

## L-丙烯酸薄荷酯与 2,5-二(4'-己氧基苯基)苯乙烯 无规共聚物的合成和旋光性质\*

崔家喜 宛新华\*\*

(北京分子科学国家实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871)

**摘 要** 通过自由基共聚合制备了一系列 L-丙烯酸薄荷酯(L-MtA)与 2,5-二(4'-己氧基苯基)苯乙烯(BHPSt)的共聚物 L-MtA(*x*)-*co*-BHPSt(1-*x*). 利用 UV-Vis 和 <sup>1</sup>H-NMR 光谱表征了共聚物的组成,根据 Kelen-Tüdös (K-T)方法计算得到的 L-MtA 和 BHPSt 的竞聚率分别为 0.36 和 2.46,说明两结构单元在聚合物链中倾向于无规排列. 当 BHPSt 含量较少时,共聚物在三联苯侧基的紫外吸收区呈现明显的 Cotton 效应,说明某种手性结构的形成;而当 BHPSt 含量足够大时,共聚物具有和光学活性螺旋链聚[(+)-2,5-二[4'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯](PMBPS)类似的圆二色光谱,说明 BHPSt 链段能够形成稳定的螺旋构象,且由于 L-MtA 单元的手性诱导,其旋向在某一方向占优.

**关键词** 比旋光度,旋光性共聚物,手性传递,自由基聚合,竞聚率

手性单体和非手性单体的共聚合是制备光学活性螺旋链聚合物的有效方法之一<sup>[1-3]</sup>. 在合适的条件下,手性结构单元的不对称信息能传递到非手性结构单元上,使其表现出光学活性. 根据共聚单体的不同,可以把研究比较多的旋光性乙烯基共聚物分为 3 类:(1) L-丙烯酸薄荷酯(L-MtA)分别与苯乙烯、乙烯基萘或 6-乙基-1,2-萘并菲等构成的共聚物<sup>[4-6]</sup>;(2) L-MtA 或 L-甲基丙烯酸薄荷酯与 *N*-乙基吡啶的共聚物<sup>[7]</sup>;(3) L-MtA 与 4-三氟乙酰基苯乙烯的共聚物<sup>[8,9]</sup>. 这些非手性共聚单体的一个共同特征是其均聚物自身都不能在溶液中形成稳定的螺旋构象,手性乙烯基单体与本身就能通过聚合形成螺旋链聚合物的乙烯基单体共聚所得聚合物的旋光性质与前述共聚体系的应该有所不同,但尚鲜见报道. Okamoto 等研究了手性单体 *N*-[(R)-(+)-1-(1-萘)乙基]甲基丙烯酰胺[(+)-NEMAM]与非手性单体 *N*-[(4-丁基苯基)二苯环庚基]甲基丙烯酰胺(BuPDBSMAM)的共聚合及共聚物的光学性质. 他们发现,1 mol% 的(+)-NEMAM 即能诱导共聚物表现出很大的比旋光度( $[\alpha]_{365}^{25} = 217.7^\circ$ ),主要原因是 BuPDBSMAM 能在合适条件下聚合形成单一旋向的螺旋链,少量手性单体的引入起着

调控 BuPDBSMAM 链段螺旋构象旋向的“士官”作用<sup>[10]</sup>. 我们曾报道(+)-2,5-二[4'-((S)-2-甲基丁氧基)苯基]苯乙烯(MBPS)能通过自由基聚合得到光学活性的螺旋链聚合物 PMBPS<sup>[11]</sup>. 后来的研究表明小体积苯乙烯共聚单体的引入会影响其光学活性甚至会完全阻碍螺旋结构的形成<sup>[12]</sup>,而具有与 MBPS 类似结构的 2,5-二(4'-己氧基苯基)苯乙烯(BHPSt)却能延续螺旋链的同向生长<sup>[13]</sup>.

在这个工作中,我们通过自由基共聚合制备了一系列组成不同的手性 L-MtA 与手性 BHPSt 的共聚物,表征了单体的竞聚率和共聚物的旋光性质,发现两种单体在共聚物链中倾向于无规分布. 随着手性 L-MtA 单元含量的减少,共聚物依次表现出大于、接近、小于相应单体混合物的比旋光度,基于圆二色性(CD)光谱的表征结果,提出了解释这种现象的可能模型.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与药品

苯甲醚(AR,北京化工厂)与 CaH<sub>2</sub> 一起回流后蒸出使用. 过氧化苯甲酰(BPO, CP,北京金龙试剂公司)用三氯甲烷溶解后过滤,再用无水甲

\* 2010-11-09 收稿,2011-01-30 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074001)和中国博士后科学基金(基金号 20080440249 和 200902012)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: xhwan@pku.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10289

醇沉淀得到. 四氢呋喃(THF, AR, 北京化工厂)先与  $\text{CaH}_2$  回流后蒸出, 再与金属钠、二苯酮一起回流至溶液呈兰紫色, 使用前蒸出. 2,5-二(4'-己氧基苯基)苯乙烯(BHPSt)通过我们以前报道的方法合成<sup>[14]</sup>.

## 1.2 仪器与测试条件

$^1\text{H-NMR}$  谱通过 Bruker ARX300 (300 MHz) 核磁共振谱仪测得, 用  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标. 聚合物的分子量和分子量分布用凝胶渗透色谱仪(GPC)测得, 使用 Waters 515 泵、Waters 2410 示差折光检测器以及以单分散聚苯乙烯标定的 Waters Styragel HT2 + HT3 + TH4 色谱柱. 测量时的柱温为  $35^\circ\text{C}$ , 流动相 THF 的流速为  $1.0\text{ mL/min}$ . 比旋光度用 Jasco Model P-1030 型旋光仪于  $25^\circ\text{C}$  测得, 使用光径为  $1\text{ dm}$  的石英池, 溶剂为 THF. 紫外-可见光谱用 Varian Cary-300 型光谱仪测得, 溶剂为 THF, 浓度为  $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ . CD 光谱用 Jasco J-810 型圆二色光谱仪测得, 使用光径为  $1\text{ cm}$  的石英池, THF 作溶剂, 浓度为  $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ .

## 1.3 L-MtA 的合成

在  $100\text{ mL}$  的单口圆底烧瓶中加入 L-薄荷醇 ( $5.0\text{ g}$ ,  $32\text{ mmol}$ )、三乙胺 ( $10\text{ g}$ ,  $0.1\text{ mol}$ ) 和石油醚 ( $50\text{ mL}$ ), 把混合液放置到冰浴中冷却, 然后缓慢滴加丙烯酰氯 ( $3.2\text{ g}$ ,  $35\text{ mmol}$ ) 和  $10\text{ mL}$  石油醚混合溶液. 滴加完后继续在室温反应  $2\text{ h}$ . 过滤掉沉淀后, 用  $\text{NaHCO}_3$  水溶液洗涤有机相, 然后用无水硫酸钠干燥. 在真空下旋干溶剂, 粗产品使用柱色谱提纯. 洗脱剂为二氯甲烷, 固定相为  $160 \sim 200$  目的硅胶. 产品为无色液体  $6.2\text{ g}$ , 产率  $92\%$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $300\text{ MHz}$ ,  $\delta$ ):  $0.75 \sim 0.78$  (四重峰,  $3\text{H}$ , 甲基),  $0.86 \sim 0.92$  (多重峰,  $7\text{H}$ , 甲基和次甲基),  $0.97 \sim 1.10$  (多重峰,  $2\text{H}$ , 薄荷醇),  $1.43 \sim 1.50$  (多重峰,  $2\text{H}$ , 薄荷醇),  $1.67 \sim 1.71$  (多重峰,  $2\text{H}$ , 薄荷醇),  $1.95 \sim 2.03$  (多重

峰,  $2\text{H}$ , 薄荷醇),  $4.73 \sim 4.77$  (多重峰,  $1\text{H}$ , 次甲基),  $5.77 \sim 5.82$  (四重峰,  $1\text{H}$ , 乙烯基),  $6.06 \sim 6.15$  (四重峰,  $1\text{H}$ , 乙烯基),  $6.35 \sim 6.42$  (四重峰,  $1\text{H}$ , 乙烯基).  $[\alpha]_{365}^{25} = -216^\circ$ ,  $[\alpha]_{589}^{25} = -84^\circ$  ( $c = 0.2\text{ g/dL}$ , THF). 核磁和比旋光度数据与文献报道的结果相吻合<sup>[15]</sup>.

## 1.4 自由基共聚合

以 BHPSt 投料比为  $51.9\text{ mol\%}$  为例. 在聚合管中加入 BHPSt ( $0.237\text{ g}$ ,  $0.519\text{ mmol}$ ), L-MtA ( $0.101\text{ g}$ ,  $0.481\text{ mmol}$ ), BPO ( $0.80\text{ mg}$ ,  $3.4 \times 10^{-3}\text{ mmol}$ ) 和  $2\text{ mL}$  苯甲醚. 聚合管经过冷冻—抽真空—充氮气 3 次循环之后, 在冷冻真空状态下封管. 然后在  $60^\circ\text{C}$  水浴条件下, 保持持续电磁搅拌聚合  $1.5\text{ h}$ . 然后将聚合管打破, 用  $20\text{ mL}$  THF 稀释聚合溶液并滴入到  $200\text{ mL}$  甲醇中沉淀聚合物. 过滤后干燥, 得到  $0.0436\text{ g}$  产品, 产率  $12.9\%$ .

# 2 结果与讨论

## 2.1 共聚物的合成与结构表征

共聚物  $\text{L-MtA}(x)\text{-co-BHPSt}(1-x)$  的合成路线如图 1 所示, 其中  $x$  代表了共聚物中 L-MtA 结构单元的摩尔百分含量. 一般而言, 为了减少聚合过程中单体的不平衡消耗对竞聚率表征的影响, 单体转化率控制在  $10\%$  以内, 最大的不超过  $15\%$ <sup>[12]</sup>. 改变 L-MtA 的投料量从  $22\text{ mol\%}$  到  $89.5\text{ mol\%}$ , 并通过聚合时间控制单体转化率低于  $15\text{ wt\%}$ , 制备了 6 个共聚物, 其结果列于表 1 中. 通过 UV-Vis 和  $^1\text{H-NMR}$  谱表征了聚合物的化学组成. UV-Vis 光谱的方法比较简单, 由于在 BHPSt 结构单元的最大吸收  $278\text{ nm}$  处, L-MtA 结构单元没有吸收, 因此可以根据称量的重量以及所获得的吸收强度对比 BHPSt 均聚物 PBHPSt<sup>[14]</sup> 的 UV-Vis 吸收标准曲线 (图 2), 得到 BHPSt 结构单元的含量, 从而获得共聚物的组成.

$^1\text{H-NMR}$  的方法是通过不同位置的积分比较

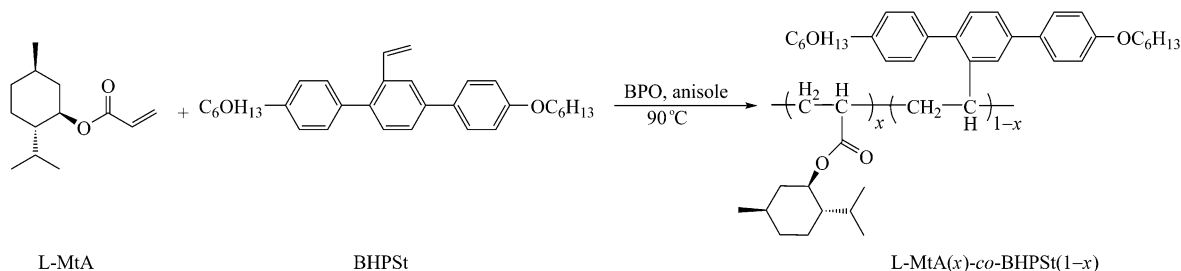


Fig. 1 Synthesis of copolymer  $\text{L-MtA}(x)\text{-co-BHPSt}(1-x)$

**Table 1** Polymerization results and specific optical rotations of L-MtA( $x$ )-*co*-BHPS( $1-x$ )<sup>a</sup>

| Run | Feed <sub>BHPS</sub> | $X_{\text{BHPS}}$ <sup>b</sup> | $X_{\text{BHPS}}$ <sup>c</sup> | $M_n \times 10^{-4}$ <sup>d</sup> | $M_w/M_n$ <sup>d</sup> | Yield (%) | $T_g$ (°C) | $[\alpha]_{365}^{25}$ (°) <sup>e</sup> |
|-----|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------|------------|----------------------------------------|
| 1   | 78.0                 | 89.4                           | —                              | 1.45                              | 1.86                   | 12.7      | 134        | -68                                    |
| 2   | 66.7                 | 83.9                           | 91                             | 1.63                              | 1.88                   | 11.2      | 128        | -55                                    |
| 3   | 51.9                 | 75.2                           | 82                             | 2.33                              | 1.89                   | 12.9      | 123        | -57                                    |
| 4   | 33.3                 | 54.6                           | 71                             | 1.88                              | 1.84                   | 8.6       | 119        | -113                                   |
| 5   | 18.2                 | 38.4                           | 55                             | 1.58                              | 2.05                   | 10.9      | 118        | -132                                   |
| 6   | 10.5                 | 23.0                           | 37                             | 1.43                              | 2.16                   | 4.8       | 101        | -102                                   |

<sup>a</sup>Polymerization condition;  $[M] = [L\text{-MtA}] + [BHPS] = 0.5 \text{ mol/L}$ ; solvent; anisole; temperature; 90°C;  $[BPO]/[M] = 1/300$ , time; 1 h;

<sup>b</sup> Determined by UV-Vis absorption spectra; <sup>c</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR spectra; <sup>d</sup> Determined by GPC calibrated against a series of monodispersed polystyrene standards; <sup>e</sup> Specific optical rotation was measured in a 1 dm cell at a concentration of *ca.* 5.0 mg/mL in THF at 25°C.

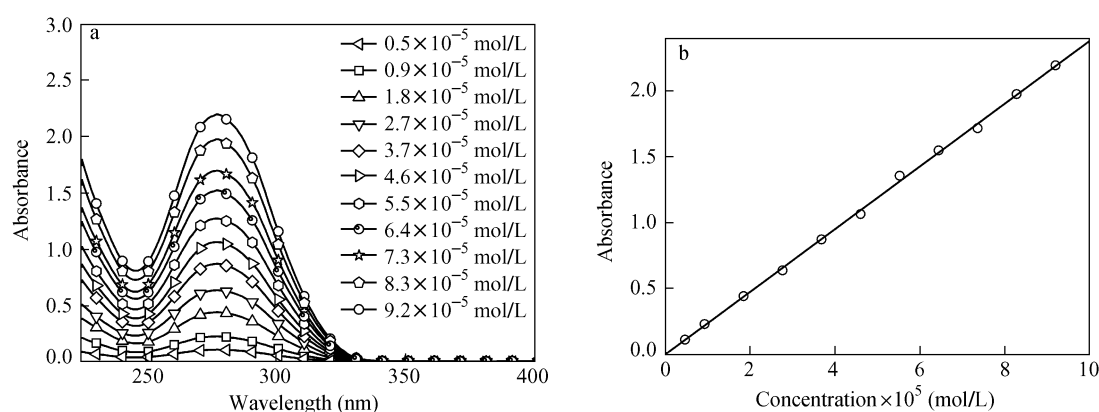
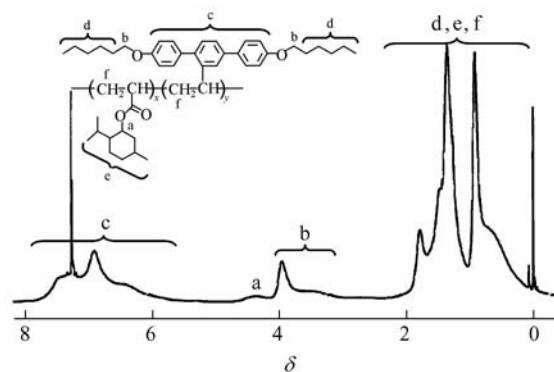


Fig. 2 UV-Vis spectra of PBHPS in THF (a) and variation of absorption intensity with concentration (b)

计算得到共聚物组成的. 如图 3 是表 1 中 4 号共聚物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图, a 代表了 L-MtA 结构单元酯键  $\alpha$  位置次甲基上的质子而 b 代表了 BHPS 结构单元酯键  $\alpha$  位置亚甲基上的质子. 从图中可以看到, 质子 a 和 b 的共振峰并不重叠, 可以用来计算两者含量. 对于 1 号共聚物, 在其<sup>1</sup>H-NMR 谱图上并没有观测到明显的质子 a 的共振峰, 所以没有获得可靠的数据. BHPS 结构单元在共聚物中的含量列于表 1 中, 对比两种方法所计算得到的结果可以看到, 虽然<sup>1</sup>H-NMR 方法得到的 BHPS 结构单元含量偏高, 但是变化趋势是一致的. BHPS 结构单元在共聚物中的含量比单体投料时的含量大, 说明其具有比 L-MtA 更高的聚合活性. 由于通过 NMR 的方法, 只有 5 个共聚物能得到相对可靠的数据, 所以后边使用紫外光谱分析得到的数据进行讨论和竞聚率计算.

选用经典的线型化的 Kelen-Tüdös (K-T)<sup>[16]</sup> 方法计算单体的竞聚率. 在 K-T 方法里,  $M_1$  和  $M_2$  分别是两种单体的浓度,  $dM_1$  和  $dM_2$  为低转化率下共聚物的组成.  $x$  和  $y$  分别被定义为  $M_1/M_2$  和  $dM_1/dM_2$ , 转换变量  $\eta$  和  $\xi$  被分别定义为:

$$\eta = G/(\gamma + F) \text{ 和 } \xi = F/(\gamma + F) \quad (1)$$

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of L-MtA(29)-*co*-BHPS(71) (run 4 in Table 1) in CDCl<sub>3</sub>

式中,  $G$  和  $F$  分别是  $x(y-1)/y$  和  $x^2/y$ ,  $\gamma$  是,  $F_m$  和  $F_M$  分别是  $F$  的最小和最大值.  $\eta$  和  $\xi$  的关系如方程(2) (K-T 方程) 所示:

$$\eta = r_1\xi - r_2(1-\xi)/\gamma \quad (2)$$

以  $\eta$  为纵坐标,  $\xi$  为横坐标, 作图可得如图 4 所示的 L-MtA( $x$ )-*co*-BHPS( $1-x$ ) 的 K-T 曲线. 当  $\xi = 0$  和  $\xi = 1$  可以分别得到  $r_{L\text{-MtA}} = 0.36$  和  $r_{\text{BHPS}} = 2.46$ . 两者乘积为 0.89, 接近 1, 所以可以认为 L-MtA 和 BHPS 的自由基共聚合趋向无规共聚合, 所得共聚物接近无规共聚物.

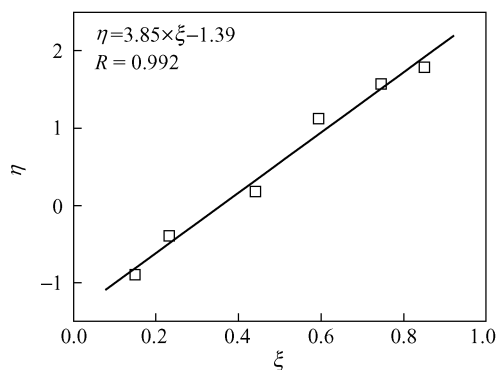


Fig. 4 Kelen-Tüdös (K-T) plot based on the copolymer composition determined by UV-Vis spectrum

## 2.2 共聚物的旋光性质

共聚物的比旋光度列于表1中. 为了方便对比, 还制备了 *L*-MtA 的均聚物 *P*(*L*-MtA), 其比旋光度 ( $[\alpha]_{365}^{25}$ ) 为  $-205^\circ$ , 类似于其单体的数值 ( $[\alpha]_{365}^{25} = -216^\circ$ ). 从表中可以看到, 随着 BHPSt 组分的增加, 共聚物的比旋光度值明显降低. 当手性单元的含量进一步降低到 10 mol% (1号共聚物, UV-Vis 光谱得到的 *L*-MtA 部分重量比约为 5 wt%) 左右, 共聚物依然具有  $-68^\circ$  的比光度. 以 *L*-MtA 或 *P*(*L*-MtA) 的贡献计算, 手性结构单元部分的贡献为  $-10^\circ$  左右, 明显小于共聚物的比旋光度数值, 说明共聚物中有新的手性因素生成. 图5所示的是共聚物和相对应的单体混合物的比旋光度. 当手性 *L*-MtA 单元含量比较高的时候 (77 mol%), 共聚物的比旋光度值小于相应混合单体的数值; 而其含量适中时 (24.8 mol% ~ 61.6 mol%), 两者相差不大; 然而当其含量进一步减少, 共聚物反而具有比相应混合单体更大的比旋光度数值. 这一复杂的变化趋势说明除了手性单体带入的手性中心外共聚物中有新的手性结构生成. 对于 *L*-MtA (*x*)-*co*-BHPSt (1 - *x*) 而言, 能形成的新手性因素有3种: 一是 BHPSt 由于与 *L*-MtA 单元连接而表现出的手性; 二是 BHPSt 段形成了手性螺旋构象; 三是形成了主链构型手性<sup>[17]</sup>. 由于比旋光度的数据是一个综合的结果, 所以很难辨别各个手性因素对比旋光度数值的贡献. 而单体 *L*-MtA 在 270 nm 到 350 nm 之间没有明显的吸收, 因此可以根据这个区域的 Cotton 效应来观察 BHPSt 组分的手性信号.

图6显示了6个共聚物的 UV-Vis 和 CD 光谱图. 为了方便比较, 共聚物的信号以 BHPSt 组分的含量计算, 其 BHPSt 结构单元的浓度为  $2 \times 10^{-5}$  mol/L.

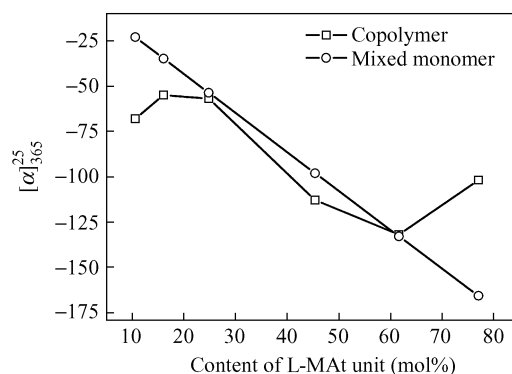


Fig. 5 Variation of specific optical rotations of monomer mixtures and *L*-MtA (*x*)-*co*-BHPSt (1 - *x*) with various compositions

$10^{-5}$  mol/L. 从图中可以看到, 共聚物具有类似的紫外吸收形状. 和比旋光度的变化类似, CD 光谱也随着组成的变化出现了3种情况: (1) 当 BHPSt 结构单元的含量为 23 mol% 时, 在 270 nm 处观察到一个正的 CD 吸收峰, 而在 300 nm 处出现一个很弱的负的 Cotton 效应. (2) 随着 BHPSt 组分含量增加到 38.4 mol% 和 54.6 mol%, 270 nm 处的吸收峰明显增强, 同时在 290 nm 处出现了一个较强的负的 CD 效应. (3) 当 BHPSt 结构单元的含量进一步增加时, 共聚物在 270 nm 处的 Cotton 效应逐渐变弱, 其 CD 信号主要表现为 290 nm 处负的 Cotton 效应. 继续增加 BHPSt 结构单元的含量, CD 光谱没有明显变化, 而且 BHPSt 组分为 83.9 mol% 和 89.4 mol% 的两共聚物在 250 ~ 330 nm 之间显示几乎重叠的 CD 光谱, 说明它们具有类似的分子构象 (或构型). 特别地, 它们的 CD 光谱图与 PMBPS 的类似, 说明共聚物中 BHPSt 链段具有和 PMBPS 类似的螺旋结构<sup>[11]</sup>.

可以用图7的模型来解释这3种不同的 CD

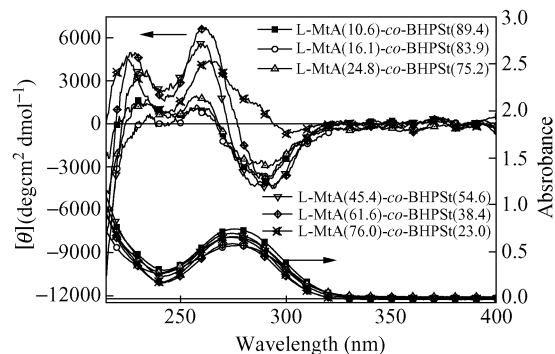


Fig. 6 CD and UV-Vis spectra of *L*-MtA (*x*)-*co*-BHPSt (1 - *x*) in THF at 25°C

The concentration of BHPSt units is  $2 \times 10^{-5}$  mol/L.

光谱图. 当 BHPS<sub>t</sub> 结构单元的含量比较少时, 其分散在手性 *L*-MtA 的链段中(如图 7(a)), *L*-MtA 链段的手性环境使其变为光学活性, 且表现出正的 Cotton 效应(第一种 CD 光谱图), 所以共聚物表现出比相应混合单体大的比旋光度. 此外, 主链构型手性也是产生这种光学活性的可能因素之一, 但是由于其形成需要特殊的定位限制<sup>[18]</sup>, 因此我们认为这种可能性并不大. 然而随着 BHPS<sub>t</sub> 组分增多, 其平均序列长度增大, 开始形成 BHPS<sub>t</sub> 的螺旋链段(如图 7(b)), 这一链段在手性共聚单元的诱导下, 其旋向是有偏向的, 表现出负的光学性质. 由于分散的 BHPS<sub>t</sub> 结构单元和 BHPS<sub>t</sub> 螺

旋链片段的含量比较适中, 而且两者所诱导的 CD 信号符号相反, 位置相错, 所以观察到了第二种类型的 CD 光谱图. 这也解释了为什么在这一区域的共聚物具有和相应混合单体类似的比旋光度. 当 BHPS<sub>t</sub> 结构单元含量多达 80 mol% 以上时, 大部分的手性结构单元是分散在 BHPS<sub>t</sub> 的螺旋链段中(如图 7(c)). 手性的 *L*-MtA 单元起着调节 BHPS<sub>t</sub> 螺旋链段旋向的“士官”作用. 而且从统计上来看, BHPS<sub>t</sub> 螺旋链段在共聚物 1 和 2 的平均序列长度为 8.9 和 8.3, 这说明手性信息能平均有效传递 9 个重复单元以上.

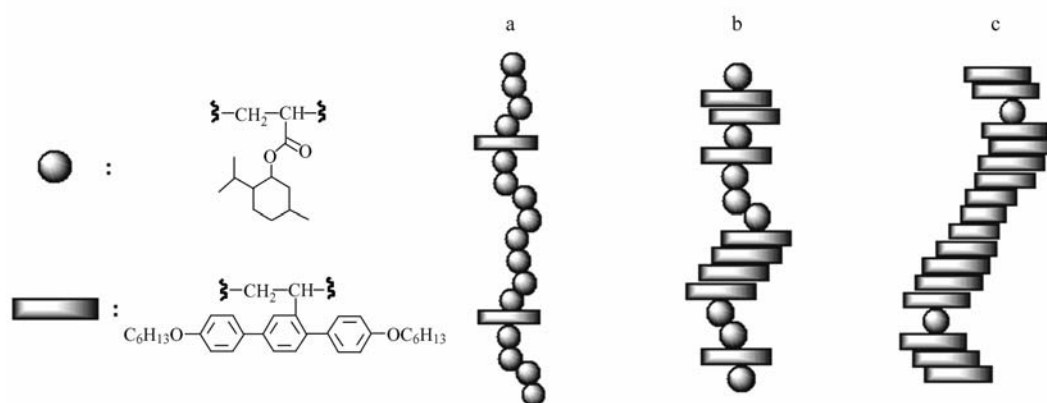


Fig. 7 Models of copolymers with different components

### 3 结论

通过自由基共聚合制备了一系列 BHPS<sub>t</sub> 含量为 23 mol% ~ 89.4 mol% 的乙烯基共聚物 *L*-MtA(*x*)-*co*-BHPS<sub>t</sub>(1-*x*). 根据 Kelen-Tüdös 方法计算得到 *L*-MtA 和 BHPS<sub>t</sub> 的竞聚率分别为 2.46 和 0.36, 说明它们在聚合物链中倾向于无规排列. 当 BHPS<sub>t</sub> 含量较少时, 因受 *L*-MtA 链节构成的手性环境的影响, BHPS<sub>t</sub> 链节自身或与 *L*-MtA

共同形成某种手性结构; 而当 BHPS<sub>t</sub> 含量进一步增多达到稳定螺旋链段形成需要的临界值时, 共聚物具有和光学活性螺旋链聚{(+)-2,5-二[4'-(*S*)-2-甲基丁氧基]苯基]苯乙烯}(PMBPS)类似的圆二色光谱, 说明 *L*-MtA 单元能诱导 BHPS<sub>t</sub> 链段形成与 PMBPS 类似的某一旋向占优的螺旋构象. 该工作为从非手性单体合成螺旋链光学活性高分子提供了一种有效、简单的方法.

### REFERENCES

- Green M M, Park J W, Sato T, Teramoto A, Lifson S, Selinger R L B, Selinger J V. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 3138 ~ 3154
- Nakano T, Okamoto Y. *Chem Rev*, 2001, 101: 4013 ~ 4038
- Fujiki M. *Top Curr Chem*, 2008, 284: 119 ~ 186
- Majumdar R N, Carlini C, Nocchi R, Ciardelli F, Schulz R C. *Makromol Chem*, 1976, 177: 3619 ~ 3623
- Ciardelli F, Righini C, Zandomenighi M, Hug W. *J Phys Chem*, 1977, 81: 1948 ~ 1953
- Chiellini E, Solaro R, Ciardelli F. *Makromol Chem*, 1982, 183: 103 ~ 114
- Altomare A, Carlini C, Ciardelli F. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1983, 21: 1693 ~ 1698
- Altomare A, Carlini C, Ciardelli F, Panattoni M, Solaro R. *Conv Ital Sci Macromol*, 1983, 2: 87 ~ 90
- Altomare A, Carlini C, Ciardelli F, Panattoni M, Solaro R, Houben J L. *Macromolecules*, 1985, 18: 729 ~ 734

- 10 Fakhrol-Azam A K M, Kamigaito M, Okamoto Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 1304 ~ 1315
- 11 Yu Z, Wan X, Zhang H, Chen X, Zhou Q. *Chem Commun*, 2003: 974 ~ 975
- 12 Liu A, Zhi J, Cui J, Wan X, Zhou Q. *Macromolecules*, 2007, 40: 8233 ~ 8243
- 13 Cui J, Liu A, Cao H, Wan X, Zhou Q. *Chem Asia J*, 2010, 5: 1139 ~ 1145
- 14 Yu Z, Tu H, Wan X, Chen X, Zhou Q. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 1454 ~ 1464
- 15 Lee-Ruff E, Xi F, Qie J, Jiang H. *J Org Chem*, 1996, 61: 1547 ~ 1550
- 16 Kelen T, Tüdös F. *J Macromol Sci Chem*, 1975, 9: 1 ~ 27
- 17 Wulff G, Zabrocki K, Hohn J. *Angew Chem Int Ed*, 1978, 17: 535 ~ 536
- 18 Wulff G. *Angew Chem*, 1989, 101: 22 ~ 38

## SYNTHESIS AND CHIROPTICAL PROPERTIES OF RANDOM COPOLYMERS OF L-MENTHYL ACRYLATE AND 2,5-BIS(4'-HEXYLOXYPHENYL) STYRENE

CUI Jiayi, WAN Xinhua

*(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education,  
Department of Polymer Science & Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)*

**Abstract** A series of copolymers based on L-menthyl acrylate (L-MtA) and 2,5-bis(4'-hexyloxyphenyl) styrene (BHPSt), namely L-MtA ( $x$ )-*co*-BHPSt ( $1 - x$ ), were prepared via conventional radical copolymerization. UV-Vis absorption and  $^1\text{H-NMR}$  spectra were used to determine the compositions of the resultant copolymers. Based on the copolymer composition from UV-Vis absorption spectra, the reactivity ratios of BHPSt ( $r_{\text{BHPSt}}$ ) and L-MtA ( $r_{\text{L-MtA}}$ ) were estimated as 2.46 and 0.36, respectively, with Kelen-Tüdös linearization method, implying a random nature of the copolymer. All the copolymers displayed chiroptical properties distinguished from the corresponding monomer mixtures, an indicative of the formation of new chiral structure. When the content of BHPSt was large enough, the copolymer exhibited CD patterns similar with that of optically active helical poly{(+)-2,5-bis[4'-((S)-2-methylbutoxy)phenyl]styrene}, suggesting BHPSt segment was long enough to form stable helical conformation and an excess of screw sense was induced by chiral L-MtA. This work provides an efficient and simple method to obtain optically active helical polymers from achiral vinyl monomer through radical polymerization.

**Keywords** Specific optical rotation, Optically active copolymer, Chirality transfer, Radical polymerization, Reactivity ratio