

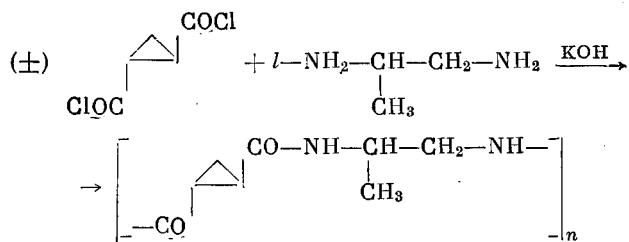
УДК 678.04:53+678.675

О СТРУКТУРЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИАМИДОВ
НА ОСНОВЕ *транс*-ЦИКЛОПРОПАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
И *l*-ПРОПИЛЕНДИАМИНА

Н. Г. Есполова, И. Н. Топчиева

Одним из основных вопросов синтеза оптически активных полимеров является асимметрический синтез макромолекул и изучение его закономерностей. Данные о синтезе и свойствах оптически активных полимеров, имеющиеся в литературе, касаются главным образом полимеров, полученных методами полимеризации. Возможности поликонденсации в этом отношении почти не изучены.

В одной из предыдущих работ [1] нами сообщалось о синтезе оптически активного полиамида, полученного взаимодействием хлорангидрида рацемической *транс*-циклоопропандикарбоновой-1,2 кислоты с *l*-пропилендиамином-1,2:



Мы предполагали, что в ходе этой реакции может происходить преимущественный отбор одного из антиподов хлорангидрида в полимерную цепь, т. е. возможно осуществление частичного асимметрического синтеза. Химическими методами [2] нами было показано отсутствие такого отбора.

Не изученным, однако, оставался вопрос о характере распределения пар мономеров (оптический изомер хлорангидрида — *l*-форма диамина) при их одинаковом содержании в полимерной цепи, т. е. вопрос о том, является ли распределение пар мономеров полностью статистическим или оно отклоняется от закона случая, когда полимер может образовывать либо регулярно чередующийся сополимер, либо представлять собой стереоблок-сополимер, в предельном случае образующий две полимерные диастереоизомерные цепи.

Такой «структурный» отбор, по общим соображениям, представляется возможным — он может обусловливаться как специфическим взаимодействием пар мономеров в растворе, так и кристаллизацией образующегося полимера. Заметим, что поликонденсация идет очень быстро, образующийся полимер нерастворим в реакционной среде и, по-видимому, рост цепей и кристаллизация происходят одновременно.

В нашей статье [3] уже указывалось, что при проведении поликонденсации при пониженных температурах имеются некоторые различия в величинах оптического вращения синтезированных полиамидов, что объяснялось нами незначительным отбором одного из антиподов хлорангидрида в полимерную цепь. Однако тщательное изучение дисперсии оптической активности препаратов кислоты, полученной в результате гидролиза этих полиамидов, показало полное отсутствие оптической активности в исследуемых образцах.

Характеристика исследованных полиамидов

Хлорангидрид	Диамин	Температура реакции, °C	[M] ₄₃₈ , градусы	Хлорангидрид	Диамин	Температура реакции, °C	[M] ₄₃₈ , градусы
±	l	-3	+21,7	+	l	-3	+278*
±	l	-30	+20,5	-	l	-3	-350*
±	l	-60	+8,0	±	dl	-3	-

* В работе [3] ввиду допущенных опечаток соответствующие этим полимерам величины удельной оптической активности указывались равными +126 и -20° ($[M]_{438} +210$ и -33° соответственно), а разность удельных вращений 146° (правильная величина $[\alpha]_{438} 370^\circ$, $[M]_{438} 628^\circ$).

Между тем, даже при условии, что стереоспецифический эффект составляет $\sim 3\%$, как это имеет место в нашем случае, оптическая активность кислоты может быть экспериментально обнаружена. По-видимому, в этом случае изменение оптического вращения полиамидов связано с изменением характера распределения пар мономеров в макромолекулах, а не с отбором, как это указывалось в [3].

Для выяснения характера распределения пар мономеров в цепях макромолекул, образующихся при поликонденсации хлорангидрида рацемической транс-циклогександикарбоновой кислоты с l-пропилендиамином как в обычных условиях, так и при пониженных температурах, нами были предприняты структурные исследования ряда полиамидов, полученных на основе рацемической и оптически активных форм хлорангидрида с l-пропилендиамином. При этом наряду с поиском объективного физического метода, позволяющего оценить характер распределения энантиоморфных форм хлорангидрида в полимерной цепи, нас также интересовали особенности кристаллического состояния синтезированных полиамидов.

В этих целях мы исследовали ИК-спектры поглощения * и данные рентгеноструктурного анализа неориентированных пленок полиамидов, охарактеризованных в таблице.

Экспериментальная часть

Пленки полиамидов, пригодные для измерения ИК-спектров поглощения, получали из 1%-ных растворов полимеров в муравьиной кислоте испарением в вакууме с поверхности электролитически чистой ртути и последующим окончательным высушиванием пленок при 50–60° в вакуум-сушильном шкафу. Средняя толщина пленок составляла $\sim 25 \mu$. Полученные пленки были оптически прозрачными.

Для рентгеновских исследований (в дебаевской камере) те же пленки свертывали в форму цилиндра или размельчали и набивали в коллодиевые капилляры. Рентгенограммы исследованных полимеров были получены как с применением стандартных структурных методов (аппарат АРС-10, Си₆-излучение, в камере Дебая), так и на микрофокусной рентгеновской трубке конструкции Лебедева — Лемажихина. Величина фокуса 100 μ .

Излучение фильтровали от примеси K_β-линий Ni-фильтром, а также монохроматизировали отражением от кристалла лентаэритрита. Для того чтобы избавиться от рассеяния в воздухе, камеру с плоской кассетой наполняли водородом, предварительно пропущенным через кювету с определенным содержанием паров воды.

* Выражаем благодарность Ю. Н. Чиргадзе за помощь в этой части работы.

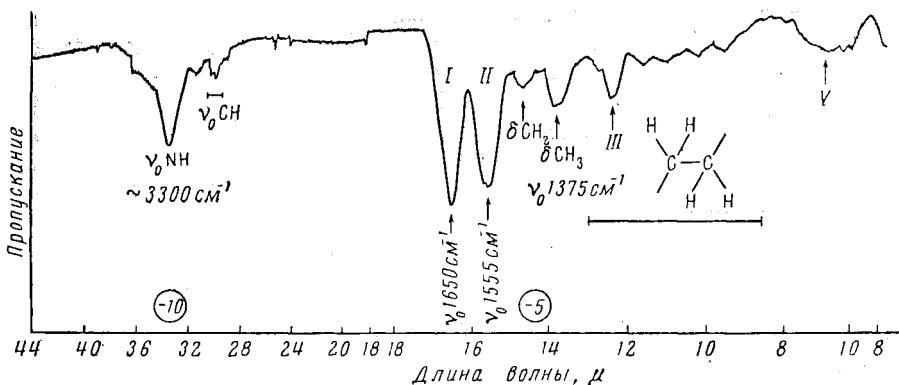


Рис. 2. ИК-спектр полиамида

Типичная рентгенограмма полимера приведена на рис. 1 (см. вклейку к стр. 166). Межплоскостные расстояния имеют следующие значения в Å: 6,25 (с); 4,12 (с); 3,61 (с); 3,16 (ср); 2,76 (сл); 2,45 (ср); 2,19 (с); 2,06 (с); 1,95 (оч. сл); 1,72 (ср); 1,575 (сл); 1,515 (сл); 1,47 (ср) (с — сильная; ср — средняя; сл — слабая; оч. сл — очень слабая). Параметры ячейки, рассчитанные по рентгенограммам: $a = 6,25 \text{ \AA}$; $b = 10,35 \text{ \AA}$; $c = 4,12 \text{ \AA}$; $\alpha = 97^\circ$.

ИК-спектры были получены на двухлучевом автоматическом спектрографе УП-10. Пленки полиамидов помещали в специальную приставку, что позволяло уменьшить размеры используемого образца до 1 cm^2 . Полученные спектры образцов в полном интервале длин волн приведены на рис. 2.

Обсуждение результатов

Из анализа ИК-спектров поглощения очевидно полное сходство колебаний амидных групп в полимерах (в независимости от энантиоморфизма составляющих единиц). Амидные группы, как и предполагалось, находятся в транс-конфигурации, на что указывает полоса поглощения (1555 cm^{-1}) [4], так называемый амид II.

Таким образом, имеет место типичный спектр полиамидных полимерных цепей, причем на скелетных колебаниях не оказывается разница в оптической изомерии циклопропановых колец.

Казалось бы, что замена одного оптического антипода транс-цикло-пропандикарбоновой кислоты на другой приведет к смещению частот деформационных колебаний в области от 1300 до 900 cm^{-1} . Отсутствие таких изменений может быть объяснено тем, что сильные характеристические колебания групп трехчленного цикла, не меняющиеся при переходе от одной конфигурации циклического компонента к другому, накладываются на ту область спектра, где имеющиеся различия могут проявиться.

Характер спектра (амид II) указывает на то, что в полимерной цепи нет разветвлений, связанных с образованием имидной группы. Этот же вывод можно было сделать при сравнении характеристических вязкостей [5] полимера I в *m*-крезоле и 96 %-ном растворе H_2SO_4 , которые, как оказалось, одинаковы по порядку величины ($[\eta] \sim 0,2\text{--}0,3 \text{ } 100 \text{ ml/g}$).

Спектроскопические данные свидетельствуют о том, что полимерные цепи в синтезированных образцах находятся в β -форме. Колебаний свободных амидных групп ($-\text{NH}-\text{CO}-$) не обнаружено. Соответствующие этим группам полосы поглощения отвечают нормальным колебаниям водородных связей.

Рентгенограммы полимеров также абсолютно идентичны. Наблюденные наборы межплоскостных расстояний совпадают друг с другом с точностью до ошибок измерения. По всей видимости, кристаллизация происходит в ячейках моноклинной модификации, характерных для нечетных полиамидов. (Оговорим заранее, что однозначный выбор ячейки по

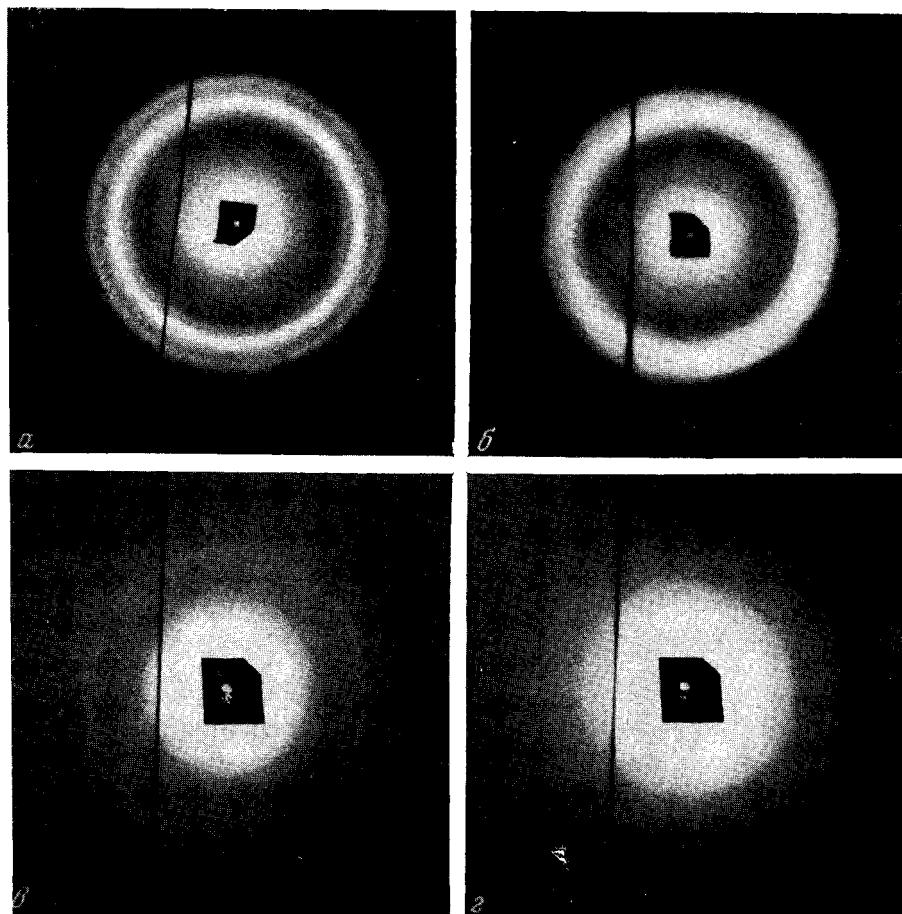


Рис. 3. Рентгенограммы пленок полиамида 548 и продуктов его модификации:
а — исходный полиамид 548; б — продукт модификации, содержащий 8,4 мол.% С=С-связей (образец 22); в — то же, содержит 25,2 моль% С=С-связей (образец 4); г — тот же образец после термообработки при 140° в течение 5 час.

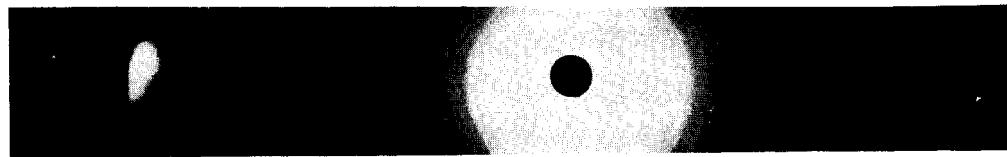


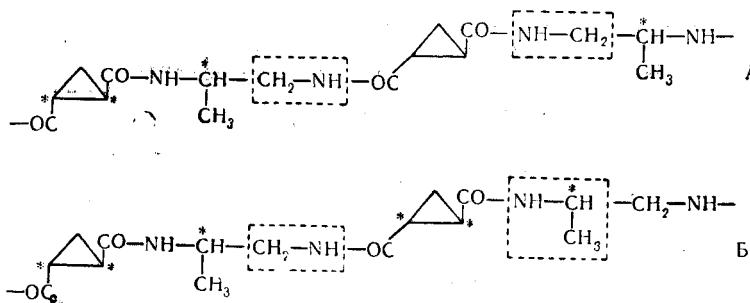
Рис. 1. Типичная рентгенограмма полиамида

дебаеграмме кристалла моноклинной модификации невозможен.) Точнее, в данном случае речь идет о несимметричности алифатических групп полиамида, что исключает возможность кристаллизации этих цепей в элементарных ячейках с такими элементами симметрии, как плоскости, перпендикулярные длине полимерной цепи, и т. д.

Проанализируем особенности структуры кристаллических полиамидов. Степень кристалличности меняется в пределах одного и того же образца, что сказывается на ширине дифракционных линий. Это может быть объяснено некоторой полидисперсностью образцов. Естественно при этом худшее упорядочение наиболее высокомолекулярных цепей (длина кинетического сегмента, рассчитанная из энтропийных соображений, оказывается меньше длины цепи [6]).

Особого обсуждения требует полная идентичность рентгенограмм. Вопрос о том, в какой мере это может свидетельствовать о точной изоструктурности полимерных цепей, является основным, ибо он позволил бы сделать однозначный вывод о характере распределения оптических изомеров хлорангидрида *транс*-циклогександикарбоновой кислоты вдоль полимерной цепи.

В данном случае термин «изоструктурность» означает полную идентичность расположения атомов в полимерных цепях, тогда как отсутствие различия на рентгенограммах образцов является следствием полной идентичности цепей (вплоть до координат атомов). Это, естественно, невозможно, если в одной и той же цепи имеются оба антиподы циклического компонента. В нашем случае при синтезе полиамидов из чистых антиподов хлорангидрида и диамина в силу несимметричного окружения аминогрупп присоединение мономеров друг к другу может происходить как по типу «голова к голове» (схема А), так и «голова к хвосту» (схема Б):



Поэтому, даже в том случае, когда полимерная цепь состоит из чистых оптических изомеров мономеров, она не является строго регулярной. Вследствие этого различное положение CH₃-групп вдоль цепи увеличивает эффективный диаметр молекулы (при β-конформации цепи) на величину, пропорциональную ван-дер-ваальсовому радиусу CH₃-группы. Возможно, этого утолщения вполне достаточно для того, чтобы нивелировать подобный же эффект при вхождении в цепь противоположного стереоизомера хлорангидрида. Поэтому мы не можем говорить о полной изоструктурности цепей, а лишь об их изоморфизме. Однако, грубо оценивая ширину дифракционных линий образцов 1—5, можно прийти к выводу, что степень дефектности рассматриваемых образцов одинакова во всех случаях, что естественно связать с нестатистическим расположением пар мономеров вдоль полимерных цепей в образцах 1—3. При этом исключен случай, когда бы оба антиподы *транс*-циклогександикарбоновой кислоты строго чередовались вдоль цепи в образцах 1—3, т. е. образовывали регулярно чередующийся сополимер полимеров 4 и 5, поскольку в таком случае энергетически выгоднее кристаллизация в более симметричной ячейке с плоскостями симметрии (точнее, псевдоплоскостями, перпендикулярными цепи).

Наиболее вероятна последовательность, содержащая стереоблоки, состоящие из пар, образованных одинаковыми антиподами хлорангидрида с *l*-формой диамина.

Авторы приносят благодарность В. А. Каргину и В. А. Кабанову за полезное обсуждение работы.

Выводы

1. Исследованы ИК-спектры полиамидов на основе *l*-пропилендиамина-1,2 и хлорангидридов (+), (-) и (\pm) *транс*-циклогександикарбоновой-1,2 кислоты. Показаны полная идентичность ИК-спектров разных образцов, *транс*-конфигурация амидных групп и отсутствие колебаний свободных —NH—CO-групп.

2. На основе спектроскопических данных сделан вывод о β -конфигурации полиамидных цепей.

3. Проведено рентгенографическое исследование полиамидов. Полученные данные интерпретированы в терминах моноклинной элементарной ячейки, характерной для полиамидов.

4. Обнаружен структурный изоморфизм исследованных образцов. В связи с этим обсуждаются возможные схемы расположения оптических изомеров остатков *транс*-циклогександикарбоновой кислоты в полимерной цепи.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Топчиева, В. К. Злобин, В. М. Потапов, Р. Я. Левина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 512, 1964.
2. И. Н. Топчиева, Р. Я. Левина, Высокомолек. соед., 8, 3, 1966.
3. И. Н. Топчиева, Р. Я. Левина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 156, 929, 1964.
4. Ю. Н. Чиргадзе, Биофизика, 7, 523, 1962.
5. S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A1, 1147, 1963.
6. О. Б. Птицын, Биофизика, 7, 257, 1962.

ABOUT THE STRUCTURE OF OPTICALLY ACTIVE POLYAMIDES BASED ON *trans*-CYCLOPROPANEDICARBOXYLIC ACID AND *l*-PROPYLENEDIAMINE

N. G. Esipova, I. N. Topchieva

Summary

On purpose to clarify the distribution of monomer pairs (optical isomer of acid chloride-*l*-form of diamine) formed at polycondensation of racemic chloride of *trans*-cyclopropanedicarboxylic acid with *l*-propylenediamine was studied.

IR-spectra and X-ray diagrams of the polyamides prepared both from the racemic and from the optically active forms of the chloride and *l*-diamine were examined. The complete identity of IR-spectra and X-ray diagrams was discovered. On the basis of the spectroskopic data the conclusion about β -conformation of polyamide chains was drawn. It was revealed the structural isomerism of the studied samples. As the most probable the block structure of polymer chains was suggested.