

УДК 678.01:53+678.744

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИСПЕРСИИ
ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ (—)-ПОЛИМЕНТИЛМЕТАКРИЛАТА*Е. И. Клабуновский*

Температурная зависимость дисперсии вращения (д.в.) сравнительно широко используется при исследовании белков и полипептидов [1]; для полимеров, не содержащих полипептидных связей, этот метод до последнего времени не находил применения. Между тем для них наблюдается ряд характерных особенностей оптического вращения, отличающих их от белков и полипептидов и позволяющих сделать некоторые выводы о тонкой структуре полимеров.

Влияние температуры на оптическое вращение α полимера состоит в изменении константы равновесия конформаций главной цепи или боковых групп, связанных с ней. Это выражение в появлении температурного коэффициента и изменении его с длиной волны. Если наступает быстрое равновесие конформаций, то отношение $(1/\alpha)(\Delta\alpha/\Delta t)$ (обозначаемое в дальнейшем как κ) сохраняет постоянное значение на протяжении всей кривой д.в. Исследование концентрационной зависимости д.в. в разных растворителях показывает роль сольватации при растворении полимера. Криевые д.в. синтетических полимеров описываются в большинстве случаев одночленным уравнением Друде:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

Увеличение температуры вызывает уменьшение (по абсолютной величине) константы вращения K ; константа дисперсии λ_0 при этом остается постоянной (если не происходит температурных обратимых нарушений структуры полимера).

Из значений κ -величин, пропорциональных константе равновесия, для разных температур могут быть найдены изменения энтропии и энталпии конформационного равновесия структур звеньев полимера [2, 3].

Сравнение абсолютных значений α и температурного коэффициента могут дать указания на строение полимерной цепи. Сильное увеличение α у полимера, по сравнению с модельным соединением (или мономером), связывается с образованием в полимере спирализованных участков цепи или жестких конформаций боковых групп относительно главной цепи, вносящих свой вклад в общее вращение полимера. Величина $\Delta\alpha/\Delta t$ для полимеров обычно больше, чем для модельных соединений, тогда как κ может принимать различные значения.

Температурная зависимость α определяется пространственным строением полимерной цепи, что видно на примере поливинилменилового [4] и поливинил-2-метилбутилового [5] эфиров, для которых почти не наблюдается влияния температуры на α . Однако при комплексообразовании с

$\text{Al}(n = \text{C}_4\text{H}_9)_3$, по-видимому, образуются регулярные участки цепи и резко повышаются α и $\Delta\alpha / \Delta t$.

Значительные величины $\Delta\alpha / \Delta t$ (0,25—0,575) и κ (0,025) наблюдаются у полимера, полученного ацилированием поливинилового спирта *n*-толуолсульфонилвалином [6]. Значения $\Delta\alpha / \Delta t$ близки к найденным для поли- α -олефинов (0,25—0,4° на 1°).

Повышенные величины α и $\Delta\alpha / \Delta t$, как полагают Пино и сотр. [7], обусловлены спирализацией цепи. Эти заторможенные конформации главной цепи в поли- α -олефинах обладают большой стабильностью. В кристаллическом поли-5-метилгептене они доказаны рентгенографически.

Значительная величина α (28,6—59,6°) сохраняется и у полимера в расплаве и в растворе [7]. Для ряда поли- α -олефинов [7, 8] (поли-3-метилбутен, поли-3-метилпентен, поли-4-метилгексен, поли-5-метилгептен, поли-3,7-диметилоктен) величины $\Delta\alpha / \Delta t$ лежат в пределах 0,1—1,0° на 1°, а κ равны 0,002—0,007. Эти данные близки к величинам для фиброна шелка [7]: $\Delta\alpha / \Delta t = 0,3$; $\kappa = 0,007$. На наличие некоторой «спирализации» указывает, по-видимому, и то, что $\Delta\alpha / \Delta t$ растет со степенью стерорегулярности фракций полимера, а $[\alpha]_D$ фракций при этом стремится к предельному значению [7].

Однако по мнению Гудмена и сотр. [8], значительный температурный коэффициент и большая величина $[\alpha]_D$ полимера, по сравнению с модельным соединением, могут быть объяснены не спирализацией цепи, а преобладанием *гош*-конформаций боковых групп вокруг главной цепи [8]. Впрочем, как полагает Пино, эти жесткие, термодинамически более устойчивые конформации можно рассматривать как спирализованные участки цепи.

С другой стороны, низкий температурный коэффициент еще не свидетельствует об отсутствии жестких конформаций. Так, у полибензофурана с его жесткой, заторможенной конформацией цепи величина $\Delta\alpha / \Delta t$ невелика — 0,04, а $\kappa = 0,0004$ при $[\alpha]_D = +55^\circ$ [9].

К сожалению, экспериментальные данные пока недостаточны, чтобы можно было на основании сопоставления $[\alpha]_D$, $\Delta\alpha / \Delta t$ и κ для полимера с соответствующими величинами для модели сделать окончательные выводы о степени регулярности строения. Так, для полициклоаллаля величина κ (=0,0015) меньше, а у поли-6-метокси-4-метилгексаналя больше, чем у модельного соединения.

Кривые д.в. синтетических полимеров, не содержащих полипептидных связей, описываются простым уравнением Друде, причем, если температурный коэффициент отрицателен, то константа вращения существенно убывает с температурой, а λ_0 остается постоянной для всех равновесных конформаций полимера. Для полипептидных полимеров возможен резкий сдвиг λ_0 в коротковолновую область с увеличением температуры [10].

Таким образом, плавная кривая зависимости $[\alpha]_D$ от температуры, убыль $[\alpha]_D$ и K с ростом температуры, заметный температурный коэффициент и постоянство κ и λ_0 говорят о быстром установлении в растворе полимера равновесия жестких конформаций, которые вместе с тем во многом отличны от спирального строения полипептидных полимеров.

Создание жестких конформаций боковых групп вокруг главной цепи обусловливают вклад в общее вращение полимера, за счет чего в ряде случаев (например, у поли- α -олефинов) наблюдается повышенная, сравнительно с моделью, величина удельного вращения.

Наряду с полимерами, оптическая активность которых обусловлена боковыми углеводородными группами, представляло интерес получить данные о температурной зависимости д.в. для винилового полимера со сложноэфирной боковой группой. С этой целью в настоящей работе был

использован (—)-полиментилметакрилат (полимеризация (—)-ментилметакрилата под действием перекиси бензоила), условия получения и свойства которого были описаны ранее [11].

Измерения д.в. проводили на автоматическом спектрополяриметре СПУ-Е, отсчеты производили по интенсивным линиям ртутной лампы ДРШ-100 в интервале 589—334 мк. Раствор полимера в чистом хлороформе исследовали в терmostатированной трубке длиной 1 дм.

Предварительно было установлено отсутствие концентрационного эффекта в интервале 0,3—2 г/100 мл, причем полимер сохранял оптическое вращение стабильным при длительном нагревании при 60°. По наблюдаемым величинам α вычисляли значения молекулярного вращения, в которые вносили поправки на изменение показателя преломления растворителя с длиной волны и температурой и изменили концентрации с температурой. Полученные величины вращения обозначаются как $[R]_{\lambda}^t$.

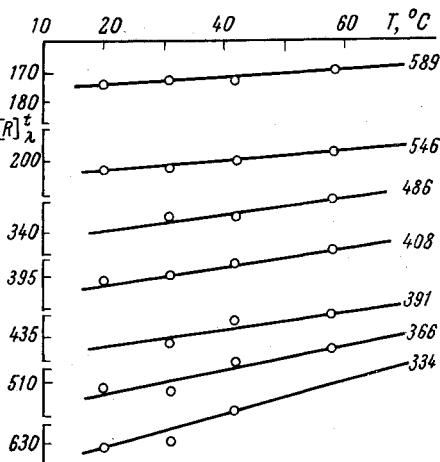


Рис. 1. (—)-Полиментилметакрилат. Изменение $[R]$ с температурой при разных длинах волн

На кривых (сверху вниз) указана температура, °С: 31, 42, 58 и 20°

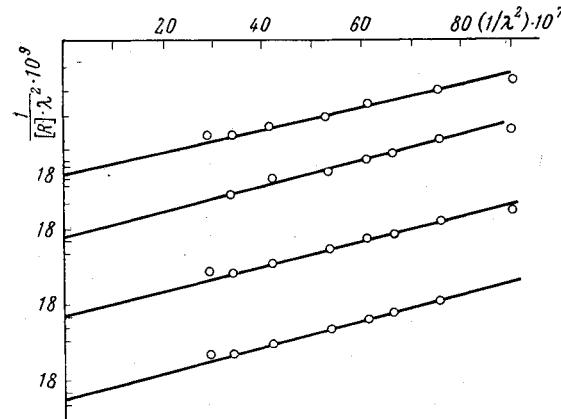


Рис. 2. Обработка кривых д.в. по уравнению Друде

На кривых (сверху вниз) указана температура, °С: 31, 42, 58 и 20°

тилметакрилата описываются простым уравнением Друде в исследованном интервале длин волн и температур:

$$[R]_{\lambda}^t = a_{\lambda}^t \cdot \frac{M}{l \cdot c} \cdot \frac{3}{(n_{\lambda}^t)^2 + 2} = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

где M — молекулярный вес звена цепи полимера, n_{λ}^t — показатель преломления хлороформа при температуре t и длине волны λ (в уравнении Селлмейера вычислены: $a = 1,05543$ и $\tau^2 = 4,1676 \cdot 10^4$).

Величины K и λ_0 (см. таблицу) находили из графика в координатах $(1/[R]\lambda^2) - (1/\lambda^2)$ (рис. 2). Величины K в нашем случае убывают по абсолютной величине с температурой с $-55,2 \cdot 10^6$ до $-53,2 \cdot 10^6$; λ_0 оста-

Температурная зависимость дисперсии вращения (—)-полиментилметакрилата, полученного радикальной полимеризацией (перекись бензоила) (c 1,795; l₁; хлороформ)

$\lambda, \text{мк}$	20° C		31° C		42° C		58,2° C		$-\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$	$\frac{1}{[R]} \cdot \frac{\Delta[R]}{\Delta t} \cdot 10^4$
	$-\alpha_\lambda$	$-[R]_\lambda$	$-\alpha_\lambda$	$-[R]_\lambda$	$-\alpha_\lambda$	$-[R]_\lambda$	$-\alpha_\lambda$	$-[R]_\lambda$		
539	1,901	173,9	1,868	173,2	1,842	173,2	1,782	169,3	0,125	7,18
546	2,222	203,0	2,182	202,0	2,130	200,0	2,070	196,5	0,162	7,98
492	—	—	2,802	238,8	2,695	252,4	2,621	248,0	—	—
486	—	—	3,630	334,1	3,536	334,5	3,432	328,0	0,300	8,84
498	4,370	395,7	4,292	394,0	4,181	389,1	4,096	385,2	0,312	7,85
391	—	—	4,764	436,3	4,615	428,5	4,542	426,1	0,312	7,12
366	5,681	511,5	5,615	512,3	5,426	502,3	5,323	497,6	0,425	8,26
334	7,047	630,9	6,932	629,0	6,723	618,6	—	—	0,575	9,11
$-K \cdot 10^{-6}$	55,2 $\lambda_0, \text{мк}$	163	54,6 166	54,3 163	53,2 166		Среднее		8,00 ± 0,6	

ется постоянной и равной в среднем $164,5 \pm 1,5 \text{ мк}$. Эти величины того же порядка, что и найденные ранее [7, 8].

Таким образом, полученные данные показывают, что (—) полиментилметакрилат по температурным характеристикам д.в. близок к исследованным ранее виниловым полимером, за исключением величины χ , которая мала и близка к значению, найденному для полибензофурана.

Выводы

1. Исследована в интервале 20—58° температурная зависимость дисперсии вращения (—)-полиментилметакрилата, полученного радикальной полимеризацией. Определены температурные коэффициенты, величина χ и константы уравнения Друде для интервала длин волн от 589 до 334 мк.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

- P. Doty, J. T. Yang, J. Amer. Chem. Soc., 78, 498, 1956; 79, 761, 1957.
- A. Abe, M. Goodman, J. Polymer. Sci., A1, 2193 1963; A2, 3491, 1964.
- W. J. Kauzmann, J. E. Walter, H. Urey, Chem. Rev., 26, 339, 1940; J. Phys. Chem., 63, 2007, 1959.
- A. L. Ligouri, Intern. Sympos. Makromolek. Chem., Montreal, 1961.
- G. Natta, Pure Appl. Chem., 4, 363, 1962.
- Y. Minoura, N. Sakota, J. Chem. Soc. Japan (PCS), 83, 192, 1962.
- P. Pino, Rend. Accad. Natl. Lincei, 29, 562, 1960; Высокомолек. соед., 3, 1597, 1961; Makromolek. Chem., 61, 207, 1963; Chem. Abstrs., 58, 14127, 1963; J. Amer. Chem. Soc., 82, 4745, 1960.
- M. Goodman, K. J. Clark, M. A. Stake, A. Abe, Makromolek. Chem., 72, 131, 1964.
- M. Farina, G. Bressan, Makromolek. Chem., 61, 79, 1963.
- M. Ebata, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 899, 1960.
- Е. И. Клабуновский, Ю. И. Петров, М. И. Шварцман, Высокомолек. соед., 6, 1487, 1579, 1806, 1964; Изв. АН СССР, сер. химич., 1966, 223.

ABOUT TEMPERATURE DEPENDANCE OF OPTICAL ROTATORY DISPERSION OF (—)-POLYMENTYL METHACRYLATE

E. I. Klabunovskii

Summary

It were considered literature data and the results are given on temperature dependence (20–58°C) of optical rotatory dispersion (589–334 mк) of (—)-polymethylmethacrylate solution in chloroform. The found values of temperature coefficient: $R[\Delta] \cdot \frac{100}{\Delta t} \cdot \frac{1}{224} = 0,6 + 0,25$; of ratio $\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \cdot \frac{1}{[R]} \cdot 10^4 = 8,0 \pm 0,6$ and the Druhdes' equation coefficients K decreases with temperature from $55,2 \cdot 10^6$, to $53,2 \cdot 10^6$, λ_0 is constant and equal to $164,5 \pm 1,2 \text{ mк}$.