

УДК 53:678.63

**О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИСПЕРСИИ
ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ ПОЛИИЗОАМИЛГЛИЦИДИЛОВОГО
ЭФИРА**

Е. И. Клабуновский, В. А. Пономаренко, А. А. Ильченко

Изучение температурной зависимости дисперсии оптического вращения (ДОВ) полимеров является чувствительным методом обнаружения конформационных переходов полимеров в растворе [1—3]. Помимо качественных заключений об устойчивости тех или иных конформаций полимера, из температурной зависимости оптического вращения (если изменения обратимы) могут быть получены и количественные данные о термодинамических характеристиках конформаций [4—5]. Влияние температуры на оптическое вращение полимера заключается в изменении константы равновесия конформеров главной цепи полимера или боковых групп, связанных с ней. Это находит выражение в появлении положительного или отрицательного температурного коэффициента оптического вращения $\Delta\alpha / \Delta T$, величина которого меняется с длиной волны света. Сравнение абсолютных значений α для разных температур, а также температурных коэффициентов может пролить свет на существование в растворе достаточно «жестких» конформаций, причем величина вклада различных конформаций в общее вращение полимера будет определяться соответствующими значениями ΔH и ΔS перехода этих конформаций. Мольный температурный коэффициент в расчете на молекулярный вес M звена цепи определяется из

$$\frac{[R]_{t_2} - [R]_{t_1}}{(t_2 - t_1)} \cdot \frac{100}{M} = \frac{\Delta [R]}{\Delta T} \frac{100}{M},$$

а коэффициент χ из $\chi = \Delta [R] / \Delta T \cdot 1 / [R]$.

Абсолютные значения температурных коэффициентов оптического вращения и значения χ позволяют судить об устойчивости конформеров полимера в растворе. Наибольший интерес представляют случаи резкого изменения оптического вращения полимера в узком интервале температур, как это наблюдается у полипептидов [2]. Конформационные различия в структуре синтетических полимеров проявляются в плавном изменении оптического вращения с изменением температуры. Спирализация или образование иных устойчивых конформаций цепи обусловливают зависимость $[\alpha]$ от природы растворителей, сохраняющих или разрыхляющих конформации в данном температурном интервале. Иногда, как, например, для поли-D-(—)-β-метил-ε-капролактама, наблюдается экстремум α и константы дисперсии λ_0 в уравнении Друде с изменением состава растворителей. Однако характер кривых дисперсии оптического вращения при этом существенно не изменяется. В этом случае изменения α и λ_0 могут быть обусловлены не спирализацией цепи, а взаимодействием хромофорных групп с растворителем.

Из данных по ДОВ полимера при различных температурах можно определить изменение свободной энергии константы равновесия обратимых

изменений в макроструктуре полимера. Согласно [4], температурные изменения оптической активности обусловлены изменением константы равновесия K взаимного превращения конформеров A и B : $A \rightleftharpoons B$, где A — форма, устойчивая при более высокой температуре; B — форма, устойчивая при низкой температуре.

Константа равновесия этой реакции выражается уравнением 1

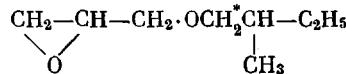
$$K = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} = \frac{a - [R]_t}{[R]_t - b} \quad (1)$$

или

$$[R]_t = (a - b) \frac{1}{(1 + \exp(-\Delta F/RT))} + b, \quad (2)$$

где a и b — удельные вращения для чистых форм A и B , а $[R]_t$ — удельное вращение для данной длины волны и температуры с учетом поправок на изменения показателя преломления среды с изменением температуры и длины волны и другие поправки для приведения $[R]$ к вакууму. Если измерения проводить в узком температурном интервале, то ΔF — постоянно и может быть принято не зависящим от температуры, следовательно, $\Delta S = 0$. Константы уравнения (2) могут быть определены из графика зависимости $[R]_t$ от $f = 1 / (1 + \exp(-\Delta F/RT))$. Подстановка ряда значений ΔF позволяет получить линейную зависимость, отвечающую уравнению (2), при определенном значении ΔF : из угла наклона прямой и ординаты при $f \rightarrow 0$ определяются a и b .

Мы исследовали температурную зависимость оптического вращения и влияние состава растворителей на кривые ДОВ полизоамилглицидилового эфира. Ранее [6—8] нами было показано, что при полимеризации изоамилглицидилового эфира (ИАГЭ)



как под действием щелочи, так и в присутствии диэтилцинка с сокатализаторами (вода или ментол), кривая зависимости $[R]$ от выхода имеет резко выраженный максимум. Поскольку это явление может быть обусловлено помимо асимметрии звена полимера еще и образованием относительно устойчивых конформаций цепи, была исследована температурная зависимость растворов поли-ИАГЭ в бензоле *m*-крезоле и в их смесях с целью выявления влияния обратимых переходов конформеров цепи на общее оптическое вращение полимера.

Экспериментальная часть

Исходный поли-ИАГЭ получали по методике, описанной в [6—8]. Его оптическое вращение отвечает точке A на кривой зависимости $[a]$ от выхода на рис. 1. Измерения температурной зависимости ДОВ растворов полимера проводили в термостатированной кювете длиной 10 см на отечественном спектрополяриметре СПУ-Е в области длин волн 334—589 мкм. В полученные значения оптического вращения при разных температурах вводятся поправки на термическое расширение материала кюветы, на изменение показателя преломления растворителя с изменением температуры и длины волны, на температурные изменения объема. Значения n_λ^t для *m*-крезола и его смесей с бензолом получены на приборе ИРФ-23 с применением светофильтров (табл. 1). Из полученных данных рассчитаны значения констант a и τ^2 в уравнении

$$[n_\lambda^t]^2 = 1 + \frac{a\lambda^2}{\lambda^2 - \tau^2}$$

и β в уравнении

$$n_\lambda^t = n_\lambda^0(1 + \beta t)$$

Изучаемый полимер образует вязкие растворы в выбранных растворителях, поэтому исследовали растворы, концентрация которых не превышала 0,7 г/100 мл раствора. В изученном интервале концентраций (0,2—0,7) удельное вращение не зависит от концентрации. Молекулярное вращение в расчете на звено цепи, приведенное к вакууму, рассчитывали по формуле

$$[R]_\lambda^t = \frac{\alpha_\lambda^t \cdot M}{l \cdot c} \cdot \frac{3}{(n^2 + 2)},$$

где α — наблюдаемое оптическое вращение при длине волны λ и температуре t , M — молекулярный вес звена цепи полимера, c — концентрация, г/100 мл раствора, n — показатель преломления растворителя при данных λ и T (влиянием растворенного вещества пренебрегали). Наблюдаемые величины

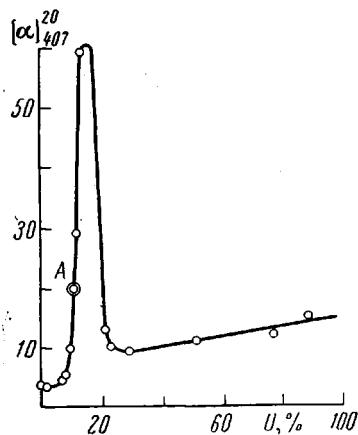


Рис. 1

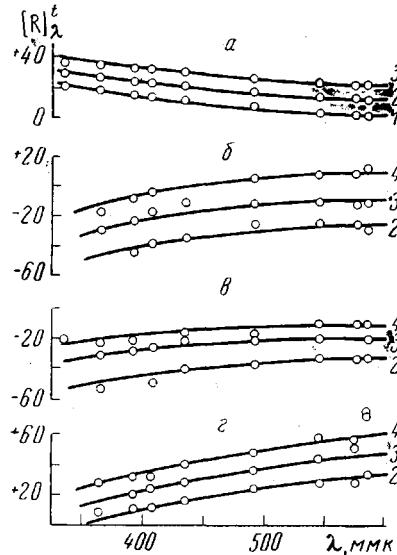


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельного вращения поли-ИАГЭ от степени конверсии при полимеризации ИАГЭ в присутствии $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O$ (1:1)

Рис. 2. Кривые дисперсии оптического вращения полимера для разных температур и растворителей:

а — бензол; б — бензол (60%) + м-крезол (40%); в — бензол (50%) + м-крезол (50%); г — м-крезол; 1—4 — 20; 30; 40; 50° соответственно

вращения изменялись в пределах от 0,04 до 0,3° в зависимости от длины волны, растворителя и температуры. Точность отсчета по шкале составляла $\pm 0,005^\circ$.

Таблица 1

Константы для расчета показателей преломления примененных растворителей с изменением температуры и длины волны

Состав растворителя	α	τ^2	$\beta \cdot 10^6$
Бензол	1,1695	22313	-1,7007
Бензол — м-крезол (60—40%)	1,2221	26178	-3,645
Бензол — м-крезол (50—50%)	1,1985	27398	-5,037
м-Крезол	1,2589	23932	-6,945

Результаты опытов и обсуждение

Исследование температурной зависимости ДОВ поли-ИАГЭ в бензоле показывает, что оптическое вращение обратимо изменяется, увеличиваясь с повышением температуры, температурный коэффициент $\Delta[R]/\Delta T \cdot 100 M$ равен 0,544 (при 366 мк), что сравнимо с величиной температурного коэффициента (0,25—0,4) для поли- α -олефинов, характерных своей жесткой конформацией цепи [9]. Величина коэффициента $\kappa = 0,04$ близка к значению κ для полимера, полученного ацетилированием поливинилового спирта *n*-толуол-сульфанилвалином [10]. Значительные величины $\Delta[R]/\Delta T$ и κ для поли-ИАГЭ указывают на образование в растворе сравнительно устойчивых конформаций цепи. Однако эти конформации, по-видимому, отличны от спиральных конформаций полипептидных полимеров, кривая зависимости α от температуры для которых обычно в узком интервале температур испытывает резкий изгиб.

С целью выяснения влияния растворителя, способного за счет образования водородных связей вызывать разрыхление жестких конформаций цепи, была изучена температурная зависимость ДОВ поли-ИАГЭ в *m*-крезоле и его смесях с бензолом. *m*-Крезол выбран как хороший растворитель, в котором вязкость поли-ИАГЭ значительно уменьшена по сравнению с бензолом. Данные по влиянию состава растворителя на $[R]$, полученные нами, приведены на рис. 2. Как видно, изменение состава растворителя резко изменяет кривые ДОВ. Плавные положительные кривые ДОВ в бензоле при добавлении 40% *m*-крезола превращаются в отрицательные кривые, пересекающие ось абсцисс. Дальнейшее прибавление *m*-крезола продолжает изменять характер кривых ДОВ. В чистом *m*-крезоле наблюдаются отрицательные кривые с положительным вращением. Такое резкое изменение кривых ДОВ следует рассматривать как свидетельство изменений конформаций цепи под влиянием растворителя. Полученные данные позволили рассчитать температурные коэффициенты для всех длин волн в исследованных растворителях (рис. 3). Как видно из рисунка, во всем изученном интервале температур выполняется зависимость, близкая к линейной. Температурный коэффициент испытывает значительные изменения в зависимости от соотношения бензола и *m*-крезола, тогда как величина κ мало чувствительна к изменению состава растворителя ($\kappa = 0,03—0,04$).

Полученные данные по температурной зависимости оптического вращения поли-ИАГЭ позволяют вычислить изменение свободной энергии и константы равновесия обратимых превращений конформаций полимера.

Таблица 2

Влияние природы растворителей на термодинамические и оптические свойства поли-ИАГЭ

Состав растворителя	$\frac{\Delta[R]_{492} \cdot 100}{\Delta T \cdot M}$	$\kappa \cdot 10^3$	ΔF , кал/моль	a_{492} , град	b_{492} , град
Бензол	$0,53 \pm 0,02$	43	30	10910	-11390
Крезол — бензол (40—60%)	$1,11 \pm 0,06$	37	—	—	—
Крезол — бензол (50—50%)	$1,07 \pm 0,08$	27	—	—	—
Крезол — бензол (60—40%)	$1,61 \pm 0,07$	24	—	—	—
<i>m</i> -Крезол	$0,832 \pm 0,07$	35	120	3560	-4180

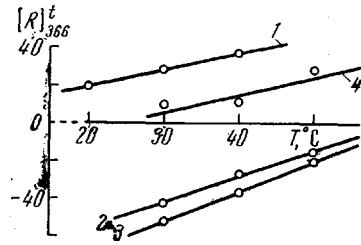


Рис. 3. Температурная зависимость $[R]$ для длины волны 366 мк:

1 — бензол; 2 — бензол (60%) +
+ *m*-крезол (40%); 3 — бензол +
(50%) + *m*-крезол (50%);
4 — *m*-крезол

Прежде всего следует отметить, что нами наблюдалось весьма значительное влияние температуры на [R]. Это указывает, с одной стороны, на роль конформаций цепи, вносящих существенный вклад в общее вращение полимера, и с другой — на сравнительно легкий взаимный переход этих конформаций с изменением температуры. Основываясь на приведенном в [5] методе расчета значений ΔF , величин a и b , нами получены соответствующие значения изменения свободной энергии $\Delta F = \Delta H$ при $\Delta S = 0$, а также a и b для растворов поли-ИАГЭ в бензоле и крезоле. Даные приведены в табл. 2. Характерны малые величины полученных значений ΔF . Найденные значения ΔF , a и b можно сопоставить со значениями для полиметилметакрилата [11], которые рассчитаны по температурному изменению константы вращения в уравнении Друде и найдены равными $\Delta F = 50$ кал/моль, $a = 423 \cdot 10^5$ и $b = -346 \cdot 10^5$. Небольшая величина ΔF для этого полимера подтверждается незначительной величиной температурного коэффициента, указывающего на незначительный вклад конформации цепи в общее оптическое вращение этого полимера.

Полученные нами данные для поли-ИАГЭ подтверждают высказанное ранее [7] предположение о существовании вклада относительно устойчивых конформаций в суммарное оптическое вращение полимера.

Выводы

1. Исследована температурная зависимость дисперсии оптического вращения растворов полизоамилглицидилового эфира в бензоле, *m*-крезоле и их смесях.
2. Рассчитаны температурные коэффициенты конформационных переходов в смешанных растворителях.

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

Поступила в редакцию
26 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Foss, J. A. Shellman, J. A. Shellman, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2007, 1959.
2. P. Doty, J. T. Yang, J. Amer. Chem. Soc., 78, 498, 1956.
3. A. Abe, M. Goodman, J. Polymer Sci., A1, 2193, 1963; A2, 3491, 1964.
4. W. J. Kauzmann, J. E. Walter, H. Euring, Chem. Revs., 26, 339, 1940.
5. K. Wellman, C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3545, 1963.
6. В. А. Пономаренко, Е. И. Клабуновский, А. А. Ильченко, А. П. Боковой, Высокомолек. соед., А11, 1793, 1969.
7. А. А. Ильченко, В. А. Пономаренко, Е. И. Клабуновский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 70.
8. В. А. Пономаренко, Е. И. Клабуновский, А. А. Ильченко, Л. Д. Томина, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 923.
9. П. Пино, Д. П. Лоренци, Л. Лардичи, А. Киарделли, Высокомолек. соед., 3, 1597, 1961.
10. Y. Minoura, N. Sakata, J. Chem. Soc. Japan, 83, 192, 1962.
11. Е. И. Клабуновский, Высокомолек. соед., 8, 1373, 1966.

THE TEMPERATURE DEPENDENCY OF OPTICAL ROTATION IN POLYISOAMYLGLYCIDYLATE

E. I. Klabunovsky, V. A. Ponomarenko, A. A. Il'chenko

Summary

The temperature dependency of the optical rotation of polyisoamylglycidylate in benzene, *m*-creosol and their mixtures was studied. The temperature coefficients of optical rotation, ΔF of conformational transitions in various solvents were calculated. The values of these parameters show the existance of stabile polymer chain conformations, which play a role in the general rotation.