

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 7

УДК 541.64 : 542.953.2

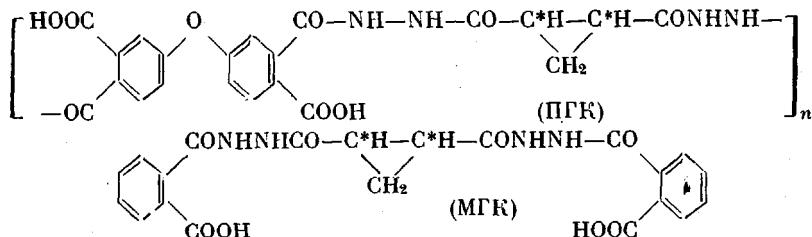
ХИМИЧЕСКАЯ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЯ ПОЛИГИДРАЗИДОКИСЛОТ В РАСТВОРЕ

**Л. С. Семенова, Н. Г. Илларионова, Н. В. Михайлова,
И. С. Лишанский, В. Н. Никитин**

Методами спектрополяриметрии и ИК-спектроскопии изучены превращения, протекающие при действии смесей уксусный ангидрид – пиридин на полигидразидокислоту, полученную взаимодействием дигидразида оптически активной (–) (1R, 2R)-транс-1,2-циклогександикарбоновой и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислот, а также на модельную гидразидокислоту, полученную из того же дигидразида и фталевого ангидрида. Показано, что на первой стадии реакции образуются амидоизомидные звенья, которые далее изомеризуются в амидоимидные. При большом избытке ацилирующего агента процесс заканчивается ацетилированием амидной группы.

Известно, что циклодегидратацию полiamидокислот (ПАК) можно осуществить не только термически, но также и химическим методом [1–3]. На примере низкомолекулярных амидокислот показано, что при химической циклодегидратации возможно как прямое образование имида, так и первоначальное образование изоимида с последующей его перегруппировкой в условиях реакции в имид, причем преобладание того или другого пути реакции и скорость перегруппировки изоимида зависят от строения амидокислоты и природы дегидратирующего агента [4, 5]. В случае ПАК возможность возникновения промежуточных изоимида структур при химической циклизации ранее специальном не изучена.

В настоящей работе изложены результаты исследования воздействия смесей уксусный ангидрид (УА) – пиридин (Ру) на полигидразидокислоту (ПГК), полученную при взаимодействии дигидразида оптически активной (–) (1R, 2R)-транс-1,2-циклогександикарбоновой кислоты и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидетракарбоновой кислоты, а также на модельную гидразидокислоту (МГК), полученную из того же дигидразида и фталевого ангидрида (С* – асимметрические атомы)



При обработке раствора ПГК в ДМФ избытком смеси УА – Ру (мольное соотношение УА : ПГК > 30) получили полимер (П-1), содержащий имидные циклы (полосы 1790 и 1350 cm^{-1} в ИК-спектре), по параметрам оптической активности отличающийся от полiamидоимида (ПАИ), полу-

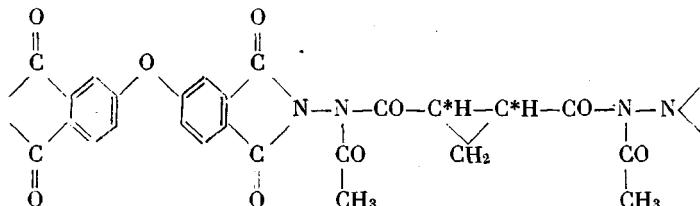
ченного термической циклизацией ПГК (таблица). Известно, что УА способен ацилировать амидную группу [6], поэтому отсутствие в ИК-спектре полимера П-1 полос валентных колебаний групп N-H (3200 и 3260 см⁻¹) и наличие полосы 1370 см⁻¹ (симметричные деформационные колебания CH₃ в группе CH₃CO) позволяют предположить, что помимо циклодегидра-

Параметры оптической активности и ИК-спектров ПГК, МГК и продуктов их превращения

Соединение	Способ получения	$[\alpha]_{589}^{20^\circ}$, град	λ_c , нм	$K_c \cdot 10^{-6}$	Полосы поглощения на ИК-спектрах, см ⁻¹
ПГК	—	-144	240	-195	3260, 3200
МГК	—	-90	214	-120	3260, 3200, 1540, 1510
ПАИ	Термическая циклизация				
МАИ	ПГК	-246	264	-304	3260, 1790, 1350
	МГК	-203	244	-249	3260, 1790, 1535, 1350
Ацилированный ПАИ	Обработка ПАИ смесью УА=Ру (УА:ПАИ=39)	-86	205	-117	1790, 1370, 1350
Ацилированный МАИ	То же МАИ (УА:МАИ=39)	-73	207	-105	1790, 1370, 1330
П-1	Обработка ПГК смесью УА-Ру (УА:ПГК>30)	-86	205	-117	1790, 1370, 1350
П-2	То же (УА:ПГК=4,6)	-180	—	—	3260, 3200, 1790, 1350
МГК-А	Обработка МГК смесью УА-Ру * (УА:МГК=11,7)	+59,5	381	+25	3260, 1800, 1535, 1350, 1280
В-1	Прогревание МГК-А при 300° в вакууме	-205	—	—	3260, 1790, 1535, 1350

* Продукт выделен из смеси в момент наибольшего отклонения угла выращения от исходного значения.

тации, приводящей к образованию имидного цикла, произошло также ацилирование второй амидной группы. Таким образом, полимер П-1, согласно спектроскопическим данным, содержит звенья следующей структуры:



Наличие такой структуры подтверждается тем, что ацилированный ПАИ приобретает те же характеристики, что и полимер П-1 (таблица).

При мольном соотношении УА:ПГК=4,6 образуется полимер П-2, характеризующийся частичной имидизацией, не сопровождаемой ацилированием — даже через сутки в ИК-спектре наряду с полосами 1790 и 1350 см⁻¹ обнаруживаются полосы 3200 и 3260 см⁻¹ и отсутствует полоса 1370 см⁻¹, а значение удельного оптического вращения $[\alpha]_{589}^{20^\circ}$ полимера П-2 является промежуточным между значениями для ПГК и ПАИ (таблица). Таким образом, можно предположить, что амидная группа подвергается ацилированию уже в ПАИ, причем требуется значительный избыток УА, чтобы скорость ацилирования была заметной [6].

Однако характер изменения оптического вращения ПГК во времени при действии смеси УА-Ру не подтверждает последовательности превращений ПГК → ПАИ → ацилированный ПАИ, согласно которой оптическое вращение должно вначале падать, а затем возрастать (таблица). В экспе-

рименте же, при действии смеси УА-Ру на ПГК оптическое вращение вначале возрастает (рис. 1).

К моменту достижения максимального отклонения угла вращения $\Delta\varphi_{589}$ от начального значения (1-й экстремум на рис. 1) ацетильные группы в полимере не обнаруживаются, причем высаженный в этот момент из-

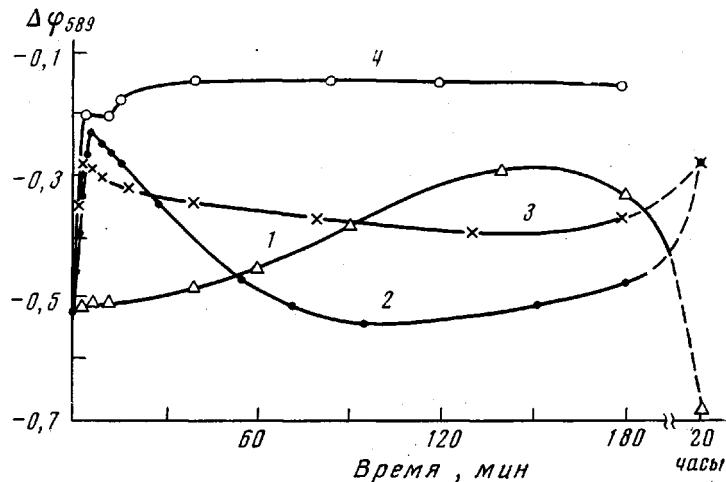


Рис. 1. Изменение оптического вращения $\Delta\varphi_{589}$ под действием смеси УА - Ру в ДМФ при 20°

[ПГК] = $1,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л; УА : Ру(моля) = 1,17; УА : ПГК(моля): 1 — 4,6; 2 — 17,2; 3 — 34; 4 — 91 и 130

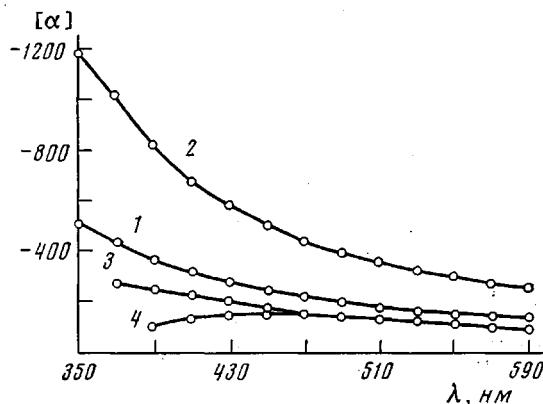


Рис. 2. Кривые ДОВ в ДМФ при 20°: 1 — ПГК, 2 — ПАИ, 3 — ацилированный ПАИ, 4 — полимер П-З

реакционной смеси полимер П-З характеризуется аномальной кривой дисперсии оптического вращения (ДОВ) (рис. 2, кривая 4). Форма этой кривой, отличная от формы кривых 1-3, рис. 2, скорее всего, обусловлена [7] наличием, по крайней мере, двух веществ с противоположными знаками оптического вращения, т. е. присутствием исходного ПГК и промежуточного продукта его превращения. Высаженный полимер П-З при повторной обработке смесью УА-Ру меняет свое оптическое вращение аналогично тому, как это наблюдается в этих же условиях в одностадийном процессе.

При промежуточных мольных соотношениях УА:ПГК=17-34 наблюдаются еще два участка на кривой изменения оптического вращения

(рис. 1, кривые 2, 3). Можно предполагать, что в этих случаях три участка кривой соответствуют преобладанию в ходе процесса реакций образования промежуточного вещества, имида и ацилированного имида соответственно. При очень большом избытке ацилирующей смеси реакции образования имида и его ацилирования протекают очень быстро (рис. 1, кривая 4).

Для выяснения природы промежуточного продукта изучено поведение в исследуемых условиях МГК. Как видно из таблицы и рис. 3, при действии смеси УА-Ру на МГК вначале также образуется вещество МГК-А,

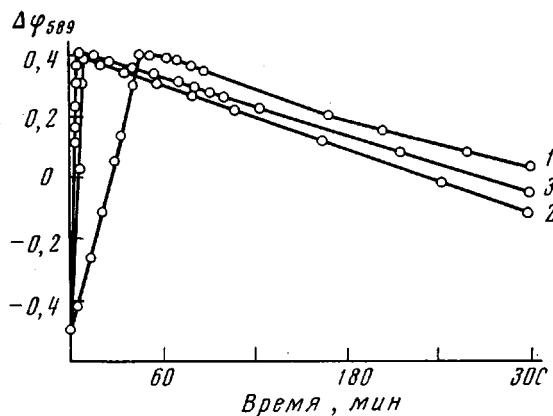


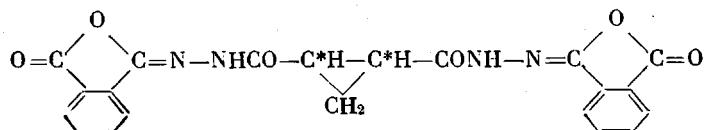
Рис. 3. Изменение оптического вращения $\Delta\Phi_{589}$ МГК под действием смеси УА-Ру в ДМФ при 20°

[МГК] = $3,14 \cdot 10^{-2}$ моль/л; УА : Ру(моли) = 1,17; УА : МГК(моли): 1 — 5,85; 2 — 11,7; 3 — 23,4

оптическое вращение которого противоположно по знаку вращению исходной МГК. Вид кривых на рис. 3 указывает на то, что скорость образования МГК-А существенно больше скорости его расходования. Характеристики продукта, выделенного из реакционной среды в момент наибольшего отклонения угла вращения $\Delta\Phi_{589}$ от исходного значения и, следовательно, наибольшего содержания МГК-А в смеси, приведены в таблице.

При нагревании этого продукта в вакууме до 300° образуется вещество В-1, идентичное модельному амидоимиду (МАИ), полученному непосредственно из МГК термообработкой (таблица). МГК-А в отличие от МГК, МАИ и ацилированного МАИ растворим в этаноле. Спектры ПМР указывают на наличие в МГК-А только одного типа протонов при азоте и на отсутствие ацетильной группы.

Как возможные структуры для МГК-А можно рассматривать смешанный ангидрид МГК и уксусной кислоты (образование смешанного ангидрида амидокислоты и уксусной кислоты предполагается [5] как первая стадия образования имидов и изоимидов при химической циклодегидратации амидокислот) и амилоизоимид:



Приведенные для МГК-А спектроскопические данные позволяют исключить структуру смешанного ангидрида, как содержащую ацетильную группу. Можно полагать, что МГК-А имеет структуру амилоизоимида, так как ИК-спектр его содержит полосу 1800 см^{-1} , а УФ-спектр обна-

руживает поглощение в области 320–327 нм , приписываемые изоимидам [4]. Это подтверждается также наличием в ИК-спектре МГК-А полосы 1280 см^{-1} (асимметрические деформационные колебания С—О), и тем фактом, что МГК-А при нагревании переходит в амидоимид (известно, что изоимиды при нагревании легко изомеризуются в имиды [8]).

Таким образом, на основании приведенных выше данных можно считать установленным, что при действии смеси УА–Ру на растворы МГК и ПГК в ДМФ вначале образуется амидоизоимид. В дальнейшем амидоизоимид перегруппировывается в амидоимид, что легко происходит в присутствии нуклеофильных агентов [5], например, уксусной кислоты или ацетат-иона, образующихся в ходе реакции циклодегидратации, а также в присутствии самой амидокислоты. При избытке ацилирующей смеси УА–Ру далее происходит ацетилирование амидной группы, смежной с трехчленным циклом.

Оптическое вращение реакционных смесей измеряли на спектрополяриметре PEROI-60, точность измерения $\pm 0,005^\circ$. Кинетику превращений ПГК под действием смесей УА – Ру наблюдали по изменению угла оптического вращения $\Delta\phi$ при длине волны $\lambda=589 \text{ нм}$. ДОВ ПГК и МГК в растворе в ДМФ измерена в области 350–600 нм при 20° . Кривые ДОВ, кроме случая аномальной кривой 4 (рис. 2), обработаны по одночленному уравнению Друде; получены параметры λ_c и K_c . ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках с КВг. УФ-спектры для модельных соединений сняты в области 500–270 нм в растворе в ДМФ на спектрофотометре Specord UV-VIS.

Смесь УА–Ру, приготовленную непосредственно перед использованием, вводили в раствор ПГК или МГК в ДМФ. На примере МГК показано, что оптическое вращение практически остается неизменным при введении в раствор МГК отдельно УА или Ру. Высаживание образцов полимеров и модельных веществ производили в эфир, затем осадок многократно промывали эфиrom и сушили в вакууме при комнатной температуре. Оптическая чистота использованных препараторов ПГК – 94, МГК – 67%.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адроба, М. И. Бессонов, Л. Лайс, А. П. Русаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1966, стр. 20.
2. В. В. Коршак, А. Л. Русаков, Р. Д. Кацарава, Ф. Ф. Ниязи, Высокомолек. соед., A15, 2643, 1973.
3. С. В. Виноградова, Л. С. Выгодский, Б. Д. Воробьев, Н. А. Чурочкина, Л. И. Чудина, Т. Н. Спирина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 506, 1974.
4. E. Hedaya, R. L. Hinman, S. Theodoropoulos, J. Organ. Chem., 31, 1311, 1317, 1966.
5. C. K. Sauers, J. Organ. Chem., 34, 2275, 1969.
6. J. A. Young, W. S. Durrell, R. D. Dresden, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2105, 1962.
7. А. П. Терентьев, В. М. Потапов, Основы стереохимии, «Химия», 1964, стр. 539.
8. D. Y. Curtin, L. L. Miller, Tetrahedron Letters, 6, 1869, 1965.