

Run	f_T^b (mol%)	Yield Time F_T^b (%) (h) (mol%)		THF/CH ₃ OH-soluble ^(c)				THF-soluble ^(c)				THF-insoluble ^(c)			
				Yield (%)	F_T (mol%)	$[\alpha]_D^{25}$ (deg)	I/S	Yield (%)	F_T (mol%)	$[\alpha]_D^{25}$ (deg)	I/S	Yield (%)	F_T (mol%)	$[\alpha]_D^{25}$ (deg)	I/S
1	30.0	70.0	24.0 23.0	35.8	21.0	+37.3	0.94	56.6	38.2	+139.5	6.6	7.6	42.0	-	-
2	50.0	87.5	24.0 46.2	17.9	28.2	-	0.35	55.9	45.9	+249.3	6.3	26.2	48.6	-	-
3	70.0	100	24.0 64.0	6.1	28.2	+65.0	1.20	28.5	71.0	+256.7	8.4	65.4	61.2	+277.3 ^d	3.0

(a) Chiral anionic initiator, F₁Li(-)SP, [Ligand]/[Li]=1.2, [T]+[M]/[Li](mol)=20. Solvent/monomer = 20(ml/g). [M]: represent the molar concentration of MMA;

(b) [T], f_T and F_T represent the molar concentration and molar fraction of TrMA in feed and in the copolymer, respectively;

$F_T = 1 - I_{OCH_3}/I_{CH_3}$, by ¹H-NMR(CDCl₃) of Poly(MAA-co-MMA) obtained from hydrolyzed poly(TrMA-co-MMA);

(c) F_T from elementary analysis; $[\alpha]_D^{25}$ unit: deg-cm²/g in CDCl₃ at 25°C, C: 0.002g/ml. I/S: Isotactic triad/syndiotactic triad obtained from the ¹H-NMR spectrum of the PMMA which was quantitatively derived from the copolymers;

(d) Turbid solution

王佛松等^[19]曾经综合了聚甲基丙烯酸三苯基甲酯均聚物的旋光度对聚合度关系的曲线,并认为当聚合度低时,通常是小于 9 时,由于链两端的活动性,分子链还不能形成螺旋,当聚合度继续增大,螺旋链开始形成,随着螺旋链的增长,链末端的构型对旋光度贡献逐渐减小以至可以忽略,这时 Poly(TrMA) 的旋光度的增加完全来自螺旋链增长的贡献。当聚合度到达足够大时,一般是 20 以上,那末,旋光度的增加幅度较小。这就是说,如果形成螺旋结构对其均聚物来说,需要到达某一个聚合度,而对共聚物,则形成螺旋的 TrMA 单元序列也要求达到某一定长度,才能形成螺旋结构。

综上所述,本文论述了共聚物 Poly(TrMA-Co-MMA) 的结构形态特征,并就共聚物的旋光度同共聚物 TrMA 单元含量的关系,初步探讨了形成单向螺旋结构的共聚合机制,以及共聚物的非均一性组成。

参 考 文 献

[1] Drenth W, Nolte R J M. *Acc Chem Res*, 1979, 12: 30
 [2] Harris W S, Vogl O. *Macromol Sci-Chem*, 1989, A26: 1083
 [3] Okamoto Y, Suzuki K, Hatada K, et al. *J Am Chem Soc*, 1979, 101: 4763

- [4] Yuki H, Okamoto Y, Okamoto I. *J Am Chem Soc*, 1980, **102**: 6356
- [5] Okamoto Y, Okamoto I, Yuki H. *Chem Lett*, 1981: 835
- [6] Ren C Y, Chen C F, Xi F, *et al.* *J Polym Sci Part A Polym Chem Ed*, 1993, **31**(11): 2721
- [7] Chen C F, Ren C Y, Xi F, *et al.* *Makromol Chem Phys*, 1994, **195**: 1177
- [8] Wulff G, Wu Y H. *Makromol Chem*, 1990, **191**: 2993
- [9] Wang Y C, Ding M X, Wang F S. *Makromol Chem*, 1991, **192**: 1769
- [10] Roman J S, Valero M. *Polymer*, 1990, **31**: 1217
- [11] Xu X L, Wang D H, Hu J Z, *et al.* *Acta Polymerica Sinica*, 1992, **1**: 95
- [12] Hosoda M, Schonhausen U, Pino P. *Makromol Chem*, 1993, **194**: 223
- [13] Wulff G. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, **28**: 21
- [14] Wulff G. *Nachr Chem Techn Lab*, 1985, **33**: 956
- [15] Doty P, Lundberg R D. *J Am Chem Soc*, 1957, **79**: 2338
- [16] Okamoto Y, Okamoto I, Yuki H. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1981, **19**: 451
- [17] Wulff G, Dhal P K. *Macromolecules*, 1990, **23**: 100
- [18] Yuki H, Hatada K, Ohta K, *et al.* *J Macromol Sci-Chem*, 1975, **A9**(6): 983
- [19] 王跃川, 丁孟贤, 胡慧贞, 等. 中国科学 B 辑, 1992, **1**, 1

STRUCTURE CHARACTERIZATION OF OPTICALLY ACTIVE COPOLYMERS OF TRIPHENYLMETHYL METHACRYLATE AND METHYL METHACRYLATE

CHEN Chuanfu, REN Changyu, XI Fu

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract The structure of Optically active Copolymers of triphenylmethyl methacrylate (TrMA) with methyl methacrylate (MMA) has been studied by ^{13}C -NMR, IR, UV and WAXS. The Compositional heterogeneity of the Optically active copolymers having one-handed helicity was found and the Change of specific rotation of Copolymers with TrMA unit Content in Copolymers Showed a S-curve relationship.

Key words Triphenylmethyl methacrylate, Methacrylate copolymers, Optical activity