

УДК 678.01:53

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСИИ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ
К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРУКТУРЫ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ПОЛИМЕРОВ

Е. И. Клабуновский, М. И. Шварцман, Ю. И. Петров

Кривые дисперсии вращения до самого последнего времени не применялись для исследования стереорегулярного строения оптически активных полимеров.

Использование спектрополяриметрического метода ограничивалось в основном получением повышенных величин оптического вращения в коротковолновой области спектра для большей убедительности происходящего асимметрического синтеза в полимерной цепи [1—3].

Однако, как недавно показано, кривые дисперсии вращения могут быть использованы и для изучения стереорегулярного строения синтетических оптически активных полимеров.

Работы в этом направлении начаты недавно Шульцем и Гильпертом [4], которые получили ряд (—)-полиборнилакрилатов в условиях радикальной (динитрил азоизомасляной кислоты) и анионной (фенилмагний-бромид) полимеризации и исследовали их кривые дисперсии вращения.

Сравнение кривых дисперсии вращения анионного и радикального полиборнилакрилатов указывает на их существенное различие, особенно в коротковолновой части спектра, где наблюдается эффект Котона. Положение пика смещается в сторону более длинных волн в ряду мономер — радикальный полимер — анионный полимер.

Интересные результаты получены при обработке кривых дисперсии вращения с применением одночленного уравнения Друде в форме: $[M]_{\lambda}^t \lambda^2 = \lambda_0^{-2} [M]_{\lambda}^t + A$, где A — вращательная константа. Величины A и λ_0 находили по Янгу и Доти [5] графически, по уравнению прямой. Отрезок на оси ординат на графике $[M]_{\lambda}^t \lambda^2 - [M]_{\lambda}^t$ дает величину A , а из угла наклона прямой определяется λ_0 .

Было найдено, что для радикального и анионного полиборнилакрилатов наблюдается различие в положении прямых на графике $[M]_{\lambda}^t \lambda^2 - [M]_{\lambda}^t$. Величина A ($-14,71 \cdot 10^6$ и $-13,38 \cdot 10^6$ соответственно) для них несколько различается, а их дисперсионные константы λ_0 в основном совпадают со значением, найденным для соответствующего мономера и для борилацетата.

Отсюда можно видеть, что способ полимеризации, влияя на стереорегулярность структуры полимера, оказывается и на параметрах кривых дисперсии вращения: изменяются величина A и положение пика кривой эффекта Котона.

В то же время исследование ИК-спектров и рентгенограмм не позволило обнаружить различий в образцах радикального и анионного полиборнилакрилатов: у анионного образца не было найдено признаков кристалличности [4].

Таблица 1
Данные A и λ_0 для полимеров

Константы	Соединения						
	пивалат	I	II	III	IV	V	VI
$A \cdot 10^{-6}$	7,07	5,52	6,00	3,60	3,58	26,4	20,0
$\lambda_0, \mu\text{м}$	162,7	141,4	141,2	147,6	150,9	179,4	230,6

Помимо настоящей работы, в литературе имеется мало данных о применении кривых дисперсии вращения к исследованию стереорегулярности структуры синтетических оптически активных полимеров. Имеются лишь работы Аркуса и Веста [1] и Шмитта и Шурча [2], в которых дисперсия вращения использовалась для индикации асимметрического синтеза в полимерной цепи. Приведенные в этих работах [1, 2] данные обрабатывались нами по методу Геллера [6] при помощи преобразованного одночлененного уравнения Друде:

$$\frac{1}{[M]_{\lambda}^t \lambda^2} = \frac{1}{A} - \left(\frac{\lambda_0^2}{A} \right) \cdot \frac{1}{\lambda^2}.$$

График в координатах $[1 / [M]_{\lambda}^t \lambda^2] - (1 / \lambda^2)$ дает прямую, подтверждающую применимость уравнения Друде в определенном интервале длин волн.

В работе Аркуса и Веста [1] были получены в различных условиях (+)- и (-)-поли-1,3-диметилбутилметакрилаты и сополимеры с метилметакрилатом и приведены данные об оптическом вращении для пяти длин волн в интервале 435,8–643,8 $\mu\text{м}$. Было исследовано шесть образцов полимеров: I и II — на основе (+)-мономера (перекись бензоила, различная температура реакции); III и IV — на основе (-)-мономера (различные инициаторы); V и VI — сополимеры с метилметакрилатом.

Вычисленные нами по данным [1] значения A и λ_0 представлены в табл. 1. Как видно, различие во времени, температуре полимеризации и молекулярном весе (I и II) вызывает небольшое изменение A ($5,52 \cdot 10^6$ и $6,00 \cdot 10^6$) и совсем не влияет на λ_0 (141 $\mu\text{м}$).

Различие в природе инициатора (перекись бензоила и динитрил азотизомасляной кислоты, образцы III и IV) практически не сказывается на величинах A и λ_0 .

Для образцов I–IV все величины A и λ_0 того же порядка, что и для 1,3-диметилбутилпивалата ($A = 7,07$, $\lambda_0 = 162,7$), отвечающего элементарному звену цепи гомополимеров I–IV. Для сополимера же получаются совершенно отличные значения A и λ_0 , указывающие на возможное наличие в цепи сополимера дисимметрических структур, которые вносят свой характерный вклад в оптическое вращение сополимера, что согласуется с мнением авторов [1].

Шмитт и Шурч [2] осуществили асимметрический синтез путем сополимеризации (-)- α -метилбензильвинилового эфира с малеиновым ангидридом с последующим удалением (-)-метилбензильных групп: сополимер имел $[\alpha]_D = +6,6^\circ$. Для увеличения наблюдаемого вращения и подтверждения асимметрического синтеза (наблюданная величина $\alpha_D = 0,020$ лежала в пределах точности измерений) авторы получили кривые дисперсии вращения в области 400–550 $\mu\text{м}$. При 410 $\mu\text{м}$ сополимер имел $[\alpha] = +10,68^\circ$.

По данным авторов нами вычислены величины A и λ_0 для исходного и дубензилированного полимера, оказавшиеся равными $A = 11,8 \cdot 10^5$ и $9,8 \cdot 10^5$; $\lambda_0 = 221,1$ и $280,8 \mu\text{м}$ соответственно. Как видно, величины A различаются незначительно, а λ_0 отличаются существенно, что можно

рассматривать как подтверждение происшедшего асимметрического синтеза.

Таким образом, на основании имеющегося еще небольшого экспериментального материала об использовании кривых дисперсии вращения для изучения структуры полимеров можно сделать вывод, что: а) константа A является более чувствительной к стереорегулярному строению полимера, чем величина λ_0 , характеризующая вклад оптически активных групп в оптическое вращение; б) константа A несколько возрастает с увеличением стереорегулярности полимера [4]; положение пика сдвигается при этом в сторону больших длин волн.

В настоящей работе спектрополяриметрический метод применен для исследования структуры полимеров, полученных радикальной (перекись бензоила) и анионной (фенилмагнийбромид) полимеризацией (+)-2-метилбутилметакрилата.

Полученные кривые дисперсии вращения мономера (1), анионного полимера (2) и радикального полимера (3) приведены на рис. 1. Одновременно на рис. 1 даны кривые УФ-спектров анионного полимера [A] и мономера [B]. Из рисунка видно, что, начиная с $250-270 \text{ м}\mu$, наступает сильное поглощение и кривые дисперсии вращения снять ниже $250-300 \text{ м}\mu$ не удается.

Кривые дисперсии вращения мономера и полимеров характеризуются эффектом Котона с максимумом, приходящимся на $290-300 \text{ м}\mu$. В соответствии с литературными данными [4], положение максимума пика анионного полимера II ($31,45^\circ$ при $309 \text{ м}\mu$) несколько смешено в длинноволновую часть спектра по сравнению с радикальным полимером III ($24,30^\circ$ при $296,7 \text{ м}\mu$). Максимум пика мономера ($39,05^\circ$ при $297 \text{ м}\mu$) также расположен при $297 \text{ м}\mu$, однако нужно иметь в виду, что кривая дисперсии вращения измерялась в изооктане, что затрудняет сопоставление этих данных с величинами, полученными для полимеров в их растворах в хлороформе.

Из сравнения величин вращения мономера и полимеров для D-линии и в максимуме пика видно, что положительное оптическое вращение полимеров несколько ниже, чем у мономера, причем у анионного полимера оно больше, чем у радикального. Такое же увеличение в сторону положительного вращения найдено в работе [4] для анионного полиборнилакрилата ($[M]_D = -43,0^\circ$) по сравнению с радикальным полимером ($[M]_D = -47,3^\circ$).

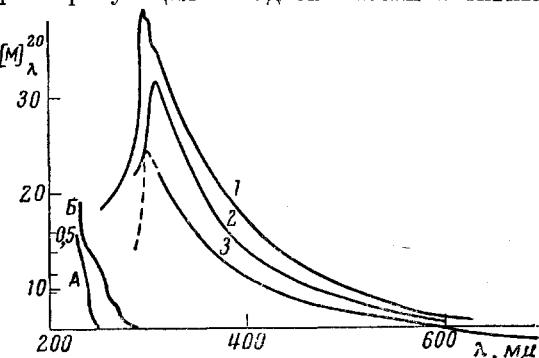


Рис. 1. Кривые дисперсии вращения и УФ-спектры:

1 — 2-метилбутилметакрилат, $c = 5,45$, изооктан;
2 — поли-2-метилбутилметакрилат (анионная полимеризация), $c = 4,88$, хлороформ;
3 — поли-2-метилбутилметакрилат (радикальная полимеризация), $c = 5,00$, хлороформ;

A — поли-2-метилбутилметакрилат (анионная полимеризация), $c = 0,05$, гептан;
B — 2-метилбутилметакрилат, $c = 5,00$, гептан

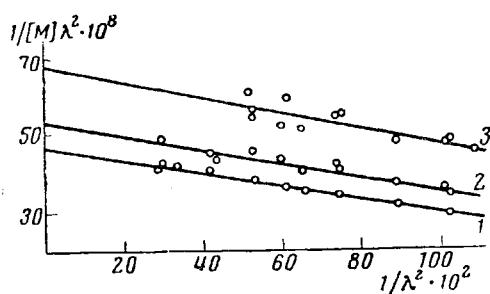


Рис. 2. Обработка кривых дисперсии вращения по уравнению Друде.

Пояснение кривых см. рис. 1

для D-линии и в максимуме пика видно, что положительное оптическое вращение полимеров несколько ниже, чем у мономера, причем у анионного полимера оно больше, чем у радикального. Такое же увеличение в сторону положительного вращения найдено в работе [4] для анионного полиборнилакрилата ($[M]_D = -43,0^\circ$) по сравнению с радикальным полимером ($[M]_D = -47,3^\circ$).

Путем обработки полученных данных по Геллеру [6] построены прямые в координатах $1 / [M]_{\lambda}^t \lambda^2 - 1 / \lambda^2$ (рис. 2).

По отрезку на оси ординат находится величина $1 / A$, а из угла наклона прямой — значение λ_0 . При найденном A рассчитано отклонение величин λ_0 от среднего. Полученные величины приведены в табл. 2. Как видно, значения λ_0 для полимеров близки к λ_0 для мономера (~ 190 мк). Для

Таблица 2
Константы дисперсии вращения

Соединение	$[M]_D^{20}$	$[M]_{\lambda}^{20}$ макс (λ , мк)	$A \cdot 10^{-6}$	$\lambda_0 + \Delta \lambda_0$, мк	Интервал длин волн, мк	$c, \text{ г/100 мл}$	Растворитель
2-Метилбутилметакрилат	+6,99°	39,05° (297)	21,4	191±4	589—312	5,45	Изооктан
поли-2-Метилбутилметакрилат (анионная полимеризация)	6,84°	31,45° (309)	18,7	188,5±8,5	577—312	4,88	Хлороформ
поли-2-Метилбутилметакрилат (радикальная полимеризация)	5,90°	24,30° (296,7)	14,7	173±14	436—302	5,00	То же

радикального полимера λ_0 определена недостаточно точно ввиду значительного разброса точек ($\lambda_0 = 173$ мк ± 14).

Значения A существенно различны для II и III и согласуются с данными [4], указывающими на большую величину A для анионного полибормилакрилата по сравнению с радикальным. В нашем случае величина A также больше у анионного полимера II, что следовало бы, согласно [4], рассматривать как указание на его большую стереорегулярность по сравнению с радикальным полимером. Однако, как было нами найдено на основании ИК-спектров и рентгенографии, образец III поли-2-метилбутилметакрилата, полученный в условиях радикальной полимеризации, в наших опытах обладал большей стереорегулярностью и некоторой кристалличностью по сравнению с аморфным анионным полимером (II). В то же время у (II) наблюдалось некоторое смещение максимума криевой в длинноволновую область по сравнению с полимером (III).

Нахождение дальнейших закономерностей требует дополнительного исследования. Однако, поскольку в работе [4] большая стереорегулярность анионного полимера доказана не была, на основании наших данных следует считать, что именно уменьшение константы A и сдвиг положения пика в коротковолновую область может характеризовать стереорегулярную структуру.

Экспериментальная часть

Полимеры. Оптически активные полимеры получены полимеризацией синтезированного (+)-2-метилбутилметакрилата ($[\alpha]_D^{20} + 4,14^\circ$) в условиях радикальной (перекись бензоила, 65°) и анионной (фенилмагнийбромид, 20°) полимеризации. Радикальный полимер имел т. размягч. 118—124°; $[\eta]$ 0,250; $[\alpha]_D^{20} = +3,76^\circ$; $[M]_D^{20} = +5,90^\circ$. Анионный полимер имел т. размягч. 87—105°; $[\eta]$ 0,425; $[\alpha]_D^{20} = 4,39^\circ$; $[M]_D^{20} = +6,84^\circ$.

Измерения дисперсии вращения проводили в предварительно очищенных изооктане и хлороформе в поляриметрических трубках длиной 1 и 0,5 дм и емкостью 12 и 6 мл*. Концентрации исследуемых соединений составляли ~5%, что позволяло измерять с достаточной надежностью величины вращения в длинноволновой части спектра.

* Авторы выражают благодарность О. Н. Андриановой за любезное предоставление возможности снятия кривых на приборе и за помощь в работе.

Кривые дисперсии вращения снимали на фотоэлектрическом спектрополяриметре системы Кудрявцева с автоматической регистрацией угла вращения. Точность регистрации угла составляет $\pm 0,0025^\circ$. Источник света — ртутная лампа высокого давления, интервал волн, доступных измерению, 690—250 мк.

Таблица 3

Дисперсия вращения (+)-2-метилбутилметакрилата и (+)-поли-2-метилбутилметакрилатов

Длина волны λ , мк	Мономер (изооктан)		Полимеры (хлороформ)			
	$c = 5,45; l = 1$		анионный		радикальный	
	$\alpha_{\text{набл}}$	$[\alpha]_\lambda$	α_λ	$[\alpha]_\lambda$	α_λ	$[\alpha]_\lambda$
690,7	—	—	—	—	0,074	2,96
656,1	—	—	—	—	0,079	3,16
623,4	0,228	4,18	—	—	0,080	3,20
612,3	—	—	—	—	0,086	3,44
607,2	—	—	—	—	0,098	3,92
589,3	0,244	4,48	0,107	4,39	0,094	3,76
579,0	0,252	4,62	0,108	4,43	0,100	4,00
546,0	0,283	5,19	0,132	5,41	0,119	4,76
491,6	0,360	6,60	0,145	5,94	0,128	5,12
486,1	—	—	0,153	6,27	0,129	5,46
434,7	0,488	8,95	0,184	7,54	0,147	5,88
407,7	—	—	0,220	9,02	0,184	7,36
404,6	0,586	10,75	0,203	8,32	0,164	6,56
390,6	0,648	11,89	—	—	0,203	8,12
366,3	0,768	14,09	0,284	11,64	0,218	8,72
365,0	—	—	0,288	11,80	0,217	8,68
334,1	0,994	18,24	0,382	15,65	0,295	11,80
313,1	—	—	0,470	19,26	0,345	13,80
312,5	1,203	22,07	—	—	—	—
310	—	—	0,485	19,88	—	—
309	—	—	0,492	20,16	—	—
307	—	—	0,488	20,00	—	—
306,0	1,237	22,70	—	—	—	—
303	—	—	0,448	18,36	—	—
302,3	1,328	24,37	0,426	17,46	0,385	15,40
298	1,342	24,62	—	—	—	—
297	1,364	25,03	—	—	—	—
296,7	1,357	24,90	0,366	15,00	0,387	15,48
295,5	1,347	24,71	—	—	—	—
295	—	—	—	—	0,295	11,80
292,5	1,262	23,16	—	—	0,263	10,52
289,5	0,909	16,67	0,342	14,02	0,238	9,52
280,2	0,782	14,35	—	—	—	—
275,2	0,765	14,04	—	—	—	—
260,0	0,660	12,11	—	—	—	—
253,6	0,653	11,98	—	—	—	—

УФ-спектры поглощения мономера и полимера II снимали на СФ-4, в кюветах длиной 10 мк, в растворах в гептане (см. рис. 1).

Полученные результаты приведены в табл. 3, где указаны изменения наблюдаемого вращения ($\alpha_{\text{набл}}^{20}$ и удельного вращения $[\alpha]_D^{20}$) растворов мономера и полимеров в интервале длин волн 690—253 мк.

Выводы

1. Спектрополяриметрическим методом исследована стереорегулярность структуры полимеров (+)-2-метилбутилметакрилата, полученных в условиях анионной и радикальной полимеризации.

2. Удельное вращение убывает в ряду: мономер — анионный полимер — радикальный полимер. На кривых дисперсии вращения наблюдается смещение положения пика у анионного полимера в длинноволновую часть спектра по сравнению с мономером и радикальным полимером.

3. Показано, что в интервале 302—589 м μ кривые дисперсии вращения мономера и полимеров описываются одночленным уравнением Друде.

4. Обработка по уравнению Друде литературных данных и экспериментальных результатов показала, что величины λ_0 мономера и обоих полимеров близки между собой; значение константы A для радикального полимера уменьшено по сравнению с анионным полимером. Уменьшение константы A и сдвиг пика в коротковолновую область спектра указывают на стереорегулярность структуры полимера.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила в редакцию
3 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Arkus, D. W. West, J. Chem. Soc. 1959, 2699.
2. G. J. Schmitt, C. Schuezch, J. Polymer Sci., 49, 287, 1961.
3. G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, G. Bressan, Macromolek. Chem., 43, 68, 1964; Химия и технол. полимеров, 1964, № 9, 7.
4. R. C. Schulz, H. Hilpert, Makromolek. Chem., 55, 132, 1962.
5. J. T. Yang, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., 79, 761, 1957.
6. W. J. Heller, J. Phys. Chem., 62, 1569, 1958.

THE APPLICATION OF OPTICAL ROTATORY DISPERSION TO THE STUDY OF THE STRUCTURES OF OPTICALLY ACTIVE POLYMERS

E. I. Klabunovskii, M. I. Shvartsman, Yu. I. Petrov

Summary

Poly-(+)-2-methylbutylmethacrylates have been obtained by radical and anion polymerization and their structures have been investigated spectropolarimetrically. The optical dispersion curves in the range 302—589 m μ can be described by Drude's single term equation. The value of λ_0 for the monomer is close to that of both polymers while the value of A for the anionic polymer is higher than that for the radical polymer and the monomer. The specific rotation diminishes in the order: monomer — anionic polymer — radical polymer. The peak due to the Cotton effect is shifted to the longer wavelength region in the case of the anionic polymer. The data have led to the conclusion that the radical polymer is of higher stereoregularity.