

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1964

УДК 541.64+678.675

**СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ПРОПИЛЕНДИАМИНА И ЦИКЛОПРОПАНДИКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ**

*И. Н. Топчиеva, В. К. Злобин, В. М. Потапов,
Р. Я. Левина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин*

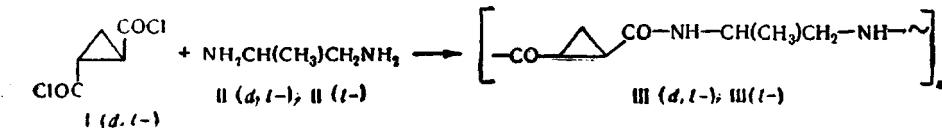
Синтез оптически активных полимеров дает возможность изучения закономерностей стереоспецифического синтеза макромолекул, с одной стороны, и изменения макрофизических свойств полимера, с другой.

В последнее время появился ряд работ, посвященных синтезу оптически активных полимеров методами полимеризации [1—3]. Получение оптически активных полимеров методами поликонденсации с использованием активных мономеров описано лишь в двух работах [4, 5]. Авторы показали, что стереохимическое строение полученных полимеров существенно сказывается на плотностях, температурах плавления и размягчения.

При поликонденсации двух мономеров, один из которых оптически активен (например, диамин), а другой не содержит асимметрического центра, асимметрия образующихся макромолекул, естественно, связана только с асимметрией оптически активного компонента. Однако, если второй компонент (например, дикарбоновая кислота) также может существовать в виде двух оптических антиподов, то можно, взяв его в виде рацемата, ожидать, что при поликонденсации в состав макромолекул будет преимущественно отбираться одна из оптически деятельных форм при условии, что разница в скоростях включения в цепь *d*- и *l*-формы рацемического компонента достаточно велика. Наряду с этим можно ожидать образования стереорегулярных диастереомеров.

В настоящей работе исследовалась система *l*-пропилендиамин-1,2 — рацемический хлорангидрид *транс*-циклоопропандикарбоновой-1,2 кислоты, которая содержит два асимметрических центра в молекуле.

Синтез оптически активного полиамида на основе *l*-пропилендиамина и *транс*-циклоопропандикарбоновой кислоты проводили методом поликонденсации на границе раздела фаз при комнатной температуре:



Для сравнения свойств оптически активного и неактивного полиамидов был синтезирован также полиамид из рацемических мономеров. При

проводении реакции поликонденсации часть дихлорангидрида входит в состав полимерных цепей, а часть гидролизуется в щелочной среде с образованием дикарбоновой кислоты.

Оба полиамида III (*d*, *l*) и III (*l*) представляют собой белые порошки, растворимые в муравьиной и серной кислотах и не растворимые в спирте, формамиде и диметилформамиде. Рентгенограммы полученных продуктов свидетельствуют об их кристаллической структуре.

Кривая дисперсии оптического вращения III (*l*) в муравьиной кислоте представлена на рис. 1. На этом же рисунке изображены кривые дисперсии для *l*-пропилендиамина и его растворов в гептане и метиловом спирте. Видно, что дисперсия полиамида в данном интервале длин волн не имеет аномалий и оптическое вращение его противоположно по знаку вращению исходного диамина.

В результате измерения вязкости растворов III (*d*, *l*) и III (*l*) в 96%-ной серной кислоте обнаружено возрастание приведенной вязкости с разбавлением (рис. 2), что, по-видимому, связано с существованием в растворе ассоциатов макромолекул и их распадом при разбавлении. Для сравнения на этом же рисунке показана зависимость приведенной вязкости поликапроамида от концентрации, которая имеет нормальный ход.

Оба полиамида плавятся при высокой температуре (выше 250°) с разложением, поэтому точно определить их температуры плавления не удалось. Грубое определение температуры плавления в блоке показывает, что III (*l*) плавится на 40–50° выше, чем III (*d*, *l*).

На рис. 3 представлены кривые турбидиметрического титрования растворов III (*l*) и III (*d*, *l*) в муравьиной кислоте водой. По осям отложены величины *c* и *D*, равные:

$$c = \frac{v_d}{v_0 + v_d}; \quad D = \frac{D_{\text{эксп}}}{c},$$

где *v_d* — объем добавленного осадителя, *v₀* — текущий объем раствора; *D_{эксп}* экспериментально измеренная оптическая плотность раствора.

Видно, что выпадение обоих полимеров в осадок (нарастание мутности) происходит при одной и той же концентрации добавленного осадителя; однако мутность раствора рацемического полимера возрастает быстрее, чем мутность раствора оптически активного полимера. Выяснению причин этого явления будут посвящены дальнейшие исследования.

Для выяснения вопроса о том, происходит ли отбор одного из антиподов *транс*-циклогексанкарбоновой кислоты при поликонденсации, имеются два возможных пути: 1) определение оптической активности кислоты, не вступившей в поликонденсацию, 2) определение оптической активности кислоты, выделенной после гидролиза III (*l*). Если отбор имеет место, непрореагировавшая кислота должна обогатиться антиподом, противоположным по знаку тому, который преимущественно входит в поли-

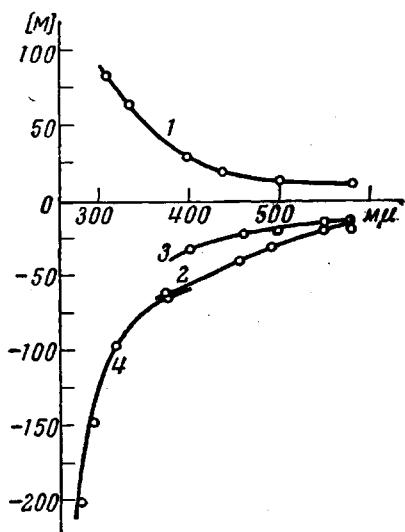


Рис. 1. Кривые дисперсий оптического вращения *l*-пропилендиамина-1,2 и оптически активного полимера III (*l*) при 18°

[M] — молекулярное вращение полиамида в расчете на одно мономерное звено;
1 — полиамид III (*l*), *c* = 0,58 г/100 мл муравьиной кислоты; 2 — *l*-пропилендиамина-1,2 без растворителя; 3 — то же, в метаноле (*c* = 2,62); 4 — то же, в гептане (*c* = 0,89)

мерную цепь. Выделение кислоты из реакционной смеси после проведения поликонденсации и отделения полимера производили экстракцией эфиром предварительно подкисленной смеси, содержащей хлоргидрат *l*-пропилендиамина, *транс*-циклогександикарбоновую кислоту и хлористый калий. Гидролиз полиамида III (*l*-) проводили кипячением в разбавленной орто-

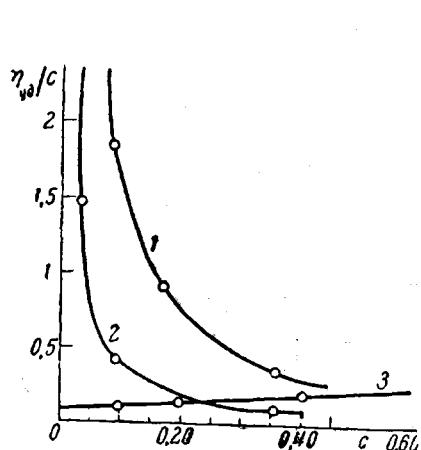


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов III (*d, l*-) и III (*l*-) от концентрации

Растворитель — 96%-ная H_2SO_4 , 20°. 1 — полимер III (*d, l*-); 2 — полимер III (*l*-); 3 — поликарбонат

Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования III (*d, l*-) и III (*l*-) при 18°

1 — полимер III (*l*-); 2 — полимер III (*d, l*-)

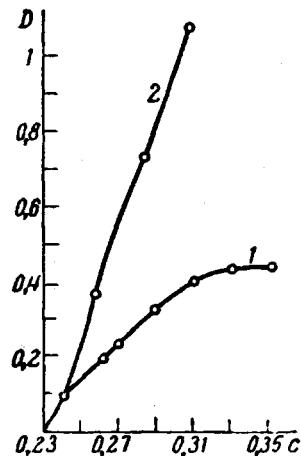


Рис. 3

фосфорной кислоте. *транс*-Циклопропандикарбоновую кислоту выделяли из продуктов гидролиза при помощи катионообменной смолы КУ-2.

В обоих случаях оптическая активность кислоты оказалась равной нулю. Этот результат свидетельствует, по-видимому, в пользу того, что в оптически активном полимере содержится одинаковое количество *d*- и *l*-форм *транс*-циклогександикарбоновой кислоты. Однако это не исключает присутствия в полимере, образовавшемся из *l*-пропилендиамина и хлорангидрида *d,l*-*транс*-циклогександикарбоновой кислоты, стереорегуляторных диастереомерных цепей. Следует иметь в виду также возможность рацемизации *транс*-циклогександикарбоновой кислоты в процессе гидролиза непрореагировавшего хлорангидрида в кислоту в условиях проведения реакции поликонденсации (щелочная среда). Возможность рацемизации кислоты в процессе кислого гидролиза полиамида менее вероятна [6]. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Экспериментальная часть

транс-Циклопропандикарбоновую-1,2 кислоту синтезировали конденсацией метилакрилата с этиловым эфиром моноклоркускусной кислоты в присутствии метилата натрия и последующим гидролизом образовавшегося эфира [7]. После перекристаллизации из ацетонитрила кислота имела т. пл. 174—175°, что соответствует литературным данным. Действием на нее хлористого тионила был получен соответствующий дихлорангидрид с т. кип. 73—74°/9 мм и n_D^{25} 1,4953; литературные данные [8]: т. кип. 67—68°/5 мм; n_D^{25} 1,4931.

l-Пропилендиамин-1,2 получали расщеплением рацемического диамина (т. кип. 120°, d_4^{20} 0,8572) по методу Баумана [9] и очищали двукратной перегонкой над натрием. Выход 28%, т. кип. 120°, $[\alpha_D]$ —30,4°, что соответствует литературным данным.

Синтез полиамида из *d,l*-пропилендиамина. К 0,35 г (0,005 моля) рацемического пропилендиамина в 400 мл воды, содержащих 0,8 г KOH, при ком-

натной температуре и энергичном перемешивании прибавляли по каплям раствор 0,75 г (0,0045 моля) дихлорангидрида *транс*-циклоопандинкарбоновой-1,2 кислоты в 90 мл хлороформа. Через полчаса после прибавления всего хлорангидрида полiamид отфильтровывали, промывали 10%-ным раствором соляной кислоты и водой. Очистку производили растворением его в 85%-ной муравьиной кислоте с последующим осаждением аммиаком. Полимер сушили в вакууме при 50—60°; выход полимера составлял ~21% от теоретического.

Синтез полiamида из *l*-пропилендиамина производили в описанных выше условиях из 2 г (0,029 моля) *l*-пропилендиамина в 1200 мл воды, содержащей 5,2 г KOH, и раствора 2,6 г (0,015 моля) дихлорангидрида *транс*-циклоопандинкарбоновой-1,2 кислоты в 200 мл хлороформа. После очистки было выделено 0,25 г полимера (10% от теоретического).

Гидролиз полiamида из *l*-пропилендиамина. 0,5 г полiamида растворяли в 5 мл разбавленной H_3PO_4 (1:1) и кипятили с обратным холодильником в течение 5 час. После разбавления продукта гидролиза пятикратным количеством воды раствор обрабатывали гидроксидью бария для осаждения ионов PO_4^{3-} . Упариванием маточного раствора дополнительного было выделено некоторое количество $Ba_3(PO_4)_2$, после чего фильтрат пропускали через катионит КУ-2. После упаривания прошедшего через колонку раствора выделилась кислота (0,08 г, 21%), которая имела температуру плавления (из эфира), совпадающую с литературной. Смешанная проба с чистым образцом не давала депрессии температуры плавления.

Выводы

1. Синтезированы полiamиды на основе *l*- и *d,l*-пропилендиамина-1,2 и хлорангидрида *d,l*-*транс*-циклоопандинкарбоновой-1,2 кислоты методом межфазной поликонденсации.

2. Показано, что температура плавления оптически активного полимера на 40—50° выше температуры плавления рацемического полимера.

3. Полученный оптически активный полимер обладает оптическим вращением, противоположным по знаку вращению исходного *l*-пропилендиамина, и характеризуется нормальной кривой дисперсии оптического вращения.

4. Показано, что *транс*-циклоопандинкарбоновая-1,2 кислота, образующаяся из хлорангидрида, не вступившего в реакцию поликонденсации с *l*-пропилендиамином, и та же кислота, выделенная после гидролиза оптически активного полiamида, оптически недеятельны.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2106, 1946.
2. C. G. Overberger, L. C. Palmer, J. Amer. Chem. Soc., 78, 666, 1956.
3. P. Pino, G. P. Lorenzini, L. Lardicci, Chimica e industria (Milano), 42, 711, 1960.
4. Ж. С. Согомонянц, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 623.
5. Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии, Монреаль, июль 1961 г.
6. M. Delepine, M. Badoche, Ann. Chimie, 17, 183, 1927; Compt. rend., 214, 588, 591, 1942; Chem. Abstrs., 37, 5957, 1943.
7. L. L. Mc Coy, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6568, 1958.
8. A. T. Blomquist, D. T. London, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2012, 1959.
9. G. Bauman, Ber., 28, 1129, 1895.

SYNTHESIS OF OPTICALLY ACTIVE POLYMERS ON THE BASIS OF PROPYLENDIAMINE AND CYCLOPROPANEDICARBOXYLIC ACID

I. N. Topchieva, V. K. Zlobin, V. M. Potapov, R. Ya. Levina,
V. A. Kabanov, V. A. Kargin

Summary

Polyamides on the basis of the chlorides of *d,l*-*trans*-cyclopropanedicarboxylic acid and *l* and *d,l*-propylene-1,2-diamine have been synthesized by interfacial polycondensation. It has been shown that the melting point of the optically active polymer is by 40 to 50° higher than that of the racemic specimen. An appreciable difference has been revealed in the shape of the turbidimetric titration curves for the optically active and racemic specimens. The optically active polymer has a sign of rotation the opposite of that of the initial *l*-propylenediamine and is characterized by a normal optical rotatory dispersion curve.