

高 分 子 效 应

陈 义 镛

(杭州大学化学系, 杭州)

提要 用许多杰出的实例, 从高分子骨架的机械支架作用、邻基效应、协同效应、模板聚合等诸方面探讨了高分子效应。

关键词 支架、邻基、协同、模板、高分子效应

高分子效应 (polymeric effects) 这个名词的提出始于 60 年代末。随着高分子的改性、离子交换树脂、功能高分子、高分子化学反应等的发展, 人们日益发现含有功能基的高分子其化学、物理性质不同于含有相同功能基的低分子模型化合物, 这种差别有时表现得很突出。人们把引起这些差别的各方面的原因, 总的概括起来称为分子效应。深入研究这种效应的规律性, 会对高分子改性、高分子化学反应的改进、离子交换树脂、功能高分子的开发带来较为深远的意义。

高分子效应表现在高分子骨架的机械支架作用、邻基效应、协同效应、模板效应、包络效应、聚合物形态、聚集态效应等方面, 现依次叙述于后, 并以实例说明之。

一、高分子骨架的机械支架作用

高分子的骨架的本身虽没有功能基, 但它却是功能基所依附的骨架。连接在高分子骨架上的功能基才能显示出高分子效应。因此, 可以说没有高分子骨架就没有高分子效应。

功能基连接在交联的高分子骨架上, 其不溶性为高分子试剂、离子交换树脂、螯合树脂、高分子催化剂、固定化酶 (immobilized enzyme) 等在应用上带来易与液相分离的许多优点; 不同种类的树脂之间的相

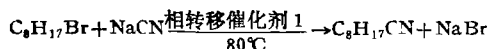
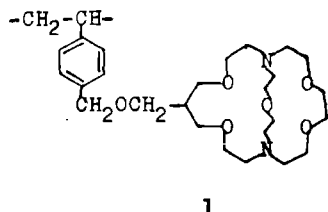
互难接近性为三相试验 (three phase test) 提供了基础, 为混床树脂的分离带来方便; 高分子试剂的非挥发性从而消除或降低某些试剂的毒性、恶臭、易爆性, 提高了安全性; 高分子骨架提供的空间位阻, 使功能基反应时提高了选择性, 也有利于不对称合成。连有功能基的高分子存在着疏水性、亲水性、静电场, 当低分子试剂接近此微环境进行反应时, 由于微环境效应 (microenvironmental effect) 而呈现出一定程度的特殊性。另一方面, 功能基在骨架上的分布密度是可以人为地调节的。稀疏地分布在高分子链上的功能基处于“高度稀释”状态, 避免了功能基之间的相互缔合、反应及影响。这有利于用 Merrifield 固相合成法制取高纯度的分子量大的多肽; 这也有利于高分子金属络合物的催化活化中心成千倍地提高催化活性。当功能基高密度地连接在高分子骨架上则出现高容量功能基的树脂, 从而提高了离子交换树脂的交换容量, 提高了高分子试剂的“浓度”。因而, 控制树脂的功能基容量是重要的。

离子交换树脂、吸附树脂、螯合树脂、高分子催化剂、固定化酶、高分子试剂、固相合成、三相试验等都充分地利用了高分子骨架的不溶性, 以便与水溶液、有机溶剂分离; 也充分地利用了高分子骨架的机械支架

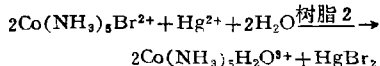
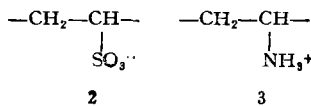
作用,将各种功能基以不同的密度连接在高分子骨架上,以发挥其优良性能,开拓其美好的应用前景。

前文树脂上的固相合成(一)多肽、低聚核苷酸、寡糖的固相合成^[1];树脂上的固相合成(二)在有机合成中的应用^[2]中,列举了许多有机化合物、低聚物、多肽的合成。在这些合成中,皆充分地利用了具有高分子骨架的各种功能性树脂在低分子化合物——产物、过量的试剂、反应副产物、溶剂中的不溶性,从而简化了合成工艺、产物易于分离提纯、有好的收率。

上述这类例子还有很多。高分子胺冠醚1既不溶于NaCN水溶液,也不溶于有机相溴辛烷,它却是高效的相转移催化剂(phase transfer catalyst)。下列反应较难进行,但在树脂1的催化下,竟使壬腈的收率高达100%。由于树脂1的不溶性,因而产品、催化剂的分离甚方便。



在水溶液中进行的阳离子之间的反应,由于少量的阴离子聚电解质的加入,使反应速率以惊人的倍数递增。有时可加快10万倍(10^5)之巨。添加相应的无机阴离子却只能略微增加反应速率。例如下列反应由于聚电解质2的存在,大大地加快了反应速率^[3]:

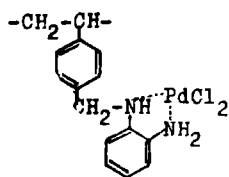


这是由于高分子链上密集地连接着的一 SO_3^-

功能基,形成一带负电荷的静电场,强烈地吸引着这两种阳离子。在此微环境中,阳离子浓度特别高,因而加快了反应速率。

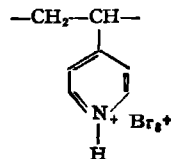
总之,阴离子之间的反应可用聚电解质3来加速。

高分子金属络合物是一类新发展的高分子催化剂,在树脂表层下的深处仍有催化活性中心的存在。由于惰性的高分子骨架的保护作用,它们在空气中较不易失活,也不腐蚀金属容器。而相应的低分子金属络合物却易失活,对金属具腐蚀性。高分子金属络合物4是最近研制成的一种性能优良的催化加氢的高分子催化剂^[4]。



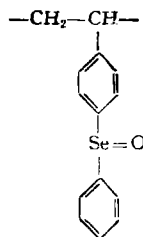
4

Br_2 、 HBr 皆具挥发性,强刺激性,但是高分子溴化试剂5却避免了这些缺点。树脂5使烯烃、酮起溴化反应,收率甚佳。而且高分子试剂5易制备,可再生。



5

低分子有机硒化合物有毒性和恶臭,但高分子硒酚、硒氧化物6却无此缺点。树脂6是最新发展起来的高分子氧化剂,有良好的选择氧化性^[6]。



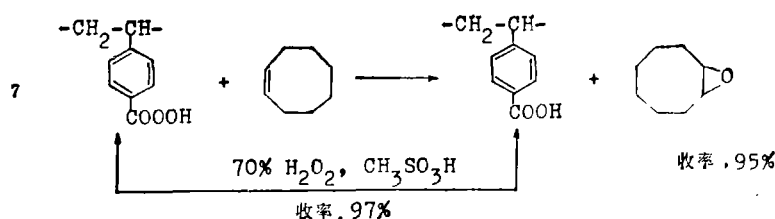
6

表 1 树脂5与烯烃、酮的溴化反应⁽⁵⁾

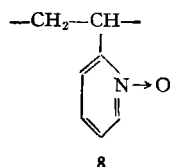
烯烃、酮	反应温度(℃)	产 物	收率(%)
$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	室温	$C_6H_5CHBr-CHBrC_6H_5$	98
$C_6H_5-CH=CH_2$	室温	$C_6H_5CHBr-CH_2Br$	99
环己酮	室温	2-溴环己酮	100
$C_6H_5COCH_3$	室温	$C_6H_5COCH_2Br$	99
$C_6H_5COCH_2CH_3$	甲醇回流	$C_6H_5COCHBrCH_3$	100

有机过氧酸极易爆炸,但是高分子过氧羧酸 7 却十分稳定,不会爆炸。 -20°C 放置数月,活性不减。用其氧化环辛烯得环氧

环辛烷收率高达95%,分离方便,再生也易⁽⁷⁾:



高分子的骨架作用有时是神奇的。分子量大于3万的聚2-乙烯-N-氧吡啶是一种治疗慢性或急性硅肺纤维症的药物,用于临床。但是低分子模型化合物或齐聚体(oligomer)却无药理活性。

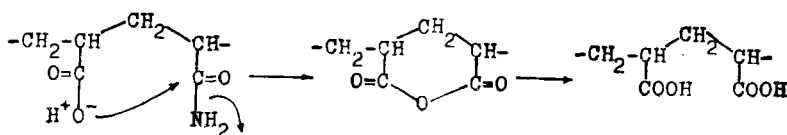
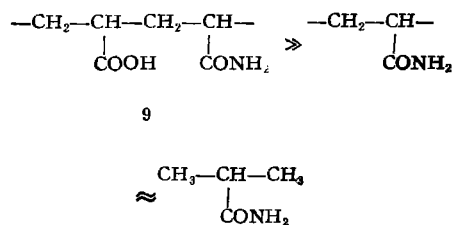


二、邻基效应

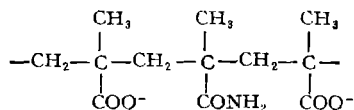
在同一高分子链上的相邻功能基,尤其是相邻而又不相同功能基之间的相互影响是十分普遍而又显著的。这明显地表现在高分子化学反应的过程中,体现在对反应速率的

影响以及最终对功能基转化率的影响。这种影响称之为邻基效应。

聚(丙烯酸-丙烯酰胺) 9 的水解初速,比聚丙烯酰胺快几千倍,后者水解初速与低分子模型化合物 α -甲基丙酰胺却相似。聚丙烯酰胺随着水解反应的进行,速率逐步加快,出现所谓的自催化作用。一般认为这是由于邻基 $-COOH$ 亲核攻击形成酸酐结构,而后急速水解所致⁽⁸⁾。

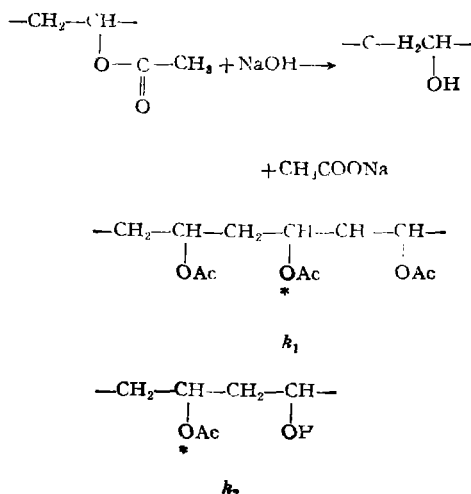


在聚 α -甲基丙烯酰胺的碱性介质中进行水解的场合下,情况则不相同。在反应初期,其水解速率与低分子模型化合物 α, α -二甲基丙烯酰胺相似。但当功能基转化率达到72%时, $-\text{CONH}_2$ 的邻基都已转化成与介质中的 OH^- 带相同负电荷的 $-\text{COO}^-$ 时, 由于同电荷离子间的相斥性, 使 OH^- 很难接近 $-\text{CONH}_2$ 。因此, 此时甚至观察不到水解反应的继续进行。除非提高反应温度, 才能使水解反应略有改善。



在 高 分 子 化 学 反 应 中，要 考 虑 反 应 前 后 高 分 子 链 电 荷 性 质 的 变 化。当 部 分 功 能 基 转 化 为 与 试 剂 相 同 电 荷 的 离 子 基 后，可 明 显 降 低 其 邻 基 的 反 应 性。这 就 使 得 某 些 大 分 子 链 中，并 非 所 有 的 功 能 基 都 能 进 行 反 应，导 致 反 应 的 不 彻 底 性。

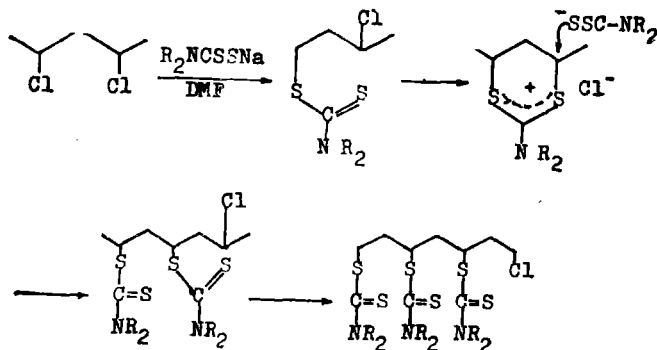
聚醋酸乙烯酯在碱的水溶液中进行水解时，随着水解程度的提高反应速率也加快。水解后期的速率比初期快得多，水解速率常数 k_2 比 k_1 大约100倍。随着水解程度的提高，高分子链上水溶性的羟基逐渐增多。聚醋酸



乙烯酯从不溶性转变成溶胀、进一步转变成可溶性，从而加快了水解速率。

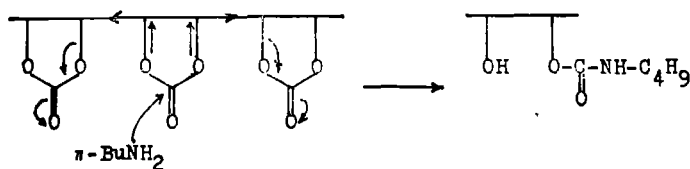
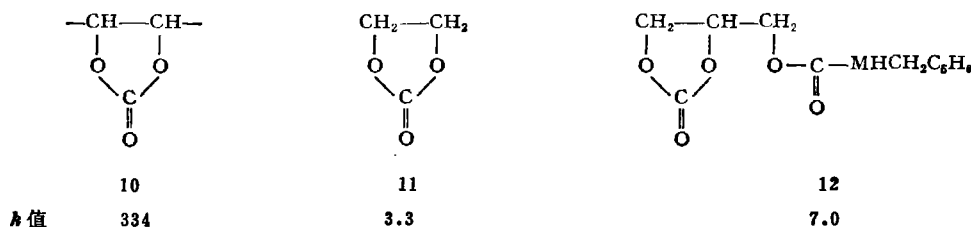
聚合物在分子化学反应的前后，溶解性的改变，明显地影响着反应速率，最终会影响到功能基转化率，即反应能否彻底进行到底。这又是一个重要的规律。

聚氯乙烯中的氯原子活性是低的。但在非质子强极性溶剂DMF中， R_2NCSS^- 顺利地取代了PVC中的氯原子。由于下列邻基效应的存在，使此亲核取代反应比相应的低分子模型 $\text{CH}_3\text{—Cl}$ 约快100倍^[9]。



聚乙烯碳酸酯10与正丁胺的胺解反应速率常数 k 值是低分子模型化合物11的100倍,化合物12的 k 值仅是11的2.1倍,因此

新形成的 $n\text{-BuNH-COO-}$ 基不会产生自催化效应。

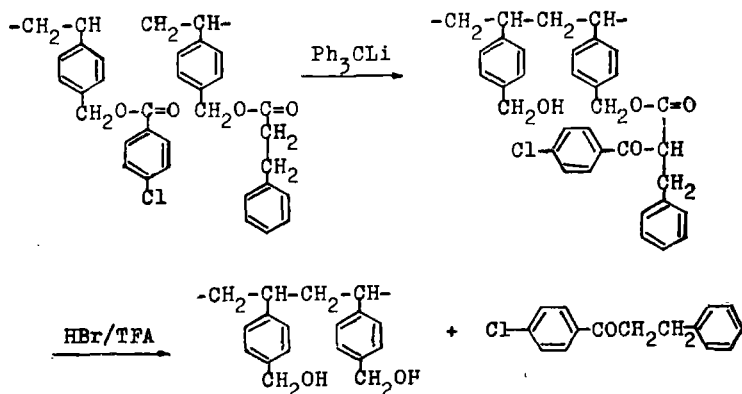


可能由于如式13所示, 邻基的吸电子效应使中间的 $\text{C}^*=\text{O}$ 显示出电正性, 易受胺的亲核进攻, 导致胺解速率极迅速。当反应程度达到 35% 后, 这种胺解速率显著地下降^[10]。

聚丙烯酸与 Cu^{2+} 的络合物生成常数 ($k = 9.1 \times 10^9$) 比低分子模型化合物戊二酸的 ($k = 7.24 \times 10^2$) 高 10^7 倍。突出地说明了邻基效应显著地提高了聚丙烯酸与 Cu^{2+} 的络合物的稳定性。这种现象在螯合树脂中很常

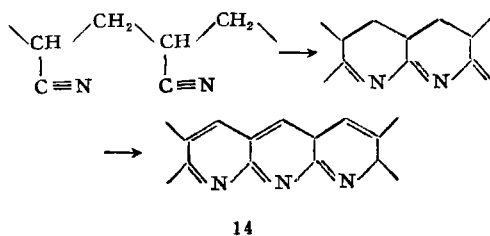
见。

可烯醇化和不能烯醇化的两种羧酸以酯键的形式连接在同一高分子骨架上, 由于它们处在相邻位置上, 很容易发生大分子内的酯缩合反应。例如下列反应中 $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{---COCH}_2\text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5$ 的收率高达 85%, 而在相同条件下的低分子反应物的收率仅是 20%。邻基效应大幅度地提高了产物的收率^[11]。

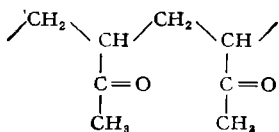


在特殊场合下, 邻基之间的反应导致梯形聚合物的形成。例如聚丙烯腈在高温下处理, 生成梯形聚合物14。

以上列举了邻基效应使高分子化学反应变得更容易进行的实例。在另一方面, 在某些场合下, 邻基效应使一些高分子化学反应



变得难于进行。例如聚丙烯酸的 α -卤代；聚乙烯醇的Oppenauer氧化反应，使仲醇氧化成羰基；聚乙烯甲酮15的Meerwein还原反应，使羰基还原成仲醇等反应是难于进行的。



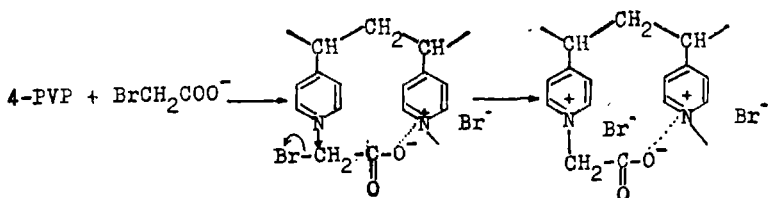
15

三、协同效应

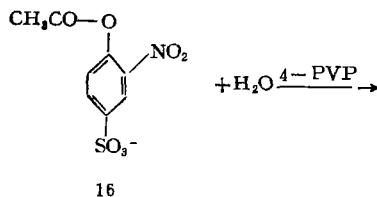
协同效应是指连接在分子链上的二种或二种以上的功能基在分子化学反应中互

相配合，对反应发挥更佳的作用。在酶促反应、高分子催化剂催化的反应中充分显示这种效应的存在及其优越性。

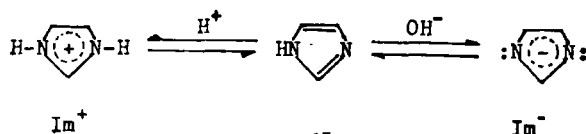
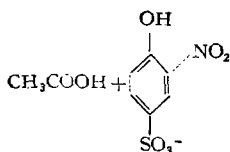
在聚乙烯吡啶(4-PVP)的链上，一部分带有正电荷的季铵化的吡啶环，强烈地吸引着 $\text{Br}-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 带负电荷的 $-\text{COO}^-$ 这一端，而邻近的游离的吡啶环对 $\text{Br}-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的另一端进行亲核攻击，互相协同配合，加速了Menschutkin反应。当pH由3.26降到2.55，此反应的反应速率常数 k 由4增加到6.7，加快了反应。以 $\text{Br}-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 代替 $\text{Br}-\text{CH}_2\text{COO}^-$ ，其他条件完全相同的情况下， k 值却由0.34下降到0.21，反应变慢。这些事实有力地证实下列的反应过程。



4-磺酸-2-硝基酚的乙酸酯16在部份质子化的4-PVP催化下水解。当未质子化的吡啶环 $\geq N$ 的摩尔分数为0.65时，水解速率常数 k 值达最高值。质子化的吡啶环 $\geq \text{NH}^+$ 吸引着分子16的磺酸离子 $-\text{SO}_3^-$ 一端，近旁的 $\geq N$ 对酯基 $-\text{COO}-$ 进行亲核攻击。协同



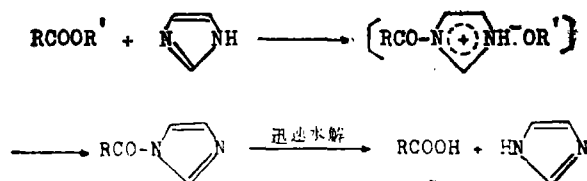
16



17

效应加速了酯的水解。若以低分子模型化合物 α -甲基吡啶代替4-PVP或以电中性的一 NO_2 基代替化合物16中的一 SO_3^- 基，这两种场合下，皆不存在协同效应，因而水解速率很慢。

胰蛋白酶(Chymotrypsin)能有效地催化蛋白质或酯水解。它本身也是一种蛋白质，含有具有咪唑(imidazole)基的组氨酸。咪唑的氮原子上有氢和未共享电子对，能催化酯的水解。咪唑是固体粉末，能溶于水。随着溶液pH的变化，其结构也按下式而变化。当电中性时 $N/\text{NH}=1$ ， N/NH 比值随pH增加而增加。咪唑催化酯水解的机理是先夺取酯中的酰基，形成的酰咪唑迅速水解，释放出羧酸。



对硝基苯酚乙酸酯18是一种中性酯，分别用聚4(5)-乙烯咪唑PVI_m19和咪唑17为催化剂使其水解。表2中的 α_1 是非离子化咪唑所占的摩尔分数，当 $\alpha_1=1$ 时则不存在 Im^+ 、 Im^- ，全是17结构式。 k_{cat} 是催化水解速率常数。由表中数据知，随着pH值的增加， α_1 、 k_{cat} 值也增加。在PVI_m场合下 k_{cat} 的提高比咪唑快。当 $\alpha_1=1$ 时， k_{cat} 会有最高的值。

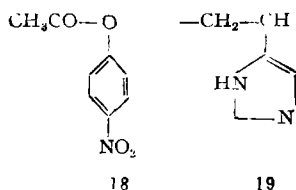
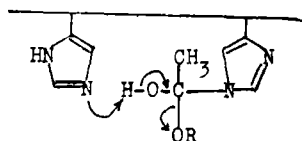


表2 对硝基苯酚乙酸酯的催化水解

pH	PVI _m		Im	
	α_1	k_{cat}	α_1	k_{cat}
6.03	0.35	3.2	0.09	5.5
6.70	0.52	14.1	0.32	13.5
7.12	0.67	28.9	0.57	22.7
7.48	0.78	41.8	0.75	25.5

10%甲醇-水溶液中水解，离子强度 0.01， k_{cat} 单位为 $1/\text{mol} \cdot \text{min}$ 。

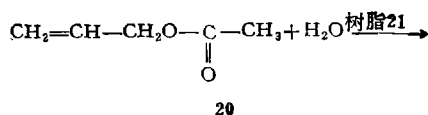
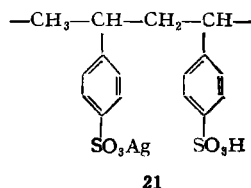
PVI_m 催化酯水解的协同效应，可用下列图式表示之：

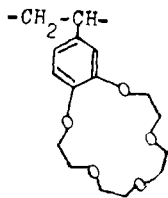
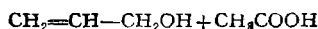


酶在酶促反应中有自动控制反应的能力。酶对环境（例如 pH、温度等）的变化很敏感。例如不同的 pH，可使酶促反应迅

速进行，或使反应完全停止进行。因此，在模拟酶的仿生高分子催化剂的研究中，都十分重视这种自控性的探索。PVI_m 对酯的催化水解时，其催化效率受 pH 的影响较大，比较敏感。当 $\alpha_1=1$ 时， $\text{N}/\text{NH}=1$ ，PVI_m 高分子链呈电中性，高分子链是柔韧的、卷曲的，此时催化效率最佳， k_{cat} 值最大。改变溶液的 pH，则 N/NH 值小于（或大于）1，PVI_m 高分子链带有正电荷 Im^+ （或负电荷 Im^- ）。由于带同符号电荷的功能基相互排斥，使高分子链提高了刚性，催化效率降低。这一点与酶的分子形态的改变，影响着酶促效率也是一致的。

聚苯乙烯磺酸 $\text{PS-SO}_3\text{H}$ 是强酸型离子交换树脂，能催化乙酸烯丙酯20的水解反应，当加入氢氧化钾使树脂逐步转变成 K^+ 型时，20的水解速率直线下降。在乙酸正丙酯的场合下，将树脂逐步转变成 Ag^+ 型，则水解速率也出现直线下降的现象。但是在乙酸烯丙酯20的场合下，当树脂 $\text{PS-SO}_3\text{H}$ 逐步转变成 Ag^+ 型，酯20的水解速率却反而随之逐步加速。当银盐链节约占 50% 时（如21式），酯20的水解速率达最高值。这是由于银盐与 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 形成络合物，把酯20吸引到树脂上，有利于水解反应的进行^[12]。





22

大环冠醚树脂22记为 P15C5, 它对 K^+ 的吸附量是每个冠醚平均吸附0.4个 K^+ 。但是低分子模型化合物甲基15C5冠醚却只能吸附0.2个 K^+ 。P15C5 对 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 的络合能力都比甲基15C5冠醚强。这是大分子冠醚中相邻的冠醚环链节协同络合碱金属离子的缘故^[13]。

四、模板聚合

模板聚合(template polymerization)是一类新的聚合方法, 它是在模板聚合物存在的条件下, 单体在模板聚合物分子提供的特殊的反应场中进行聚合, 聚合反应的速率、制得的子体聚合物的聚合度、立体规整性、序列结构、性能等受到模板聚合物特殊的影响, 因此它是高分子设计及仿生高分子方面的重要手段。生物体内蛋白质的合成、脱氧核糖核酸(DNA)的遗传信息的贮存和复制都与模板聚合有密切关系。生物体内的高分子合成有许多特点: 生物高分子的分

子量的单一性、非统计性, 不同单体链节的严格序列顺序排列, 立体规整性、高次结构性, 合成时的“情报”活性、选择性, 在温和的条件下有高的反应活性, 省能源、省资源、无公害等。模板聚合的深入研究有助于从分子水平来阐明生命现象的本质, 故有深远的意义。模板聚合种类较多, 分别简介于后。

1. 利用共价键结合的模板聚合

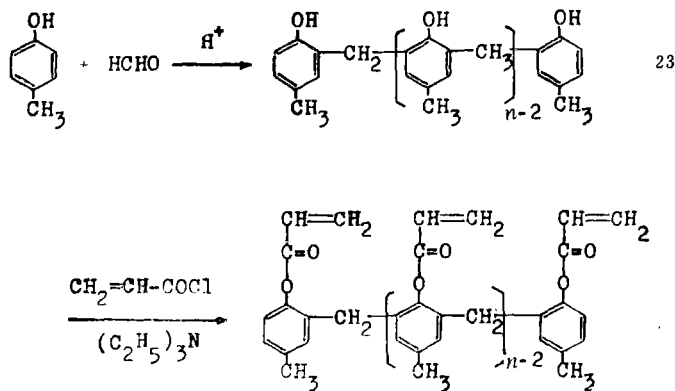
Kämmerer等, 以对甲酚和甲醛的低聚物23为模板, 使它们以共价键与丙烯酰氯单体相结合, 经游离基聚合后再水解, 从而最早实现了指定分子量的模板聚合。

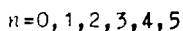
相似地, 以甲酚与甲醛二聚体的硝基化合物24为模板, 与氨基受保护的甘氨酸反应生成一种酯25, 经酸解除去保护基, 中和之后得化合物26, 由于硝基的存在它是一种活性酯, 而且由于二聚体模板的存在使两个活性酯基处在同一个分子的相邻位置上, 很容易使氨基酰化, 并进一步形成环状的二肽。释放出的模板仍可重复使用。

同样的原理, 若使用模板23与环氧氯丙烷相结合之后, 可进行开环聚合, 制取低分子量聚醚。

2. 利用酸碱基团相互作用的模板聚合

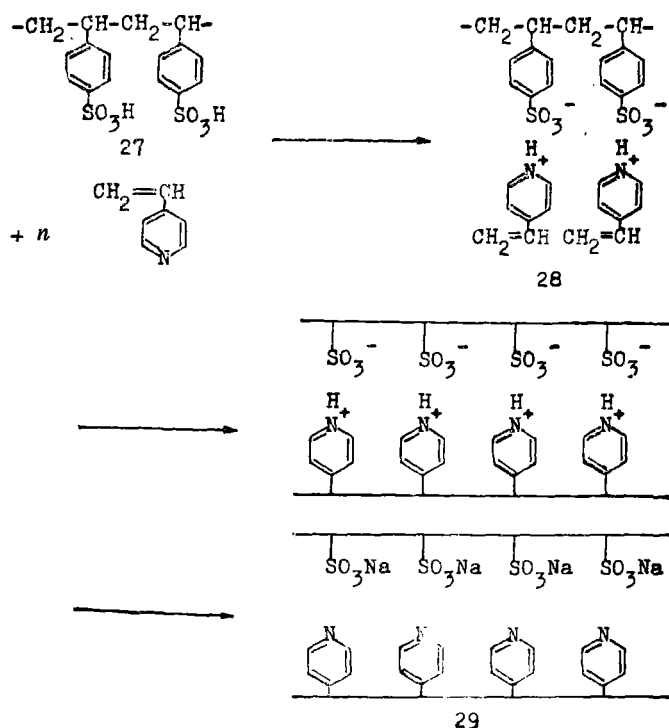
Каргина等报道了高分子聚酸(或聚碱)与碱性(或酸性)单体之间相互作用, 进行模板聚合。





无需借助于引发剂和其它催化剂4-乙烯基吡啶在线形的聚苯乙烯磺酸模板27的存在下,在水溶液中很容易聚合,当聚苯乙烯磺酸与4-乙烯基吡啶的摩尔比为1:1时,聚合速率达到最大值。模板27上的磺酸基与吡啶基相互作用形成具有铵正离子、 $-\text{SO}_3^-$ 基的

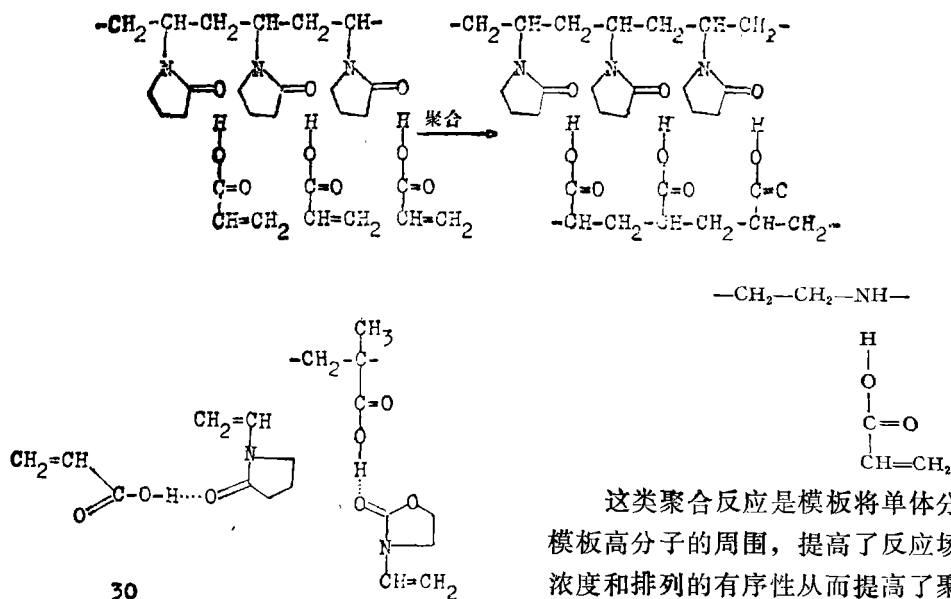
高分子离子复合物28,而且以乙烯基向外的形式有规则地排列着,而后进行聚合,经碱化可分离出子体聚合物,聚4-乙烯基吡啶29。研究表明只有与聚苯乙烯磺酸形成盐的乙烯基吡啶单体才能发生聚合反应,而与乙烯基吡啶的用量无关,红外光谱进一步证实了此结论。



使用其它的聚酸,例如聚丙烯酸、聚L-谷氨酸等作为模板对碱性单体的聚合也有同样的效应。

同样地,用高分子碱作为模板,酸性单体也可进行模板聚合。Ferguson等用聚乙烯吡咯酮为模板使丙烯酸聚合。发现:聚乙烯吡咯酮的存在大大加快了丙烯酸的聚合速

度;产物聚丙烯酸与模板聚乙烯吡咯酮的聚合度大体上成比例关系。在极性溶剂中,两种单体乙烯吡咯酮与丙烯酸的摩尔比为1:1,如30时,聚合速率达到最高值。若模板为聚甲基丙烯酸,则N-乙烯-2-噁唑啉酮也很容易聚合,如31式。



聚乙烯亚胺—CH₂CH₂NH—、聚环氧乙烷—CH₂CHO—等聚碱可以作为酸性单体丙烯酸的模板，如图1，当聚乙烯亚胺链节单元与丙烯酸的摩尔比1:1时，有最高的聚合速率。而低分子化合物四乙烯五胺却不能起模板作用。

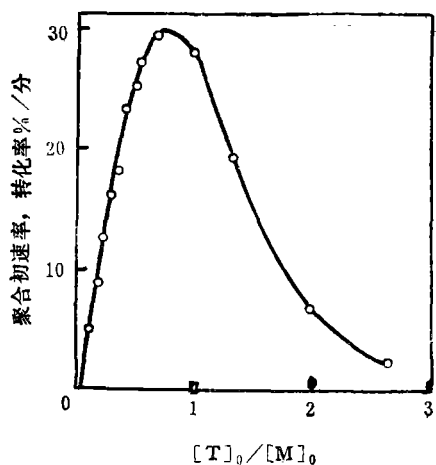


图1 聚乙烯亚胺存在下的丙烯酸聚合
 [T]₀ = 聚乙烯亚胺的初浓度; [M]₀ = 丙烯酸的起始浓度 = 0.1 摩尔/升; [AIBN] = 引发剂浓度 = 6 × 10⁻³ 摩尔/升; 辐照波长范围 3650 ~ 3663 Å

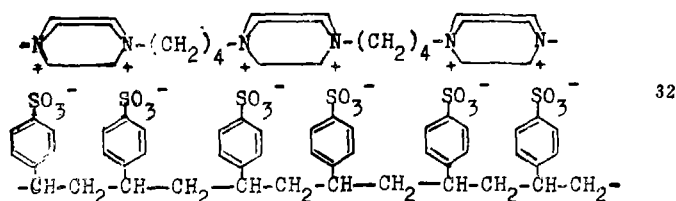
这类聚合反应是模板将单体分子吸附到模板高分子的周围，提高了反应场中单体的浓度和排列的有序性从而提高了聚合速率。假若在以聚碱为模板的情况下添加有机酸；或在以聚酸为模板的情况下添加有机碱，则会发生单体与添加物之间对模板大分子的吸附竞争，从而降低模板聚合速率，严重时甚至可能完全抑制模板聚合反应。表3是在以聚乙烯亚胺为模板场合下进行丙烯酸聚合时添加 α-羟基异丁酸对聚合速率的影响。

近来对于高分子络合物的研究很活跃，它可以由两种带相反电荷的聚电解质制成，例如，抗凝血高分子材料 Ioplex 101。另一方面，可以利用主链上带有离子聚合物 (ionene) 例如 32、33，它们是具有季铵结构带有正电荷的聚合物，以此为模板使乙烯磺酸、对苯乙烯磺酸、丙烯酸等酸性单体聚合制得的高分子络合物。生成的高分子络合物有较高的结晶性，立体构型也较好，生成的子体聚合物有可能与模板分子分离。

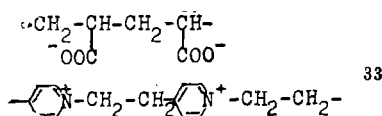
表3 添加 α-羟基异丁酸对丙烯酸聚合速率的影响*

(α-羟基异丁酸)/[丙烯酸]	0	1	2
聚合初速度	27	0.5	<0.1

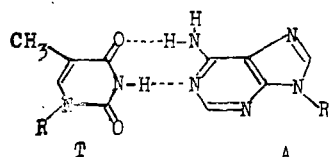
* 条件同图1, [T]₀/[M]₀ = 0.39。



32

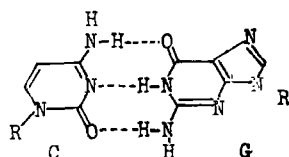


33



R=H

34



35

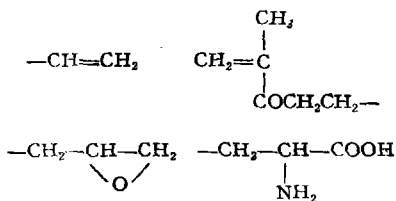
3. 利用氢键作用的模板聚合

利用氢键作用的模板聚合在生物合成中十分重要,脱氧核糖核酸DNA的核糖上有4种核酸碱:腺嘌呤A、鸟嘌呤G、胸腺嘧啶T和胞嘧啶C。这些核酸碱之间有固定的配对方法,A、T之间有二个氢键,C、G之间有三个氢键相互结合。DNA具有双螺旋结构,两个螺旋链是通过核酸碱之间的氢键相互作用结合起来的,双螺旋可以分开,也容易结合,DNA在蛋白质复制、遗传中起着重要作用。

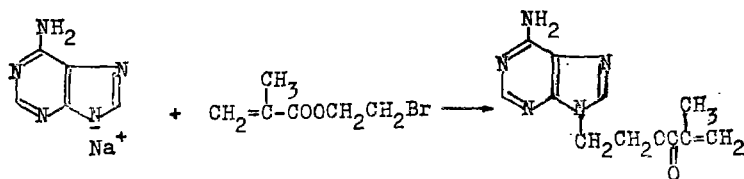
Gouliān等人以大肠杆菌噬菌体的单链环状DNA(含5500核酸基)作模板,成功地合成了具有生物活性的DNA。他们是以酶

为催化剂,利用核苷酸碱基之间的氢键作用进行模板聚合。这种以天然产物为模板最终合成出与天然产物完全相同的具有生物活性的“合成天然DNA”,是模板聚合的一大创举。

竹木喜一合成了一系列含有核酸碱的单体,例如式34、35中R分别为:



等可聚合基团的单体。以单体MAOA36为例,其合成方法为:

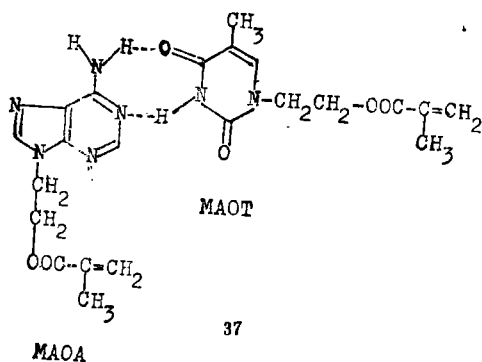


36

这些具有悬臂(space arm, spacer)的核酸碱单体在共聚合过程中,单体之间的氢键对共聚合有一定的影响。单体MAOA与

MAOT在强极性溶剂二甲基亚砜中,竞聚率乘积 $r_1 r_2 = 1.1$,为杂乱共聚。但在极性小的溶剂二氧六环中, $r_1 r_2 = 0.30$,接近于交

替共聚。因为在极性小的溶剂中,MAOA与MAOT之间能形成氢键而排列整齐,如式



37,因而共聚时交替得较好。但在强极性溶剂中,单体之间的氢键难形成,故是杂乱共聚。

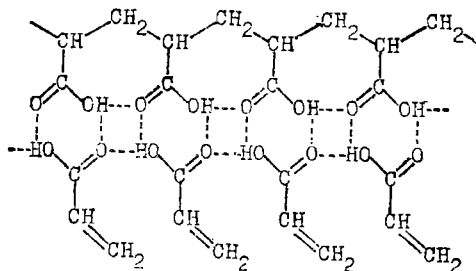
将MAOA均聚物与MAOT均聚物按不同的比例相混合,并用紫外光谱仪测定其消光度,发现它不符合比尔定律,这是由于聚合物之间也存在着氢键的相互作用。相互间氢键作用力越大,偏离比尔定律也越大。

以MAOA的均聚物PMAOA为模板,单体MAOT的聚合速率大为加快,这说明单体分子与模板高分子之间先形成氢键,排列较整齐,加快了聚合速率。若用PMAOT作模板,随着[PMAOT]/[MAOA]摩尔比之增加,单体MAOA的相对转化率逐渐上升,

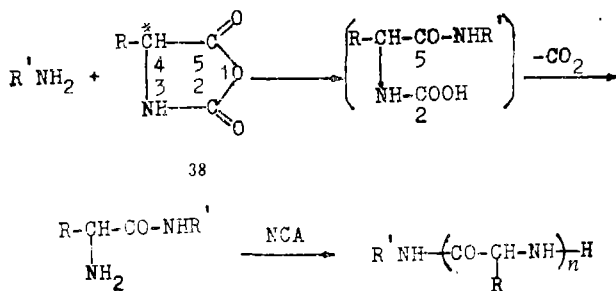
说明单体MAOA与模板PMAOT之间存在着氢键。

根据同样原理,可以利用含有核酸碱的聚合物与某些核酸碱、抗癌药物之间形成氢键来分离、提纯这些贵重的化合物。

丙烯酸在本体聚合、均相聚合中存在着自动加速效应。红外光谱分析证实在不同的溶剂体系中,丙烯酸的氢键结合有不同的形式。而聚合的自动加速现象发生在“线型齐聚”排列时,这是由于丙烯酸的线型齐聚体的作用如同模板,从而使单体分子与模板分子以氢键结合,分子排列如下式,从而有利于聚合的缘故。



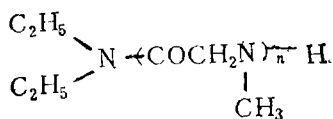
井上详细综述了利用模板的N-羧基- α -氨基酸酐(NCA)38的开环聚合、单体的手征性、对映体的反应活性及立体选择性聚合反应(stereoselective polymerization)。单体NCA的开环聚合可用胺水、碱、金属醇盐有效地引发,例如,伯胺攻击NCA的第五



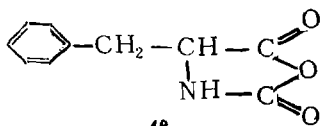
位置的羰基,按下列机理形成聚 α -氨基酸。

若用多肽型催化剂聚肌氨酸等来催化引发NCA聚合,聚合速率大为提高。例如,聚肌氨酸的N,N-乙基酰胺39催化DL-苯

丙氨酸NCA 40的聚合,反应较预计的快100倍。当催化剂39的聚合度在小于20的情况下,聚合速率随引发剂的聚合度 n 值之增加而加速。经研究这类反应的高速率是由于单



39



40

体 NCA 与催化剂的长链及增长着的聚 α -氨基酸链能形成氢键而被吸附在链节上, 这就有利于真正起催化活性的链末端氨基对吸附着的单体的第 5 位置的羰基进行攻击, Weingarten 提出了如图 2 的模型, 今西提出图 3 的机理, 解释了聚合速率加快的原因。这种现象称为链效应 (Chain effect)。

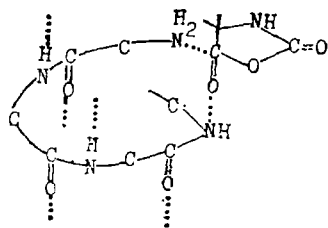
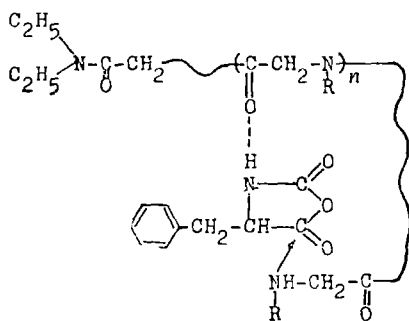


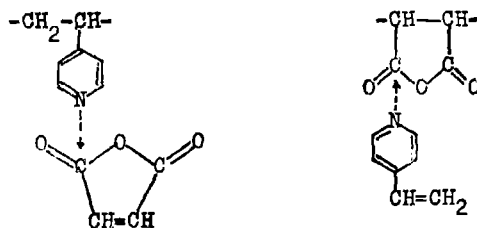
图 2 NCA 聚合链增长末端的模型

图 3 聚 N -烷基甘氨酸二酰胺催化 DL-苯丙氨酸 NCA 的聚合机理

4. 利用电荷转移作用的模板聚合

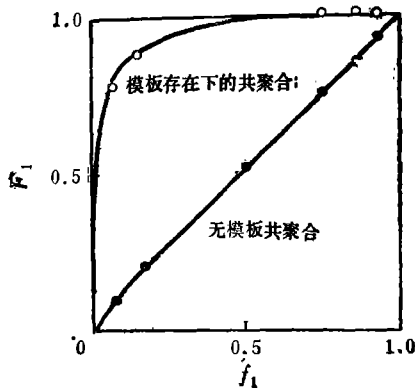
利用大分子电子供体 (或电子受体) 与单体电子受体 (或电子供体) 之间的电荷转移作用, 进行模板聚合的研究是很有意义

的。顺丁烯二酸酐是分子对称的强电子受体, 在一般情况下不发生均聚, 但是它可与大分子电子供体聚 4-乙烯吡啶形成电荷转移络合物, 因此以聚 4-乙烯吡啶 PVP 为模板, 在氯仿或硝基乙烷为溶剂时, 顺丁烯二酸酐很容易进行聚合, 水解得聚丁烯二酸。



相反地, 以聚丁烯二酸酐为模板, 2-乙烯吡啶或 4-乙烯吡啶不需要引发剂即能迅速聚合, 而且聚合速率显著增快。只有与模板结合的 4-乙烯吡啶才进行聚合。若模板的聚合度为 12 时, 产物聚 4-乙烯吡啶的聚合度为 14~15, 模板与子体聚合物有很好的对应性。

由图 4 可知 4-乙烯吡啶 (M_1) 与对-氯苯乙烯 (M_2) 共聚合时, 在无模板存在场合下, 所得的共聚合的组成是与原料组成比例完全相同的; 但当以聚丁烯二酸酐为模板时, 聚合的情况就大不相同, 单体 4-乙烯吡

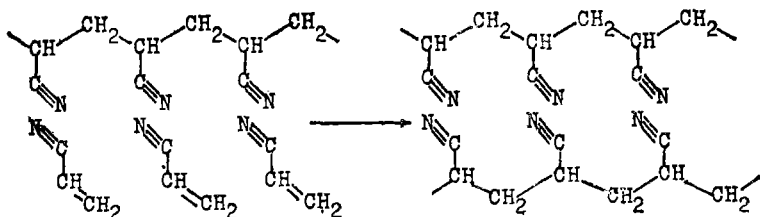
图 4 聚顺丁烯二酸酐存在下的 4-乙烯吡啶与对氯苯乙烯的共聚合
• 无模板共聚合; ○ 模板存在下的共聚合

啉与模板分子形成电荷转移络合物,有利于4-乙烯吡啶的均聚反应的进行。

5. 利用偶极作用的模板聚合

带有极性基团的单体和模板可以通过偶极之间的作用,使单体分子规整地排列,进行模板聚合。例如,一般的聚丙烯腈在其单体中仅是稍微溶胀,但丙烯腈若在77K或

178K时,用 γ 射线辐射可以制得一种高度展开的聚丙烯腈,以此为模板,它只能与单体丙烯腈成为良好的混合体,除去过剩的单体后,将此混合体在20℃、 γ 射线辐照,则发现混合体中的单体比普通的丙烯腈以快得多的速率进行聚合。这说明存在着模板效应,动力学研究也证明这种效应的存在。

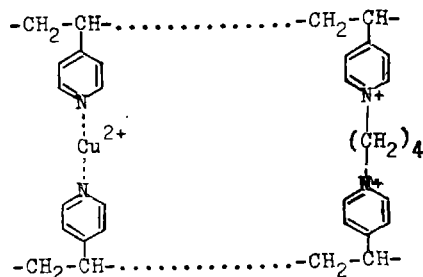


6. 立体选择性模板聚合

纯净的甲基丙烯酸甲酯在加热时也难聚合,但在模板聚甲基丙烯酸甲酯的存在下却可顺利地聚合。子体聚合物的立体规整性受到模板定向度的强烈影响:全同立构PMMA为模板得到的子体聚合物是间同立构PMMA;反之间同立构为模板得到全同立构子体聚合物;无规模板得到无规的聚合物。对于生成的全-间同聚甲基丙烯酸甲酯的立体复合物(stereocomplex)的研究表明:无论是溶液聚合或本体聚合中,两种立构的组成比例是一定的。甲基丙烯酸甲酯的聚合速率也受模板的立体规整性、分子量及溶剂种类的影响。在模板PMMA分子量基本相同的情况下,模板的立体规整性对甲基丙烯酸甲酯的聚合速率的影响,按下列顺序递降:1:1的全同-间同立体复合物>全同立构>间同立构>无规,即以无规立构的PMMA为模板时,单体的聚合速率最低。在模板都是全同立构或都是间同立构的场合下,则分子量大的模板使单体的聚合速率更快。MMA的立体选择模板聚合的机理还不甚清楚,有人认为这是模板与增长着的游离基之间缔合的程度有关。

7. 利用“模板”离子的交联反应

在螯合树脂制备过程中为了提高树脂对特定金属离子的吸附,将离子先吸附在这种树脂上,而后用交联剂使之进行交联反应,反应后洗脱掉“模板”离子,如此制得的螯合树脂对“模板”离子的选择吸附性大为提高。例如,聚4-乙烯吡啶对 Cu^{2+} 的“模板”离子用1,4-二溴丁烷交联剂制得树脂41,其 k 值提高到1750(升/摩尔),大了一个数量级。树脂41对 Cu^{2+} 的吸附率为52%,若交联时无“模板”离子 Cu^{2+} 的存在,则生成的树脂对 Cu^{2+} 的吸附率仅为15%。



41

高分子效应还涉及包络效应、聚合物形态和聚集态效应等方面,笔者将在适当场合作进一步介绍。限于篇幅先介绍上述四种效应。

参 考 文 献

- [1] 陈义镛, 离子交换与吸附, 1987, 3(3), 62.
 [2] 陈义镛, 离子交换与吸附, 1988, 4(2), 130.
 [3] Ise, N. and Matsui, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4242.
 [4] 何炳林、孙君坦、王俐, 中国化学会《精细高分子化学学术论文报告会预印集》, 1986, 171.
 [5] Frechet, J.M. J., Farrall, M. J. and Nuyens, L. J., *J. Macromol. Sci. Chem., A*, 1977, 11, 507.
 [6] Manecke, G. and Reuter, P., *J. Polym. Sci.*, *Polymer Symposium*, 1978, 62, 227.
 [7] Frechet, J.M. J. and Haque, K. E., *Macromolecules*, 1975, 8, 130.
 [8] 大河原信, 有机合成化学协会志, 1970, 28, 1.
 [9] Nakai, T., Ueno, Y. and Okawara, M., *Tetrahedron Lett.*, 1967, 3831.
 [10] Немпровский, В. Д., Сяорофобов, С., *Высоком. Соед.*—1967, А-9, 2142.
 [11] Kraus, M. A. and Patchornik, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 7325.
 [12] Affrossman, S. and Murray, J., *J. Chem. Soc., B*, 1966, 1015.
 [13] Kopolow, S., Esch, T. E. H. and Smid, J., *Macromolecules*, 1971, 4, 359.

The Polymeric Effect

Chen Yiyong

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou)

Summary A review of polymeric effect has been examined by many distinguished examples. The polymeric effect is comprised by the mechanical support action of polymeric bone, the effect of neighbouring groups, synergistic effect, template polymerization and so on.

Key words Support action, Neighbouring, Synergistic, Template polymerization, Polymeric effect

(上接第43页)

Some Aspects on Photophysics, Photochemistry and Conduction of Poly(ethylene-2, 6-naphthalate)

Chen Lisheng, Liu Tongming and Qi Zongneng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summar Some outstanding properties of PEN-2,6, such as rigidity, heat resistance, fluorescence and so on, could be ascribed to its aromaticity and stiffness of molecular chains. People have studied this functional material by many means since 1967. Some phenomena of PEN-2,6 have been observed and explained. The researches on PEN-2,6 we sum up here are especially on photophysics, photochemistry and electrical conduction.

Key words Poly(ethylene-2, 6-naphthalate), Excimer fluorescence, Flash photolysis, Electrical conduction