

УДК 541.64:542.954

БЫСТРЫЙ СИНТЕЗ ПОД МИКРОВОЛНОВЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ НОВЫХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И ДИХЛОРАНГИДРИДА N,N'-(ПИРОМЕЛЛИТОИЛ)-бис-L-ФЕНИЛАЛАНИНА

© 2002 г. Shadpour E. Mallakpour, Abdol-Reza Hajipour, Sakineh Habibi

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

Поступила в редакцию 19.03.2001 г.

Принята в печать 17.07.2001 г.

Взаимодействием пирромеллитового диангирида с L-фенилаланином в смеси АсОН : Ру (3 : 2) с количественным выходом синтезирована имидодикарбоновая кислота N,N'-(пиромеллиитоил)-бис-L-фенилаланин, которая обработкой тионилхлоридом переведена в соответствующий дихлорангидрид. Его поликонденсация с рядом ароматических диаминов проведена в микроволновой печи в присутствии небольшого количества *o*-крезола. Процесс завершается за 12 мин и приводит к образованию с хорошим выходом оптически активных полиамидоимидов с $\eta_{\text{прив}} = 0.27\text{--}0.41$ дл/г. Даны некоторые характеристики синтезированных полимеров.

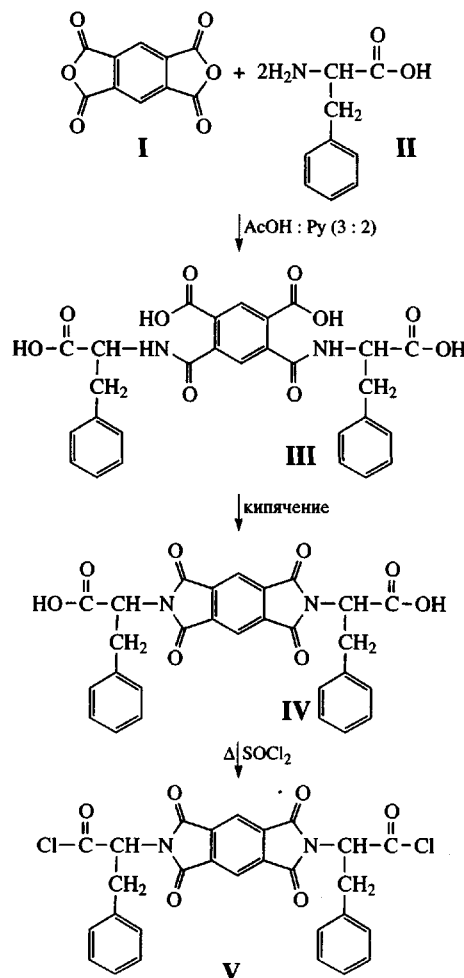
Органические реакции, проводимые под микроволновым облучением, привлекают особое внимание в связи с их высокой скоростью [1–3]. Недавно мы использовали микроволновое облучение для синтеза ряда органических соединений, в том числе и макромолекулярных [4–11].

Синтез и применение оптически активных полимеров также приобретает важное значение. Полимеры с хиральной структурой представляют особый интерес для биологии [12]. Недавно мы синтезировали ряд оптически активных полимеров с использованием различных методов: модификацией ПБ оптически активными замещенными уразольными группами [13], реакцией Дильса–Альдера [14,15] и поликонденсацией в растворе нескольких диаминов с оптически активными мономерами [16].

В настоящей статье мы сообщаем об удобном методе быстрого синтеза оптически активных полиамидоимидов (ПАИ) поликонденсацией под микроволновым облучением ароматических диаминов с дихлорангидридом N,N'-(пиромеллиитоил)-бис-L-фенилаланиновой кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дихлорангидрид V синтезирован по трехступенчатой схеме.



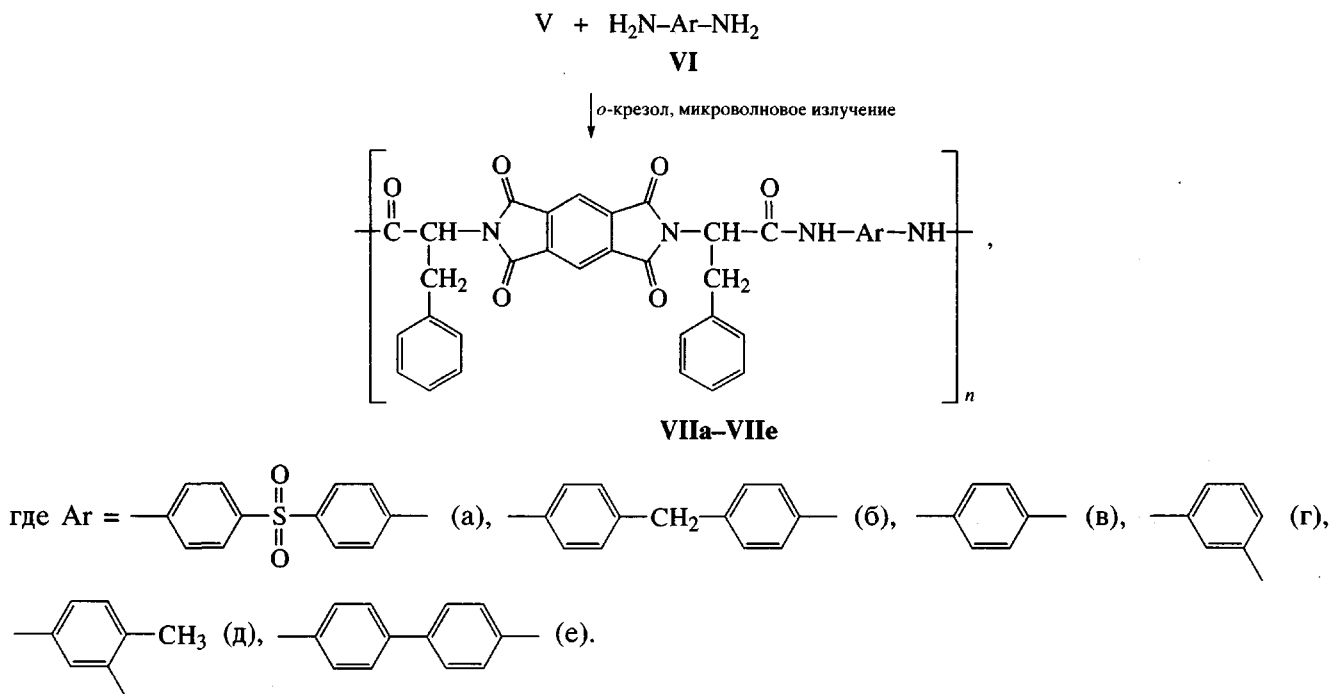
E-mail: MALLAR@CC.IUT.AC.IR (Shadpour E. Mallakpour).

Промежуточную амидокислоту III не выделяли, проводя ее дегидратацию при кипении смеси $\text{AcOH}-\text{Py}$. Дикислоту IV превращали в дихлорангидрид V кипячением в избытке тионилхлорида. Химическое строение и чистота мономеров IV и V подтверждены элементным анализом и ИК-спектрами.

ИК-спектр соединения IV содержит уширенную полосу $3650-3000 \text{ см}^{-1}$, соответствующую карбоксильным группам, и два максимума при

1760 и 1710 см^{-1} , характерные для имидных циклов. Исчезновение сильных полос карбоксильной группы в ИК-спектре дихлорида V свидетельствует о полном превращении карбоксильных групп в хлорангидридные. Из-за сильного электроноакцепторного характера атомов хлора карбонильные полосы в мономере V смещаются в область более высоких частот.

Синтез полимеров VIIa-VIIe проведен по следующей схеме:



Его особенностью является микроволновое облучение реакционной смеси, позволяющее проводить поликонденсацию за короткий промежуток времени. *o*-Крезол был использован в качестве

среды и первичного абсорбера микроволнового излучения. Выход и некоторые характеристики полученных полимеров представлены в табл. 1. Элементный состав ПАИ VII соответствовал расчетному только в случае, если их высушивали от влаги в вакууме при 100°C в течение 10 ч. Воздушно-сухие образцы содержат 1.1–2.8% воды.

Таблица 1. Некоторые свойства ПАИ VII

Полимер	Выход, %	$\eta_{\text{прив}}^*$, дл/г	$[\alpha]_D^{25*}$, град
VIIa	84.7	0.41	+0.2
VIIб	82.3	0.31	-0.6
VIIв	88.7	0.28	+1.8
VIIг	86.3	0.21	+0.2
VIIд	83.3	0.37	+0.2
VIIe	75.2	0.27	-0.8

* 0.5%-ный раствор в ДМФА при 25°C .

На ИК-спектрах всех ПАИ присутствуют полосы поглощения имидных циклов при 1720 и 1780 см^{-1} . Полосы амидных групп проявляются при 3350 см^{-1} (связи N-H) и перекрывающейся с колебанием других групп полосой 1660 см^{-1} (C=O). Все спектры содержат интенсивные полосы поглощения в области $1370-1380$ и $700-730 \text{ см}^{-1}$, соответствующие имидным гетероциклам. ИК-спектр полимера VIIa содержит полосы 1320 и 1110 см^{-1} , характерные для колебаний сульфоновых групп.

Все ПАИ растворимы в ДМАА, ДМФА, N-метилпирролидоне, ДМСО, а также в серной кисло-

те. Они не растворимы в таких обычных органических растворителях, как ТГФ, хлороформ, ацетон и бензол.

Результаты динамического ТГА полимеров VIIa, VIIб и VIIe представлены в табл. 2. Как видно, 5%-ная потеря массы указанных полимеров наблюдается при 260–300°C, 10%-ная – при 385–400°C, а масса остатка при 600°C составляет 32–42%.

В заключение следует отметить как перспективность проведения поликонденсации под микроволновым облучением, так и интересные свойства синтезированных в настоящей работе полиамидоимидов. В частности, их можно рассматривать как потенциальные объекты для использования при хроматографическом разделении энантиомерных смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пиромеллитовый диангидрид I фирмы “Merck Chem. Co.” очищали перекристаллизацией из искусственного ангидрида с последующей возгонкой. 4,4'-Диаминодифенилсульфон VIa и 4,4'-диаминодифенилметан VIб очищали перекристаллизацией из воды и смеси вода–этанол соответственно.

1,4-Фенилендиамин VIв, 1,3-фенилендиамин VIг и 2,4-диаминотолуол VIд очищали возгонкой. Остальные химикаты фирм “Fluka Chem. Co.”, “Aldrich Chem. Co.” и “Riedel-deHaen AG” применяли без дополнительной очистки.

Для поликонденсации использовали бытовую микроволновую печь фирмы “Samsung” (2450 МГц, 900 Вт), проводя синтез в сосуде с сильной вентиляцией.

ИК-спектры записывали на приборе “Shimadzu 435 IR”; твердые образцы использовали в таблетках с KBr.

Приведенную вязкость измеряли стандартным методом на системе Cannon Fenske Routine Viscometer (Германия).

Удельное оптическое вращение оценивали на поляриметре “Perkin-Elmer 241”.

Термический анализ проводили на приборе “Mettler TGA-50” в атмосфере N₂ при скорости нагревания 10 град/мин. Элементный анализ выполнен в Tarbiat Moderes University, Tehran, I.R. Iran.

Синтез N,N'-(пиромеллитоил)-бис-L-фенилаланиновой кислоты (IV)

Смесь 1.716 г пиромеллитового диангидрида и 2.600 г L-фенилаланина (II) перемешивали 15 ч при кипении в смеси уксусной кислоты и пириди-

Таблица 2. Термические свойства ПАИ (нагревание в атмосфере азота со скоростью 10 град/мин)

Полимер	Температура (°C) потери массы		Коксовый остаток при 600°C, %
	5%	10%	
VIIa	265	395	33
VIIб	285	385	43
VIIe	300	395	39

на (3 : 2). После удаления растворителей к осадку добавляли 5 мл холодной концентрированной HCl, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали и после перекристаллизации из смеси ДМФА–вода получили 4.00 г (99%) соединения IV с $T_{пл} = 292–294°C$, $[\alpha]_D^{25} = +0.2°$ (0.05 г в 10 мл ДМФА).

ИК-спектр, см⁻¹: 3650–3000 (ш), 2950 (ср), 1760 (с, уш), 1680 (с. уш.), 1600 (ср), 1490 (ср), 1450 (ср), 1390 (ср), 1370 (ср), 1250 (ср), 1220 (с), 1170 (с), 1110 (с), 1040 (ср), 1030 (ср), 990 (ср), 940 (ср), 920 (ср), 880 (ср), 850 (сл), 820 (ср), 750 (ср), 730 (ср), 700 (ср), 670 (ср), 630 (ср), 560 (ср), 490 (сл).

Найдено, %: C 65.73; H 4.00; N 5.58.
Для C₂₈H₂₀N₂O₈
вычислено, %: C 65.62; H 3.95; N 5.47.

Синтез дихлорангидрида N,N'-(пиромеллитоил)-бис-L-фенилаланиновой кислоты (V).

В круглодонной колбе кипятили в течение ночи смесь 1.50 г IV и 7 мл тионилхлорида, затем избыток последнего отгоняли при пониженном давлении, остаток промывали n-гептаном и получали 1.37 г (85%) белых кристаллов с $T_{пл} = 189–191°C$; $[\alpha]_D^{25} = +0.2°$ (0.05 г в 10 мл ДМФА).

ИК-спектр, см⁻¹ (здесь и ниже указание на среднюю интенсивность полосы “ср” опущено): 3550, 3480, 3400, 3100, 3050, 3000, 2940, 1790 (сл), 1770 (с), 1730 (с, уш), 1650, 1620, 1600, 1490, 1460, 1440, 1380 (с), 1360 (с), 1290 (сл), 1270 (сл), 1250 (сл), 1200, 1150, 1130, 1110, 1070 (сл), 1040, 1030, 1000, 960, 920, 890 (сл), 840, 820, 770, 740, 700, 670 (сл), 610, 560, 520 (сл), 480 (сл).

Найдено, %: C 61.36; H 3.36; N 5.16.
Для C₂₈H₁₈N₂O₆Cl₂
вычислено, %: C 61.22; H 3.30; N 5.16.

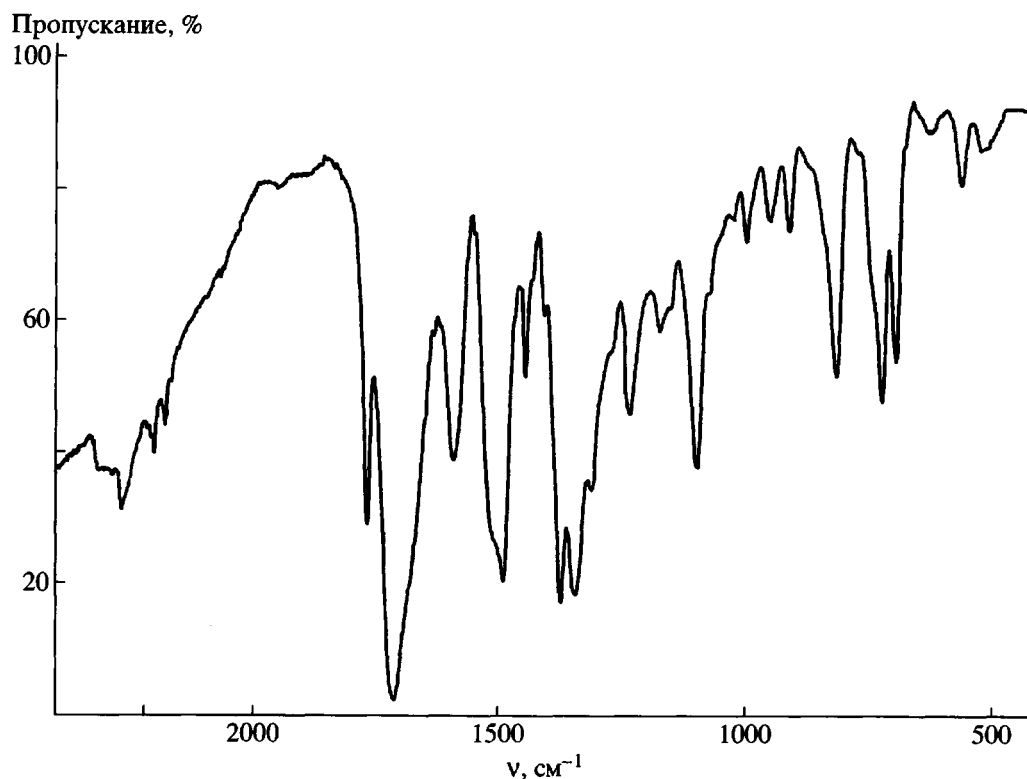


Рис. 1. ИК-спектр полимера VIIe.

Синтез полимеров

В фарфоровую чашку помещали 0.052 г соединения V, 0.100 г диамина VIa, тщательно измельчали смесь, добавляли 0.20 мл *o*-крезола, перемешивали еще 10 мин и 12 мин подвергали микроволновому облучению.

Образовавшуюся стеклоподобную массу растирали в присутствии метанола. Отфильтрованный порошкообразный полимер высушивали 15 ч в вакууме при 80°C, получая 0.13 г полимера VIIa (выход 84.7%).

ИК-спектр, см⁻¹: 3350 (ш), 3100, 3050, 3000, 2900, 1780, 1720 (с, уш), 1660 (сл), 1590, 1520, 1500, 1460, 1400, 1380, 1350, 1320, 1250, 1180 (сл), 1150, 1100, 1080, 1030 (сл), 1010 (сл), 960 (сл), 920 (сл), 840, 730, 700, 620 (сл), 560.

ПАИ VIIб–VIIe получали аналогично.

ИК-спектр VIIe приведен на рис. 1; ИК-спектры полимеров VIIб–VIIд аналогичны спектрам полимеров VIIa и VIIe за исключением полос, относящихся к диаминной компоненте.

Мы выражаем нашу благодарность Research Affairs Division Isfahan University of Technology, Isfahan за финансовую поддержку. Мы признательны мисс Reyhaneh Harandi-Zadeh за помощь в экс-

периментальной работе. Мы также благодарим Amint Pharmaceutical Center, Isfahan, I.R. Iran за исследование оптического вращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gedye R., Smith F., Westaway H.A., Baldisera L., Laberge L., Rousell J. *Tetrahedron lett.* 1986. V. 27. P. 279.
2. Abramovich R.A. // *Org. Prep. Proceed Int.* 1991. V. 23. P. 683.
3. Caddick S. // *Tetrahedron.* 1995. V. 51. P. 10403.
4. Hajipour A.R., Mallakpour S.E., Afrousheh A. // *Tetrahedron.* 1999. V. 55. P. 2311.
5. Hajipour A.R., Mallakpour S.E., Imanzadeh G. // *J. Chem. Research.* 1999. P. 228.
6. Hajipour A.R., Mallakpour S.E., Khoe S. // *Synlett.* 2000. № 5. P. 740.
7. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Khoe S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 1154.
8. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Khoe S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 77. P. 3003.
9. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Faghihi K. // *Polym. Int.* 2000. V. 49. P. 1383.
10. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Zamanlou R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 177.

11. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Faghihi K. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 119.
12. Okamoto Y., Nakano T. // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 349.
13. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Khoe S., Sheikholeslami B. // Polym. Int. 1998. V. 47. P. 193.
14. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Mahdavian A.R., Khoe S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 1211.
15. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Mahdavian A.R., Rafiemanzelat F. // Polym. Int. 1999. V. 48. P. 109.
16. Mallakpour S.E., Hajipour A.R., Khoe S. // Polym. Int. 1999. V. 48. P. 1133.

Rapid Microwave Irradiation-Induced Synthesis of New Optically Active Poly(amidoimides) Based on Aromatic Diamines and N,N'-(Pyromellitoyl)bis(L-phenylalanine) Dichloroanhydride

S. E. Mallakpour, A.-R. Hajipour, and S. Habibi

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

Abstract—The reaction of pyromellitic dianhydride with L-phenylalanine in an AcOH : Py (3 : 2) mixture produced imidodicarboxylic acid N,N'-(pyromellitoyl)bis(L-phenylalanine) with a quantitative yield, the treatment of which by thionyl chloride yielded corresponding dichloroanhydride. The polycondensation of this dichloroanhydride with a number of aromatic diamines was carried out in a microwave oven in the presence of a small amount of o-cresol. The process was complete during 12 min and led to the formation of optically active poly(amidoimides) ($\eta_{red} = 0.27\text{--}0.41$ dl/g) with a good yield. Some characteristics of the synthesized polymers are discussed.