

УДК 541.64:535.5:542.954

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОЛОВ И ДИХЛОРАНГИДРИДА N,N'-[4,4'-КАРБОНИЛ-бис- (ФТАЛОИЛИМИДО)]-бис-L-ЛЕЙЦИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2002 г. Shadpour E. Mallakpour, Abdol-Reza Hajipour, Mohammad-Reza Zamanlou

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

Поступила в редакцию 30.07.2001 г.  
Принята в печать 01.11.2001 г.

Низкотемпературной поликонденсацией ароматических диолов с дихлорангидридом N,N'-[4,4'-карбонил-бис-(фталоилимидо)]-бис-L-лейцинкарбоновой кислоты в CHCl<sub>3</sub> в присутствии триэтиламина синтезированы новые оптически активные полиэфириимида с приведенной вязкостью 0.14–0.34 дL/g. Температуры 5%-ной потери массы синтезированных полимеров при нагревании в азоте со скоростью 10 град/мин находятся в пределах 314–361°C.

В последнее время уделяется значительное внимание синтезу и исследованию оптических активных полимеров прежде всего из-за их потенциальной биологической активности. Большинство природных полимеров оптически активны и проявляют специфические каталитические свойства, например в случае нуклеиновых кислот, протеинов, энзимов. Оптически активные полимеры представляют интерес в качестве хиральных сред для асимметрического синтеза или хиральных фаз для разделения энантиомеров в хроматографии. С использованием различных методов нами синтезирован ряд оптически активных полимеров [1–13]. В работах [14, 15] описан синтез серии оптически активных полиэфириимидов (ПЭИ).

В настоящей работе получены оптически активные ПЭИ на основе ряда бисфенолов и дихлорангидрида N,N'-[4,4'-карбонил-бис-(фталоилимидо)]-бис-L-лейцинкарбоновой кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Исходные вещества*

Все реагенты были получены от фирм “Fluka Chemical Co.”, “Aldrich Chemical Co.” и “Riedel-de-Haen AG”. Дихлорангидрид N,N'-[4,4'-карбонил-бис-

E-mail: MALLAK@CC.IUT.AC.IR (Shadpour E. Mallakpour).

(фталоилимидо)]-бис-L-лейцинкарбоновой кислоты (I) синтезировали как в работе [10]. Бисфенолы (II) очищали следующим образом. 1,8-Дигидроксиантрахинон (IIг) и 4,4'-дигидроксидифенил (IIз) перекристаллизовывали из этанола; бисфенол А (IIд) и 1,4-дигидроксиантрахинон (IIе) – из уксусной кислоты, а 1,5-дигидроксианталин – из ацетонитрила. Остальные бисфенолы применяли без дополнительной очистки. Температуры плавления всех бисфенолов соответствовали литературным. В ряде случаев для поликонденсации использовали бытовую микроволновую печь фирмы “Samsung” (2450 МГц, 900 Вт).

Спектры ПМР записывали на приборе “Varian EM-390”, внешний эталон – тетраметилсилан.

ИК-спектры снимали с пленок полимеров на пластинах NaCl на спектрофотометре “Shimadzu IR-435”.

Приведенную вязкость измеряли по стандартной методике вискозиметром “Canon Fensk Routine”. Удельное оптическое вращение растворов полимеров определяли с помощью поляриметра “Perkin-Elmer” (модель 241).

**Таблица 1.** Межфазная поликонденсация дихлорида I с диолами (органическая фаза 0.4 мл  $\text{CHCl}_3$ , водная – 1 мл  $\text{NaOH}$  (0.33 моль/л), катализатор межфазного переноса – бензилтриэтиламмоний хлорид)

Диол	Выход полимера, %	$\eta_{\text{пр}}$ , дл/г
III <sup>a</sup>	60	0.10
III <sup>a</sup>	78	0.26
III <sup>**</sup>	70	0.15
III <sup>b</sup>	Полимер не образуется	
III <sup>c</sup>	30	0.16
III <sup>d</sup>	Полимер не образуется	
III <sup>d</sup>	63	0.16

\* 0.6 мл  $\text{CHCl}_3$ .

\*\* 0.5 мл водного  $\text{NaOH}$  концентрацией 0.68 моль/л.

**Таблица 2.** Поликонденсация дихлорида I с диолами в растворе в  $\text{CHCl}_3$  в присутствии ТЭА\*

Полимер	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}^{**}$ , дл/г	$[\alpha]_D^{25*}$	Цвет полимера
III <sup>a</sup>	60	0.14	-9.0	Серый
III <sup>b</sup>	80	0.18	-22.2	Серый
III <sup>c</sup>	86	0.18	-21.4	Белый
III <sup>d</sup>	74	0.14	+29.8	Желто-зеленый
III <sup>d</sup>	57	0.34	-6.8	Серый
III <sup>e</sup>	89	0.28	+16.2	Оранжевый
III <sup>f</sup>	82	0.26	-6.4	Серый
III <sup>g</sup>	82	0.29	-5.6	Белый

\* Условия приведены в экспериментальной части.

\*\* 0.5 г/дл, ДМФА, 25°C.

Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе "Mettler TGA-50" в атмосфере азота при скорости нагревания 10 град/мин.

Элементный анализ выполняли в Tarbiat Modarres University, Tehran, I.R. Iran.

### Типовая процедура синтеза на примере полимера III<sup>g</sup>

К раствору 0.0954 г 4,4'-диоксидифенила (III) и 0.1140 г триэтиламина (ТЭА) в 1 мл сухого хлороформа при перемешивании и 0°C по каплям добавляли за 10 мин раствор 0.3000 г дихлорида I в 1 мл сухого хлороформа. Реакционную массу перемешивали 2 ч при 9°C и затем 3 ч при 20°C. Образовавшийся прозрачный раствор выливали в 25 мл метанола, полимер отфильтровывали и после высушивания в вакууме при 80°C в течение 8 ч получили 0.295 г (82%) твердого III<sup>g</sup> зеленого цвета. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3450 (сл), 3050 (ср), 2950 (ср), 2900 (ср), 2850 (ср), 1780 (с), 1765 (с), 1720 (с), 1670 (с), 1620 (ср), 1600 (ср), 1490 (с), 1470 (ср), 1430 (ср), 1380 (с), 1340 (ср), 1290 (ср), 1250 (с), 1200 (с), 1180 (с), 1160 (с), 1120 (ср), 1100 (ср), 1060 (ср), 1010 (ср), 960 (ср), 930 (ср), 860 (ср), 810 (ср), 750 (ср), 710 (ср), 680 (уш), 660 (уш).

Полимеры III<sup>a</sup>–III<sup>j</sup> получали аналогичным образом.

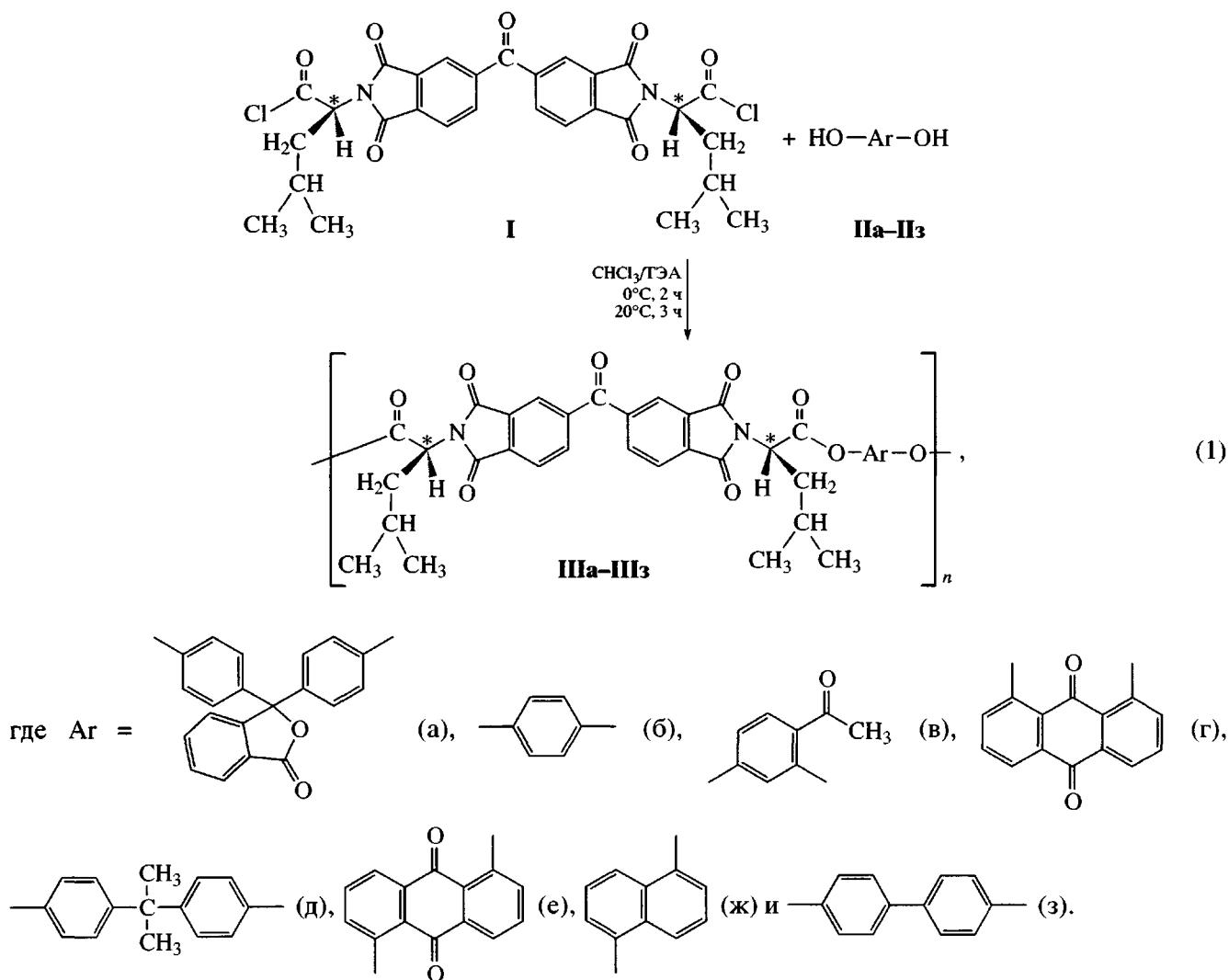
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для поликонденсации дихлорида I с бисфенолами были опробованы поликонденсации под микроволновым облучением, межфазная поликонденсация с катализатором межфазного переноса и акцепторная каталитическая поликонденсация в растворе.

Проведение поликонденсации в микроволновой печи, успешно осуществленное ранее [16–18], в случае поликонденсации I с II не привело к положительным результатам. Даже после 12 мин облучения в микроволновой печи выход полимера с низкой вязкостью был незначителен.

Межфазная поликонденсация в присутствии катализаторов межфазного переноса в ряде случаев позволяет получать полимеры с хорошим выходом, но с невысокой вязкостью (табл. 1). Однако для других бисфенолов получить полимеры вообще не удалось: при выливании реакционного раствора в метанол полимеры не осаждались.

Наиболее успешным методом синтеза полимеров III оказалась акцепторно-каталитическая поликонденсация, условия которой приведены в экспериментальной части и в реакции (1), а выход и некоторые свойства образующихся полиэфиридов – в табл. 2:



Строение полимеров IIIa-IIIz подтверждено элементным анализом и ИК-спектрами. ИК-спектры всех полизифиримидов содержат полосы в области  $2900\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$  (валентные колебания связи C-H) и сильные полосы поглощения  $1780$ ,  $1720$  и  $1670\text{ cm}^{-1}$ , характерные для карбонильных групп имидных циклов и сложноэфирных связей. Присутствуют также максимумы поглощения  $1250$  и  $1050\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей C-O сложноэфирных групп.

ИК-спектры всех синтезированных полимеров содержат полосы в области  $1380$  и  $720\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ , характерные для имидного гетероцикла. Полоса  $3450\text{ cm}^{-1}$  является обертоном максимума поглощения карбонильной группы при  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Типичный ИК-спектр полимера IIId приведен на рис. 1. Элементный анализ полимеров III удовлетворительно согласуется с расчетными значениями. Все полимеры III растворимы при комнатной температуре в ДМФА, ДМФАА, хлороформе и

серной кислоте, но не растворимы в ацетоне, спиртах и в воде.

Ниже для примера приведены некоторые термические характеристики полимеров IIIe и IIIz.

Полимер	IIIe	IIIz
Температура ( $^{\circ}\text{C}$ ) потери массы		
5%-ной	315	340
10%-ной	360	420
Масса остатка при $600^{\circ}\text{C}$ , %	29	27

Таким образом, нами получены новые оптически активные полизифиримиды с удовлетворительными значениями приведенной вязкости; эти полимеры представляют интерес в качестве потенциальных твердых носителей для колоночной хроматографии.

В заключение мы хотим выразить нашу благодарность the Deputy of Research, Ministry of Educa-

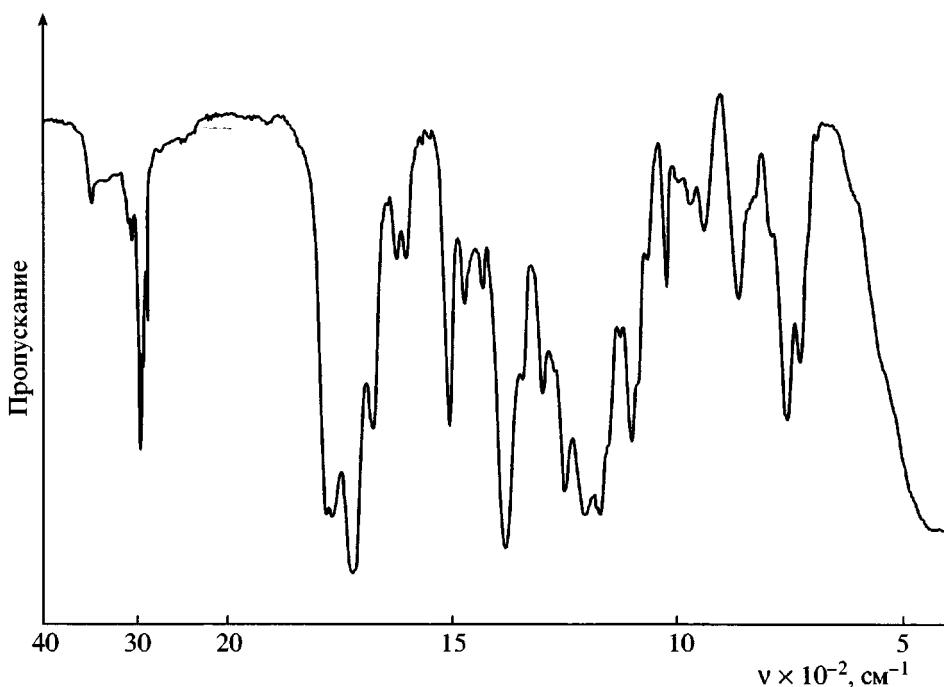


Рис. 1. ИК-спектр полимера IIIд.

tion, Teheran и Research Affairs Division Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan за финансовую поддержку. Мы также благодарим Amine Pharmaceutical Center, Isfahan, I.R. Iran за определение оптического вращения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Khoee S., Sheikholeslami B.* // Polym. Int. 1998. V. 47. P. 193.
2. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Mahdavian A.R., Khoee S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1999. V. 37. P. 1211.
3. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Mahdavian A.R., Rafiemanzelat F.* // Polym. Int. 1999. V. 48. P. 109.
4. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Khoee S.* // Polym. Int. 1999. V. 48. P. 1133.
5. *Mallakpour S.E., Dabbagh A.H., Faghihi K.* // Iranian Polym. J. 2000. V. 9. P. 41.
6. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Khoee S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 2000. V. 38. P. 1154.
7. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Mahdavian A.R., Khoee S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. P. 240.
8. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Roohipour-fard R.* // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. P. 2455.
9. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Faghihi K.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 119.
10. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Zamanlou M.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 2001. V. 39. P. 177.
11. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Habbibi S.* // Polym. Int. 2001. V. 50. P. 331.
12. *Шадпур Е. Маллакпур, Абдол-Реза Хаджипур, Резван Роохипур-фард* // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 117.
13. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Habbibi S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. P. 1312.
14. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Khoee S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. P. 3003.
15. *Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Faghihi K.* // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 1383.
16. *Gedye R., Smith F., Westaway H.A., Baldisera L., Laberge L., Rousell J.* // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 279.
17. *Hajipour A.R., Mallakpour S.E., Imanzadeh G.* // J. Chem. Research. 1999. P. 228.
18. *Hajipour A.R., Mallakpour S.E., Khoee S.* // Synlett. 2000. P. 740.

**Synthesis and Properties  
of New Optically Active Poly(ether imides) Based on Aromatic Diols  
and N,N'-[4,4'-Carbonyl-bis(phthaloylimido)]-bis(L-leucine) Dichloroanhydride**

**S. E. Mallakpour, A.-R. Hajipour, and M.-R. Zamanlou**

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

**Abstract**—New optically active poly(ether imides) with a reduced viscosity of 0.14–0.34 dl/g were synthesized by the low-temperature polycondensation of aromatic diols with N,N'-[4,4'-carbonyl-bis(phthaloylimido)]-bis(L-leucine) dichloroanhydride in CHCl<sub>3</sub> in the presence of triethylamine. Temperatures corresponding to the 5% weight loss of the produced polymers upon heating under nitrogen at a rate of 10 K/min fall in the 314–361°C range.