

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО ПОЛИАМИДОИМИДА  
НА ОСНОВЕ ДИИМИДА N, N'-ГЕКСАМЕТИЛЕН- бис-  
АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**T. A. Калинина, T. B. Шереметева, H. Г. Илларионова**

Установлено, что из известных N',N"-диметилдиимидов N''',N''"-гексаметилен-бис-аспарагиновой кислоты стереоизомер с т. пл. 114–115° является рацемической смесью, а изомер с т. пл. 74,5–75° – мезоформой.

Показано, что для осуществления межфазной поликонденсации стереоизомерных диаминодиимидов с хлорангидридом терефталевой кислоты оптимальными системами являются хлороформ – вода и бензол – вода, концентрация исходного диимида – 0,30–0,35 моль/л ( $\text{CHCl}_3 : \text{H}_2\text{O}$ ) и 0,15 моль/л ( $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{H}_2\text{O}$ ). Лучшими акцепторами являются  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ . На основе оптически активного диаминодиимида синтезирован оптически активный полииамидоимид с  $[M]_D = 95,4^\circ$ .

Ранее было сообщено о простом препаративном методе синтеза полииаминодиимидов на основе диимидов алкилен-бис-аспарагиновой кислоты, используемых в качестве диаминной компоненты [1, 2]. Как отмечено, при синтезе этих диимидов образуются оптически неактивные стереоизомеры, содержащие по два асимметрических атома углерода [3]. При получении N',N"-диметилдиимида N''',N''"-гексаметилен-бис-аспарагиновой кислоты выделен изомер А с т. пл. 74,5–75,0°; и изомер Б с т. пл. 114–115°.

Цель данной работы – определить, какой из изомеров является мезоформой, расщепить рацемическую смесь на антиподы и провести межфазную поликонденсацию оптически активного диаминодиимида с дихлорангидридом терефталевой кислоты, подобрав оптимальные условия поликонденсации.

**Выделение оптически активного диаминодиимида.** Оба изомера были пропущены через хроматографическую колонку, заполненную *d*-винной кислотой, сернокислым хинином и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При хроматографировании изомера Б удалось выделить три фракции оптически активного диаминодиимида, аналитические данные которого соответствовали исходному N',N"-диметилдиимиду N''',N''"-гексаметилен-бис-аспарагиновой кислоты, но отличались от него не только оптической активностью, но также худшей растворимостью в воде и более низкой температурой плавления.

Фракция, №	1	2	3
$[\alpha]_D$ , град	–78	–124	–136
Т. пл., °C	112–113	108–109	108–109

Как видно из приведенных данных, во всех фракциях содержался *l*-диаминодиимид, а *d*-изомер удерживался в колонке. Деление рацемической смеси на колонке, вероятно, происходит следующим образом: при движении исходного вещества в слое *d*-винной кислоты образуются диастереомеры, имеющие различие в коэффициентах сорбции и в скоростях разложения

на основном сорбенте или в слое сернокислого хинина. Изомер А с т. пл. 74,5–75,0° расщепить в подобных условиях не удалось, следовательно его можно отнести к мезоформе, а изомер Б, очевидно, представляет собой рацемическую смесь.

Изучение закономерностей поликонденсации проводили на оптически неактивных изомерах А и Б N',N"-диметилдиимида N'',N'''-гексаметилен-бис-аспарагиновой кислоты. Поликонденсацию проводили в системах хлороформ – вода, бензол – вода и гептан – вода. В качестве акцепторов HCl использовали NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N и пиридин.

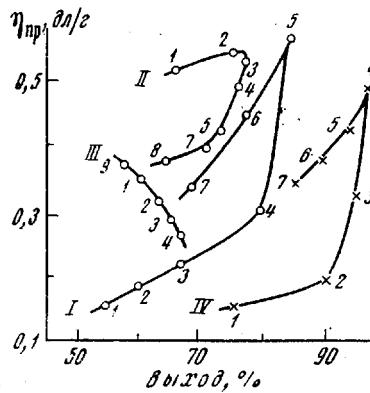


Рис. 1

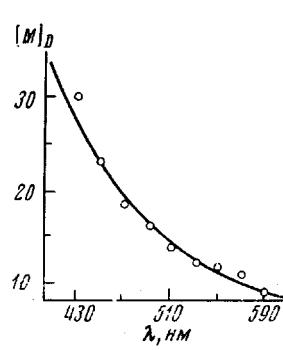


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\eta_{\text{пр}}$  от выхода для высокоплавкого диаминодиимида в хлороформе (I, IV); бензole (II) и гептане (III) при концентрациях диамина 0,1 (1); 0,15 (2); 0,2 (3); 0,25 (4); 0,3 (5); 0,35 (6); 0,4 (7); 0,45 (8) и 0,05 моль/л (9):

I–III – при эквивалентном соотношении мономеров; IV – при 10%-ном избытке диаминоамида

Рис. 2. Дисперсия оптического вращения полииамида в HCOOH

На примере изомера А показано, что в системе хлороформ – вода наиболее высокомолекулярные продукты получены в присутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaHCO<sub>3</sub>.

Основание	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Et <sub>3</sub> N	пиридин
Выход полимера, %	70	82	50	48
$\eta_{\text{пр}}^{0,5\%}$ , дл/г (в м-крезоле)	0,50	0,66	0,25	0,12

Далее были измерены коэффициенты распределения диаминодиимида ( $K_1$ ) и акцептора ( $K_2$ ) между органической и водной фазами для различных систем.

Система *	хлороформ – вода	бензол – вода	гептан – вода
$K_1$ (изомера Б)	3,7	0,08	0,019
$K_1$ (изомера А)	5,6	—	—
$K_2$	0,008	0,0026	0,003

Как следует из значений  $K_1$  и  $K_2$  в системах хлороформ – вода, основная реакция полииамидирования сдвигается в органическую фазу, т. е. в данном случае реакция скорее эмульсионная, чем межфазная.

В системах бензол – вода и гептан – вода значения  $K_1$  невелики и, следовательно, реакция протекает в основном на границе раздела двух фаз. К таким же выводам приводит предложенный в [4] анализ зависимости молекулярного веса от выхода полимера при изменении того или иного параметра.

\* В опытах с изомером Б – акцептор NaHCO<sub>3</sub>, с изомером А – акцептор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

В серии опытов для изомера Б поликонденсацию проводили с изменением концентрации диаминной компоненты в пределах 0,05–0,45 моль/л при постоянной концентрации дихлорангидрида терефталевой кислоты (0,25 моль/л) и эквимольном соотношении мономеров. В качестве акцептора HCl применяли NaHCO<sub>3</sub>; вязкость полимера измерена для 0,5%-ного раствора в *m*-крезоле при 20°.

Как видно по характеру кривой рис. 1, для системы хлороформ — вода наблюдаются две области протекания реакции, соответствующие кинетическому и некинетическому механизму процесса. Наиболее высокомолекулярные продукты получены при увеличении выхода. В бензоле характер кривой иной и, видимо, обусловлен диффузионным регулированием процесса, так как при меньших выходах получены полимеры с большей вязкостью. В гептане уменьшение молекулярного веса с увеличением выхода свидетельствует, вероятно, о достаточно высокой реакционной способности мономеров. На примере изомера Б

показано, что 10%-ный избыток диамина сказывается на увеличении выхода при некотором падении вязкости (рис. 1). Следует отметить, что в хлороформе и в бензole полимеры набухают. В гептане набухания не наблюдается.

**Получение оптически активного полiamидоимида.** Межфазная поликонденсация оптически активного диаминодиимида с  $[\alpha]_D = -78^\circ$  ( $c=1\%$  в CH<sub>3</sub>COOH) (выделен при хроматографическом расщеплении изомера Б) с хлорангидридом терефталевой кислоты проведена в системе хлороформ — вода при эквимольном соотношении реагентов с акцептором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Получен полiamидоимид с  $\eta_{sp} = 0,15 \text{ дL/g}$  в *m*-крезоле при 20° с  $[\alpha]_D = 20,4^\circ$  (в HCOOH); молекулярное вращение  $[M]_D = 95,4^\circ$ . Полученная кривая дисперсии оптического вращения (ДОВ) этого полимера в исследуемом спектральном интервале имеет плавный ход и подчиняется одночленному уравнению Друде  $[M]_\lambda = K_c / (\lambda^2 - \lambda_c^2)$  (рис. 2). Константы  $K_c = 24 \cdot 10^6$ ,  $\lambda_c = 318 \text{ нм}$ . Можно предположить, что такое значение  $\lambda_c$  обусловлено непосредственным соседством оптически активного центра с карбонильной группой имидного цикла.

### Экспериментальная часть

Хроматографическое расщепление стереоизомеров А и Б проводили на колонке, заполненной *d*-винной кислотой (высота слоя 20 мм), сернокислым хинином (15 мм), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> второй степени активности (150 мм); диаметр колонки — 20 мм.

Для разделения использовали 6 г изомера Б с т. пл. 114–115°. Элюирование проводили ацетоном; скорость пропускания 25 мл за 40–50 мин. Через 6 час. появились следы вещества. Собрano: фракция 1—0,65 г  $[\alpha]_D = -78^\circ$  (измерено в CH<sub>3</sub>COOH;  $c = 1\%$ ;  $l = 0,5 \text{ дм}$ ); фракция 2—0,93 г,  $[\alpha]_D = -124^\circ$ ; фракция 3—0,97 г,  $[\alpha]_D = -136^\circ$ .

Найдено, %: N 16,24, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: N 16,1.

Структура оптически активного диимида подтверждена ИК-спектром (рис. 3). В подобных условиях изомер А расщепить не удалось. На основании этого ему присвоена мезоформа.

**Межфазная поликонденсация.** В качестве диаминной компоненты использовали стереоизомерные диаминодиимиды А и Б.

Хлорангидрид терефталевой кислоты получен по методике [5]; т. пл. 82–83° (лит. данные 83° [5]). Растворители промывали водой, сушили и перегоняли. Реакцию проводили в фарфоровом стакане при перемешивании механической мешалкой (3000–4000 об/мин). Выпавший полимер промывали водой, спиртом и переосаждали из муравьиной кислоты в воду. Вязкость измеряли в *m*-крезоле при 20°.

**Синтез оптически активного полiamидоимида.** 0,65 г оптически активного диаминодиимида с  $[\alpha]_D = -78^\circ$  растворяли в 10 мл воды, при перемешивании прибавляли раствор 0,26 г хлорангидрида в 15 мл хлороформа; акцеп-

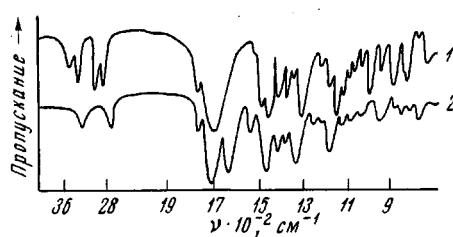


Рис. 3. ИК-спектры оптически активного диаминодиимида (1) и оптически активного полiamидоимида (2)

показано, что 10%-ный избыток диамина сказывается на увеличении выхода при некотором падении вязкости (рис. 1). Следует отметить, что в хлороформе и в бензоле полимеры набухают. В гептане набухания не наблюдается.

тор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,27 г). Выход 0,32 г (40%),  $\eta_{\text{пп}} 0,15 \text{ дж/г}$ ;  $[\alpha]_D = 20,4^\circ$ ,  $[\text{M}]_D = 95,47^\circ$   
( $c=0,32 \text{ г}/100 \text{ мл}$ ,  $l=0,5 \text{ дм}$ ;  $\text{HCOOH}$ ).  
Найдено, %: N 11,95.  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$ . Вычислено, %: N 11,9.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Шереметева, Т. А. Калинина, В. П. Склизкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 894.
2. Т. А. Калинина, Т. В. Шереметева, Н. А. Ромашина, Высокомолек. соед., А14, 349, 1972.
3. Т. В. Шереметева, Т. А. Калинина, В. П. Склизкова, Г. Н. Ларина, Н. А. Ромашина, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2294.
4. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А12, 971, 1970.
5. F. Reidel, Ber., 56, 1554, 1923.