

· 研究简报 ·

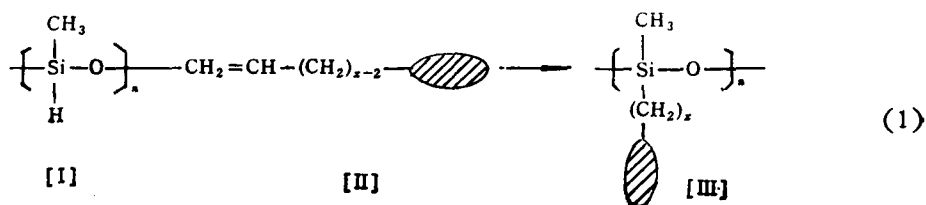
用核磁共振方法研究聚硅氧烷类 液晶侧链的结构异构*


黄建华 吴人洁

(上海交通大学复合材料研究所, 上海, 邮政编码: 200030)

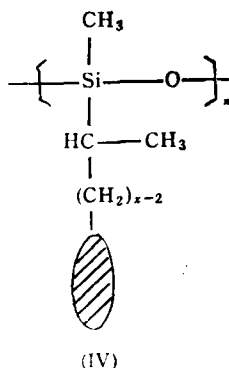
关键词 液晶聚合物、聚硅氧烷、核磁共振谱、结构分析、硅氢化反应

近十多年来,侧链型液晶聚合物的研究日益活跃^[1]。研究表明,这类聚合物将作为新的功能材料,在化合物分离、信息存储和显示装置上得到实际应用^[2,3]。聚硅氧烷类侧链型液晶是迄今研究得最多,很有潜在实用价值的一种侧链型高分子液晶。它通常是用含中介基团的烯烃与聚甲基氢硅氧烷通过硅氢化反应制得的。文献中给出的反应式都可表示为:



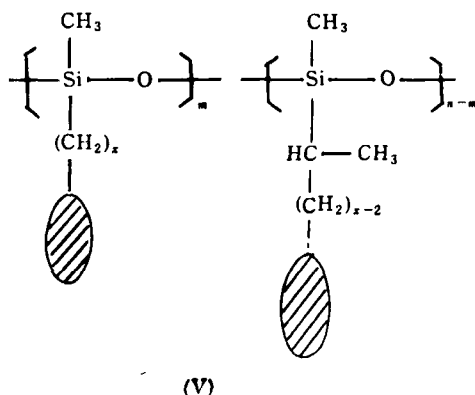
式中,  表示中介基团。事实上,式(1)亦即烯烃的加成反应,产物(III)实

际上是 100% β -加成的结果。若反应为 100% α -加成,则产物为



* 1992年2月3日收到; 得到霍英东教育基金会的资助

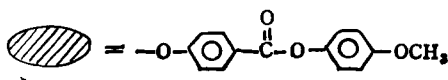
而如反应中既有 α - 加成, 也有 β - 加成, 则产物应为



即同一大分子主链上可接两种互为异构的中介性侧基。我们注意到, 在已有的众多研究含硅氢键有机小分子与不对称烯烃的硅氢化反应的报道中, 既有 α - 加成, 也有 β - 加成以及兼有 α , β - 加成的结果^[4]。而且, α , β - 加成物之间的比例不仅取决于所用的反应物, 还与催化剂、溶剂种类及浓度有很大的关系^[4]。由此便产生了疑问, 究竟以往用硅氢化反应制得的液晶聚硅氧烷是否真的都是 100% β - 加成产物 (III)? 若存在 α - 加成, 如何用实验加以确证? 又如何测出因不同加成方式而互为异构的两种侧链的相对含量? 这些问题的研究关系到对各种液晶聚硅氧烷分子结构的认识, 显然是很有实际意义的。

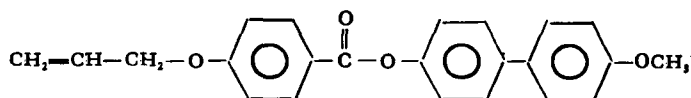
侧链型液晶聚硅氧烷的合成

将 1.06g 聚甲基氢硅氧烷 (美国 Aldrich 公司产品, $n \approx 35$) 和 5.0g 4-烯丙氧基苯甲酸-4'-甲氧基苯酯 (根据文献 [5] 方法合成) 溶于 50ml 干燥甲苯中。加入 5mg 左右氯铂酸溶于少量异丙醇的溶液。反应体系在防潮条件下于 50℃ 经 24 小时搅拌反应得到产物。经过滤及用过量甲醇重沉淀两次后, 沉淀物先在 50℃ 下鼓风干燥, 然后在真空烘箱于 90℃ 下干燥 24 小时, 得到最终聚合物。聚合物结构相当于前述 $x = 3$,

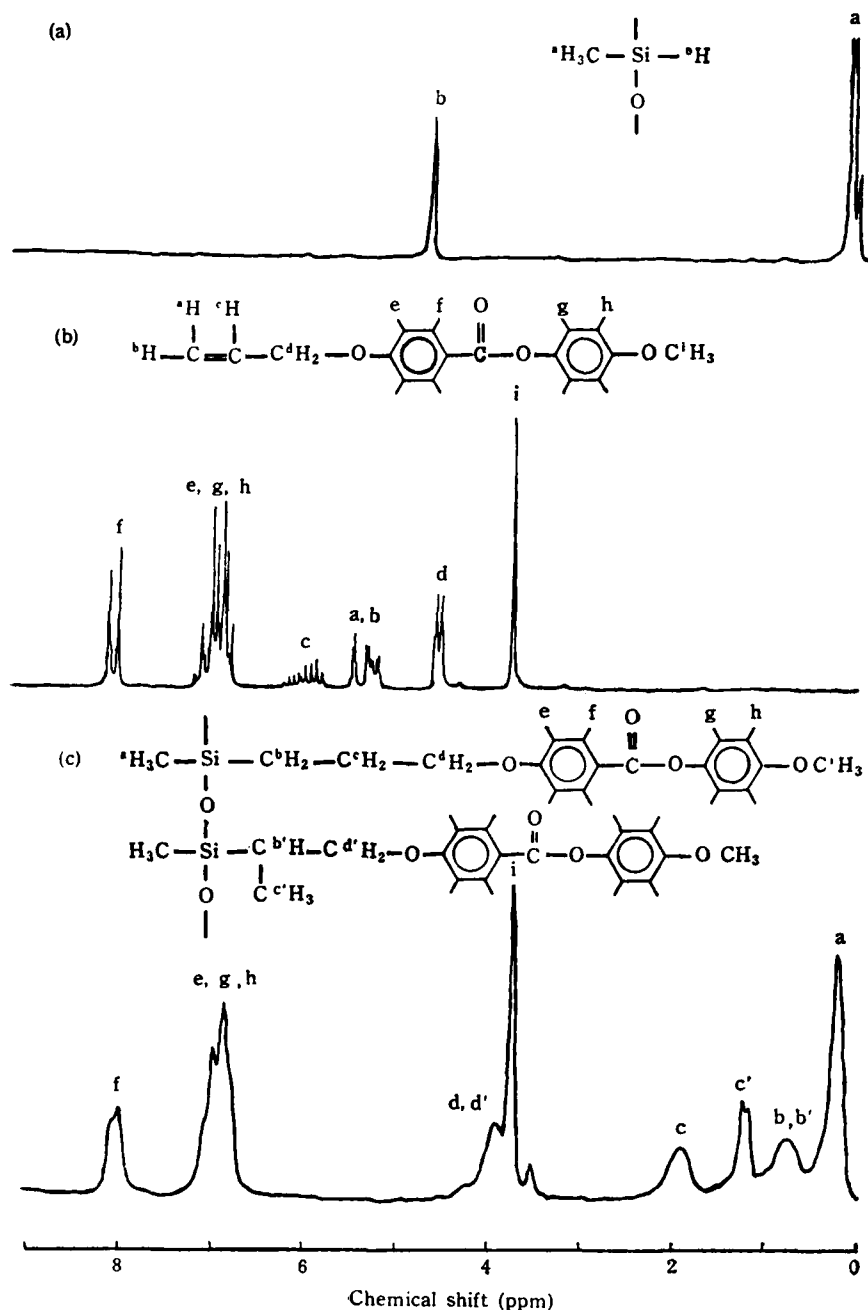


侧链型液晶聚硅氧烷的核磁共振谱与结构分析

图 1(a)、(b)、(c) 分别是反应物聚甲基氢硅氧烷, 4-烯丙氧基苯甲酸-4'-甲氧基苯酯和产物液晶聚硅氧烷在氘代氯仿溶剂中的 90MHz $^1\text{H-NMR}$ 谱。图中的归属系参考了标准图谱集及 4-[4-烯丙氧基苯甲酰]氧基-4'-甲氧基联苯, 即



及其与聚甲基氢硅氧烷反应产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱^[4]作出。应当说明的是, 文献 [5] 的图 3 (b)、(c) 将 $\delta = 8\text{ppm}$ 处的共振峰归于烯烃单体或聚合物侧链上对-氧基苯甲酰基的苯环上四个质子的共同贡献显然是不对的。此外, 文献 [5] 的谱图中只给出 100% β - 加成

Fig. 1 90 MHz ^1H -NMR spectra of

(a) starting poly (methylhydrosiloxane); (b) starting monomer 4-(allyloxy) benzoyl-4-methoxyphenyl; (c) fully reacted liquid crystalline polysiloxane

聚硅氧烷的归属。而在我们的谱图 1(c) 中,若也按 100% β -加成结构进行归属,就发现在 $\delta = 1.2\text{ppm}$ 处的一个相当强的共振峰无法归属。由于这一化学位移区域多为甲基的共振吸收^[6],故我们初步判断这是 α -加成中特有的一类甲基共振引起(即图 1(c) 中 c')。

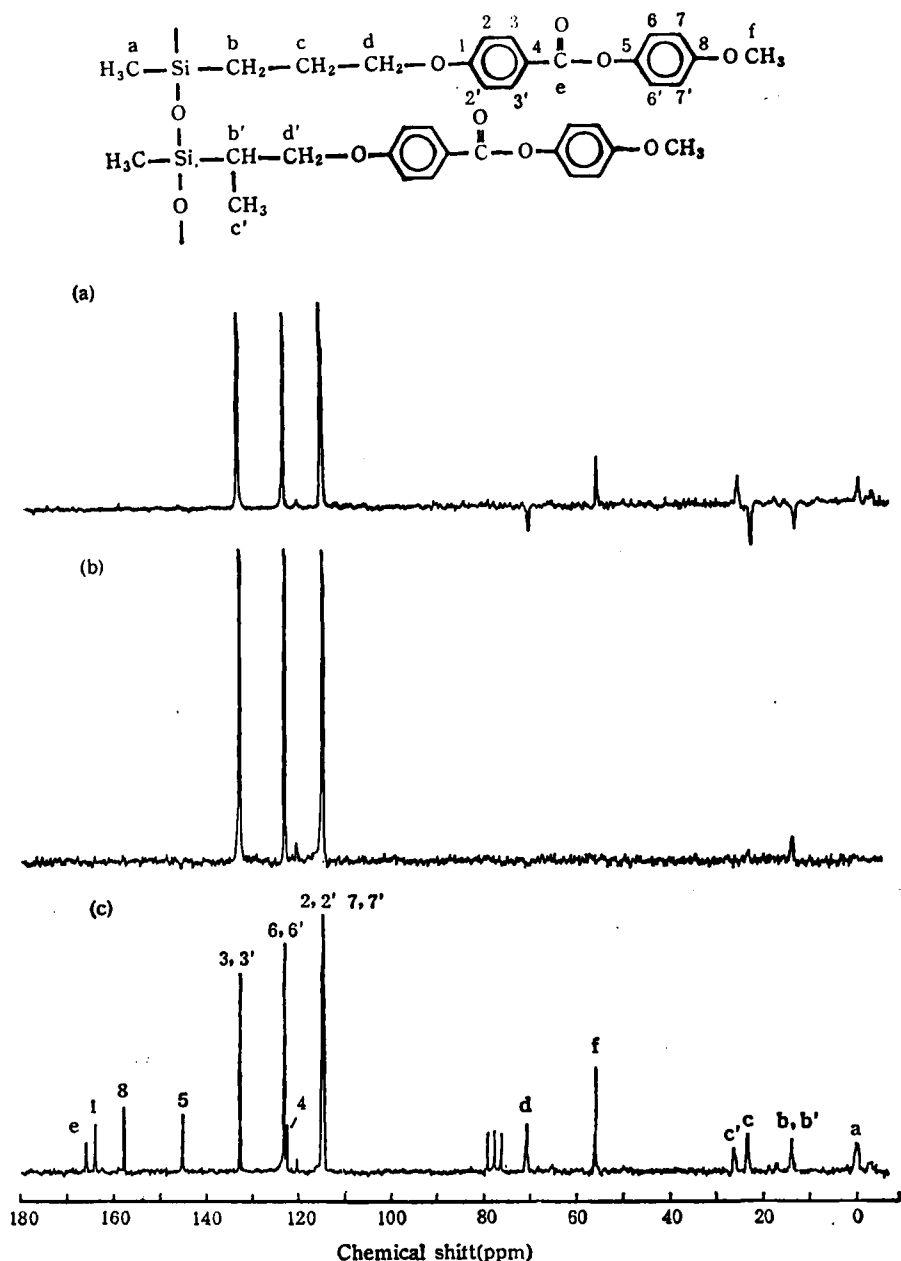


Fig. 2 22.5 MHz ^{13}C -NMR spectra for liquid crystalline polysiloxane on deuterated chloroform
 (a) INEPT spectrum with $\Delta = 3/4J$; (b) INEPT spectrum with $\Delta = 2/4J$;
 (c) proton noise decoupled spectrum

由此得出硅氢化反应中可能存在 α -加成的推断。

然而, 这一推断还需要用进一步的实验事实加以证实。以往对每个分子仅含一个硅氢键的小分子, 可以用某种方法仔细地将 α 和 β -加成物分离开, 同时用合适的 Grignard 试剂与卤代硅烷反应以制取与特定加成物结构相同的化合物, 最后通过比较二者的性质

以证实哪一种产物是 α 加成, 哪一种是 β 加成, 并确定相对的含量^[7]. 而对于液晶聚硅氧烷来说, 这种方法显然是行不通的. 然而, 通过分析 α 和 β -加成的侧链结构可知, α -加成侧链上比 β -加成多一个甲基; α -加成侧链的脂肪链上有一 CH 基团, β -加成则没有. 如能证实这两点, 就可以说明体系中的确存在 α -加成侧链. 为此, 我们设计了用 ¹³C-NMR 谱和 INEPT 技术进行验证. 图 2(a)、(b)、(c) 即液晶聚硅氧烷的 INEPT 谱 ($\Delta = 3/4J$ 和 $\Delta = 2/4J$) 和质子噪声全去偶谱. 其中, 图 2(a) $\Delta = 3/4J$, 相应伯、叔碳峰向上, 季碳峰消失, 而仲碳峰则向下翻转. 图 2(b) $\Delta = 2/4J$, 相应叔碳峰向上, 其余所有共振峰消失. 比较图 2(a) 和 (b) 即可清楚地看出, 聚合物的碳谱上共有三个伯碳峰, 即有三种甲基存在; 在脂肪链的碳-13 化学位移区域内靠近高场的地方, 有一个叔碳峰, 符合 α -加成侧链的脂肪链上有一与 Si 直接相连的 CH 基团的特征. 表明聚合物中的确存在 α -加成的侧链. 综合 INEPT 谱及 ¹³C 化学位移的迭加效应经验式^[8,9], 我们对聚合物的碳谱作归属如图 2 所示. 注意 $\delta = 13.3\text{ppm}$ 处的共振峰, 我们将它归于 C_b 与 $C_{b'}$ 的共同贡献. 在 $\Delta = 2/4J$ 的 INEPT 谱(图 2(b)) 上, 该峰向上, 对应于 $C_{b'}$ 的吸收; 在 $\Delta = 3/4J$ 的 INEPT 谱(图 2(a)) 上, $C_{b'}$ 的吸收峰仍应朝上, 但 C_b 的吸收峰应向下翻转. 由于 C_b 、 $C_{b'}$ 的化学位移很接近, 若 C_b 的吸收峰强度又大于 $C_{b'}$ 的, 二者迭加的结果便使总的吸收峰向下, 如实测结果所示.

总之, ¹H 和 ¹³C-NMR 谱都表明, 所研究的聚硅氧烷液晶不是纯粹 β -加成产物. 实际聚合物乃同时含有 α -加成与 β -加成的侧链. 我们可以从 ¹H-NMR 谱将 α 和 β -加成侧链的相对含量求出. 设 A_1 和 A_2 分别表示 H_a 和 H_b 质子(参见图 1)的吸收强度, 则

$$\alpha\text{-加成侧链含量}(\%) = \frac{\frac{A_1}{3}}{\frac{A_1}{3} + \frac{A_2}{2}} \times 100\% \quad (2)$$

从图 1(c) 可算得该聚硅氧烷液晶含有约 42% 的 α -加成侧链. 这个比例是相当高的. 这说明, 用红外光谱或核磁共振谱检测 Si-H 吸收强度的变化仅能反映硅氢化反应进行的程度. 而各种含中介基团的烯烃在各种条件下与聚甲基硅氧烷反应所得产物的结构, 应当通过分析整个波谱才能确定. 这一点在以往的研究中尚未引起应有的重视.

参 考 文 献

- [1] McArdle, C. B. Eds, Side Chain Liquid Crystalline Polymers, Blackie and Son Ltd., Glasgow, 1989
- [2] Rehage, G., Finkelmann, H., *Adv. Polym. Sci.*, 1984, 60/61, 99
- [3] Shibaev, V. P., Plate, N. A., *Adv. Polym. Sci.*, 1984, 60/61, 173
- [4] 杜作栋, 陈剑华, 贝小来, 周重光, 有机硅化学, 高等教育出版社, 北京, 1990年, 102
- [5] Apfel, M. A., Finkelmann, H., Janini, G. M., Laub, R. J., Luhmann, B.-H., Price, A., Roberts, W. L., Shaw, T. J., Smith, *Chem. Abstr., Anal. Chem.*, 1985, 57, 651
- [6] 杨文火, 王宏钧, 卢葛覃, 核磁共振原理及其在结构化学中的应用, 福建科学技术出版社, 福州, 1988年, 209
- [7] Ryan, J. W., Speier, J. L., *J. Org. Chem.*, 1959, 24, 2052
- [8] Oulyadi, H., Laupjretre, F., Monnerie, L., Mauzac, M., Richard, H., Gasparoux, H., *Macromolecules*, 1990, 23, 1965
- [9] Wehrli, F., Wirthlin, T., Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, Heyden, London, 1976

A STUDY ON STRUCTURAL ISOMERISM OF SIDE CHAIN IN LIQUID CRYSTALLINE POLYSILOXANE BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE METHOD

HUANG Jianhua, WU Renjie

(Institute of Composite Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, Post Code: 200030)

ABSTRACT

An evidence has been found by ^1H and ^{13}C NMR techniques for the presence of structural isomerism of side chain in liquid crystalline polysiloxane due to α - and β -additions of alkene monomers. A liquid crystalline polysiloxane from poly (methylhydrosiloxane) and 4-(allyloxy) benzoyl-4-methoxyphenyl contains as many as 42% α -addition isomeric side chains based on our NMR data. It is thus pointed out that the strength change of Si-H absorption band in IR or NMR spectra can only reflect the extent of completion of hydrosilation, it does not necessarily mean the liquid crystalline polysiloxane produced contains β -addition isomeric side chains only.

Key words Liquid crystalline polymer, Polysiloxane, Nuclear magnetic resonance spectra, Structural analysis, Hydrosilation reaction