

文章编号: 1007- 2985(2002) 04- 0026- 04

# 含氨基的壳聚糖衍生物的胆甾液晶螺旋性质\*

董炎明, 吴玉松, 阮永红, 赵雅青, 王惠武

(厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:**用圆偏振光二向色性谱法研究了 3 种含氨基的壳聚糖衍生物的胆甾液晶螺旋性质. 结果表明, 3 种衍生物的质量分数为 65% 的氯仿溶液都呈现胆甾液晶相. 此外, CD 谱观察结果显示侧基结构对其胆甾螺旋方向有明显的影响.

**关键词:**壳聚糖; 衍生物; 胆甾相; 液晶; 螺旋结构; 圆偏光二向色性

中图分类号: O636. 1

文献标识码: B

甲壳素/壳聚糖与多肽、DNA、纤维素等天然高分子一样能形成溶致液晶, 其结构无一例外都是胆甾相. 胆甾相具有独一无二的光学性质, 包括圆双折射、旋光、旋光色散、选择光反射和圆偏光二向色性等. 这些光学特性都来源于其层片的螺旋结构. 人们对纤维素及其衍生物的胆甾相的螺旋行为已有许多研究<sup>[1-9]</sup>, 但对甲壳素/壳聚糖及其衍生物的胆甾相的螺旋行为却只有很少的报道<sup>[10]</sup>. 笔者用圆偏光二向色性谱(简称 CD 谱)研究了一类含氨基的壳聚糖衍生物的胆甾相, 并探讨了侧基结构对螺旋性质的影响.

## 1 胆甾相液晶的特殊光学性质

### 1.1 旋光性

胆甾液晶具有旋光性. 当线偏振光经过胆甾液晶相时, 它的振动方向逐渐被扭转一个角度, 即偏振光的振动平面, 在胆甾相液晶的螺旋结构内逐渐被扭转(如图 1 所示), 所以在光线穿过胆甾相液晶后, 光线的振动平面已与入射光振动平面不同, 这种性质称为胆甾相液晶的旋光性. 胆甾相可以左旋也可以右旋. 胆甾相的结构能使光的偏振面旋转  $18\ 000\ (^{\circ})/\text{mm}$ (或每 mm 内 50 转), 是极强的旋光物质.<sup>[11, 12]</sup>

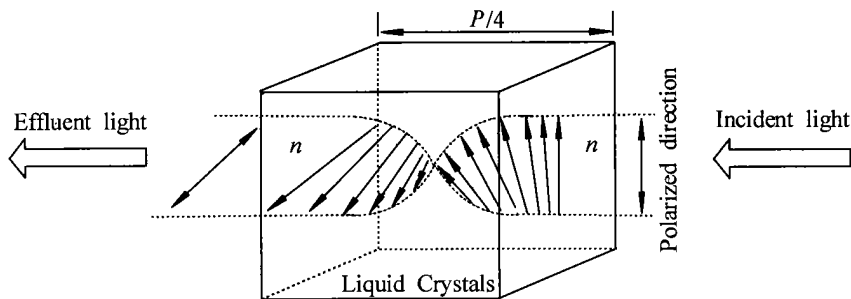


图 1 胆甾相液晶旋光

\* 收稿日期: 2002- 09- 08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29974023)

作者简介: 董炎明(1947- ), 男, 福建省厦门市人, 厦门大学材料科学与工程系教授, 博士生导师, 主要从事高分子物理的研究.

### 1.2 旋光色散

对于有旋光性物质的溶液, 旋转角  $\alpha$  除与路程长度有关外, 还正比于溶液中旋光性物质的浓度  $c$ , 因此有  $\alpha = [\alpha]lc$ , 其中比例常数  $[\alpha]$  为介质的旋光率, 单位是  $(^\circ) \cdot \text{cm}^2 \cdot 10 \text{g}^{-1}$ . 对于同一介质,  $[\alpha]$  值与偏振光的波长有关. 也就是说, 对于给定光的路径长度的旋光介质, 不同波长的偏振光的旋转角度不同. 旋光率与波长的这种关系称为旋光色散.

### 1.3 圆偏振光二向色性

当非偏振光入射至胆甾液晶, 且胆甾相液晶的螺距  $P$  与入射光的波长相当时, 由于胆甾液晶分子的螺旋结构, 光被分成左旋光和右旋光. 它只允许左旋圆偏振光或右旋圆偏振光两者之一透过液晶, 另外一种则被反射(如图 2 所示), 这种性质叫圆偏振光的二向色性. 旋光色散与圆二色性这 2 种现象的相互关系称为科顿效应(Cotton effect).<sup>[11,12]</sup>

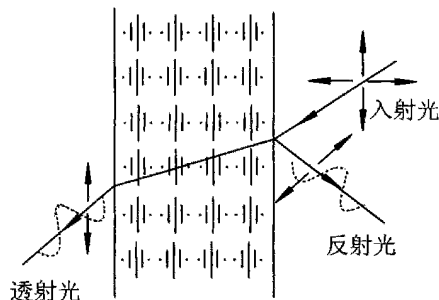


图 2 胆甾相液晶圆偏光二向色性

### 1.4 圆双折射

某物质对左旋光和右旋光有各自的折射率  $n_L$  与  $n_R$  以及吸收系数  $\epsilon_L$  与  $\epsilon_R$ , L 和 R 分别表示左旋与右旋. 对于光学各向同性物质,  $n_L = n_R, \epsilon_L = \epsilon_R$ ; 对于光学各向异性物质,  $n_L \neq n_R, \epsilon_L \neq \epsilon_R$ . 此时差值  $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ , 即为圆二向色性, 涉及透射光振幅的改变; 而  $\Delta n = n_L - n_R$ , 称为圆双折射, 涉及透射光位相的变化.

旋转角  $\alpha$  与圆双折射的关系为  $\alpha = \pi \lambda (n_L - n_R)$ .

### 1.5 选择光反射

胆甾液晶表面反射是有选择性的, 只能反射一定波长范围的光. 其透过光和反射光之间的颜色存在互补关系, 二者叠加成为白光. 因此, 当白光照射胆甾液晶相时, 一部分透过, 一部分被反射, 这样就可以从反射光中看到彩色.

### 1.6 CD 谱

CD 谱是以与  $\Delta\epsilon$  有关的物理量作为纵坐标, 以波长为横坐标的图谱. 在图谱中正值表明物质为正的科顿效应, 负值表明为负的科顿效应.

## 2 实验部分

### 2.1 试样

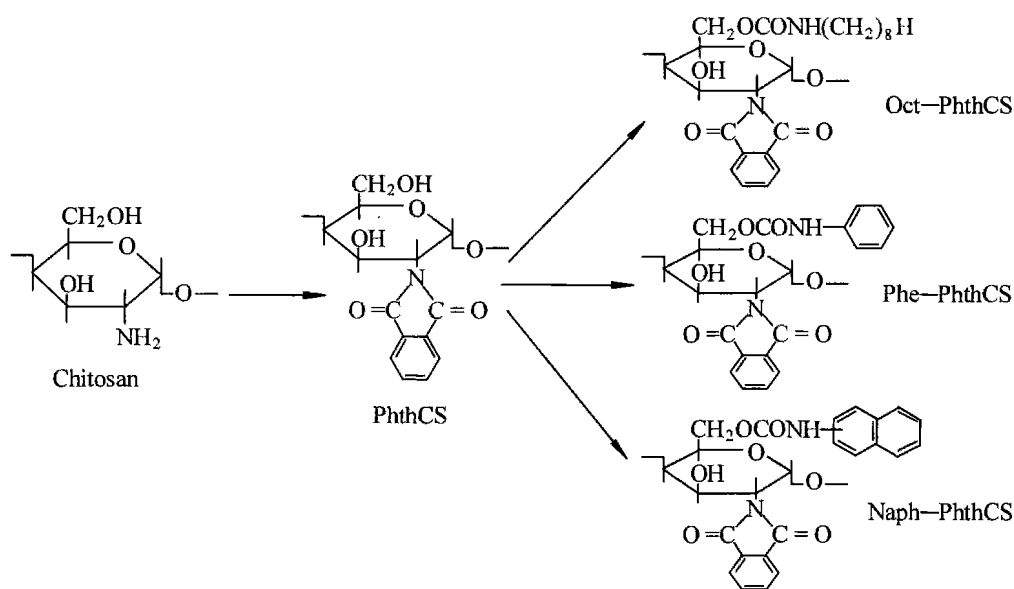
日本福井大学工学部有机合成研究室的菊冈邦浩博士提供了该实验所用的试样. 试样的合成分 2 步. 第一步从壳聚糖出发, 以 DMAc 为溶剂, 与邻苯二甲酸酐反应得中间产物 N-邻苯二甲酰化壳聚糖, 取代度为 1.00. 第二步以 DMAc 为溶剂, 中间产物与异氰酸酯(RNCO)反应, 羟基被取代为氨基基. 各试样的名称和取代度列于表 1, 结构式如图 3 所示.

表 1 试样的名称和结构特性

试样名称	R	N 上取代度	O 上取代度
Oct- PhthCS	正辛基	1	1.17
Phe- PhthCS	苯基	1	1.64
Naph- PhthCS	萘基	1	1.64

### 2.2 仪器和测定方法

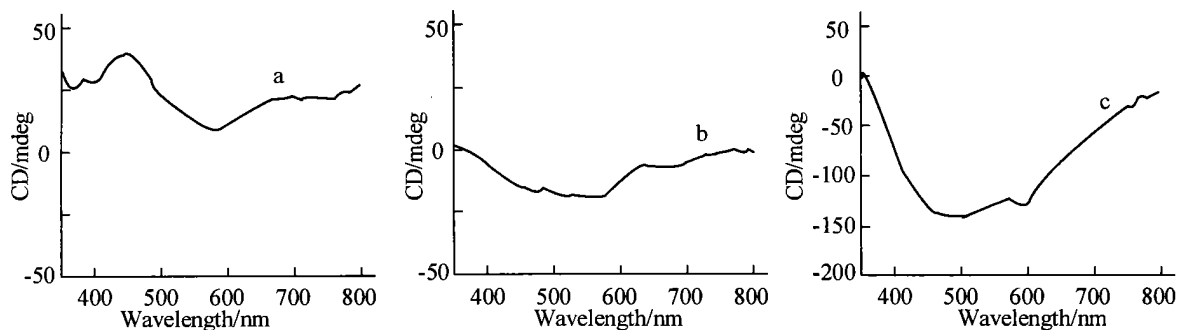
圆偏光二向色性仪为 Jasco J-810 型(日本). 实验温度为 25 °C. 在带四氟乙烯内盖的小玻璃瓶中配置各高分子试样的质量分数为 65% 氯仿溶液, 静置 1 d 后使用. 测定时取出约 20 mg 溶液, 置于 2 片厚度为 2 mm 的石英片之间, 压平, 尽量维持溶液厚度一致, 然后置于光路中测定.



### 3 结果与讨论

#### 3.1 含氨基酯基的壳聚糖衍生物的 CD 谱

为了比较侧基结构对壳聚糖衍生物的螺旋性质的影响,笔者配置了 Oct-PhthCS、Phe-PhthCS 和 Naph-PhthCS 等 3 种衍生物的同质量分数(65%)的氯仿溶液.这 3 种衍生物溶液的 CD 谱图如图 4 所示.在正交偏光显微镜下均能观察到这 3 种衍生物溶液明显的双折射,说明都存在液晶相.从图 4 可以看到,它们在可见光区都有宽的 CD 峰,而低浓度的相应溶液并无 CD 峰,说明这些 CD 峰产生于胆甾相液晶层片的螺旋结构,3 种衍生物都能形成胆甾相.



a—Oct-PhthCS; b—Phe-PhthCS; c—Naph-PhthCS

图 4 3 种含氨基酯基的壳聚糖衍生物的 CD 谱图

#### 3.2 侧基结构对胆甾螺旋性质的影响

从图 4 还可以看到,科顿效应有正有负.根据有关壳聚糖衍生物的科顿效应与手性符号的关系,Oct-PhthCS 的科顿效应是正值,表明胆甾螺旋是左旋;相反,Phe-PhthCS 和 Naph-PhthCS 的科顿效应是负值,表明胆甾螺旋是右旋.许多因素都会对科顿效应的正负值有影响,如溶剂性质、浓度和温度等.结构因素对科顿效应的影响比上述各因素更复杂.就笔者在本文中所讨论的 3 种结构来看,芳基与脂肪基似乎受很不相同的影响,以致前者为右旋,后者为左旋;另一方面,萘环比苯环受的影响更大,很可能与其体积有关.

#### 参考文献:

[1] ZUGENMAIER P. High Molecular Weight Liquid Crystals[ A ]. Handbook of Liquid Crystals, Vol. 3[ C ]. New York: Wiley- Vch,

- 1998.
- [ 2 ] VOGT U, ZUGENMAIER P. Structural Models for Some Liquid Crystalline Cellulose Derivatives[ J ] . Ber. Bunsenges. Phys. Chem. , 1985, 89: 1 217– 1 224.
- [ 3 ] PAWLOWSKI W P, GILBERT R D. The Thermotropic and Lyotropic Liquid– Crystalline Properties of Acetoacetoxypropyl Cellulose [ J ] . J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. , 1987, 25: 2 293– 2 301.
- [ 4 ] RITCEY A M, HOLME K R, GRAY D G. Cholesteric Properties of Cellulose Acetate and Triacetate in Trifluoroacetic Acid[ J ] . Macromolecules, 1988, 21: 2 914– 2 917.
- [ 5 ] RITCEY A M, GRAY D G. Circular Reflectivity From Cholesteric Liquid Crystalline Phase of (2– ethoxypropyl) Cellulose[ J ] . Macromolecules, 1988, 21: 1 251– 1 255.
- [ 6 ] GUO J X, GRAY D G. Preparation and Liquid Crystalline Properties of ( acetyl ) ( ethyl ) Cellulose[ J ] . Macromolecules, 1989, 22: 2 082– 2 086.
- [ 7 ] GUO J X, GRAY D G. Chiroptical Behavior of ( acetyl ) ( ethyl ) ( cellyl ) Cellulose Liquid Crystalline Solutions in Chloroform[ J ] . Macromolecules, 1989, 22: 2 086– 2 090.
- [ 8 ] HAYKNESS B R, GRAY D G. Left and Right– Handedness Chiral Nematic Mesophase of (trityl) ( alkyl ) Cellulose Derivatives[ J ] . Can. J. Chem. , 1990, 68: 1 135– 1 139.
- [ 9 ] SUTO S, INOUE M. Change in Handedness of Cholesteric Liquid Crystal During Swelling in Water for Crosslinked Hydroxypropyl Cellulose Films Filled With Cellulose Powders[ J ] . Polymer, 1999, 40: 2 455– 2 457.
- [ 10 ] ROUT D K, PULAPURA S K, GROSS R A. Liquid Crystalline Characteristic of Site– Selectively– Modified Chitosan[ J ] . Macromolecules, 1993, 26: 5 999– 6 006.
- [ 11 ] 王殿福, 孙红军. 液晶的最新技术[ M ] . 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [ 12 ] 王良御, 廖松生. 液晶化学[ M ] . 北京: 科学出版社, 1988.

## Helicoidal Properties of Cholesteric Liquid Crystalline for Urethane Derivatives of Chitosan

DONG Yan-ming, WU Yi-song, RUAN Yong-hong, ZHAO Ya-qing, WANG Hui-wu  
( Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian China)

**Abstract:** The helicoidal properties of three urethane derivatives of chitosan in cholesteric liquid crystalline phase were studied by means of circular dichroism spectroscopy. The 65% chloroform solutions of all three derivatives demonstrated cholesteric liquid crystalline phase. A strong influence of the substituent on the twist sense was investigated.

**Key words:** chitosan; derivatives; cholesteric phase; liquid crystals; helicoidal structure; circular dichroism