

·研究简报·

# 手性化合物环境下制备甲壳型液晶高分子\*

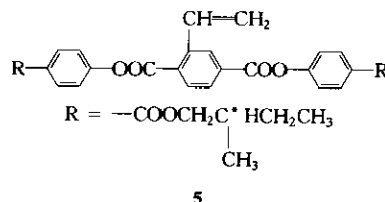
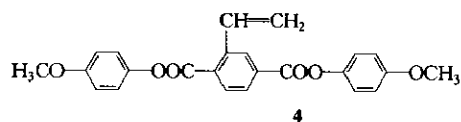
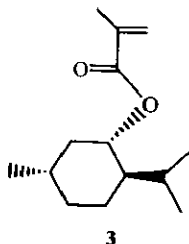
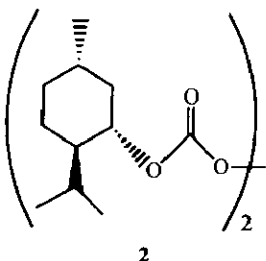
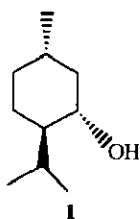
糜七定 宛新华 周其凤

(北京大学化学与分子工程学院高分子系 北京 100871)

**关键词** 聚[乙烯基对苯二甲酸-二(对甲氧基苯酯)], 甲壳型高分子, 手性化合物环境

甲壳型液晶高分子的研究是我国独创<sup>[1,2]</sup>, 已产生了积极的科学影响. 虽然它们在化学结构上属于侧链型, 但在分子形态上更接近于主链型液晶高分子<sup>[3]</sup>. 由于庞大的液晶基元对空间的要求, 液晶高分子主链被迫采取尽可能伸展的构象<sup>[4,5]</sup>. 然而, 至今尚不清楚主链与液晶基元之间是怎样协同作用以形成有序结构.

本文探索了在不同手性化合物环境下制备单手螺旋链甲壳型液晶高分子的可能性. 尽管最后并未获得螺旋链高分子, 但仍取得了一些有价值的结果. 手性化合物环境分别是(-)薄荷醇(1)作为反应溶剂、(-)过氧化-二(碳酸薄荷醇酯)(2)作为引发剂、(-)甲基丙烯酸薄荷醇酯(3)作为共单体共聚、以鹰爪豆碱[(-)-Sp]为配体的阴离子聚合、单体(5)具有手性.



## 1 仪器与试剂

Elemental Vario EL 元素分析仪; Bruker ARX400 核磁共振仪; VG-ZAB-HS 质谱仪; Perkin Elmer DSC-7 差热扫描量热仪; Leitz Laborlux 12 Pol 偏光显微镜. Perkin-Elmer 241 型旋光仪. PL-GPC 210 (England), THF 为流动相, PS 为标样. 乙烯基对苯二甲酸按文献[6]合成. 三苯基膦、对甲氧基苯酚、(-)薄荷醇、(-)氯甲酸薄荷醇酯和鹰爪豆碱硫酸盐为 Aldrich 公司产品.

## 2 单体合成

(-)过氧化-二(碳酸薄荷醇酯)(2)参见文献[7]合成; (-)甲基丙烯酸薄荷醇酯(3)参见文献[8]合成; 乙烯基对苯二甲酸-二(对甲氧基苯酯)(4)参见文献[6]合成; (-)乙烯基对苯二甲酸-二(4-(甲酸-2'-甲基丁酯基)苯酯)(5)参见文献[9]合成. 单体结构都经过了核磁氢谱、元素分析等严格的鉴定, 其旋光性数据列于表1中.

Table 1 Optical rotation data of monomers

| Compounds         | 1                | 2                            | 3      | 5             |
|-------------------|------------------|------------------------------|--------|---------------|
| $[\alpha]_D^{25}$ | -50              | -76                          | -90    | 3.1           |
|                   | (c, 10, ethanol) | (c, 0.5, CHCl <sub>3</sub> ) | (neat) | (c, 0.5, THF) |

## 3 不同手性化合物环境下聚合

将单体配成10% (质量百分数) 的溶液, 加入0.3% (摩尔比) 的引发剂, 在60℃左右封管反应48h. 反应后用甲醇沉淀得相应的聚合物. 根据不同手性化合物环境所得聚合物性质相应列在表

\* 1999-07-06 收稿, 1999-09-14 修稿; 中国博士后科学基金和国家自然科学基金(基金号 59873001)资助课题

2~6 中.

3.1 (-)薄荷醇(1)作为反应溶剂 从表 2 可以看出,随着(-)薄荷醇的加入,并不影响聚合反应.但随着(-)薄荷醇加入量的增加,无论在 DMF 中还是在甲苯中,所得聚合物的玻璃化转变温度先升高后降低,原因尚不清楚.由于极性的(-)薄荷醇加入,另一种溶剂的极性对聚合反应已没有影响,但溶剂量对聚合反应影响较大.这可能是溶剂量增大,降低了引发剂浓度之故.聚合物并不显示

旋光性质.

3.2 (-)过氧化-二(碳酸薄荷醇酯)(2)作为手性引发剂 表 3 表明,手性(-)过氧化-二(碳酸薄荷醇酯)引发剂能够引发单体 4 聚合,但其聚合物的玻璃化转变温度与 AIBN 引发所得聚合物的玻璃化转变温度相近<sup>[6]</sup>.当引发剂与单体的摩尔比为 1:1 时,得到的是高产率的低聚物.这说明,随着引发剂含量的增加,聚合物分子量是降低的.所得聚合物无旋光性质.

Table 2 Polymerization using AIBN in optically active medium<sup>a</sup>

| Run | Solvent<br>(mL) | (-)-1<br>(g) | Yield<br>(%) | $M_n$<br>( $\times 10^4$ ) | $M_w/M_n$ | Glass transition <sup>b</sup><br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $[\alpha]_D^{25}$<br>( $c, 0.5, \text{THF}$ ) |
|-----|-----------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1   | DMF(1)          | 1.44         | 85           | 2.28                       | 4.78      | 110.9                                                   | 0                                             |
| 2   | DMF(2)          | 0.27         | 46           | 2.00                       | 2.10      | 127.3                                                   | 0                                             |
| 3   | DMF(1)          | 0            | 90           | 4.26                       | 2.34      | 118.8                                                   | 0                                             |
| 4   | DMF(4)          | 1.44         | 0            | —                          | —         | —                                                       | —                                             |
| 5   | Toluene(1)      | 1.44         | 32           | 2.10                       | 4.10      | 104.1                                                   | 0                                             |
| 6   | Toluene(2)      | 0.27         | 54           | 2.06                       | 3.10      | 122.6                                                   | 0                                             |

<sup>a</sup>Conditions: 0.1g monomer 4; <sup>b</sup>Second heating data

Table 3 Polymerization using optically active initiator<sup>a</sup>

| Run | Solvent<br>(mL) | Initiator | M/I<br>(mol ratio) | Yield<br>(%) | $M_n$<br>( $\times 10^4$ ) | $M_w/M_n$ | Glass transition <sup>b</sup><br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $[\alpha]_D^{25}$<br>( $c, 0.5, \text{THF}$ ) |
|-----|-----------------|-----------|--------------------|--------------|----------------------------|-----------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1   | Toluene(1)      | (-)-2     | 1:1                | 89           | 0.59                       | 2.38      | 114.9                                                   | 0                                             |
| 2   | Toluene(1)      | (-)-2     | 20:1               | 19           | 1.10                       | 2.22      | 116.8                                                   | 0                                             |
| 3   | Toluene(1)      | (-)-2     | 50:1               | 65           | 3.12                       | 2.34      | 116.8                                                   | 0                                             |

<sup>a</sup> Conditions: 0.1g monomer 4; <sup>b</sup> Second heating data

3.3 (-)甲基丙烯酸薄荷醇酯(3)作为手性共单体共聚 由表 4 可以看出,当单体 4 与手性共单体 3 摩尔投料比为 6:4 时,收率大大降低,这可能是两种单体竞争聚合的结果.另外,随着共单体 3 含量的增大,其聚合物玻璃化转变温度(第一次升

温)增加,比旋光度也增加,但丧失试样液晶性.当单体 4 与共单体 3 摩尔投料比为 6:4 时,聚合物已完全不能显示出液晶性来.这表明,无规共聚对聚合物液晶性影响很大.

Table 4 Copolymerization of monomer 4 with monomer 3 (total 0.1g) using AIBN

| Run | 4/3<br>mol ratio | Yield<br>(%) | $M_n$<br>( $\times 10^4$ ) | $M_w/M_n$ | Glass transition <sup>a</sup><br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $[\alpha]_D^{25}$<br>( $c, 0.5, \text{THF}$ ) | Liquid<br>crystallinity |
|-----|------------------|--------------|----------------------------|-----------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|
| 1   | 10/0             | 94           | 10.41                      | 4.46      | 133.8                                                   | 0                                             | +                       |
| 2   | 8/2              | 75           | 4.96                       | 3.87      | 140.8                                                   | -5.6                                          | +                       |
| 3   | 6/4 <sup>b</sup> | 0~5          | 4.23                       | 3.62      | 149.3                                                   | -21.4                                         | -                       |
| 4   | 5/5              | 52           | 4.39                       | 3.05      | 153.6                                                   | -30.1                                         | -                       |
| 5   | 4/6              | 75           | 4.29                       | 3.59      | 159.0                                                   | -37.4                                         | -                       |
| 6   | 2/8              | 84           | 4.18                       | 3.42      | 163.5                                                   | -60.2                                         | -                       |
| 7   | 0/10             | 65           | 2.68                       | 3.57      | —                                                       | -78.8                                         | -                       |

<sup>a</sup> First heating data; <sup>b</sup> Repeat 3 times experiments

3.4 以鹰爪豆碱[(-)-Sp]为配体的阴离子聚合 由表 5 可知,在低温下用鹰爪豆碱为手性配体在 THF 中丁基锂引发单体 4 聚合,其聚合物并不

显示出旋光性来.但在甲苯中由于其在低温下几乎完全沉淀出而不能聚合.这表明在这种体系下不能使单体 4 进行不对称聚合反应.

Table 5 Anionic polymerization<sup>a</sup>

| Run | Solvent<br>(mL) | Initiator   | Yield<br>(%) | $M_n$<br>( $\times 10^4$ ) | $M_w/M_n$ | Glass transition <sup>b</sup> ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $[\alpha]_D^{25}$<br>(c, 0.5, THF) |
|-----|-----------------|-------------|--------------|----------------------------|-----------|------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1   | THF(2)          | ButLi-(-)Sp | 35           | 0.16                       | 1.11      | 119.2                                                | ~0                                 |
| 2   | Toluene(2)      | ButLi-(-)Sp | ~0           | —                          | —         | —                                                    | —                                  |

<sup>a</sup>Polymerization condition: 0.1 g monomer **4**;  $[M3]/[Li] = 20$ ;  $[(-)\text{-Sp}]/[Li] = 1.2$ ;  $T = -78^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 1\text{h}$ ; precipitation solvent, methanol;  
<sup>b</sup> Second heating data

Table 6 Polymerization of chiral monomer **5** using AIBN

| Run | Solvent<br>(mL) | Yield<br>(%) | $M_n$<br>( $\times 10^4$ ) | $M_w/M_n$ | Glass transition <sup>a</sup><br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $[\alpha]_{365}^{25}$<br>(c, 0.5, THF) | Liquid<br>crystallinity |
|-----|-----------------|--------------|----------------------------|-----------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|
| 1   | THF(1)          | 58           | 2.20                       | 5.91      | 85.4                                                    | 20                                     | —                       |
| 2   | Toluene(1)      | 81           | 7.42                       | 3.57      | 88.9                                                    | 20                                     | —                       |

<sup>a</sup> Second heating data

3.5 AIBN 引发手性单体(**5**)聚合 用 AIBN 引发手性单体 **5** 聚合获得旋光性甲壳型高分子, 其比旋光度值为  $20^{\circ}$ , 与聚合溶剂无关(见表 6). 旋光性可能是由聚合物侧基上手性不对称碳所引起

的而并不是由主链螺旋链所导致的. 令人不解的是, 这种聚合物并不能形成热致液晶相, 尽管它能满足甲壳型液晶高分子的模型.

REFERENCES

1 Zhou Q, Li H, Feng X. *Macromolecules*, 1987, 20: 233~234  
2 Zhou Q F, Wan X H, Zhang D, Zhu X L, Feng X D. Synthesis and characterization of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers based on poly (2,5-disubstituted-styrene). In: Isayev Avraam I, Kyu Thein, Cheng Stephen Z d eds. *Liquid-crystalline Polymer Systems-Technological Advances* (ACS Symposium Series 632, 1996). Washington DC: American Chemical Society, 1996. 344~357  
3 Xu G, Wu W, Xu M, Zhou Q. *Polymer*, 1993, 34: 1818~1822  
4 Lecommandoux S, Achard M F, Hardouin F. *Liq Cryst*, 1997, 22: 549~558  
5 Wan X, Zhang F, Feng X, Zhou Q. *Macromol Symp*, 1995, 96: 207~218  
6 Liu Y, Zhang D, Wan X, Zhou Q. *Chinese J Polym Sci*, 1998, 16(3): 283~288  
7 Nakano T, Shikisai Y, Okamoto Y. *Polym J*, 1996, 28: 52~60  
8 Majumdar R N, Carlini C. *Makromol Chem*, 1980, 181: 201~210  
9 Mi Q, Zhou Q. *Chinese J Polym Sci*, 1999, 17(5): 499~502

## SYNTHESIS OF MESOGEN-JACKETED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS IN CHIRAL CONDITIONS

MI Qiding, WAN Xinhua, ZHOU Qifeng

(*Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

**Abstract** Mesogen-Jacketed liquid crystalline polymers were synthesized in various chiral conditions using 1) (-)-menthol as a reaction solvent (additive), 2) (-)-dimenthyl peroxydicarbonate as a chiral free radical initiator, 3) menthyl methacrylate as a comonomer for copolymerization, 4) (-)-sparteine-fluorenyllithium as a chiral anionic initiator and 5) a chiral monomer. In the polymerization using a chiral initiator or a chiral solvent, the helix-sense-selection was not found. In the case of the copolymerization, the chiral monomeric unit incorporated into the polymer chain was found to induce liquid crystallinity. Chiral mesogen-Jacketed polymer was also synthesized from chiral monomer **5**. However, this polymer did not form a liquid crystal phase although it met the model of Mesogen-Jacketed liquid crystalline polymers.

**Key words** Poly {2, 5-bis[(4'-methoxyphenoxy)carbonyl]styrene}, Mesogen-Jacketed liquid crystalline polymers, Chiral compounds environments