

УДК 541.64:535.015

## НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИИМИДЫ С ФРАГМЕНТАМИ ЭФИРОВ (–)-КАМФОРСУЛЬФОКИСЛОТЫ<sup>1</sup>

© 2001 г. Шадпур Е. Маллакпур, Абдол-Реза Хаджипур, Резван Роохипур-фард

*Исследовательская лаборатория органической химии полимеров,  
Химический колледж, Исфаханский технологический университет  
Исфахан, 84156, И.Р. Иран*

Поступила в редакцию 09.02.2000 г.

Принята в печать 21.06.2000 г.

Реакцией (–)-камфор-10-сульfoxлорида [хлорангидрид(1R)-камфор-10-сульfoxислоты] (1) с изоэвгенолом (2) в хлороформе получено с высоким выходом новое оптически активное производное эфира изоэвгенола (3), которое использовано как хиральный мономер. Взаимодействие 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-диона с соединением 3, протекающее с большой скоростью по реакции Дильса–Альдера, дает только один диастереомер (5) с большим выходом. Сополимеризацию соединению 3 с бистриазолидинами [бис-(*n*-3,5-диоксо-1,2,4-триазолин-4-илфенил)метаном (6) и 1,6-бис-(3,5-диоксо-1,2,4-триазолин-4-ил)гексаном (7)] проводили в ДМАА при комнатной температуре. Реакция экзотермическая, быстрая и дает новые оптически активные полимеры соответственно 8 и 9 путем повторяющегося полиприсоединения Дильса–Альдера. Получаемые полимеры оптически активны и термически стабильны. Приведены некоторые структурные характеристики и физические свойства новых гетероциклических полиимидов.

### ВВЕДЕНИЕ

Чистая энантиомерная форма камфор-10-сульfoxлорида является важным реагентом, который используют для разделения различных типов соединений, для определения энантиомерной чистоты аминов и спиртов путем получения их производных, ГПХ и ПМР [1–4]. Этот реагент был также использован для разделения и активации спиртов [5] и для получения кетопиновой кислоты [6].

Хотя синтез и применение оптически активных полимеров изучают в течение долгого времени, недавно этой теме было снова уделено большое внимание [7–10].

В предыдущих статьях мы впервые сообщили о синтезе двух оптически активных полимерах непрерывной реакцией Дильса–Альдера [11, 12]. В настоящей работе мы хотели бы сообщить о синтезе новых оптически активных полимеров, содержащих камфорсульfoxэфирную связь, указанным выше методом. Эти новые полимеры оптически активны и термически стабильны.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Research Affairs Division Isfahan University of Technology, Isfahan, I.R. Iran.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Материалы и оборудование*

Все реагенты были приобретены у Fluka Chemical CO., “Aldrich Chemical CO.” и “Riedel-deHaen AG”. 4-Фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дион 4 и бистриазолиндионы 6 и 7 получали по опубликованному методу [13]. ДМАА сушили и перегоняли при пониженном давлении. Хлороформ промывали водой, сушили CaCl<sub>2</sub> и перегоняли при нормальном давлении.

Спектры ПМР (90 МГц, 500 МГц) записывали на приборах “Varian EM-390” или “Bruker Advance” (500 МГц).

Мультиплетность протонного резонанса обозначена как синглет (с), дублет (д), триплет (т), квартет (к), мультиплет (м), дублет дублетов (дд) и широкий (ш).

В качестве внутреннего эталона применяли тетраметилсилан (ТМС).

ИК-спектры записывали на спектрофотометре “Shimadzu IR-435”. Спектры твердых веществ получали в таблетках с KBr. Интенсивности полос определяются как слабые (сл), средние (сп),

плечевые (пл), сильные (с) и широкие (ш). Характеристическую вязкость находили стандартным методом с помощью вискозиметра "Cannon Fensck Routin". Удельное вращение измеряли поляриметром "Perkin-Elmer" (модель 241). Кривые ТГА получали на приборе "Mettler TA 4000". Элементный анализ выполняли в исследовательском институте нефтяной промышленности (Тегеран).

#### Приготовление эфира

#### 2-метокси-4-(1-пропенил)фенил(-)-камфор-10-сульфо кислоты (хиральный мономер) (3)

К раствору 0.30 г ( $1.196 \times 10^{-3}$  моля) оптически чистого (-)-камфор-10-сульfoxлорида (соединение 1) в 15 мл сухого бензола, помещенному в двугорлую круглодонную колбу, добавляли по каплям при комнатной температуре в течение 10 мин 0.21 г ( $1.30 \times 10^{-3}$  моля) изоэвгенола (соединение 2) в сухом бензоле. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали 30 мин и затем по каплям добавили 0.33 мл ( $2.40 \times 10^{-3}$  моля) триэтанолamina в 2 мл сухого бензола за 10 мин. Далее реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После удаления растворителя остается вязкое масло. Экстракцию после прибавления 20 мл хлороформа осуществляли следующим образом: 1)  $3 \times 30$  мл 1%-ной HCl, 2)  $5 \times 20$  мл 1%-ного KOH, 3) промывка органической фазы дистиллированной водой до нейтральной реакции водной фазы. Органическую фазу сушили над сульфатом натрия, растворитель удаляли на ротационном испарителе. Остаток 0.312 г (68%) чистого масла.  $[\alpha]_D^{25} = -30.70^\circ$  (0.5 г в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ИК (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2950 (с), 1740 (с), 1670 (ср, ш), 1590 (с), 1450 (ср, ш), 1410 (сл), 1350 (с), 1290 (сл), 1260 (с), 1190 (сл), 1170 (ср), 1150 (ср), 1110 (с), 1050 (сл), 1030 (с), 960 (с), 850 (с), 790 (ср), 750 (сл), 730 (сл), 690 (ср), 560 (сл), 500 (сл); ПМР ( $\text{CCl}_4$ , TMC, 500 МГц):  $\delta_{\text{H}} = 0.89$  (с,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (с,  $\text{CH}_3$ ), 1.39–1.44 (ш, ср, CH), 1.64–1.70 (ш, сл, CH), 1.86–1.88 (ш, д,  $\text{CH}_3$ ), 1.91 (с, CH), 1.95 (с, CH), 2.01–2.08 (ш, ср, CH), 2.10–2.11 (ш, т, CH), 2.36–2.41 (ш, ср, CH), 2.50–2.59 (ш, ср, CH), 3.28–3.33 (д, CH,  $J = 15.10$  Гц), 3.87–3.90 (д, CH,  $J = 15.03$  Гц), 3.88 (с,  $\text{CH}_3$ ), 6.17–6.24 (ш, ср, CH,  $J = 15.60$  Гц), 6.33–6.38 (ш, д, CH,  $J = 15.80$  Гц), 6.88–6.90 (д, Ar-H,  $J = 8.25$ ), 6.93 (с, Ar-H), 7.20–7.22 (д, Ar-H,  $J = 8.26$  Гц).

Найдено, %: С 63; Н 6.80.  
Для  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$   
вычислено, %: С 63.47; Н 6.92.

#### Синтез модельного соединения 5

В круглодонную колбу помещали раствор 0.17 г ( $4.51 \times 10^{-4}$  моля) хирального мономера 3 в 5 мл метилехлорида и прибавляли по каплям при комнатной температуре 0.16 г ( $9.01 \times 10^{-4}$  моля) соединения 4 в 25 мл метилехлорида. Как только раствор был добавлен, его красная окраска ослабела. Смесь перемешивали в течение ночи (15 ч). По окончании реакции растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток сушили в вакууме. Получено 0.30 г (91%) белого твердого вещества, перекристаллизация которого из уксусной кислоты и воды дает белые кристаллы модельного соединения 5, с  $T_{\text{пл}} = 159\text{--}160^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_D^{25} = 4.20^\circ$  (0.5 г в 10 мл ДМФА). ИК (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3410 (ср, ш), 2950 (с), 1700 (с, ш), 1480 (с), 1390 (с, ш), 1260 (ср), 1160 (ср), 1120 (ср), 1050 (ср), 1020 (ср), 870 (сл), 850 (сл), 760 (ср), 690 (ср); ПМР ( $\text{DMCO-d}_6$ , TMC, 500 МГц):  $\delta_{\text{H}} = 0.83$  (с,  $\text{CH}_3$ ), 1.04 (д,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 2.8$  Гц), 1.25–1.26 (д,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 60.7$  Гц), 1.41–1.46 (ср, 1H), 1.60–1.64 (ср, 1H), 1.94–1.98 (д, 2H,  $J = 18.4$  Гц), 2.08–2.09 (т, 1H,  $J = 4.0$  Гц), 2.26–2.31 (т, 1H), 2.35–2.39 (д, 1H,  $J = 18.4$  Гц), 3.28–3.62 (к, 1H,  $J = 15.23$  Гц), 3.80 (д, 1H,  $J = 15.05$  Гц), 3.86 (с,  $\text{CH}_3$ ), 4.87 (к, 1H,  $J = 6.7$  Гц), 5.46 (с, 1H), 7.27 (с, 1H), 7.40–7.56 (ср, 10H), 8.28 (с, 1H), 10.72 (с, 1H).

Найдено, %: С 58.8; Н 5.4; N 11.5.  
Для  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_9\text{S}$   
вычислено, %: С 59.32; Н 4.98; N 11.54.

#### Полимеризация бис-(*n*-3,5-диоксо-1,2,4-триазолин-4-илфенил)метана 6 с мономером 3

В 25-мл круглодонной колбе смешивали 0.217 г ( $5.74 \times 10^{-4}$  моля) хирального мономера 3 с 0.208 г ( $5.74 \times 10^{-4}$  моля) мономера 6 и добавляли 0.8 мл сухого ДМАА. Через ~2 мин два мономера растворяются и раствор становится бледно-коричневым и вязким. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи (15 ч). Результирующий вязкий раствор осаждали 50 мл метанола, фильтровали и сушили. Остаток 0.37 г (86.9%) желтого твердого вещества,  $T_{\text{размягч}} > 270^\circ\text{C}$  (разл.),  $[\alpha]_D^{25} = -4.00^\circ$  (0.5 г в 10 мл ДМФА);  $\eta_{\text{пр}}^{25} = 0.22$  дл/г (0.5 г/дл в ДМФА); ИК (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3400 (сл, ш), 3100 (сл, ш), 2950 (ср), 1700 (с, ш), 1505 (с), 1390 (с, ш), 1260 (ср), 1160 (ср), 1120 (сл), 1040 (сл), 1020 (ср), 810 (ср, ш), 740 (сл, ш); ПМР ( $\text{DMCO-d}_6$ , TMC, 90 МГц):  $\delta_{\text{H}} = 0.83$  (с,  $\text{CH}_3$ ); 1.03 (с,  $\text{CH}_3$ ); 1.13–4.26 (ш, ср,  $\text{CH}_2$ ); 4.66–

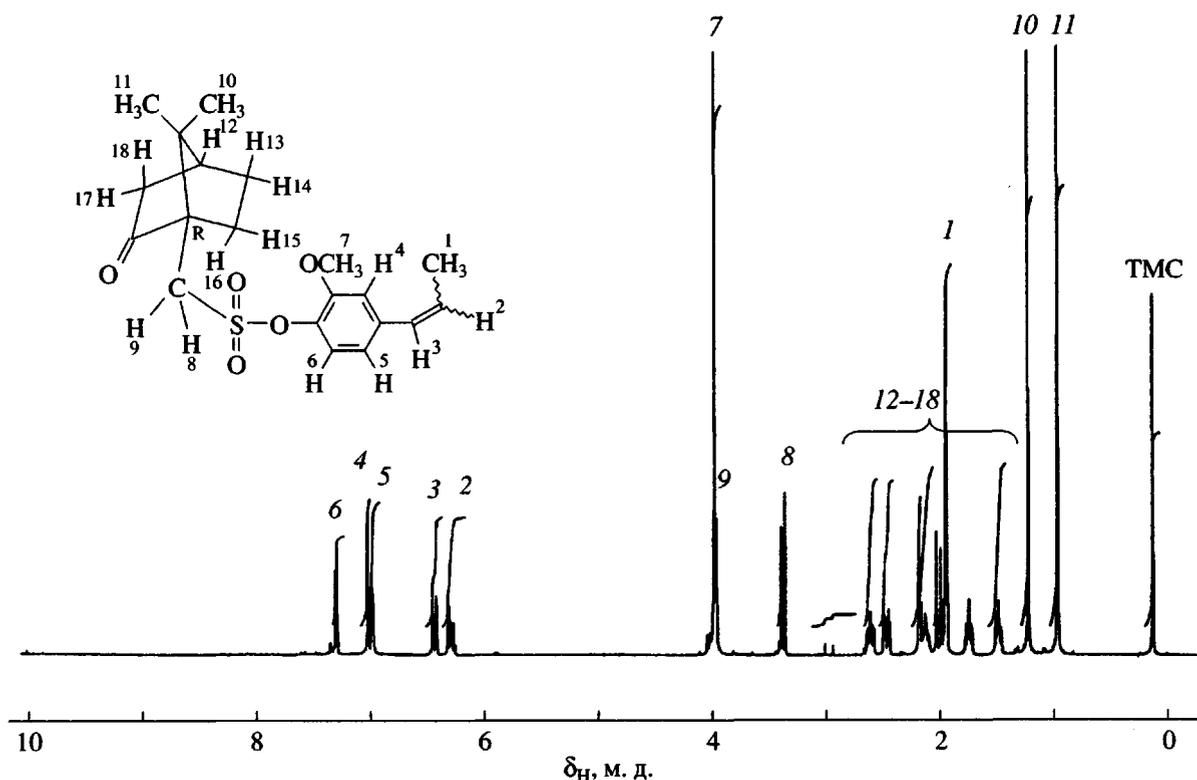


Рис. 1. Спектр ПМР (500 МГц) соединения 3 в  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре.

5.00 (ш, ср, CH); 5.36–5.56 (ш, с, CH); 7.00–7.66 (ш, ср, Ar–H); 9.20–9.73 (ш, с, N–H).

Найдено, %: C 56.70; H 5.10; N 10.60.  
Для  $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_9\text{S}$   
вычислено, %: C 59.98; H 4.90; N 11.35.

*Полимеризация 1,6-бис-(3,5-диоксо-1,2,4-триазалин-4-ил)гексана 7 с хиральным мономером 3*

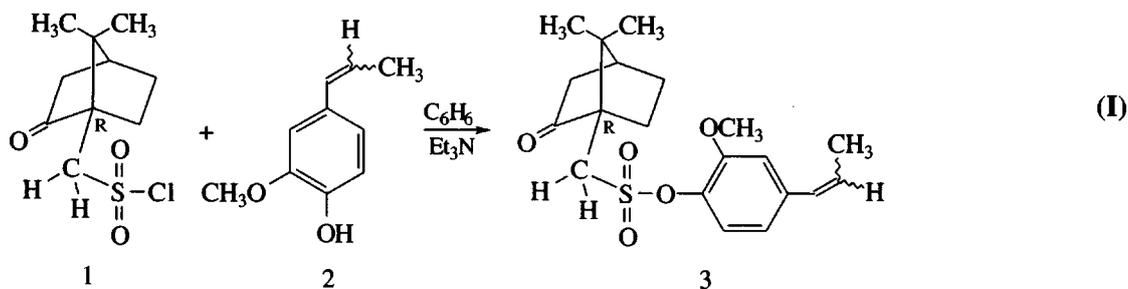
В 25-мл круглодонной колбе смешивали 0.299 г ( $7.89 \times 10^{-4}$  моля) хирального мономера 3 с 0.221 г ( $7.89 \times 10^{-4}$  моля) мономера 7 и добавляли 0.8 мл сухого ДМАА. Через ~2 мин два мономера растворяются и раствор становится бледно-оранжевым и вязким. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи (15 ч). Полимер осаждали в 50 мл метанола, фильтровали и сушили. Получено 0.432 г (83.2%) белого твердого вещества,  $T_{\text{размягч}} > 186^\circ\text{C}$  (разл.).  $[\alpha]_D^{25} = -5.80$  (0.5 г и 10 мл ДМФА);  $\eta_{\text{пр}}^{25} = 0.14$  дл/г (0.5 г/дл в ДМФА); ИК (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3450 (сл, ш), 3190 (сл, ш), 2920 (с), 1720 (с, ш), 1505 (с), 1450 (ср, ш), 1415

(ср, ш), 1370 (ср), 1240 (ср, ш), 1190 (сл), 1150 (ср), 1120 (сл), 1050 (ср), 1000 (сл), 880 (сл), 850 (с), 740 (ср, ш), 690 (сл); ПМР (ДМСО- $d_6$ , TMS, 90 МГц):  $\delta_{\text{H}} = 0.86$  (с,  $\text{CH}_3$ ); 1.03 (с,  $\text{CH}_3$ ); 1.13–3.00 (ш, ср,  $\text{CH}_2$ ); 3.13–4.00 (ш, ср,  $\text{CH}_2$ ); 4.53–4.86 (ш, ср, CH); 5.23–5.43 (ш, с, CH); 7.06–7.26 (ш, с, Ar–H); 8.23–8.36 (ш, с, Ar–H); 8.76–9.16 (ш, с, N–H).

Найдено, %: C 52.50; H 5.80; N 12.7.  
Для  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_9\text{S}$   
вычислено, %: C 54.69; H 5.82; N 12.76.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

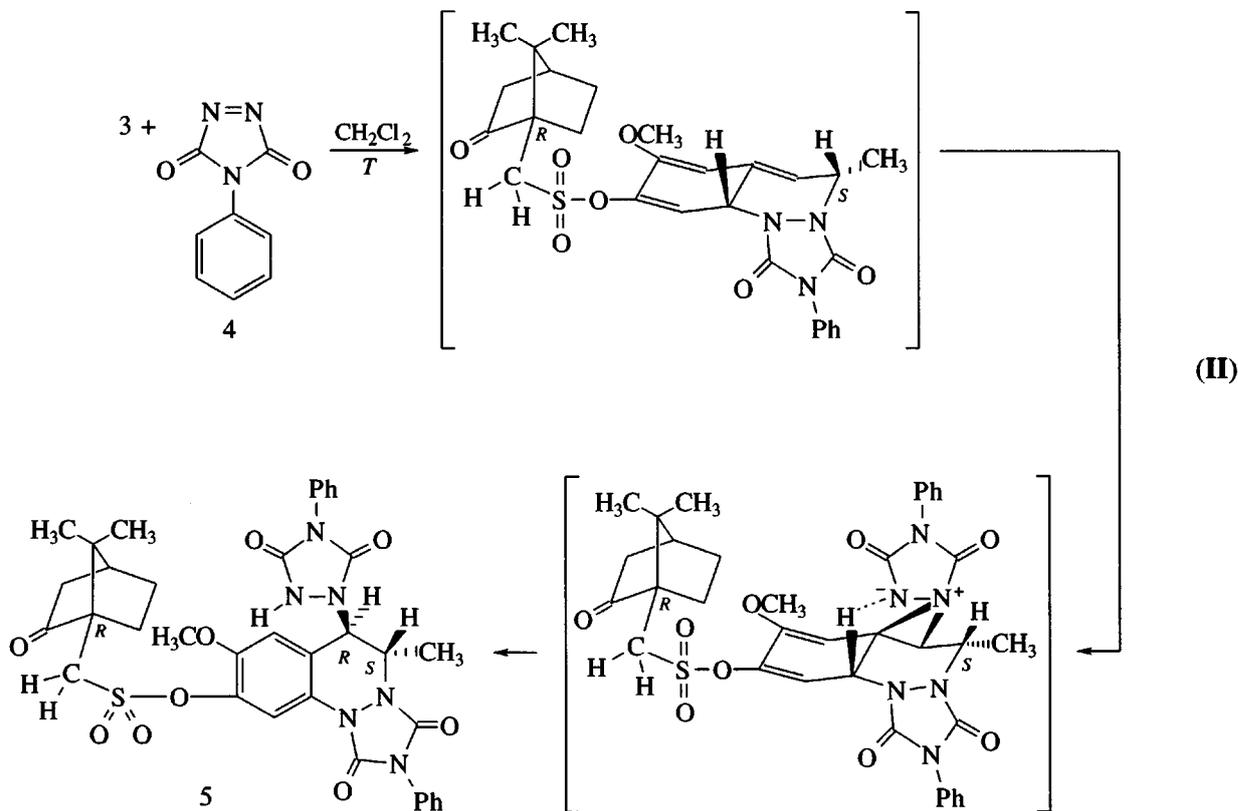
В предыдущих статьях мы сообщили о получении оптически активных полимеров путем двойной реакции Дильса–Альдера [11, 12]. Мы также предложили разумный механизм для реакций этого типа. Хиральный мономер 3, содержащий оптически активный (–)-камфор-10-сульфохлорид, синтезировали по реакции сульфохлорида 1 с изоэвгенолом 2. Продукт 3 получен с хорошим выходом, и ТСХ показывает только одно пятно.



Структура мономера 3 охарактеризована спектрами ПМР (рис. 1), ИК и элементарным анализом.

Мономер 3 использовали для приготовления модельного соединения 5. Взаимодействие соединений 3 и 4 проводили в метилхлориде при комнатной температуре. Процесс идет очень быстро и дает только один аддукт 5 по реакциям Дильса–

Альдера. Первая ступень в реакции (II) есть реакция Дильса–Альдера типа [4 + 2], которая протекает через более стабильный промежуточный продукт, и вторая стадия есть ен-реакция, которая, как было предложено, идет через промежуточный азиридиновый имид [12]. Чистота соединения 5 подтверждена ТСХ, элементарным анализом и ПМР-спектрами (рис. 2).



Растянутый диапазон ПМР-спектра соединения 3 (на рис. 1 он не приведен) показывает метильную группу [CH<sub>3</sub>(11)], которая выглядит как синглет и [CH<sub>3</sub>(10)] которая проявляется в виде дублета, а благодаря взаимодействию с Н(12) также имеется дублет для [CH<sub>3</sub>(2)] из-за спаривания с Н(1) с  $J =$

$= 6.60$  Гц. Растянутый диапазон для протонов Н(8), Н(9) и CH<sub>3</sub>(6) показывает, что Н(9) взаимодействует с Н(8) с  $J = 15.23$  Гц. Сигнал протона Н(8) наблюдается в диапазоне 3.79–3.82 м. д. и проявляется как дублет с  $J = 15.00$  Гц (рис. 3), что подтверждает корреляцию между Н(8) и Н(9). Сигнал CH<sub>3</sub>(6)

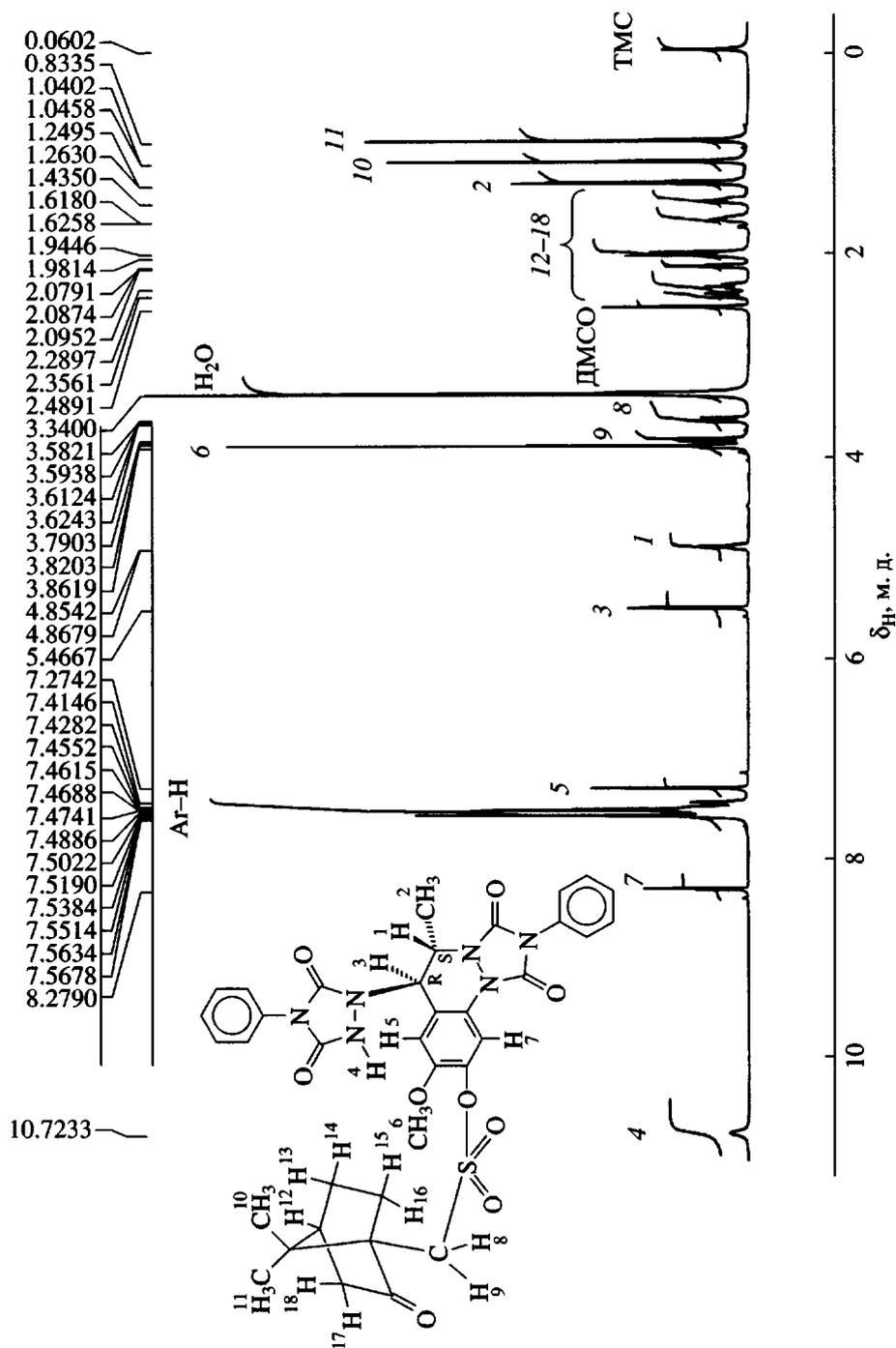


Рис. 2. Спектр ПМР (500 МГц) соединения 5 в ДМСО-d<sub>6</sub> при комнатной температуре.

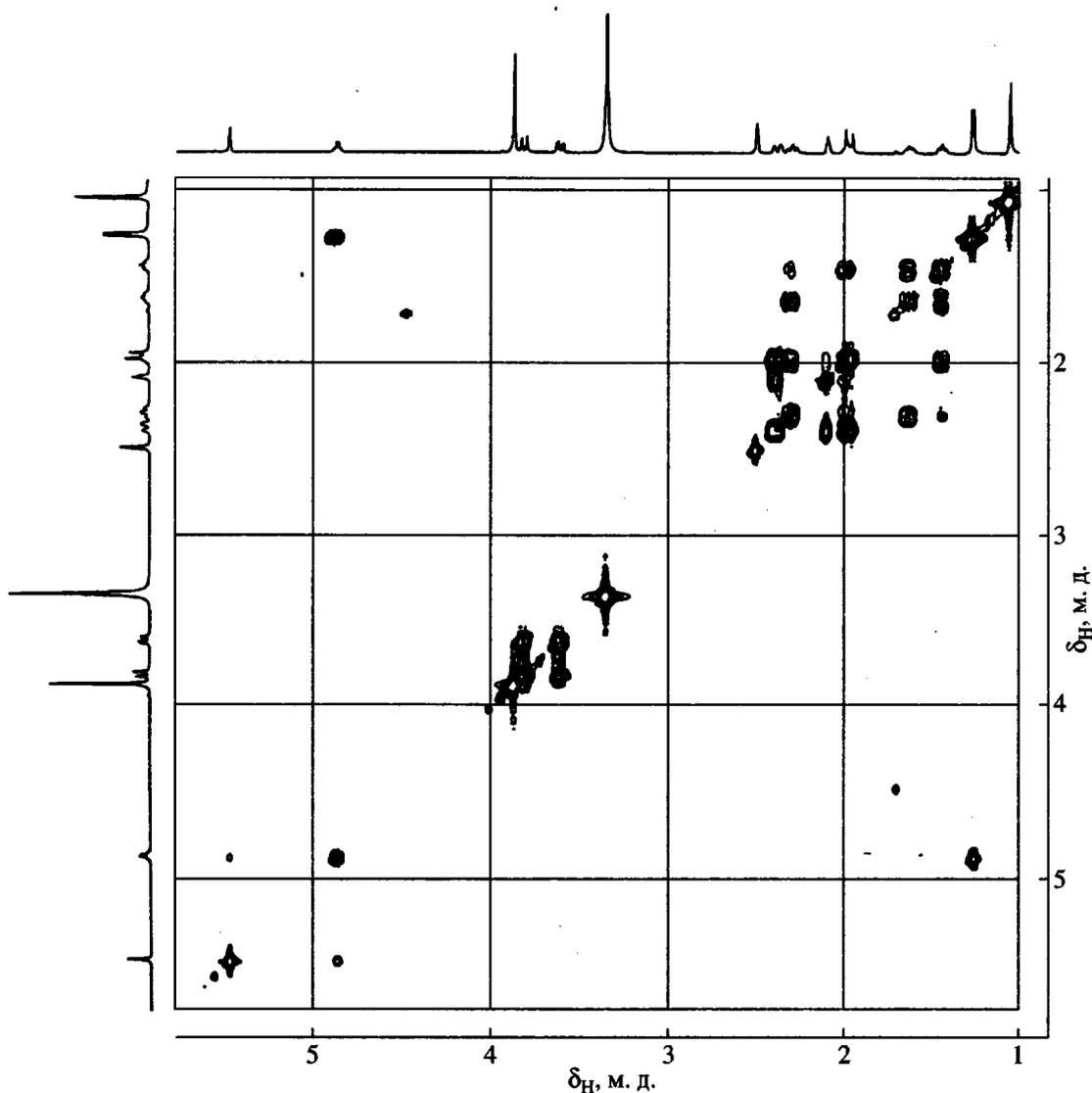


Рис. 3. Двумерный спектр ПМР (500 МГц) соединения 5 в ДМСО- $d_6$  при комнатной температуре в диапазоне 1.0–6.0 м. д.

в диапазоне 3.86 м. д. выглядит как синглет. Протон Н(1) (сигнал 4.86 м. д.) связан с  $[CH_2(2)]$  и появляется как кватер с  $J = 6.60$  Гц. Протон Н(3) (сигнал 5.46 м. д.) распаривается, и его связывание с Н(1) исключается; поэтому его сигнал выглядит как синглет. Сигналы протонов Н(5) и

Н(7) в диапазоне 7.27 и 8.28 м. д. также проявляются как синглеты.

Ступенчатую реакцию полимеризации мономера 6 с хиральным мономером 3 (мольное соотношение 1 : 1) проводили при комнатной

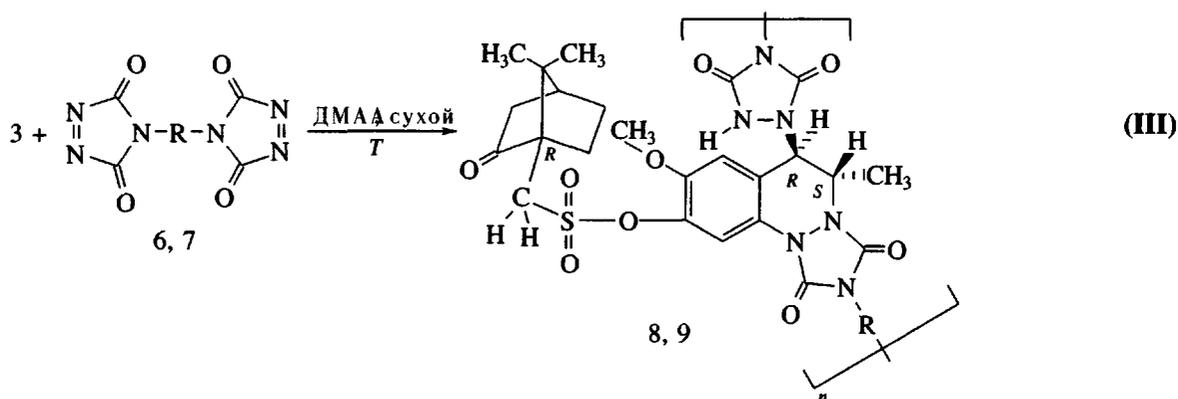
Таблица 1. Условия реакций и некоторые физические свойства полимеров 8 и 9 (полимеры получены в среде ДМАА и осаждены метанолом)

Полимер	Время затухания*, мин	Выход, %	Температура 5%-ной потери массы**, °С	$[\alpha]_D^{25}$ , град	$\eta_{пр}^{25}$ (ДМФА), дл/г
8	6	87	220	-4.0	0.22
9	2	83	237	-5.8	0.14

\* Время исчезновения окраски триазилиндиона.

\*\* По данным динамического ТГА.

температуре в ДМАА; реакция очень быстрая и дает вязкий желтый раствор



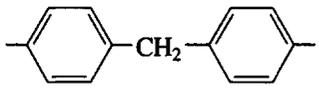
где R =  (6, 8) и  $-(CH_2)_6-$  (7, 9). Раствор высаждали в метанол и полимер 8 получали в виде желтого твердого вещества.

Таблица 2. Растворимость полимеров 8 и 9\*

Растворитель	Полимер 8	Полимер 9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	+
Уксусная кислота	-	+
ДМСО	+	+
ДМФА	+	+
Вода	-	-
Метанол	-	-
Этанол	-	-
Ацетон	-	±
CHCl <sub>3</sub>	-	±
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	±
ТГФ	-	+
Диэтиловый эфир	-	-
CCl <sub>4</sub>	-	-
Толуол	-	-
Циклогексан	-	-
n-Гексан	-	-

\* + растворим при комнатной температуре, - нерастворим, ± слабо растворим.

Структура полимера охарактеризована ПМР- и ИК-спектрами. ПМР-спектр полимера 8 является уширенным, но сходен со спектром модельного соединения 5. Элементный анализ полимера 8 также подтверждает его структуру. Полимер 8 обладает оптическим вращением и, следовательно, является оптически активным. Реакция мономера 7 с хиральным мономером 3 также осуществлена в растворе ДМАА при комнатной температуре и полимер 9 получен в виде белого твердого вещества. ИК- и ПМР-спектры полимера 9 сходны с таковыми модельного соединения 5, поэтому ему была приписана структура 9. Полимер 9 также обладает оптическим вращением. Некоторые физические свойства и условия реакции для этих новых оптически активных полимеров суммированы в табл. 1 и 2.

Термогравиметрический анализ полимеров 8 и 9 показывает, что они являются умеренно термически стабильными. Для полимера 8 потеря массы 5% наблюдается при 221°C, а масса остатка при 500°C составляет 30%. На кривой ДТГ этого полимера имеется два пика с минимумами при 318 и 512.7°C. Для полимера 9 потеря массы 5% достигается при 237°C и масса остатка при 500°C составляет 35.7%. И для этого полимера также характерны два минимума на кривой ДТГ с температурами 300 и 567.0°C.

Мы благодарим Амин фармацевтический центр (Исфахан, И.Р. Иран) за определение характеристик оптического вращения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa H. et al. // Chem. Pharm. Bull. 1975. V. 23. P. 1625.
2. Pfordt J., Fresenius Z. // Anal. Chem. 1986. V. 325. P. 625.
3. Quinkert Gerhard, Fernholz Erhard, Eckes Peter, Neumann Doris, Duerner Gerd // Helv. Chim. Acta. 1990. V. 73. P. 1999.
4. Dehmlow E.D., Westerheide R. // Synthesis. 1992. P. 947.
5. Ronald L. Halterman, K. Peter C. Vollhardt, Mark E. Welker // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 8105.
6. Bartlett P.D., Knox L.H. // Org. Synth. 1965. V. 45. P. 55.
7. Wulff G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989. V. 28. P. 21.
8. Ciardelli F. // Encycl. Polym. Sci. Eng. 1987. V. 10. P. 463.
9. Farina M. // Topics Stereochem. 1987. V. 17. P. 1.
10. Recent Advances in Synthetic and Mechanistic Aspects of Polymerization / Ed. by Fontanille M., Guyot A. Dordrecht: The Netherlands, 1987.
11. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Mahdavian A.R., Rafi-emanzelat F. // Polym. Int. 1999. V. 48. P. 109.
12. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Mahdavian A.R., Khoee S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 1211.
13. Mallakpour S.E., Butler G.B. // Adv. Polym. Synthesis; Gulberson B.M., McGrath J.E. Polymer Science and Technology Series. New York: Plenum Press, 1985. V. 31. P. 1.

## New Optically Active Heterocyclic Polyimides with(-)-Camphor Sulfonic Acid Ester Moieties

S. E. Mallakpour\*, A.-R. Hajipour, and R. Roohipour-fard\*

*Organic Polymer Chemistry Research Laboratory, College of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156, I.R. Iran*

*E-mail: MALLAK@CC.IUT.AC.IR*

*\* To whom all correspondence should be addressed*

**Abstract**—(-)-Camphor-10-sulfonyl chloride [(1R)-camphor-10-sulfonic acid chloride] (1) was reacted with isoeugenol (2) in chloroform, and a new optically active isoeugenol ester derivative (3) as a chiral monomer was obtained with a high yield. Thus, 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (PhTD) (4) was allowed to react with compound (3). The reaction was very fast and gave only one diastereomer of (5) via the Diels–Alder and ene pathways with an excellent yield. The polymerization reactions with bistriazolinediones[bisp-3,5-dioxo-1,2,4-triazolin-4-ylphenyl)methane (6) and 1,6-bis(3,5-dioxo-1,2,4-triazolin-4-yl)hexane] (7) were carried out in N,N-dimethylacetamide (DMAc) at room temperature. The reactions were exothermic and fast and gave new optically active polymers (8) and (9) via the repetitive Diels–Alder-ene polyaddition reactions. The resulting polymers were optically active and thermally stable. Some structural characterization and physical properties of these new heterocyclic polyimides are reported.