

· 研究简报 ·

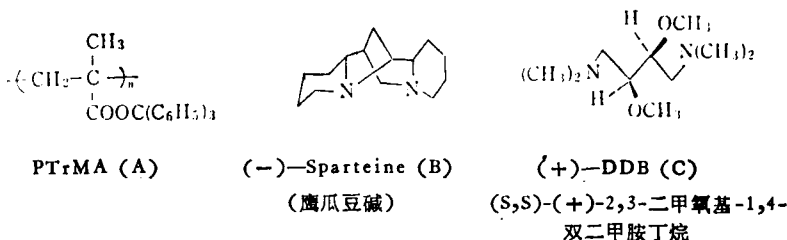
旋光性聚甲基丙烯酸三苯甲酯的合成*

王跃川 丁孟贤** 许景哲 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所)

关键词 聚甲基丙烯酸三苯甲酯、旋光性聚合物、手征性、螺旋链、不对称聚合

旋光性聚甲基丙烯酸三苯甲酯(PTrMA, A)是一种新型旋光聚合物,其旋光性不是来自结构单元中的手性原子或基团,而是刚性的分子链呈长程单向螺旋构象,使分子链获得手征性的结果.自70年代末问世以来^[1],在改进其合成方法^[2,3]和作为色谱固定相直接拆分手性化合物^[4]的应用方面受到人们注意.由于独特的结构,可以设想,如果将它带上特殊的官能团,将得到新型的功能高分子.为此,我们进行了以 PTrMA 为基础的不对称聚合研究,用手性二胺(-)-Sparteine(B)及(+)-DDB(C)为手性配体时,都得到了比旋光度高于文献值的 PTrMA. 本文介绍单体(TrMA)合成方法的改进及聚合条件的影响,同时也报道一新引发剂和新配体在 TrMA 不对称聚合中的行为.

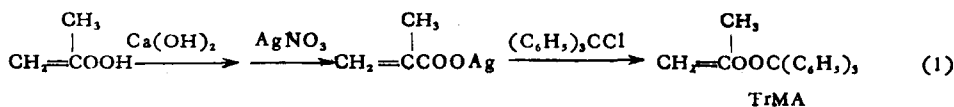


1. 试剂及实验方法

仪器: 旋光度用 Perkin-Elmer 241 型旋光仪测量,精度 $\pm 0.001^\circ$. GPC 用仪器为 ARL-950 型,自制硅胶柱. 试剂: (-)-Sparteine 由其硫酸盐(BDH 产品)提纯得到. (+)-DDB 按文献[5]合成, $[\alpha]_D^{20} + 14.3^\circ$ (纯),文献值为 $+14.7^\circ$;聚合过程参照文献[1, 2]方法进行. $[\alpha]_D^{20}$ 测量用 THF 溶液, $C = \sim 0.4\text{g/l}$.

2. 单体合成方法的改进

TrMA 通常按(1)式方法合成^[6],但此法需用较昂贵的 AgNO_3 ,而且甲基丙烯酸银盐干燥过程需避光,操作不便.本文用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 代替 AgNO_3 ,最后一步反应的收率约 80%,与银盐法相当,且无需避光.



* 国家自然科学基金资助项目,本刊于 1987 年 11 月 3 日收到.

** 通讯联系人,许景哲为吉林工学院 87 年级实习生.

3. 聚合条件的影响

不同条件下得到的 PTrMA 结果见表 1。TrMA 阴离子聚合活性较高,可得到接近定量收率的产物。在 THF 中聚合,产物无旋光性。以甲苯为溶剂,使用 DDB 为手性配体时,聚合速度比用 Sparteine 快,产物收率和 $[\alpha]_D$ 也更高。[配体]/[引发剂] (mol比,下同)在 1—1.8 范围,聚合温度在 $-50 \sim -85^\circ\text{C}$ 之间,产物 $[\alpha]_D$ 变化不大。增加配体用量及降低聚合温度,低聚物含量略有增加。用 BuLi 为引发剂,无论用 Sparteine 或 DDB 为配体,都生成凝胶,但用后者时凝胶量更大。以 Ph_2NLi 为引发剂, Sparteine 作为配体,引发剂在甲苯中溶解度较小;用 DDB 为配体,在[单体]/[引发剂]大于 25 或[配体]/[引发剂]小于 1 时,也生成凝胶。

表 1 TrMA 在甲苯中的不对称聚合

No.	引发剂	[单体] [引发剂] (mol比)	配体	[配体] [引发剂] (mol比)	温度 ($^\circ\text{C}$)	时间 (h)	收率 (%)	苯/已烷不溶		苯/已烷可溶		凝胶 收率 (%)
								收率(%)	$[\alpha]_D^{20}$ ($^\circ$)	收率(%)	$[\alpha]_D^{20}$ ($^\circ$)	
1	Ph_2NLi	20	C	1.0	-70	1.5	100	80	+330	8	+57	12
2	Ph_2NLi	20	C	1.3	-70	1.5	96	88	+342	8	+56	0
3	Ph_2NLi	20	C	1.5	-70	1.5	100	88.5	+349	12	+47	0
4	Ph_2NLi	20	C	1.8	-70	1.5	100	86	+348	14	+134	0
5	Ph_2NLi	20	C	1.3	-50	1.0	100	95	+316	5	+83	0
6	Ph_2NLi	20	C	1.3	-60	1.0	100	95	+356	5	+45	0
7	Ph_2NLi	20	C	1.3	-80	2.5	92	81	+347	11	+102	0
8	Ph_2NLi	20	C	1.5	-25	1.0	100	11	+200	4	+17	85
9	Ph_2NLi	20	C	1.5	-88	3.5	33	17	+294	16	+60	0
10	Ph_2NLi	20	C	1.5	-98	3.5	0	0		0		0
11	Ph_2NLi	10	C	1.3	-70	1.5	100		(+255) ^{*1}			0
12	Ph_2NLi	45	C	1.3	-70	1.5	100					>60
13 ^{**}	Ph_2NLi	20	C	1.3	-70	1.5	100		0			0
14	BuLi	35	B	1.3	-70	3	60	23	+356	37		0
15	BuLi	15	B	1.4	-70	3	100	50	+325	50		0
16	BuLi	15	B	1.4	*3	3	98	(80) ^{**}	(+298) ^{**}			18

*1 产物未经苯/已烷分出可溶的低聚物; ** 在 THF 中聚合; ** 聚合温度由 -70°C 缓慢升到 -50°C 。

图 1 是 PTrMA 的 GPC 谱图。谱图分布较宽,除分子量的影响外,低聚物含量的差别也是影响样品旋光度的一个原因。谱图多重峰表明分子形状的多样化,反映出聚合反应中存在多种活性中心。

用 Sparteine 和 DDB 为手性配体都得到了 $[\alpha]_D^{20}$ 大于 $+350^\circ$ 的旋光聚合物,比相同体系下文献值高(如文献^[2]用 $(-)\text{-DDB} \cdot \text{ph}_2\text{NLi}$ 时 PTrMA 的 $[\alpha]_D^{20} - 313$; 文献^[1]用 Sparteine \cdot BuLi 时,仅得到 $[\alpha]_D^{20} + 254^\circ$ 的聚合物)。

Yuki^[7] 曾证明,无论在极性溶剂还是非极性溶剂中的阴离子聚合, TrMA 都生成高度全同立构的聚合物,即活性中心有保持构型的能力。可以设想,在对称环境中,产物是由等量的左手和右手螺旋构象的分子链组成的外消旋聚合物。使用手性引发剂,使左右螺旋链的活性中心不等量地形成,或借助手性配体与活性中心作用,使两种活性中心的增

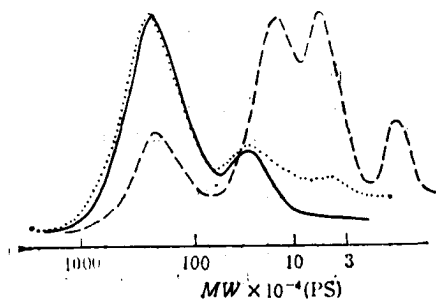


图1 PTrMA 的 GPC 谱图

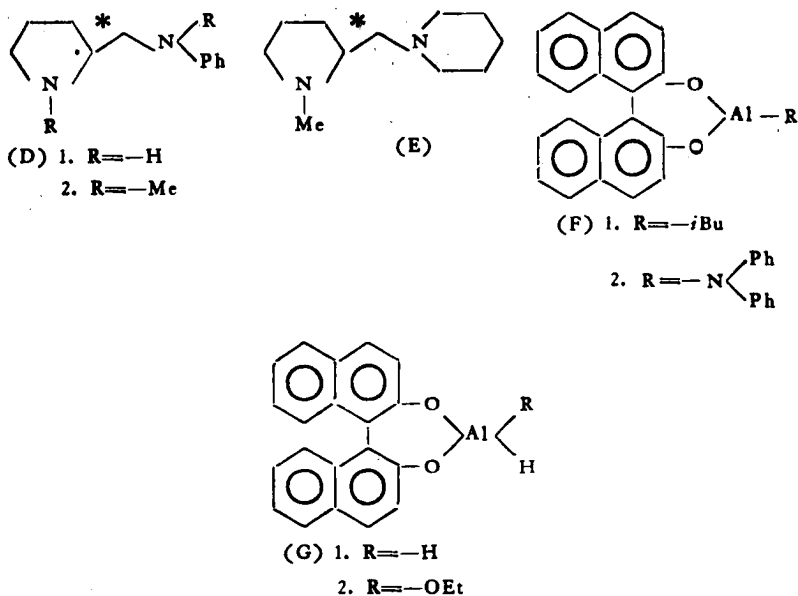
样品编号同表 1

—No. 9 苯/己烷不溶; ---- No. 9 苯/己烷可溶No. 7 含有苯/己烷可溶低聚物

长速度不同,就能得到一种螺旋构象多于另一种螺旋构象的旋光产物。当产物是一种单一螺旋构象时,旋光度达到最大值。

4. 用其它配体、引发剂的聚合

我们将 TrMA 单体在其它配体及引发剂下进行不对称聚合,没有获得成功。 n -BuMgBr 不能引发 TrMA 聚合;手性胺 D_1 和联萘酚在有机合成中被成功地作为手性配体,我们设计、合成出 D_2 , 经不同条件下的聚合实验,发现在聚合速度方面,它与配体 Sparteine 相当,但所得产物无旋光性。值得注意的是,与 D_2 相似的 E 最近被发现是良好的配体^[3]。F 不能引发 TrMA, 虽然 $LiAlH_4$ 可引发 TrMA, 但经联萘酚修饰后的 G 不能使 TrMA 聚合。 G_1 和 G_2 加到单体中后,出现类似加入 BuLi 后的淡黄色,很有可能发生了引发反应,但由于活性中心较为稳定,或者由于活性中心的局部空间过于拥挤,使进一步增长过程受阻,不能继续反应。



参 考 文 献

- [1] Okamoto, Y., Suzuki, K. and Yuki, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 3043.
[2] Okamoto, Y., Shohi, H., and Yuki, H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1983, 21, 601.
[3] Kanoh, S., Kawaguchi, N., Sumino, T., Hongoh, Y. and Suda, H., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1987, 25, 1603.
[4] Okamoto, Y., Honda, S., Okamoto, I., Yuki, H., Murata, S., Noyori, R. and Takara, H., *J. Am. Chem. Sci.*, 1981, 103, 6971.
[5] Seebach, Von D., Kalinowski, H. O., Bastani, B., Grass, G., Daum, H., Dörr, H., Dupreez, N. P., Ehrig, V., Langer, W., Nüssler, C., Oei, H. A. and Schmidt, M., *Helv. Chem. Acta.*, 1977, 60, 301.
[6] Adrova, N. and Prokhorova, L. K., *Vysokomol. Soedin.*, 1961, 3, 1509.
[7] Yuki, H., Hatada, K., Kikuchi, Y. and Niinomi, T., *Polym. Lett.*, 1968, 753, 6.
[8] Okamoto, Y., Hatada, K., *Chem. Abst.*, 1987, 106, 196934g.

THE SYNTHESIS OF OPTICALLY ACTIVE POLY(TRIPHENYL METHYL METHACRYLATE)

WANG Yuechuan, DING Mengxian, XU Jingzhe and WANG Fusong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

On the wide varieties of optically active polymers, PTrMA is one of the most attractive because its chirality derives from the helicity of polymer chain in one hand screw. In the present work, TrMA was synthesized with $Pb(NO_3)_2$ instead of $AgNO_3$ reported. With chiral diamine (—)—Sparteine and (+)—DDB as ligands, optically active PTrMA was obtained with specific rotation ($[\alpha]_D^{20} + 356^\circ$) higher than that of reported so far. The influence of polymerization condition on polymer properties was discussed. Other ligands and initiators for obtaining optically active PTrMA were also investigated.

Key words Poly (triphenylmethyl Methacrylate), Helical Chain, Optically Active Polymer, Asymmetric Polymerization