

· 研究简报 ·

甲基丙烯酸三苯基甲酯和甲基丙烯酸酯类的 共聚物在溶液中的螺旋诱导和解旋作用*

陈传福 刘卫宏 陈永明 任长玉 习 复

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 甲基丙烯酸三苯基甲酯, 甲基丙烯酸甲酯, 光学活性, 螺旋诱导, 解旋

在手性阴离子复合引发剂存在下, 甲基丙烯酸三苯基甲酯 (TrMA) 聚合得到光学活性 PTrMA. 它的光学活性来自单向螺旋链构象. 单向螺旋链形成的机制, 以及这种聚合物作为高效液相色谱固定相, 拆分消旋异构体的研究引起了广泛的注意^[1,2].

我们曾报道, TrMA 同具有较小侧酯基共单体 MMA 的螺旋选择性共聚合, 由于 TrMA 螺旋链诱导而使 MMA 链段形成同样的螺旋构象, 导致较高的旋光度^[3]. Yuki 等人^[4]曾报道, 具有能形成高度立构的螺旋链单体在聚合时, 可迫使共单体采取同样立构的螺旋链结构. 王佛松等人^[5]也曾报道: 在具有光学活性螺旋链预聚物上的活性中心可以有效地诱导共单体的不对称聚合, 得到与预聚物同样螺旋的光学活性嵌段共聚物. 这些结果和论述都表明: 在螺旋选择性 (Helix-Sense-Selective) 共聚合中, 一种单体螺旋链活性端对第二种单体起螺旋诱导作用. 在本文中, 我们发现: 在溶液中无规共聚物, P(TrMA-co-MMA) 中 TrMA 螺旋对 MMA 链段进一步产生诱导作用, 而嵌段共聚物中由于体积较小的 MMA 链段可能对其本身的螺旋或 TrMA 螺旋链具有解旋作用; 而基于 TrMA 嵌段共聚物中体积较大的另一链段甲基丙烯酸异丁酯 [P(TrMA-b-iBA)], 甲基丙烯酸苯甲酯 [P(TrMA-b-BzMA)] 和甲基丙烯酸二苯基甲酯 [P(TrMA-b-DPMA)], 则在溶液中基本上不发生解旋作用或解旋作用较小.

1 基于 TrMA 的共聚物的合成

PTrMA 和无规共聚物 P(TrMA-co-MMA) 的合成和表征已经有报道^[3] (其样品参见图 1 说明). 嵌段共聚物 P(TrMA-b-MMA), P(TrMA-b-iBA), P(TrMA-b-BzMA) 和 P(TrMA-b-DPMA) 的合成, 是在上述同样条件下, 通过两步法制得, 即 TrMA 聚合到一定时间后, 注入第二单体继续聚合到反应终止.

2 光学活性测定

光学活性测定是在 WZZ-15 型自动数字旋光仪上进行的. 钠光灯 $\lambda = 589\text{nm}$, 25°C , 浓度为 $0.5\text{g}/100\text{ml}$ 的氯仿或四氢呋喃溶剂, 旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ 的单位为度·厘米²/克.

3 粘度的测定

粘度则在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下, 四氢呋喃溶剂, 浓度 $0.5\text{g}/100\text{ml}$ 下进行.

图 1 表示在室温下, 无规共聚物的氯仿溶液 $[C: 0.5]$ 的光学活性同时间的关系

* 1995-01-14 收稿

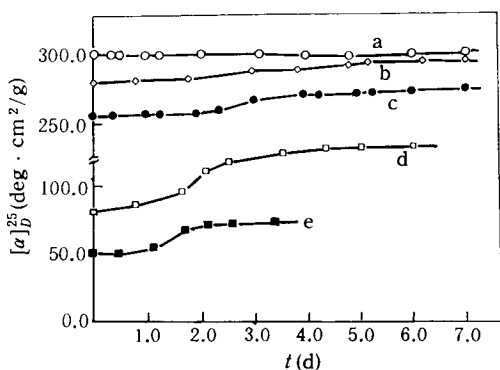


Fig.1 Relationship of the specific rotation of random copolymers $[P(\text{TrMA}-\text{co}-\text{MMA})]$, and the time stored at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ TrMA Contents (mole%):
a. 100%, b. 90.0%, c. 46.5%, d. 38.5%, e. 33.8%

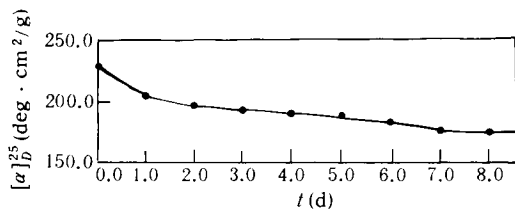


Fig.2 Relationship of the specific rotation of two block Copolymer and the time stored at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
TrMA Content (mole%): 47.8% (c. 0.5, CH_2Cl_2),
 $P(\text{TrMA}-b-\text{MMA})$

从图 1 可以看出, PTrMA 均聚物 (a) 在溶液中旋光度随时间基本上不变化, 这是由于在溶液中 PTrMA 呈稳定的螺旋链结构, 王佛松等人^[6]也报道了 PTrMA 的四氢呋喃溶液的旋光度, 存放 60 天, 旋光度几乎不变化。但是在我们研究中对于 $P(\text{TrMA}-\text{co}-\text{MMA})$ 无规共聚物则不然, 它在溶液的旋光度随时间而逐渐增大直到一个定值, 增大的幅度与共聚物中 TrMA 单元的克分子份数有关, TrMA 单元含量越低 (相应 MMA 单元含量高) 则旋光度值提高幅度越大, 产生这一现象的原因, 可认为在溶液中, 由于分子链段运动及同溶剂分子互相作用而达成热力学平衡, 使得 TrMA 链段形成的螺旋进一步完善, 同时无规分布的 MMA 链段又相联于 TrMA 螺旋两端, TrMA 螺旋链的诱导 MMA 链段采取与 TrMA 同样的螺旋, 所以, 光学活性增加是与 MMA 链段含量直接相关的。我们的初步结论: 螺旋链诱导不仅存在于共聚合过程中 (动力学过程) 也存在于溶液中 (热力学过程)。

上述结果表明: 在无规共聚物 $P(\text{TrMA}-\text{co}-\text{MMA})$ 合成中及在溶液中的螺旋诱导作用存在。对于两嵌段共聚物 $P(\text{TrMA}-b-\text{MMA})$, 在合成过程中, 存在 TrMA 螺旋链对 MMA 链段的诱导作用, 就以嵌段共聚物 TrMA 克分子份数 47.8 % 和 38.2 % 而言, 旋光度分别为 $[\alpha]_D^{25} + 268.6^{\circ}$ 和 $+ 229.7^{\circ}$ 。嵌段共聚合中, 形成的螺旋链段的活性中心具有较强的对 MMA 单体引发和螺旋诱导作用。然而, 这种嵌段共聚物在溶液中却表现出较同样组分的无规共聚物起来, 具有反常行为, 即旋光度随时间而慢慢降低, 如图 2。

从图 2 可看出: 这种降低的幅度大约为 35° (4 天) 和 50° (5 天半)。由此, 可推测这种嵌段共聚物 $P(\text{TrMA}-b-\text{MMA})$ 在溶液中的解旋作用可能是具有较长的体积较小、MMA 链段热运动引起, 使其本身诱导的螺旋解旋亦或造成 TrMA 螺旋链解旋而达到热力学平衡态。MMA 单体在手性主体引发剂下, 可得到具有光学活性的螺旋链聚合物, 但在溶液中, 很不稳定, 慢慢随时间光学活性大大降低, 产生解旋^[7]。所以, 在溶液中, 聚合物的光学活性的增加或降低, 都在于高分子螺旋链的构象发生改变^[8]。在溶

液中, 这种螺旋结构的构象转变也在聚肽^[9]中可观察到, 而体积较大的 iBA, BzMA 和 DPMA 链段在溶液中同 MMA 链段影响比较似乎较小, 以在室温下贮存四天为例旋光度降低率分别为 6.5, 4.0 和 6.7 %.

Tab.1 The change of viscosities of random copolymers
[P(TrMA-co-MMA)] with the time stored at 25 °C

TrMA (mol %)	$[\eta] \times 10^{-1}$ (later days)(dl/g)		
38.2	1.51(0)	1.42(5)	1.35(11)
45.9	2.62(0)	2.41(5)	2.24(11)
100.0	1.24(0)	1.21(5)	1.22(11)

共聚物中 MMA 链段的无规线团部分转变成有序的螺旋链棒状结构, 链分子间内摩擦力降低, 而表现出, 粘度降低, 这些结果是与上述共聚物在溶液中旋光度慢慢增加是相符合的, 溶液中高分子螺旋构象改变, 伴随形态的变化对高分子溶液理论研究是极为有意义的, 还有待于进一步深入探讨.

无规共聚物 P(TrMA-co-MMA) 的光学活性的变化反映了螺旋链构象的改变, 也从它的溶液性能表现出来, 如表 1.

对于均聚物 PTrMA, 粘度几乎无变化, 但对共聚物这种粘度降低, 可能反映了螺旋链溶液形态产生微妙变化,

参 考 文 献

- [1] Okamoto Y, Honda S, Okamoto I, et al. *J Am Chem Soc*, 1981, **103**(23): 6971
- [2] Nakano T, Okamoto Y, Hatada K. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**: 1318
- [3] Chen Chuanfu, Ren Changyu, Zhang Jianjiang, et al. *Makromol Chem phys*, 1994, **195**: 1177
- [4] Yuki H, Hatada K, Ohta K, et al. *J Makromol Sci-Chem*, 1975, **A9**(6): 983
- [5] Yu Bin, Ding Mengxi, Wang Yuechuan, et al. *Makromol Chem Makromol Symp*, 1992, **63**: 279
- [6] Wang Y C, Ding M X, Luo Y X, et al. *J Polym Sci Part C Polym Lett*, 1989, **27**(12): 475
- [7] Cram D J, Sogah D Y. *J Am Chem Soc*, 1985, **107**: 8301
- [8] Ohta K, Hatada K, Okamoto Y, et al. *J Polym. Sci polym Lett Ed*, 1978, **16**(10): 545
- [9] Fasman G D. Ed. "Poly α -Amino acids: Protein Models for Conformational Studies", Marcel Dekker, New York: 1967

THE HELIX-INDUCE AND DEROTATION OF THE COPOLYMERIC SEGMENTS OF TrMA AND MMA IN THEIR SOLUTION

CHEN Chuanfu, LIU Weihong, CHEN Yongmin, REN Changyu, XI Fu

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The Helix-Induce and derotation of the copolymers of TrMA and MMA have been studied in their solution. i.e. the helix-induce of TrMA helical chain to MMA segment for random copolymers P(TrMA-co-MMA)s, and the derotation of MMA segments to itself helix or TrMA helical conformation for two block copolymers, P(TrMA-b-MMA)s.

Key words Triphenylmethyl methacrylate, MMA, Optical activity, Helix-Induce, Derotation