

УДК 541.64:542.954

**СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
бис-N-ОКСИСУКЦИНИМИДНЫХ ЭФИРОВ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

*Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авадишвили Л. М.,
Заалишвили М. М.*

Изучены закономерности поликонденсации бис-N-оксисукцинимидных эфиров дикарбоновых кислот с диаминами. Установлено, что оптимальные условия реакции определяются природой реагирующих мономеров. Показано, что третичные амины и большинство опробованных катализатических добавок (неорганические соли, бифункциональные катализаторы) не приводят к улучшению результатов поликонденсации. Найдено, что N-оксисукцинимидная активирующая группа является наилучшей при синтезе полностью алифатических полиамидов. Предложены удобные методы синтеза N-оксисукцинимида и дизэфиров на его основе.

Ранее в ряде работ [1–6] был описан синтез полиамидов путем поликонденсации активированных эфиров дикарбоновых кислот с диаминами. Была показана перспективность метода для получения пленко- и волокнообразующих полимеров. Установлено, что ход процесса поликонденсации в значительной степени определяется кислотностью активирующей (уходящей) группы; важное значение имеют также ее доступность и легкость удаления из полимера. В этой связи перспективным представляется N-оксисукцинимид (ОСИ), широко применяемый в пептидной химии в качестве активирующей группы [7, 8]. ОСИ отличается высокой кислотностью (pK_a 5,1), хорошей растворимостью в воде (что важно с точки зрения очистки полимеров) и доступностью (легко образуется при взаимодействии янтарного ангидрида с гидроксиламином [7, 8]). В процессе настоящего исследования была разработана простая и удобная методика, позволяющая получать практически чистый ОСИ с высоким выходом.

В литературе описаны примеры использования ОСИ в качестве активирующей группы для синтеза полиамидов. Овербергер и Шебенда [1] провели кинетическое исследование реакции полiamидирования на примере взаимодействия бис-N-оксисукцинимидного эфира алиптической дикарбоновой кислоты с пиперазином. Имаи и сотр. [3] изучили модельные реакции различных активированных бензоатов, в том числе и N-оксисукцинимидбензоата с аминами различной природы и установили, что при комнатной температуре анилин практически не взаимодействует с ним.

Настоящее сообщение посвящено изучению закономерностей поликонденсации активированных N-оксисукцинимидных эфиров дикарбоновых кислот с различными диаминами.

Синтез мономеров – бис-N-оксисукцинимидных эфиров дикарбоновых кислот был осуществлен с использованием трифторацетатного метода [9], несколько видоизмененного нами [10]. Параллельно часть дизэфиров была синтезирована с использованием соответствующих дихлорангидридов. Результаты, приведенные в экспериментальной части (табл. 1), показывают, что по выходу дизэфиров трифторацетатный метод не уступает хлорангидридному, а при использовании алифатических дихлорангидридов по чистоте сырого продукта превосходит его; в данном случае реакция, по-видимому, осложнена взаимодействием хлорангидрида с третичным амином.

В процессе исследования было найдено, что бис-N-оксисукцинимидозефталат (СИИ) в зависимости от среды синтеза и перекристаллизации образует полиморфные формы (табл. 1), причем низкоплавкая форма СИИ при хранении самопроизвольно превращается в высокоплавкую в течение 2–3 недель. Контрольными опытами было установлено, что существенной разницы в результатах поликонденсации в среде ГМФА при использовании этих двух форм нет. Поэтому в дальнейших опытах была использована более устойчивая высокоплавкая форма СИИ.

Таблица 1

Синтез *bis*-N-оксисукцинимидных эфиров дикарбоновых кислот

Диэфир	Метод синтеза						Т. пл. очищенного продукта, °C (лит. т. пл.)	Элементный анализ *			
	хлорангидридный			трифторацетатный				С	Н	N	
	растворитель	выход сырого продукта, %	т. пл. сырого продукта, °C	растворитель	выход сырого продукта, %	т. пл. сырого продукта, °C					
СИС	Диоксан	85	196–200	Хлорбензол	92	287–290	295–297 с разложением из диоксана (260 [17], 305–306 [18])	46,36 46,15	3,62 3,85	8,95 8,97	
СИА	Диоксан	96	164–166	»	94	166–168	172–174 (из диоксана)	49,20 49,41	4,45 4,71	7,99 8,24	
СИИ **	Этилацетат	95	151–153	»	90	151–153	156–160 (из смеси этилацетат – петролейный эфир)	53,07 53,33	3,13 3,33	7,57 7,78	
	ТГФ	93	116–120	—	—	—	126–128 (из смеси диоксан – петролейный эфир)	—	—	—	

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** Образование полиморфных форм СИИ было подтверждено ИК-спектрами.

Таблица 2

Влияние природы исходных мономеров и температуры на поликонденсацию бис-*N*-оксисукцинимидных диэфиров с диаминами в среде ГМФА *

Пара мономеров	Активированный диэфир	Диамин	T°	Время, ч	Выход полиамида, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дл/г (ГМФА, 25°, 0,5 г/дл)	Внешний вид реакционной смеси		
I	СИА	ГМДА	30	1	93	0,84 **	Гетерогенный ***		
			30	2	97	0,95			
			30	6	98	0,96			
			80	7	94	0,86			
	СИС	ГМДА	130	5	92	0,73	Гомогенный		
			30	8	95	0,97			
			80	7	90	0,52	Гомогенный		
	СИС	ДДМ	70	30	96	0,88			
II			80	23	94	0,84			
			90	18	94	0,82			
			110	10	91	0,70			
			130	4	90	0,63			
СИИ	ДДМ	80	24	74	0,28	Гетерогенный в течение 8 ч, далее гомогенный ****			
		80	3	—	—				
		130	40	73	0,24				
III	СИИ	ГМДА	80	3	—	—	Гетерогенный в течение 2 ч, далее гомогенный ****		
			80	6	91	0,54			
			120	2	94	0,69			
			80	10	90	0,53			
			90	10	91	0,54			
			120	2	94	0,69			

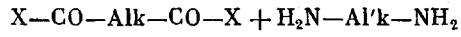
* Гомогенные реакции проводили до прекращения роста вязкости реакционного раствора. Гетерогенные реакции с участием ГМДА (первая пара мономеров) даже при 30° завершаются за 2 ч (определяли отбором проб и измерением приведенной вязкости полиамида), однако реакционную смесь выдерживали дополнительно 3–8 ч в зависимости от температуры. Соотношение мономеров эквимольное, концентрация реакционного раствора 0,6 моль/л (по диамину).

** Вязкость полностью алифатических полиамидов определена в смеси тетрахлорэтан: фенол=3 : 1.

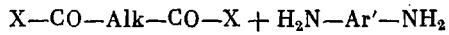
*** Выпадает полиамид.

**** Выпадает комплекс ОСИ с ГМДА; полиамид в растворе.

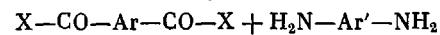
При исследовании поликонденсации прежде всего было изучено влияние природы дикарбоновой кислоты и диамина в среде гексаметилфосфортриамида (ГМФА) на выход и вязкостные характеристики полиамида. С этой целью мономеры были разбиты на четыре пары



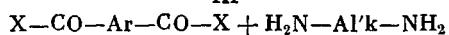
I



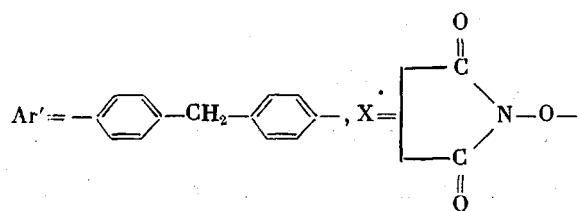
II



III



IV



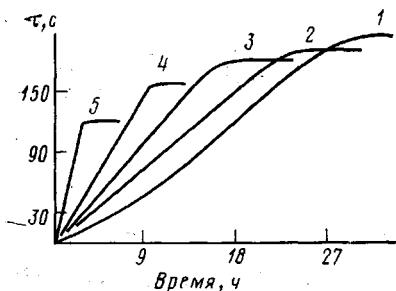
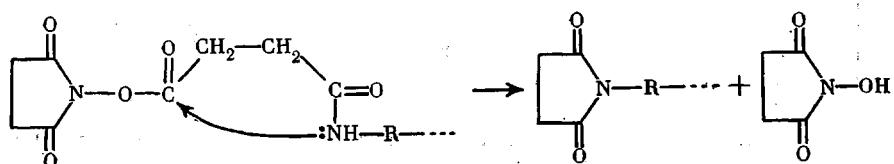


Рис. 1. Зависимость скорости роста вязкости реакционного раствора от температуры при взаимодействии СИА с ДДМ в среде ГМФА: 1 – 70, 2 – 80, 3 – 90, 4 – 110, 5 – 130°. Значения η_{sp} конечного полиамида, дл/г: 1 – 0,88, 2 – 0,84, 3 – 0,82, 4 – 0,70, 5 – 0,63. Здесь и на рис. 2 τ – время истечения реакционного раствора

и для каждой в отдельности были изучены закономерности поликонденсации.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что при взаимодействии алифатического диэфира – *бис*-N-оксисукциниimidадипината (СИА) с высокоосновным алифатическим гексаметилендиамином (ГМДА) (первая пара мономеров) при 30°, несмотря на гетерогенное течение (полимер выпадает из раствора), реакция завершается за 2 ч и образуется высокомолекулярный пленко- и волокнообразующий полиамид с $\eta_{sp}=0,96$ дл/г. Повышение температуры реакции до 80 и 130° приводит к снижению ММ полиамида, что, возможно, связано с протеканием побочных реакций с участием карбонильной группы сукциниimidного цикла. При использовании в качестве мономера производной янтарной кислоты – *бис*-N-оксисукциниimidсукината (СИС) может развиваться дополнительный процесс обрыва – реакция имидизации



Как известно, легкость образования пятичленного имидного цикла – основная причина, препятствующая образованию высокомолекулярных полисукциниimidов на основе дипервичных диаминов [11]. Сложноэфирная группировка, однако, характеризуется умеренной реакционной способностью и, должно быть, меньшей склонностью к имидизации, которая в мягких условиях может практически полностью подавляться реакцией роста цепи. Справедливость высказанного предположения подтверждается синтезом при 30° высокомолекулярного полиамида ($\eta_{sp}=0,97$ дл/г), обладающего пленко- и волокнообразующими свойствами, в ИК-спектре которого отсутствуют имидные полосы. Значительное снижение вязкости полиамида при повышении температуры реакции до 80° можно связать с вышеотмеченными побочными процессами.

Поликонденсация второй пары мономеров – алифатического СИА с низкоосновным ароматическим 4,4'-диаминодифенилметапом (ДДМ) при 30° протекает гетерогенно и слишком медленно, что помимо низкой реакционной способности ДДМ можно связать и с нерастворимостью СИА в ГМФА в указанных условиях. При 70° поликонденсация протекает гомогенно, однако все же длится ~30 ч (рис. 1). Повышение температуры до 90° сокращает время поликонденсации до 18 ч, не влияя существенным образом на вязкость и выход полиамида (табл. 2). Выше этой температуры наблюдается некоторое уменьшение вязкости, что, по-видимому, связано с интенсификацией возможных побочных процессов (окисление диамина, реакция по сукциниimidному циклу и др.), приводящих к обрыву растущих цепей. Поликонденсацией СИС с ДДМ (табл. 2) при 80° был получен лишь низкомолекулярный полиамид с невысоким выходом, что при использовании малоактивного ароматического диамина, видимо, связано с изменением соотношения скоростей имидизации (обры-

Таблица 3

Влияние реакционной среды на поликонденсацию *bis*-N-оксисукцинимидных диэфиров с диаминами *

Пара мономеров	Реакционная среда	Выход полиамида, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дL/g (0,5 г/дL, 25°)	Пара мономеров	Реакционная среда	Выход полиамида, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дL/g (0,5 г/дL, 25°)
I	Ацетон	94	0,83	II	ДМФ	84	0,41
	ТГФ	96	0,91		ДМАА	84	0,43
	Ацетонитрил	94	0,82		N-Метил-пирролидон	88	0,54
	1,2-дихлорэтан	95	0,87		ДМСО	86	0,49
	Хлороформ	95	0,85		ГМФА	90	0,63
	Диоксан	96	0,98		IV	ДМФ	93
	Хлорбензол	93	0,72		ДМАА	94	0,61
	o-Дихлорбензол	93	0,74		N-Метил-пирролидон	94	0,69
	ДМФ	96	0,95		ДМСО	94	0,65
	ДМАА	95	0,93		ГМФА	94	0,67
	N-Метилпирролидон	95	0,89		Диоксан	96	0,69
	ДМСО	99	1,16				0,85
	ГМФА	99	1,23				
	Смесь тетрахлорэтан : фенол (3 : 1)	89	0,41				

* Условия синтеза. Первая пара мономеров: $c=0,3$ моль/л, 30°, продолжительность 6 ч, реакция гетерогенна (выпадает полиамид) (в смеси тетрахлорэтан : фенол гомогенна). Вязкость определена в смеси тетрахлорэтан : фенол (3 : 1); вторая пара мономеров: $c=0,6$ моль/л, 130°, продолжительность 4 ч, реакция гомогенна; вязкость определена в ГМФА; четвертая пара мономеров: $c=0,6$ моль/л, 120°, продолжительность 2 ч, реакция гомогенна (в диоксане гетерогенна (выпадает полиамид), 30°, продолжительность 8 ч); вязкость определена в ГМФА.

Таблица 4

Влияние различных добавок на поликонденсацию *bis*-N-оксисукцинимидных диэфиров с диаминами в среде ГМФА *

Пара мономеров	Активированный диэфир	Диамин	Добавка	Количество добавки, мол. % (по диамину)	T°	Время, ч **	Выход полиамида, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дL/g (ГМФА, 25°, 0,5 г/дL)
II	СИА	ДДМ	—	—	80	23	94	0,84
			Et ₃ N	200	80	27	88	0,54
			MgCl ₂	10	80	20	94	0,81
			CaCl ₂	10	80	21	94	0,82
			LiCl	10	80	19	94	0,83
II	СИА	ДДМ	8-оксихинолин	5	80	20	94	0,85
				10	80	28	95	0,86
				50	80	37	90	0,62
II	СИА	ДДМ	Бензойная кислота	10	80	21	94	0,81
				50	80	14	95	0,79
				100	80	9	96	0,82
II	СИА	ДДМ	Имидазол	10	80	21	95	0,84
				50	80	34	91	0,67
IV	СИИ	ГМДА	—	—	80	10	90	0,53
			LiCl	10	80	12	92	0,54
			Et ₃ N	200	80	12	92	0,56

* Соотношение мономеров эквимолярное, концентрация реакционного раствора 0,6 моль/л.
** Указано время прекращения роста вязкости реакционного раствора.

ва) и роста в пользу первого и подтверждается наличием в ИК-спектре полимера сукцинимидных полос в области 1710 – 1780 см⁻¹.

По ряду вышеотмеченных причин нецелесообразно использование слишком высоких температур и при поликонденсации третьей пары мономеров – ароматического СИИ с ароматическим ДДМ. При 130° полимер из указанных мономеров образуется с невысоким выходом и вязко-

стью (табл. 2). Ниже этой температуры поликонденсация протекает слишком медленно, что обусловлено недостаточной реакционной способностью ароматического СИИ и согласуется с данными работы [3]. Для этой пары мономеров активирующая способность ОСИ, по-видимому, недостаточна.

Особо следует рассмотреть поликонденсацию четвертой пары мономеров — ароматического СИИ с алифатическим ГМДА. Ранее было показано [4, 6], что поликонденсация активированных дифенилизофталатов в среде ГМФА протекает при умеренных температурах и приводит к образованию высокомолекулярного полиамида; при этом реакция гомогенна и выпадения полиамида не происходит.

Во время поликонденсации СИИ с ГМДА наблюдается иная картина. При 30° раствор не гомогенизируется в течение 10 дней, полученный при этом полимер имеет низкую вязкость ($\eta_{sp}=0,20$ дL/g). При 80° процесс заметно ускоряется, и раствор становится гомогенным уже через 8 ч, а полиамид получается с вязкостью 0,53 дL/g. При повышении температуры до 120° гомогенизация смеси происходит через 30 мин, вязкость полиамида увеличивается незначительно (0,69 дL/g) (табл. 2).

Причины гетерогенного течения поликонденсации с невысокой скоростью в данном случае могут быть следующие: плохая растворимость полигексаметилизозофталамида в среде ГМФА в присутствии выделяющегося при поликонденсации ОСИ; нерастворимость исходных мономеров в среде ГМФА; комплексование ОСИ с ГМДА или с концевыми аминогруппами олигомеров, образующихся на ранних стадиях поликонденсации.

Ранее было показано [4, 6] и подтверждено контрольными опытами, что полигексаметилизозофталамид хорошо растворяется в ГМФА при 30°, образуя раствор, соответствующий концентрации реакционного раствора ($c=0,6$ ммоль/л), и не выпадает при медленном добавлении ОСИ (2 моля на моль элементарного звена) к перемешиваемому раствору. Исходные мономеры в отдельности также легко растворяются в ГМФА при 30° ($c=0,6$ моль/л). В то же время было найдено, что при смешении растворов ГМДА и ОСИ в ГМФА (мольное соотношение ГМДА : ОСИ = 1 : 2, концентрация раствора 0,6 моль/л по диамину) выпадает белый, кристаллический осадок. По-видимому, комплексование ОСИ с алфатическими аминогруппами оказывает значительное влияние на ход поликонденсации. Мы предполагали, что течение этого довольно сложного процесса будет зависеть от реакционной среды; однако, как показывают данные табл. 3, при переходе от ГМФА к другим аprotонным, высоко-полярным растворителям основного характера не был достигнут значительный успех. Несколько лучший результат был получен в диоксане. Введение LiCl или триэтиламина в среде ГМФА также не приводит к существенному изменению результатов (табл. 4).

Для второй пары мономеров (СИА+ДДМ) сравнительно лучшим растворителем был найден ГМФА (табл. 3). Введение различных добавок (неорганические соли, бифункциональные катализаторы), катализирующих реакции активированных эфиров [12–14], не приводит к существенному повышению ни характеристик полиамида (табл. 4), ни скорости поликонденсации (оцениваемой скоростью роста вязкости реакционного раствора (рис. 2)). Лишь при большом избытке бензойной кислоты (50–100 мол. %) наблюдается увеличение скорости поликонденсации, однако выход и конечная вязкость полиамида практически не меняются (табл. 4). В ряде случаев, например, при добавлении больших количеств (50 мол. %) имидазола или 8-оксихинолина, а также триэтиламина (200 мол. %), наоборот, наблюдается даже некоторое понижение скорости поликонденсации, а также выхода и вязкости полиамида. Аналогичный ингибирующий эффект имидазола, 8-оксихинолина и триэтиламина был обнаружен ранее в работе [14]. Ингибирование триэтиламином наблюдалось также нами при поликонденсации бис-пентахлорфенил-адипината с ДДМ [4]. Возможно, это связано с уменьшением скорости аминолиза сложноэфирной связи и соответственно поликонденсации за счет конкурентного взаимодействия высокососновного триэтиламина с ре-

акционным центром, приводящего к его блокировке ($O=C \dots NEt_3$),

как это было предложено ранее при изучении механизма реакции ацилирования низкоосновных ароматических аминов электрофилами меньшей силы, по сравнению с хлорангидридами (ангидриды кислот) [15]. К понижению вязкости полiamида может привести также интенсификация реакции гидролиза активированного эфира остаточной влагой в присутствии триэтиламина.

При поликонденсации СИА с ГМДА (первая пара) во многих растворителях, независимо от их природы, образуется высокомолекулярный полiamид; лучшими, как показывают данные табл. 3, все же являются

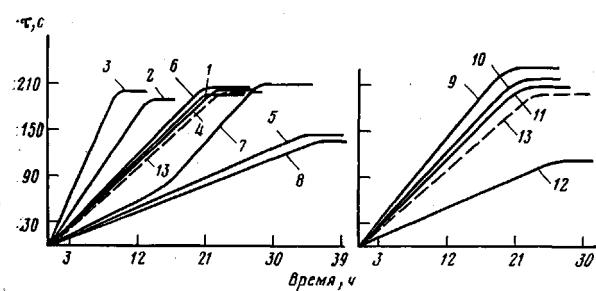


Рис. 2

Рис. 2. Влияние различных добавок на поликонденсацию СИА с ДДМ в ГМФА при 80° ($c=0,6$ моль/л): 1–3 – бензойная кислота в количестве 10 (1), 50 (2), и 100% (3); 4, 5 – имидазол (10 и 50% соответственно); 6–8 – 8-оксихинолин в количестве 5 (6), 10 (7) и 50% (8); 9 – LiCl (10%); 10 – $MgCl_2$ (10%); 11 – $CaCl_2$ (10%); 12 – 200% Et_3N ; 13 – без добавки. Значения η_{sp} конечного полiamида, дл/г: 1, 10 – 0,81, 2 – 0,79, 3, 11 – 0,82, 4, 13 – 0,84, 5 – 0,67, 6 – 0,85, 7 – 0,86, 8 – 0,62, 9 – 0,83, 12 – 0,54

Рис. 3. Зависимость η_{sp} полiamида от концентрации реакционного раствора c . 1 – СИА+ДДМ в ГМФА (80° , 23 ч); 2 – СИИ+ГМДА в ГМФА (120° , 2 ч); 3 – СИИ+ГМДА в диоксане (30° , 8 ч); 4 – СИА+ГМДА в ГМФА (30° , 6 ч)

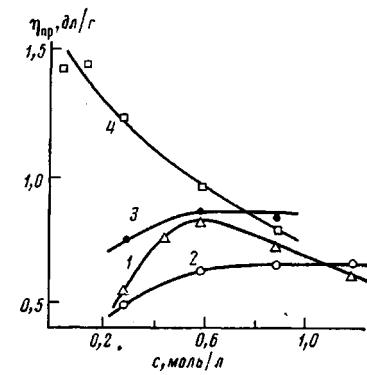


Рис. 3

ГМФА и ДМСО. Отметим, что реакция во всех растворителях протекает гетерогенно (выпадает полiamид) и, в отличие от четвертой пары, комплексование ОСИ с ГМДА не препятствует образованию высокомолекулярных полiamидов. Возможно, это связано с большей активностью СИА и его способностью взаимодействовать даже с аминогруппами, вовлечеными в комплекс.

Кривая зависимости η_{sp} – концентрация для второй пары мономеров (СИА+ДДМ) в среде ГМФА (рис. 3, кривая 1) имеет экстремальный характер: максимальное значение вязкости полiamида достигается при концентрации реакционного раствора 0,6 моль/л. Увеличение концентрации приводит к понижению η_{sp} , по всей вероятности, за счет увеличения вязкости среды и трудности перемешивания. Для четвертой пары мономеров результаты поликонденсации при концентрации выше 0,6 моль/л практически не зависят от концентрации реакционного раствора как в случае гомогенной (ГМФА, 120°), так и гетерогенной (диоксан, 30°) реакций (рис. 3, кривые 2 и 3). При синтезе же полностью алифатического полiamида (первая пара мономеров) вязкость возрастает при добавлении реакционного раствора до 0,15 моль/л, и при этой концентрации образуется высокомолекулярный полiamид с $\eta_{sp}=1,45$ дл/г (рис. 3, кривая 4), обладающий хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами.

В заключение отметим, что полiamиды, полученные через активированные N-оксисукциниимидные эфиры, легко очищаются простой промывкой холодной водой; выход и вязкость полимеров практически не меняются после дополнительной экстракции ацетоном и переосаждения.

Все растворители и триэтиламин сушили и очищали по стандартным методикам. ГМДА перегоняли в вакууме в токе аргона.

ДДМ очищали перекристаллизацией сначала из воды в присутствии небольших количеств Na_2SO_3 , а затем из CCl_4 ; т. пл. 93° , что соответствует литературным данным.

Гидроксиламина гидрохлорид перекристаллизовывали из этилового спирта, янтарный ангидрид из хлороформа; их константы соответствовали литературным.

Трифторуксусный ангидрид получали по методике работы [16].

Синтез N-оксисукцинидата. К суспензии 34,75 г (0,5 моля) солянокислого гидроксиламина в 250 мл этилового спирта при перемешивании добавляли раствор 20 г (0,5 моля) NaOH в 250 мл этилового спирта. Реакционную смесь охлаждали до $0\text{--}5^\circ$ и по порциям добавляли 50 г (0,5 моля) янтарного ангидрида так, чтобы температура не поднималась выше 20° . После добавления всего количества янтарного ангидрида реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Выпавший NaCl отфильтровывали и промывали 3–4 раза 20–30 мл порциями этилового спирта. Объединенный фильтрат упаривали в вакууме 1,33 кПа при температуре бани $30\text{--}40^\circ$. Полученное белое кристаллическое вещество нагревали при $155\text{--}165^\circ$ при остаточном давлении 133 Па 30 мин (до полного прекращения выделения воды); образовавшаяся сиро-подобная масса быстро кристаллизовалась при охлаждении до комнатной температуры. Полученное кристаллическое вещество растворяли в 500 мл этилацетата, отфильтровывали и упаривали до объема 150 мл. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме. Получили 52 г (90%) сырого ОСИ с т. пл. $95\text{--}97^\circ$. После перекристаллизации из смеси изобутанола с бензolem выход 50 г (87%), т. пл. $98\text{--}99^\circ$, что соответствует лит. данным [7, 8].

Синтез активированных диэфиров (на примере бис-N-оксисукцинидадипината), характеристики эфиров приведены в табл. 1). Хлорангидридный метод. В колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещали 11,5 г (0,1 моля) ОСИ, растворяли в 60 мл сухого диоксана и приливали 8,1 мл (0,1 моля) абсолютного пиридина. К раствору при комнатной температуре добавляли 9,15 мл (0,05 моля) дихлорангидрида адипиновой кислоты, перемешивали 2 ч, упаривали досуха в вакууме, полученный осадок промывали этиловым спиртом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Аналогично синтезировали и другие активированные диэфиры (меняли лишь дихлорангидрид и растворитель). Результаты опытов приведены в табл. 1.

Трифторацетатный метод. В колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещали 6,9 г (0,06 моля) ОСИ и 4,38 г (0,03 моля) адипиновой кислоты, приливали 30 мл хлорбензола и 9,8 мл (0,12 моля) абсолютного пиридина. К образовавшемуся раствору медленно, по каплям приливали 12,6 г (0,06 моля) ТФА так, чтобы температура не поднималась выше 25° . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч. Раствор помещали на ночь в холодильник, выпавший осадок отфильтровывали, промывали этианолом и сушили. Аналогично осуществляли синтез и других активированных диэфиров. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Синтез полиамидов (общая методика). В реакционную колбу, снабженную вискозиметром, водом и выводом для аргона и мешалкой, помещали 0,01 моля диамина и 0,01 моля активированного диэфира и приливали рассчитанное количество соответствующего растворителя. Колбу с вискозиметром помещали в баню, разогретую до необходимой температуры и через каждые 30 мин измеряли время истечения реакционного раствора (на ночь реакцию прерывали замораживанием раствора при -20°). После завершения реакции, раствор выливали в воду, выпавший полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой (5–6 раз по 100–150 мл), ацетоном, сушили и определяли выход и приведенную вязкость. Затем полимер помещали в аппарат Сокслета и экстрагировали ацетоном 24 ч. Часть полимеров очищали дополнительным переосаждением из раствора в смеси тетрахлорэтан : фенол = 3 : 1 в этиловый спирт, выпавший полимер отфильтровывали, трижды промывали спиртом (50 мл) и сушили. Выход и вязкость полиамидов практически не изменялись ни после экстракции, ни после переосаждения, что может свидетельствовать о легкости очистки полимеров простой промывкой водой. Для сравнения отметим, что после экстракции поламидов, полученных с использованием активированных фениловых эфиров, выход, как правило, уменьшается, а вязкость возрастает, что в данном случае свидетельствует о недостаточности простой промывки полимеров водой для удаления низкомолекулярных продуктов реакции.

Гетерогенные реакции (первая пара) проводили в обычной колбе без вискозиметра. Завершенность реакций контролировали отбором проб через каждые 30 мин в течение первых 2 ч и через каждый час в течение последующих 4 ч (СИА + ГМДА в ГМФА; 30° , $c=0,6$ моль/л). Полимер осаждали в воду, отфильтровывали, промывали водой, ацетоном, сушили и определяли приведенную вязкость, которая достигала предельного значения через 2 ч от начала реакции.

Приведенную вязкость ароматических и алкилароматических полиамидов определяли в ГМФА, полностью алифатических полиамидов – в смеси тетрахлорэтан : фенол = 3 : 1, $c=0,5$ г/дл, 25° .

ЛИТЕРАТУРА

1. Overberger C. G., Sebenda J. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 10, p. 2875.
2. Ogata N., Iijima K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 51, p. 1095.
3. Ueda M., Okada K., Imai J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 11, p. 2665.
4. Кацарава Р. Д., Кунчулдзя Д. П., Авалишвили Л. М., Андроникашвили Г. Г., Заалишвили М. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2696.
5. Кацарава Р. Д., Кунчулдзя Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 643.
6. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Картеевишивили Т. М., Заалишвили М. М. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1980, т. 6, № 3, с. 215.
7. Anderson G. W., Zimmerman J. E., Callahan F. M. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 9, p. 1839.
8. Wunsch E., Jager E. In Houben - Weyl «Methoden der Organische chemie. Synthesis der peptiden». 1967, v. 15, № 2, p. 150.
9. Sakakibara S., Inukai N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, № 8, p. 1231.
10. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1982, т. 8, № 2, с. 102.
11. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Красянская Е. А. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 11, с. 1761.
12. Джеке В. Катализ в химии и энзимологии. М.: Мир, 1972.
13. Ogata N., Sanui K., Hosoda Y., Nakamura H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, N 4, p. 783.
14. Ueda M., Sato A., Imai Y. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, N 3, p. 783.
15. Лигейченко Л. М., Кириченко А. И. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 1, с. 97.
16. Bourne E. J., Stacey M., Tallow J. C., Tedder J. M. J. Chem. Soc., 1949, № 11, p. 2976.
17. Lindsay D. G. FEBS Letters, 1971, v. 21, № 1, p. 105.
18. Андреев С. М., Паэлова Ю. А., Даудович Ю. А., Рогожин С. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 5, с. 1078.

Институт физиологии
АН ГрузССР

Поступила в редакцию
25.I.1983

SYNTHESIS OF POLYAMIDES USING ACTIVATED *bis*-N-OXYSUCCINIMIDE ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS

Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M., Zaaliashvili M. M.

Summary

The regularities of polycondensation of *bis*-N-oxysuccinimide esters of dicarboxylic acids with diamines have been studied. The optimal conditions of the reaction are found to depend on the nature of reacting monomers. Tertiary amines, inorganic salts, bi-functional catalysts do not improve results of polycondensation. N-oxysuccinimide activating group is shown to be the best for synthesis of completely aliphatic polyamides. The suitable methods of synthesis of N-oxysuccinimide and diesters on its basis are proposed.