

1967

УДК 678.675

ПОЛИАМИДЫ, МЕЧЕННЫЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ α-ФЕНИЛЭТИЛАМИНОМ

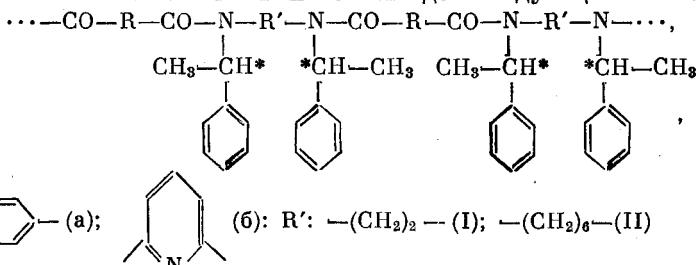
А. П. Терентьев, В. В. Дунина, Е. Г. Рухадзе

Исследования последних лет в области оптически активных полимеров показали, что наличие асимметрических центров в главной цепи макромолекулы существенно сказывается на свойствах полимера. Так, повышается температура плавления и плотность за счет большей степени упорядоченности цепи [1, 2]. Кривые дисперсии вращения (ДВ) таких полимеров, как правило, не имеют аномалий [3]. Зависимость величины удельного вращения от молекулярного веса является спорной [4, 5]. Показано также, что за оптическое вращение ответственны только асимметрические атомы углерода; следовательно, макромолекулы полимеров такого типа не принимают какой-либо упорядоченной конформации, подобной α -спирали белков [6, 7].

Особую группу оптически активных высокомолекулярных соединений образуют полимеры с асимметрическим атомом в боковой цепи [8]. В этом случае оптически активная метка играет роль своеобразного индикатора, позволяющего определять структурные и конформационные особенности полимера. Метод оптически активных индикаторов успешно оправдал себя в ряде случаев [8, 9].

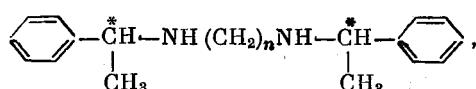
Интересно было воспользоваться этим же методом для изучения свойств полиамидов, меченных оптической активностью через азот.

В настоящей работе приводятся данные о синтезе и исследовании радиационных и оптически активных полиамидов следующего типа (ПА-1):



Отличительной особенностью этих полиамидов является отсутствие амидного водорода, определяющего комплекс известных свойств полиамидов.

Исходными веществами для синтеза ПА-1 послужили вторичные бис-амины-N,N'-дифенетилэтилендиамин (I) и NN'-дифенетилгексаметилендиамин (II):



где $n = 2,6$.

Вследствие их малой реакционной способности наиболее целесообразно было воспользоваться поликонденсацией на поверхности раздела фаз для получения максимальных молекулярных весов полимеров [10]. Это же обстоятельство определило выбор второй компоненты реакции — хлорангидридов кислот с небольшими скоростями гидролиза [11] — терефталевой (а) и 2,6-дипиколиновой (б).

Рацемические и оптически активные полимеры были синтезированы при комнатной температуре поликонденсацией на поверхности раздела фаз. К водному раствору дубромгидрата одного из бис-аминов (I или II)

Таблица 1

Свойства и данные анализа полiamидов, меченныех α (—)-фенилэтиламином

Обозначение в тексте	Брутто-формула звена	Т. пл., °C		Выход, %	Содержание азота, %	
		рацемического	оптически активного		найдено	вычислено
Ia	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂	275—280	232—242	80	6,64; 6,72	7,02
IIa	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ O ₂	105—110	132—145	85	6,98; 7,11	6,16
Ib	C ₂₅ H ₂₅ N ₃ O ₂	195—200	155—165	85	11,75; 11,48	10,50
IIb	C ₂₉ H ₃₃ N ₃ O ₂	80—90	96—106	82	9,12; 9,04	9,22
III	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₂	—	7—10	75	6,30; 6,19	5,89

Таблица 2

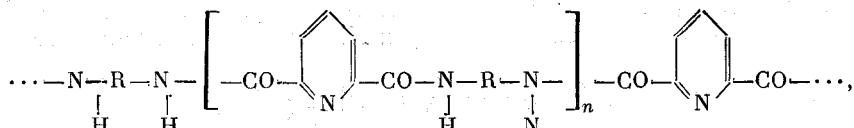
Физико-химические свойства полiamидов, меченныех α (—)-фенилэтиламином

Обозначение в тексте	R	R'	[η]	Мол. вес				Оптическое вращение, grad	
				вискозиметрический		по концевым группам			
				M _w	\bar{n}	M _n	\bar{n}		
I a		—(CH ₂) ₂ —	1,48	1345	3,4	1143	2,9	-74 —294	
II a		—(CH ₂) ₆ —	3,0	2730	6,0	3110	6,8	-159 —726	
I b		—(CH ₂) ₂ —	2,96	2690	6,6	2068	5,0	-120 —483	
II b		—(CH ₂) ₆ —	3,42	3110	6,9	4773	10,5	-139 —610	

при энергичном перемешивании приливали одновременно водный раствор щелочи и бензольный раствор эквимолекулярного количества хлорангидрида кислоты (а) или (б).

Продукты поликонденсации представляют собой хрупкие белые или слегка окрашенные аморфные, как показали дебаеграммы, порошки, растворимые в большинстве органических растворителей, лучше осаждаемые в наименее полярных из них. Это — комплекс свойств, характерных для N-замещенных полiamидов [12].

Температуры плавления их (табл. 1) меняются, в зависимости от структуры, с теми же закономерностями, которые были найдены для N-замещенных у азота полiamидов аналогичной структуры (ПА-2):



полученных нами ранее [13].

Молекулярные веса полиамидов определены вискозиметрически в концентрированной серной кислоте и по концевым группам — ацидиметрическим титрованием спиртовых растворов [14], причем в нашем случае второй метод дает более надежные результаты. Данные измерений сведены в табл. 2.

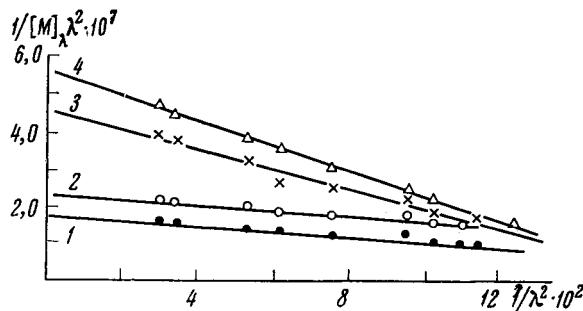


Рис. 1. Обработка по уравнению Друде кривых ДВ полиамидов и исходных аминов:

1 — N,N'-дифенетильтилендиамин (I); 2 — N,N'-дифенетилгексаметилендиамин (II); 3 — поли-N,N'-дифенетилгексаметилентерефталоиламид (IIIa); 4 — поли-N,N'-дифенетилгексаметилен-2,6-дипиколиламид (IIIb)

Из приведенных результатов видно, что синтезированные полиамиды представляют собой олигомеры со средним числом звеньев в цепи от 3 до 11. Это также подтверждает известный эффект N-алкилирования [12].

Кривые ДВ полиамидов I—IV — плавные, подчиняющиеся простому одночленному уравнению Друде почти во всем интервале длин волн (рис. 1).

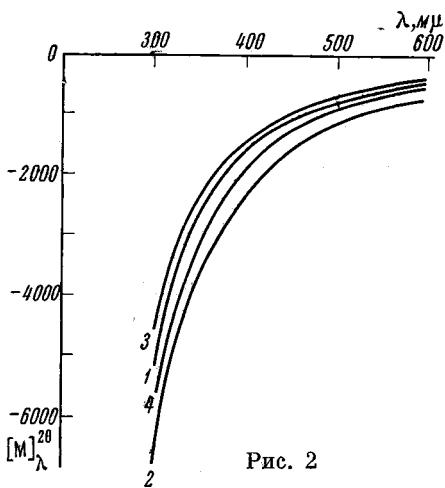


Рис. 2

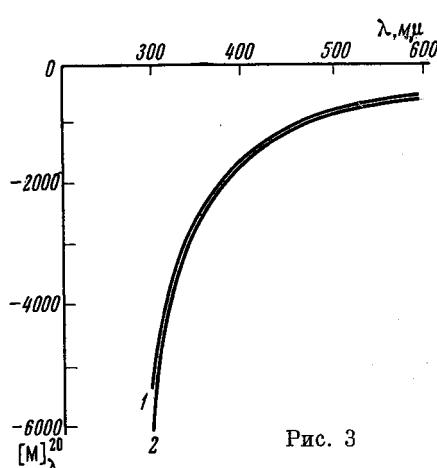


Рис. 3

Рис. 2. Кривые ДВ полиамидов:

1 — поли-N,N'-дифенетильтилентерефталоиламид (Ia); 2 — поли-N,N'-дифенетилгексаметилен-терефталоиламид (IIa); 3 — поли-N,N'-дифенетилэтилен-2,6-пиколиламид (IIIb); 4 — поли-N,N'-дифенетилгексаметилен-2,6-пиколиламид (IIIb)

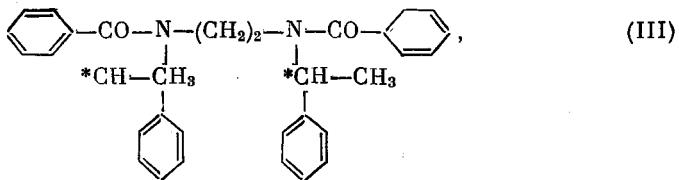
Рис. 3. Кривые ДВ полиамида и его мономерного аналога:

1 — N,N'-дифенетил-N,N'-дibenзоилэтилендиамид (III); 2 — поли-N,N'-дифенетилэтилентерефталоиламид (Ia)

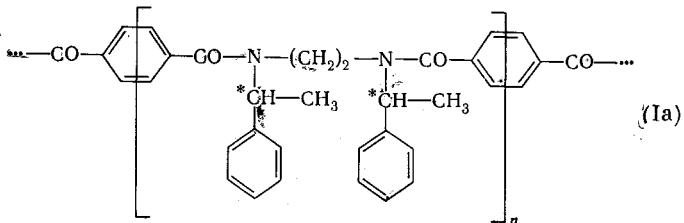
Незначительные различия в кривых ДВ полиамидов (рис. 2) становятся понятными с точки зрения правила Чугаева о влиянии на оптическое вращение вицинальных и вневицинальных заместителей [15]:

С целью выяснения влияния наличия цепочки макромолекулы на оптическое поведение асимметрического центра в боковой цепи было получено

дибензоильное производное одного из бис-аминов:



которое с известной степенью приближения моделирует мономерное звено соответствующего полиамида:



Из сравнения кривых ДВ полимера и его мономерного аналога (рис. 3) (кривые практически совпадают) очевидно, что оптическое вращение полiamидов рассматриваемого типа целиком определяется тем вкладом, который вносят асимметрические углероды α -фенилэтиламина, и наличие цепочки макромолекулы достигнутой величины не приводит к заметному увеличению конформационной жесткости вокруг асимметрического атома, ибо это неизбежно отразилось бы на кривых ДВ [8].

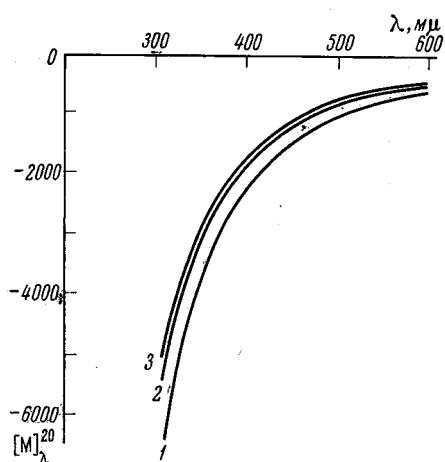


Рис. 4. Влияние растворителя на ДВ полiamида:

1 — поли- N,N' -дифенилгексаметилен-2,6-николиламид (IIб) в бензоле; 2 — в этаноле; 3 — в диметилформамиде

новой кислоты получен аналогично, но без катализатора; выход 93% от теоретич., т. пл. 61°.

Поли- N,N' -дифенилгексаметилентерефталоиламид (IIа), поли- N,N' -дифенилэтилентерефталоиламид (Iа), поли- N,N' -дифенилгексаметилен-2,6-дипиколиламид (IIб), поли- N,N' -дифенилэтилен-2,6-дипиколиламид (Iб) получены при энергичном перемешивании одновременным приливанием растворов 0,0025 моля хлорангидрида терефталевой (а) или 2,6-дипиколиновой (б) кислоты в 50 мл бензола и 0,01 моля

С изменением полярности растворителя оптическое вращение полимера несколько падает в ряду бензол — этанол — диметилформамид (рис. 4). Этот факт можно объяснить разрывом небольшого количества водородных связей, образованных концевыми группами. Для амидов, содержащих свободный водород, ранее была показана возможность обращения кривой ДВ с изменением полярности раствора-рителя [16].

Экспериментальная часть

Синтез N,N' -дифенилэтилендиамина (I) и N,N' -дифенилгексаметилендиамина (II).

Хлорангидрид терефталевой кислоты получен по методике Профта [17], кипячением кислоты с хлористым тионилом с добавлением катализитических количеств пиридиния; выход 90% от теоретич., т. пл. 79–80°.

Хлорангидрид 2,6-дипиколи-

NaOH в 10 мл воды к раствору 0,0025 моля дибромгидрата N,N'-дифенетилэтилен-(I) или -гексаметилен-(II)-диамина в 40 мл воды. После 30 мин. перемешивания образующийся белый гель разрушают отгонкой бензола с паром, отфильтровывают мелкодисперсный белый осадок, тщательно промывают водой до отрицательной реакции на Cl⁻-ионы и сушат при 60°/12 мм над NaOH. Выход, температуры плавления и данные анализа сведены в табл. 1.

N,N'-Дифенетилдибензоилэтилендиамид (III) получен в аналогичных условиях, ацидированием N,N'-дифенетилэтилендиамина (I) хлористым бензоилом в виде кристаллизующегося при замораживании масла.

Определение молекулярного веса полиамидов. Вискозиметрический, на вискозиметре Уобелло в концентрированной серной кислоте при 20 ± 0,005° определена удельная вязкость и графически найдена характеристическая вязкость, из которой по формуле Штадингера: $[\eta] = KM^\alpha$ рассчитан молекулярный вес полиамида с использованием константы $K = 1,1 \cdot 10^{-4}$, найденной для незамещенных полиамидов.

По концепциям группам ацидометрическим титрованием спиртовых растворов полиамидов определены кислотное и аминное числа; молекулярный вес рассчитан по формуле:

$$M = 2 \cdot 10^3 / (\text{к.ч.} + \text{а.ч.})$$

Результаты сведены в табл. 2.

Спектрополяриметрические измерения. Кривые дисперсии вращения (ДВ) сняты на спектрополяриметре Кудрявцева [18] в метаноле, бензole, диметилформамиде. Расчет величин молекулярного вращения [M] проводили по формуле:

$$[M] = 2avM / 2ml \cdot 100,$$

где a — угол вращения (в градусах); M — молекулярный вес; v — объем пикнометра (мл); m — навеска вещества (г); l — длина поляриметрической трубки (дм).

Точность измерения угла вращения ±0,005°. Результаты измерений представлены в табл. 3 и на рис. 2—4.

Таблица 3

Величины молекулярного вращения полиамидов и диамида в этаноле, бензole, диметилформамиде (ДМФА)

$\lambda, \text{мкм}$	Шифр						
	Ia	IIa	Ib	IIb	IIb	IIb	III
589	—294	—726	—483	—610	—743	—468	—557
578	—509	—776	—535	—605	—701	—486	—548
546	—552	—885	—605	—685	—840	—674	—631
436	—1190	—1670	—1150	—1400	—1610	—1280	—1200
405	—1540	—2450	—1490	—1700	—2100	—1650	—1560
365	—2390	—3100	—2150	—2520	—3140	—2470	—2270
334	—3400	—4450	—2960	—3720	—4670	—3650	—3300
313	—4760	—5250	—4350	—4840	—6050	—4770	—4490
302	—6080	—6800	—	—	—	—	—5250
297	—5960	—	—	—	—	—	—
a	0,0865	0,4772	0,3195	0,4651	0,0242	0,0308	0,0325
v	10,284	10,532	10,558	11,005	10,532	10,284	10,284
e	0,0537	0,0537	0,0537	0,0537	0,5	0,5	0,5
Мол. вес.	401	457	403	459	459	459	477
Растворитель	этанол	этанол	этанол	этанол	бензол	ДМФА	этанол

Кривые обработаны по уравнению Друде, преобразованному Клабуновским [20] в формулу, более удобную для графического решения:

$$\frac{1}{[M]_a \lambda^2} = \frac{1}{A} - \left(\frac{\lambda_0^2}{A} \right) \frac{1}{\lambda^2}.$$

Результат представлен в виде графика в координатах (рис. 1)

$$(1 / [M]_a \lambda^2) - (1 / \lambda^2).$$

Выводы

1. Методом поликонденсации на поверхности раздела фаз получены рацемические и оптически активные N-замещенные полиамиды на основе N,N'-дифенилэтилен- и -гексаметилендиамина и хлорангидридов терефталевой и 2,6-дипиколиновой кислот.

2. Изучены физико-химические свойства полиамидов: растворимость, осаждаемость, определены молекулярные веса, вискозиметрически и по концевым группам, сняты дебаеграммы и кривые дисперсии вращения.

3. Для полиамидов характерны плавные кривые дисперсии вращения, подчиняющиеся уравнению Друде, незначительно, но закономерно сдвигающиеся в зависимости от строения главной цепи и полярности растворителя. Ответственным за оптическое вращение полиамидов является только асимметрический углеродный атом оптически активной метки, причем жесткость макромолекулярной цепи оказалась недостаточной, чтобы изменить вращение.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. С. Согомонянц, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 623.
2. С. J. Overberger, H. Jabloner, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3431, 1963.
3. И. Н. Топчиева, В. И. Злобин, В. М. Потапов и др., Высокомолек. соед., 6, 512, 1964.
4. M. Imoto, O. Sakurai, T. Kow, J. Polymer Sci., 50, 467, 1961.
5. J. Minoura, S. Urayama, J. Noda, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 84, 665, 69 A-44, 1963.
6. С. J. Overberger, Materie Plas. Elastomeri, 45, 457, 1963.
7. В. М. Потапов, А. П. Терентьев, Данг Ны Тай, Докл. АН СССР, 158, 4136, 1964.
8. А. Ave, M. Goodman, J. Polymer Sci., A1, 2193, 1963.
9. А. П. Терентьев, Р. А. Грачева, Л. Ф. Титова, Т. Ф. Деденко, Докл. АН СССР, 154, 1406, 1964.
10. G. Champetier, M. Lovalov, J. P. Pied, Bull. Soc. chim. France, 1958, 708.
11. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1807.
12. О. Я. Федотова, И. П. Лосев и др., Ж. общ. химии, 29, 672, 1959.
13. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, И. Г. Мочалина, Г. В. Панова, Высокомолек. соед., 5, 837, 1963.
14. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
15. Л. А. Чугаев, Избранные труды, т. I, Изд. АН СССР, 1954.
16. В. О. Демьянович, В. М. Потапов, А. П. Терентьев, Ж. общ. химии, 35, 1340, 1965.
17. E. Profitt, Chem. Technick, 5, 503, 1953.
18. Р. Я. Кеймак, В. И. Кудрявцев, Приборостроение, 1964, № 5, 3.

POLYAMIDES LABELED WITH OPTICALLY ACTIVE α -PHENYLETHYLAMINE

A. P. Terent'ev, V. V. Dunina, E. G. Rukhadze

Summary

Racemic and optically active polyamides based on N,N'-diphenylethylenne and hexamethylenediamine and chlorides of terephthalic and 2,6-dipicolinic acid. The polymers are well soluble, amorphous and of low molecular weight. Their curves of rotatory dispersion are gentle and change very little inside the series. Asymmetric carbon atom of the optically active label is the one responsible for the rotation and the rigidity of the chain is not sufficient to effect the rotation.