

· 研究简报 ·

光活性聚甲基丙烯酸三苯甲酯链结构的研究

——PTrMA 的 ^{13}C 液体和固体 NMR 谱*

许肖龙 王德华 胡建治 袁汉珍

(中国科学院武汉物理所波谱与原子分子开放实验室, 武汉, 邮政编码: 430071)

王跃川 丁孟贤 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 聚甲基丙烯酸三苯甲酯、 ^{13}C -核磁共振、 ^{13}C 交叉极化魔角旋转固体 NMR、光活性聚合物、螺旋链构象

80年代出现的光活性高聚物—聚甲基丙烯酸三苯甲酯(PTrMA)是由非手性单体经不对称阴离子聚合得到的^[1-3a]。近年来, PTrMA作为手性固定相在分离手性化合物方面得到了越来越多的实际应用^[4-7]。由于聚合物侧基上的三个苯基产生的大位阻, 使它具有特殊的螺旋结构。目前, 对于它的链结构, 尚缺乏深入的研究^[6]。

本文测定了 PTrMA 的 ^{13}C 固体和液体谱, 用 DEPT 技术对谱图进行了解析, 初步研究了聚合物的构型、构象以及光活性改变所引起的变化。

PTrMA 由 TrMA 在手性配体 DDB [2, 3-二甲氧基-1, 4-双(二甲氨基)丁烷] 及 ph_2NLi 存在下, 于 -78°C 聚合得到^[3a]。样品经 THF 溶解, 在苯/石油醚(1:1)中沉淀, 共提纯二次, $[\alpha]_D^{20} = +345^\circ$ 。

^{13}C 液体 NMR 谱在 Bruker MSL-400 波谱仪上测定。观察频率 100.62 MHz, 65° 脉冲 (90° 脉冲宽度为 $15.5\mu\text{s}$)。溶剂 CDCl_3 , 配制后立即测试, 以免放置时间过长, 聚合物析出。DEPT 实验 90° 脉冲宽度 $15\mu\text{s}$ (^{13}C) 和 $21.5\mu\text{s}$ (^1H), 延迟 4 秒。

^{13}C CP/MAS NMR 固体谱测定同上仪器。固体魔角探头, 高功率去偶, 旋转速度为 3.4kHz。交叉极化接触时间为 1ms。TKS 四、(三甲基硅基)硅烷: $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ 作内标及外标^[7,8]。

1. PTrMA 的 ^{13}C -NMR 溶液谱

PTrMA 的 ^{13}C -NMR 溶液谱至今报道较少, 其原因可能是它的溶解度较差, 我们试验了几种不同溶剂, 发现 PTrMA 虽能溶解在 THF 中, 但溶剂峰与聚合物的甲基、亚甲基峰重叠(25, 67ppm 处)。邻二氯苯虽能很好溶解聚合物, 但很难测出聚合物的 ^{13}C 谱。PTrMA 能较快地溶解在氘代氯仿中, 但溶解几小时后聚合物逐渐析出, 最后形成冻胶状

* 1989年10月15日收到; 国家自然科学基金资助项目。

物。我们测定了 CDCl_3 溶解后基本呈透明状态下的 ^{13}C 谱及 DEPT 谱 (见图 1)。在 DEPT 谱中, 季碳原子消失, 亚甲基峰倒置, 这样基本上确定了各种碳的归属 (见表 1)。由于该聚合物是在阴离子催化剂 ($\text{Ph}_2\text{NLi} \cdot \text{DDB}$) 存在下得到, 其聚合度为 30 左右^[3b], 必须考虑端基碳的吸收峰 (见图 1 分子式)。25.36ppm 和 26.29ppm 是端甲基, 在 DEPT 谱中呈现甲基吸收峰。67.73ppm 为亚甲基峰, 76.39ppm 为与二苯胺相邻的 CH_2 吸收峰。147ppm 是端基二苯基胺中苯基 1 位的吸收峰。值得注意的是图 1 中 18.76ppm 处的甲基峰由于峰较宽, 在 DEPT 脉冲循环中信号消失。已有的实验数据可证明该峰为甲基峰:

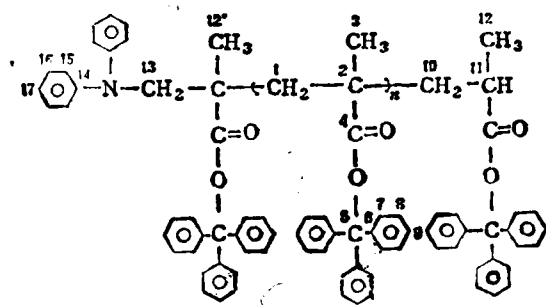


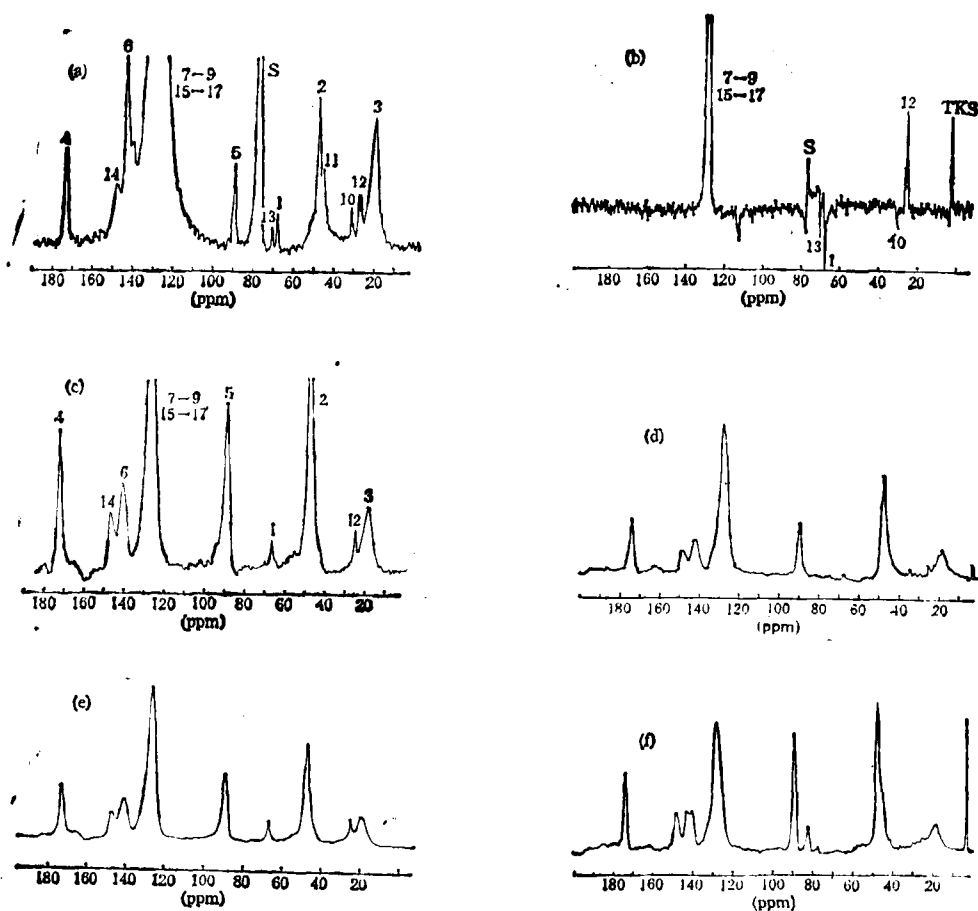
图 1 PTrMA 的液体 ^{13}C 、DEPT NMR 谱

表 1 PTrMA ^{13}C -NMR 谱解析

No	δ (液, ppm)		δ (固, ppm)				归 属
	a	b	c	d	e	f	
C ₁	67.73	S	67.64		67.29	82.37	-CH ₂ -
C ₂	47.16	48.14	48.08	47.92	47.87	47.86	主链-C-
C ₃	18.76	19.75	19.79	18.48	20.43	18.49	-CH ₃
C ₄	172.86	173.98	173.88	173.88	173.41	173.80	>C=O
C ₅	88.74	89.74	89.63	89.58	89.53	89.61	侧链-C-
C ₆	142.99	144.27	141.95	141.79	141.40	140.57-142.87	苯基 1 位
C ₇ -C ₉	129.84	128.66	128.01	127.86	127.51	128.02	苯基 2-4 位
C ₁₀	30.11	30.39					端-CH ₂ -
C ₁₁	44.57	45.55					端-C-
C ₁₂	25.36	S					端 CH ₃
C _{12'}	26.29	S					端 CH ₃
C ₁₃	70.39	70.94					端 -CH ₂ -
C ₁₄	147.54	148.77	147.94	148.25	148.44	147.64	端苯基 1 位
C ₁₅₋₁₇	129.84	128.66	128.01	127.86	127.51	128.02	端苯基 2-4
定标物	CDCl_3 77	TKS 2.67	TKS 3.50	TKS 3.50	TMS 0.0	TKS 3.50	

液体谱: (a) 溶剂 CDCl_3 ; (b) 溶剂 THF; S 溶剂峰掩盖;

固体谱: (c) $[\alpha]_D^{25} = +345^\circ$; (d) $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$; (e) 凝胶; (f) CDCl_3 中析出聚合物

图2 PTrMA 的固体 ^{13}C CP/MAS NMR 谱

(a) ^{13}C -NMR, (b)DEPT, (c) $[\alpha]_D^{20} = +345$, (d) $[\alpha]_D^{20} = 0$, (e)凝胶, (f)CDCV, 中析出聚合物

将 PTrMA 水解物甲酯化,得到 PMMA 的 ^1H NMR 谱已证实该聚合物为全同立构聚合物^[2],全同立构 PMMA 的 ^{13}C -NMR 谱中 CH_3 的化学位移为 21.8ppm^[9]。

表 1 比较了不同溶剂中 PTrMA 的 ^{13}C -NMR 谱,碳原子的化学位移基本相同,可以推测聚合物在两种溶剂中构象相似。

2. PTrMA 的固体 CP/MAS NMR 谱

交叉极化魔角旋转 (CP/MAS) 技术可以提供固体聚合物构象的信息。因为构象与化学位移有关。

图 2(c) 是 PTrMA 的固体 ^{13}C CP/MAS NMR 谱。可以看到,在聚合物链基本冻结的固态,碳原子的化学位移与液体谱基本相同,固体谱可以用液体谱归属(见表 1)。可推测此聚合物的固态和液态具有基本相同的构象。如果说 PTrMA 链在固态呈螺旋结构,那么此聚合物在液体中也同样呈螺旋结构。比较液体和固体谱还可以看出,在甲基和亚甲基部位,固体谱的分辨率差,某些端基峰没有出现, Ferro 在研究聚 (s) 3-甲基戊烯螺旋结构时指出,主链的 C2 和侧基 C4 由于 γ -gauche 效应,液体谱的 C2 峰较固体谱向高场偏移 1ppm^[10]。在 PTrMA 中没有观察到明显的 γ -gauche 效应。我们认为它与聚

(s)-3 甲基戊烯的 (G4) 螺旋有所差别。该样品的 X-衍射测定尚未成功,自 Okamoto 发表 PTrMA 聚合物以来,对于它的螺旋链结构和聚合机理一直在探索中,还没有定论^[6]。

为了研究不同光学纯度 PTrMA 的链结构特点,测定了 $\alpha = 0^\circ$ 和 $\alpha = +345^\circ$ 的二种聚合物固体 ^{13}C -NMR 谱。图 2(d) 表明, $\alpha = 0^\circ$ 聚合物其主链亚甲基部位峰的强度降低非常明显 (67.7ppm 处)。据文献报道, α -烯烃聚合物的固体谱中主链亚甲基往往对构象变化、晶型变化十分敏感^[11]。固体谱中亚甲基峰强度的变化因素可能比较复杂,以上亚甲基峰的消失是否可以反映单手螺旋 ($\alpha = +345^\circ$) 和左、右手螺旋外消旋混合物 ($\alpha = 0$) 的结构差别,值得研究,因为此现象在小分子中一般不存在。

聚合中生成的凝胶物质以及 PTrMA 在氯仿中溶解后又析出的冻胶状物都难以用液体谱研究。这两种不溶物的固体谱见图 2(e-f)。结果表明,凝胶状固体的 ^{13}C NMR 谱与非凝胶聚合物基本一致。可以推测,凝胶和图 2-(a) 手性聚合物样品具有相同的链结构。Okamoto 认为凝胶可能是在聚合中形成的聚合度超过 60 的结晶不溶物^[2]。以上凝胶的固体谱与此结论相符。

PTrMA 在氯仿中溶解较快,但放置数小时后逐渐生成白色冻胶状物。将氯仿抽去得到白色粉末(此粉末不溶于氯仿),将其进行 ^{13}C CP/MAS 固体谱测定。结果表明,其聚合物主链的亚甲基发生较大变化,化学位移由 67.64ppm 移至 82.37ppm。旋光度测定表明,氯仿中析出物的 $[\alpha]_D^{25}$ 降低为 205° (析出前 $+345^\circ$),说明聚合物构型也发生了改变。是否因螺旋链相互作用而互相缠结或其它原因,有待研究。

参 考 文 献

- [1] Okamoto Y., Suzuki K., Hatada K., Yuki H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4763.
- [2] Okamoto Y., Suzuki K., Ohta K., Hatada K., Yuki H.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, 18, 3043.
- [3] a) 王跃川、丁孟贤、许景哲、王佛松, *高分子学报*, **1988**, 4, 317.
b) UV 光谱法: Friedel R. A., Urchin M., *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, Wiley, New York, **1951**, 311—324; Glusker D. L., Stiles E., Yoncoskie B., *J. Polym. Sci.*, **1961**, 49, 297—315.
- [4] Okamoto Y. *有机合成化学会志*, **1984**, 42, 11, 995—1004.
- [5] Kanoh S., Kawaguchi N., Sumino T., Hongoh Y., Suda H.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1987**, 25, 1603.
- [6] Wulff G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 21—37.
- [7] Muntean J. V., Stock L. M., Botto R. E.; *J. Magn. Reson.*, **1988**, 76, 540.
- [8] 许肖龙、毛诗珍、齐桂明, *波谱学杂志*, **1988**, 5, 4, 328.
- [9] Ferguson R. C., Overnall D. W.; *Macromolecules*, **1987**, 20, 6, 1245.
- [10] Sacchi M. C., Tritto L., Locatelli P., Zetta L., Ferro D. R., Forster H.; *Macromolecules* **1986**, 19, 1634.
- [11] Tonelli A. E., Gomez M. A., Tanaka H., Cozine M. H.; *Polymer Preprints*, **1988**, 29, 1, 3.

STUDIES ON CHAIN STRUCTURE OF HIGH OPTICALLY ACTIVE POLY (TRITYL) METHACRYLATE

^{13}C SOLUTION AND SOLID-STATE NMR SPECTRA OF PTrMA

XU Xiaolong, WANG Dehua, HU Jianzhi, YUAN Hanzhen

*(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Post code: 430071)*

WANG Yuechuan, DING Mengxian, WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy of Science, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

High optically active, isotactic poly (trityl methacrylate) is examined by ^{13}C -NMR in solution and in solid-state. The spectra were assigned by using DEPT sequence. It was shown that more bulk hindered PTrMA adopts similar chemical shift, chain conformation either in solution or in solid state. ^{13}C -CP/MAS NMR spectra provided more information for studies on the structure of insoluble polymer. The most significant difference are observed for $-\text{CH}_2-$ peaks by comparing ^{13}C solid NMR spectra between the racemic and optically active PTrMA.

Key words Poly (trityl methacrylate), Optically active polymer, Helical chain conformation, ^{13}C -NMR, ^{13}C -CP/MAS NMR