

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 9, с. 1580–1582

УДК 541.64:547.466.2

### ТЕРМОТРОПНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С АМИНОКИСЛОТНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 2000 г. И. М. Зорин, О. С. Соколова, А. Ю. Билибин

Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет  
198904 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 2

Поступила в редакцию 20.05.1999 г.

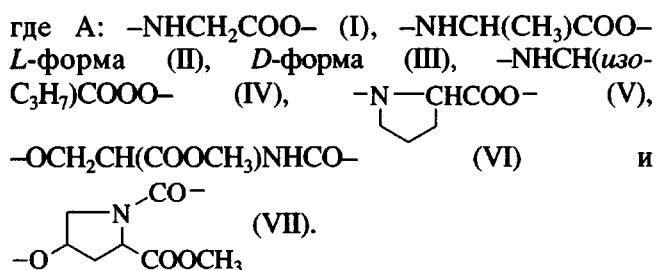
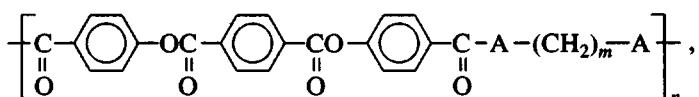
Принята в печать 12.04.2000 г.

Синтезирован ряд алкиленарomaticих полiamидоэфиров, содержащих звенья природных  $\alpha$ -аминокислот. Полимеры исследованы методами спектрополяриметрии в растворе, поляризационной оптической микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показана возможность использования оптически-активных аминокислот в качестве структурных элементов основной цепи термотропных жидкокристаллических полимеров.

Жидкокристаллические полимеры, обладающие оптической активностью, привлекают к себе внимание возможностью проявления ими необычных оптических и электрооптических свойств [1, 2]. Использование природных  $\alpha$ -аминокислот в синтезе полимеров, способных к самоупорядочению, представляется довольно интересным, поскольку  $\alpha$ -аминокислоты являются основными компонен-

тами белков – природных самоорганизующихся высокомолекулярных соединений.

Нами осуществлен синтез мезогенных треодиизотактических полiamидоэфиров, содержащих в основной цепи звенья природных аминокислот глицина, *L*- и *D*-аланина, *L*-валина, *L*-пролина, *L*-серина и *транс*-4-гидрокси-*L*-пролина общей формулы



Сложные хиральные мономеры – диаминоацильные производные диолов получены либо

прямой этерификацией аминокислот в присутствии толуолсульфонаты [3], либо количественным ацилированием диолов имидазолидами соответствующих N-BOC-аминокислот с последующим деблокированием трифтормукусной кислотой. Такая методика была разработана нами [4] специально для синтеза трудно кристаллизующихся соединений (производные пролина).

Полимеры I–V получены акцепторной поликонденсацией в растворе толуолсульфонатов или трифторацетатов диаминоацилдиолов с терефталоил-*бис-n*-оксибензоилхлоридом (ТОБХ). В зависимости от растворимости целевого продукта в

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Университеты России – фундаментальные исследования" (проект 2340).

## Характеристики полиамидоэфиров

Полимер*	$[\eta]^{**}$ , дл/г	$T_{\text{пл}}$ , °C	$T_{\text{нз}}$ , °C	$[\alpha]_D \pm 10\%$ , град	$[\Phi]_D$ , град
I(6)	0.39	272	283	—	—
I(10)	0.46	255	278	—	—
IV(6)	0.37	180***	200***	-100	-680
V(6)	0.23	99	150***	-170	-1140
V(10)	0.21	80***	130***	-90	-630
VI(7)	0.24	125	177	-160	-1240
VI(8)	0.18	127	180	-140	-1090
VII(4)	0.18	125	185***	-210	-1640
VII(8)	0.24	117***	135***	-200	-1670

\* В скобках указано значение  $m$  в общей формуле.

\*\* Измерена в смеси  $\text{CHCl}_3-\text{CF}_3\text{COOH}$  (3 : 1) при 25°C.

\*\*\* По данным ПОМ.

качестве растворителя использовали N-метилпирролидон (МП), содержащий 5% LiCl, хлороформ и смесь МП с хлороформом. Мономеры, не являющиеся кристаллическими, содержали избыточное количество трифтормукусной кислоты (до 20 мас. %), поэтому для достижения эквимольности функциональных групп использовали установленный экспериментально избыток диаминоглицильного мономера по отношению к ТОБХ.

Синтез хиральных дигидроксильных мономеров, содержащих звенья серина и оксипролина, осуществляли селективным N-ацилированием метиоловых эфиров аминокислот пентафтрафениловыми

эфирами дикарбоновых кислот. Полиамидоэфиры VI и VII синтезировали в дихлорэтане при 70°C в присутствии пиридина.

Структуру всех полученных соединений подтверждали спектральными методами, состав – данными элементного анализа.

Все полимеры охарактеризованы методом вискозиметрии и изучены методами поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ), ДСК, и спирополяриметрии (таблица, рис. 1 и 2). Полимеры, содержащие асимметрический атом углерода, являются оптически-активными. Показано, что оптиче-

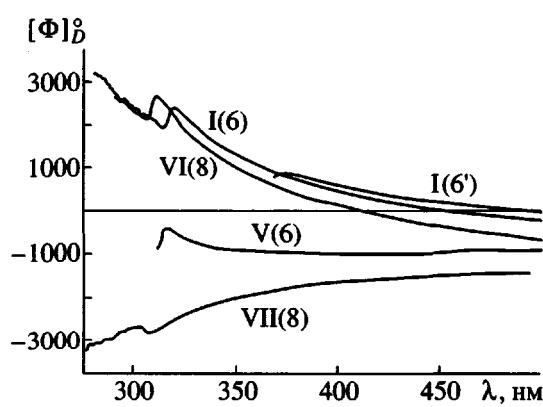


Рис. 1. Спектры дисперсии оптического вращения растворов полимеров в хлороформе. I(6') – полимер I(6) после отжига при 200°C в течение 1 ч.

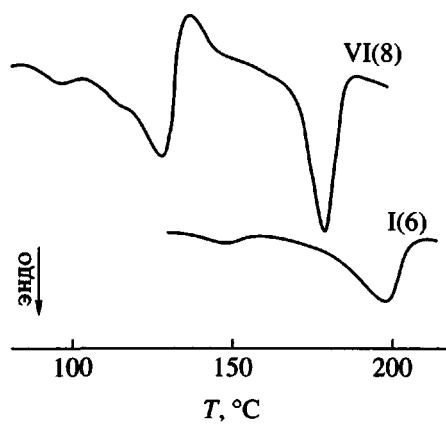


Рис. 2. Термограммы первого нагревания полимеров IV(6) и VI(8).

ская активность не утрачивается при нагревании по крайней мере до 200°C.

Температуры фазовых переходов полиамидоэфиров закономерно поникаются с увеличением длины гибкой связки и объема бокового заместителя. Полимеры, содержащие звенья бифункциональных ациклических аминокислот, проявили невысокую склонность к формированию упорядоченных структур: мезофазу удается наблюдать в узком температурном интервале лишь при плавлении исходного кристаллического образца. Полимеры, содержащие звенья пролина, оказались способны к энантиотропному мезоморфизму, формируя ЖК-фазу в диапазоне не менее 20°C. Энантиотропный мезоморфизм при температурах ниже 200°C проявляют также полимеры, содержащие фрагменты серина.

Таким образом, показана возможность создания термотропных жидкокристаллических полимеров, содержащих звенья природных  $\alpha$ -аминокислот в основной цепи. Результаты более детального изучения свойств полученных полимеров будут опубликованы отдельно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moore J.S., Stupp S.I. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 9. P. 3429.
2. Chiellini E., Galli G., Carrozzino S., Gallot B. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 8. P. 2106.
3. Ho L.-H., Huang S.J. // *Polym. Prepr.* 1992. V. 33. № 2. P. 94.
4. Зорин И.М., Соколова О.С., Билибин А.Ю. // Вест. Санкт-Петербург. гос. ун-та. Сер. 4. 1999. Вып. 3. С. 89.

## Thermotropic Liquid-Crystalline Polymers Bearing Amino Acid Units in the Backbone

I. M. Zorin, O. S. Sokolova, and A. Yu. Bilibin

*Department of Chemistry, St. Petersburg State University (Petrodvorets Branch),  
Universitetskii pr. 2, Petrodvorets, 198904 Russia*

**Abstract**—A series of alkylenearomatic poly(amide esters) containing the units of natural  $\alpha$ -amino acids was synthesized. The synthesized polymers were studied by spectropolarimetry in solution, polarizing optical microscopy, and DSC. It was shown that optically-active amino acids can be used as the structural elements of the backbone of thermotropic liquid-crystalline polymers.