

JERZY BORYCKI¹⁾, MARIA WILCZEK¹⁾, ALEKSIEJ YU. KOLENDO²⁾

Nowe optycznie czynne poli(estroimidy) i poli(amidoimidy)

Cz. I. SYNTEZA OPTYCZNIE CZYNNYCH MONOMERÓW

Streszczenie — Otrzymano szereg dikwasów zawierających ugrupowania imidowe (dikarboksyimidów) w reakcji bezwodnika kwasu trimelitowego bądź dibezwodników różnych kwasów tetrakarboksylowych z optycznie czynnymi α -aminokwasami. W nielicznych tylko przypadkach uzyskano pożądane, o odpowiednim stopniu czystości produkty (zgodność temperatury topnienia z danymi literaturowymi, budowa chemiczna potwierdzona badaniami IR i ¹H NMR). W większości reakcji powstawały produkty zanieczyszczone, trudne do wydzielenia i identyfikacji. Z wybranych dikwasów otrzymano odpowiednie chlorki w standardowej reakcji z chlorkiem tionylu.

Słowa kluczowe: α -aminokwasy, bezwodniki kwasowe, dikwasy z wiązaniami imidowymi, synteza, czynność optyczna.

NEW OPTICALLY ACTIVE POLY(ESTERIMIDES) AND POLY(AMIDEIMIDES). PART I. SYNTHESIS OF OPTICALLY ACTIVE MONOMERS

Summary — Several diacids, containing imide groups (dicarboxyimides), have been prepared in the reaction of trimellitic anhydride or dianhydrides: pyromellitic, bicyclo[2,2,2]-oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylic, benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic, perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic or biphtalic one with optically active α -amino acids such as L-alanine, D-alanine, D/L-alanine, L-leucine, L-isoleucine, L-phenylalanine, L-valine or L-2-aminobutyric acid (Table 1, Scheme A). The products of desired purity were obtained in only few cases (agreement of melting point with literature data, chemical structure confirmed by IR and ¹H NMR methods, Fig. 1—4). In majority of reactions the impured products, difficult to separation and identification, were obtained. From the chosen diacids the proper chlorides were obtained *via* standard reaction with thionyl chloride (Table 2).

Key words: α -amino acids, anhydrides, diacids with imide bonds, synthesis, optical activity.

Poliimidy (PI), zwłaszcza o budowie aromatycznej, stanowią bardzo ważną grupę polimerów odpornych termicznie; charakteryzują się one także dużą odpornością na działanie wielu substancji chemicznych oraz dobrą adhezją do metali, szkła i materiałów ceramicznych. Właściwości te pozwoliły na coraz powszechniejsze wykorzystanie PI w nowoczesnych technologiach, zwłaszcza w optoelektronice.

Materiały poliimidowe mają duże zastosowanie w przemyśle lotniczym i raketowym, m.in. jako elementy konstrukcji ociekaczy anten, skrzydeł i pancerza w samolotach naddźwiękowych. Ponadto, dobre właściwości izolacyjne (cieplne i akustyczne) poliimidów w postaci tworzyw piankowych powodują, że zastosowanie ich w transporcie i budownictwie jest coraz większe [1—5].

W Zakładzie Chemii Polimerów Politechniki Radomskiej od wielu już lat prowadzi się badania dotyczące

syntezy PI o właściwościach umożliwiających ich zastosowanie w produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych [6]. Klasyczny wyświetlacz składa się z cienkiej warstwy ciekłego kryształu umieszczonej między dwiema płytkami szklanymi (z naniesionymi na nie elektrodami) pokrytymi warstwami orientującymi. Warstwę zewnętrzną wyświetlacza stanowi poliimidowa folia polaryzacyjna, skręcająca płaszczyznę polaryzacji światła [6]. Ze względu na specyficzne właściwości, tj. dużą odporność termiczną oraz odporność na przebicia elektryczne, PI są, obok poli(alkoholu winylowego), polimerami najczęściej stosowanymi do produkcji warstw orientujących [4, 7]. Wady poliimidów aromatycznych, takie jak słaba rozpuszczalność w większości rozpuszczalników organicznych oraz trudne warunki przetwarzania, zmuszają jednak do poszukiwania termoodpornych polimerów o strukturze bliskiej strukturze PI (tj. zawierających pierścienie imidowe), a zarazem na tyle odmiennej, że będzie ona zdolna do zminimalizowania wymienionych wad. Produktami spełniającymi takie wymagania są kopolimidy, z których znaczenie praktyczne zyskały poli(eteroimidy), poli(amidoimidy) i poli(estroimidy). Cząsteczki wymienionych polimerów zawierają, oprócz

¹⁾ Politechnika Radomska, Katedra Tworzyw Sztucznych, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

²⁾ Uniwersytet Kijowski, Katedra Związków Wielkocząsteczkowych, ul. Władymirskaja 61, Kijów, Ukraina.

pierścieni imidowych, także odpowiadające ich nazwie ugrupowania. Obecność takich grup zakłóca symetrię cząsteczki, występowanie zaś dodatkowych atomów tlenu lub azotu, powoduje, że kopolimery tego typu wykazują lepszą, w porównaniu z klasycznymi poliimidami, rozpuszczalność, płynność i przetwarzalność, z zachowaniem dużej odporności termicznej. Podstawowe metody syntezy kopoliimidów prezentowane są w wielu publikacjach, np. [1—4, 8, 9].

Dostępna literatura zawiera niewiele tylko doniesień odnoszących się do optycznie czynnych PI. Pojedyncze publikacje dotyczą optycznie czynnych poli(eteroimidów) otrzymywanych z optycznie czynnego dibezwodnika 2,2'-bis(3,4-dikarboksyfenoksy)-1,1'-binaftalenowego oraz amin aromatycznych w typowej dwuetapowej metodzie obejmującej reakcję polikondensacji i cyklodehydratację [10], a także optycznie czynnych poli(estroimidów) uzyskiwanych z glikolu polioksyetylenowego oraz produktów reakcji bezwodnika piromelitowego i D- oraz L-alaniny [11].

Realizując prezentowaną tu pracę, przyjęliśmy założenie, że polimery zawierające ugrupowanie imidowe, otrzymane w reakcji optycznie czynnych kwasów dikarboksylowych z glikolami, bisfenolami lub diaminami, mogą łączyć w sobie zdolność zarówno do orientowania ciekłych kryształów, jak i skręcania płaszczyzny polaryzacji światła.

Zgodnie z tym założeniem, na pierwszym, przedstawionym w niniejszym artykule etapie naszej pracy, celem było otrzymanie optycznie czynnych kwasów dikarboksylowych. Kolejny etap obejmował przeprowadzenie syntez szeregu poli(estroimidów) (PESI) i poli(amidoimidów) (PAMI) oraz zbadanie ich właściwości optycznych; stanowi to przedmiot odrębnej publikacji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do syntez optycznie czynnych kwasów dikarboksylowych zawierających ugrupowanie imidowe użyto bezwodników kwasów wielokarboksylowych oraz optycznie czynnych aminokwasów wymienionych w dalszym tekście w tabeli 1; były to produkty handlowe firm Merck-Schuchardt, Fluka, Roanal-Budapest, Aldrich oraz Trade TCI Mark o wysokim stopniu czystości, stosowane bez dalszego oczyszczania.

Otrzymywanie optycznie czynnych kwasów dikarboksylowych z ugrupowaniem imidowym (dikarboksyimidów)

Syntezy prowadzono w zestawie aparaturowym składającym się z okrągłodennej kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszałko mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr oraz płaszcz grzejny. Posłużono się czterema

metodami, opracowanymi na podstawie danych literaturowych dotyczących podobnych syntez [11—13].

W **metodzie pierwszej (I)**, w kolbie umieszczano odpowiednią ilość aminokwasu i rozpuszczano go w mieszaninie pirydyny i kwasu octowego (stosunek objętościowy 2:3); przy tym na każde 0,1 mola wprowadzanego na dalszym etapie reakcji bezwodnika stosowano 40 cm³ pirydyny i 60 cm³ kwasu octowego. Następnie, mieszając, dodawano stechiometryczną ilość bezwodnika kwasowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temp. 140 °C przez 4 h, po czym pozostawiano ją na 24 h w temperaturze pokojowej. Wydzielone produkty odsączano i oczyszczano metodą krystalizacji.

Metoda druga (II) polegała na wstępnym zmieszaniu odpowiedniej ilości bezwodnika kwasowego z lodowatym kwasem octowym i bezwodnikiem octowym (50 cm³ kwasu octowego oraz 3 cm³ bezwodnika octowego na 0,02 mola bezwodnika kwasowego), umieszczeniu mieszaniny w kolbie reakcyjnej i ogrzewaniu jej w temp. 120 °C w ciągu ok. 30 min w celu dokładnego odwodnienia substratów, w szczególności kwasu octowego i na następnym dodaniu stechiometrycznej ilości aminokwasu i prowadzeniu reakcji przez 7 h. Po zakończeniu syntezy oddestylowywano rozpuszczalnik, mieszaninę reakcyjną pozostawiano w temperaturze pokojowej aż do wytrącenia produktu (ok. 24 h), który odsączano i na drodze krystalizacji oczyszczano.

Zgodnie z **metodą trzecią (III)** do roztworu 0,02 mola bezwodnika kwasowego w 100 ml bezwodnego dimetyloformamidu (DMF) wprowadzano 0,04 mola aminokwasu. Układ ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia (2 h w temp. ok. 140 °C). Następnie dodawano 0,2 mola bezwodnika octowego i ogrzewano przez kolejne 2 h. Po ochłodzeniu zawartość kolby wylewano do mieszaniny wody destylowanej z lodem i odsączano. Otrzymany produkt oczyszczano w wyniku krystalizacji.

Według **metody czwartej (IV)** w kolbie reakcyjnej umieszczano 0,02 mola bezwodnika kwasowego, 0,04 mola aminokwasu (w przypadku zastosowania bezwodnika kwasu trimelitowego — ilości równomolowe) oraz 50 ml lodowatego kwasu octowego. Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia (120 °C) w ciągu 7 h, po czym zawartość kolby ochładzano do temp. 10 °C. Następnie oddestylowywano rozpuszczalnik, a wytrącony produkt oczyszczano na drodze krystalizacji.

Przedstawione metody II—IV stanowiły modyfikację metody I. Modyfikacja ta była konieczna, ponieważ stosując metodę I często nie mogliśmy otrzymać, bądź wyodrębnić czystych produktów. Dlatego też bez zmiany stosunków stechiometrycznych reagentów wprowadziliśmy zmiany kolejności ich dozowania, czasu trwania reakcji oraz rodzaju używanych rozpuszczalników. W tym ostatnim przypadku, ze względu na trudności z dokładnym usunięciem pirydyny z produktów reakcji, zastąpiono ją bezwodnikiem octowym lub dimetyloformamidem.

T a b e l a 1. Substraty użyte w syntezie karboksylimidów z bezwodników kwasowych i α -aminokwasów, ilości tych substratów oraz charakterystyka otrzymanych produktówT a b l e 1. Substrates used in the syntheses of carboxyimides from anhydrides and α -amino acids, the substrates' amounts and the products' characteristics

Symb. imidu	Bezwodnik ^{*)}			Aminokwas ^{**)}			Krystalizacja	Wyd., %	$T_{top.}^{***})/T_{top. lit.}$ °C	Metoda otrzym.
	nazwa	g	mol	nazwa	g	mol				
DKI-1	PMDA	4,36	0,02	L-Ala	3,56	0,04	MeOH:H ₂ O, 7:3	30,0	293,5—296 291—298/297 [11]	I IV
DKI-2	PMDA	5,45	0,025	D-Ala	4,46	0,05	MeOH:H ₂ O, 7:3	62,7	293,5—296 288—290/297 [11]	I IV
DKI-3	PMDA	4,36	0,02	L/D-Ala	3,56	0,04	MeOH:H ₂ O, 7:3	39,7	285—301 300—301,5	II IV
DKI-4	PMDA	4,36	0,02	L-Abu	4,12	0,04	MeOH:H ₂ O, 7:3	17,1	196—199 196—199	I II
DKI-5	PMDA	2,73	0,0125	L-Ile	3,27	0,025	MeOH:heksan, 9:1	6,4	214—216	I
DKI-6	PMDA	4,36	0,02	L-Leu	5,24	0,04	MeOH:heksan, 7:3	50,3	295 r. 322—323	II IV
DKI-7	PMDA	4,36	0,02	L-Phe	6,61	0,04	MeOH:H ₂ O, 7:3	84,1	306—310	II
DKI-8	PMDA	4,36	0,02	L-Val	4,7	0,04	MeOH:H ₂ O, 7:3	19,5	289—291 286,6—288,4	I II
DKI-9	BTDA	8,06	0,025	L-Ala	4,46	0,05	EtOH:H ₂ O, 9:1	77,6	289—293/ 273—275 [13]	II
DKI-10	BTDA	8,06	0,025	D-Ala	4,46	0,05	EtOH:H ₂ O, 9:1	71,1	290—295 r.	II
DKI-11	BTDA	6,44	0,02	L-Leu	5,25	0,04	CH ₃ COOH: H ₂ O, 1:1	37,4	220,5—222,5/ 218—220 [13]	IV
DKI-12	BTDA	8,06	0,025	L-Val	5,85	0,05	MeOH:H ₂ O, 7:3	4,9	242—246/ 284—286 [13]	II
DKI-13	BBic	6,2	0,025	L-Ala	4,46	0,05	MeOH:heksan, 7:3	88,7	333—335	I
DKI-14	BBic	6,2	0,025	D-Ala	4,46	0,05	MeOH:heksan, 7:3	99,8	324—328	I
DKI-15	BBic	6,2	0,025	L-Abu	5,16	0,05	EtOH:H ₂ O, 9:1	22,2	315—320	I
DKI-16	BBic	6,2	0,025	L-Ile	6,55	0,05	MeOH:heksan, 7:3	41,6	305—307	I
DKI-17	BBic	6,2	0,025	L-Leu	6,55	0,05	MeOH:heksan, 7:3	53,8	299—303	I
DKI-18	BBic	6,2	0,025	L-Phe	8,26	0,05	MeOH:heksan, 7:3	82,5	243—246	I
DKI-19	BBic	6,2	0,025	L-Val	5,85	0,05	MeOH:heksan, 7:3	90,3	320—322	I
DKI-20	BPer	9,81	0,025	L-Ala	4,46	0,05	MeOH:H ₂ O, 7:3	80,8	>360	I
DKI-21	BPer	9,81	0,025	D-Ala	4,46	0,05	MeOH:H ₂ O, 7:3	85,6	>360	I
DKI-22	BPer	9,81	0,025	L-Abu	5,16	0,05	MeOH:H ₂ O, 7:3	69,7	>360	I
DKI-23	BPer	4,9	0,0125	L-Ile	3,27	0,025	MeOH:H ₂ O, 7:3	60,0	>360	I
DKI-24	BPer	4,9	0,0125	L-Leu	3,27	0,025	MeOH:H ₂ O, 7:3	85,2	>360	I
DKI-25	BPer	4,9	0,0125	L-Phe	4,13	0,025	MeOH:H ₂ O, 7:3	55,7	>360	I
DKI-26	BPer	9,81	0,025	L-Val	5,85	0,05	MeOH:H ₂ O, 7:3	89,4	>360	I
DKI-27	TDA	3,84	0,02	L-Ala	1,78	0,02	MeOH:heksan, 7:3	28,9	188—192 188—192	I II
DKI-28	TDA	3,84	0,02	D-Ala	1,78	0,02	heksan	70,2	179—183	II
DKI-29	TDA	3,84	0,02	L/D-Ala	1,78	0,02	MeOH:H ₂ O, 7:3	69,4	180 r.	IV
DKI-30	TDA	3,84	0,02	L-Abu	2,06	0,02	MeOH:H ₂ O, 7:3	28,0	182—184 192—196	I II
DKI-31	TDA	4,8	0,025	L-Ile	3,28	0,025	heksan	9,7	159—161	I
DKI-32	TDA	4,8	0,025	L-Leu	3,28	0,025	heksan	5,2	175—179 168—170	II IV
DKI-33	TDA	4,8	0,025	L-Phe	4,129	0,025	dioksan	6,1	182—185 r.	II
DKI-34	TDA	4,8	0,025	L-Val	2,93	0,025	heksan	15,4	185—187 183—186	I II
DKI-35	BPDA	5,88	0,02	L-Val	4,69	0,04	CH ₃ COOH	60,3	258,6—260,7	III

^{*)} PMDA — dibezwodnik piromelitowy (Merck-Schuchardt), BTDA — dibezwodnik kwasu benzofenono-3,3',4,4'-tetrakarboksylowego (Fluka), BBic — dibezwodnik kwasu bicyklo[2,2,2]-okt-7-en-2,3,5,6-tetrakarboksylowego (Aldrich), BPer — dibezwodnik kwasu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (Merck-Schuchardt), TDA — bezwodnik trimelitowy (Merck-Schuchardt), BPDA — dibezwodnik kwasu biftalowego (Trade TCI Mark).

^{**)} L-Ala — L-alanina (Merck-Schuchardt), D-Ala — D-alanina (Fluka), D/L-Ala — D/L-alanina (Merck-Schuchardt), L-Abu — kwas L-2-aminomasłowy (Roanal-Budapest), L-Ile — L-izoleucyna (Merck-Schuchardt), L-Leu — L-leucyna (Merck-Schuchardt), L-Phe — L-fenylalanina (Merck-Schuchardt), L-Val — L-walina (Fluka).

^{***)} r. = topi się z rozkładem.

Otrzymywanie dichlorków dikwasów

Wybrane dikwasy (dikarboksyimidy) przekształcano w odpowiednie dichlorki w typowej reakcji z chlorkiem tionylu. Mianowicie, dikwasy rozpuszczano w nadmiarze świeżo przedestylowanego chlorku tionylu z dodatkiem kilku kropli DMF i ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 12 h. Po zakończeniu reakcji wytrącał się osad o barwie kremowej, który odsączano pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywano heksanem i suszono w suszarce próżniowej w temp. 50 °C przez 2,5 h. Zestawienie danych dotyczących tych syntez oraz ich wyników zawiera ramowa zamieszczona w dalszym tekście tabela 2.

Charakterystyka produktów

Otrzymane produkty po ich oczyszczeniu charakteryzowano następującymi metodami:

— Temperaturę topnienia określano aparatem B-540 firmy Büchi.

— Widma IR rejestrowano za pomocą spektrometru IR System 2000 firmy Perkin-Elmer.

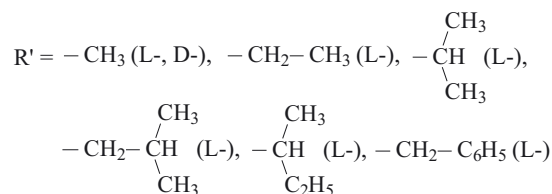
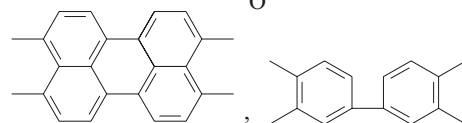
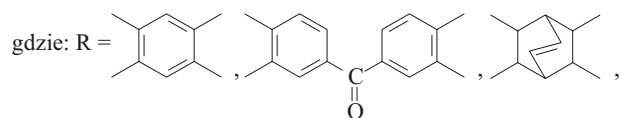
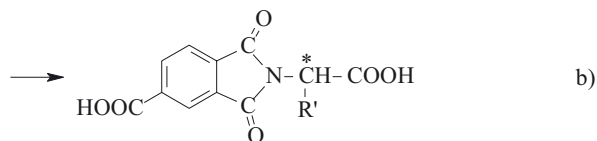
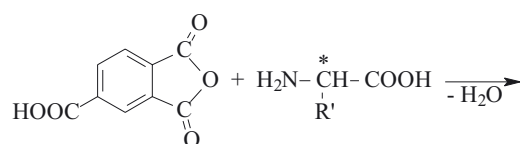
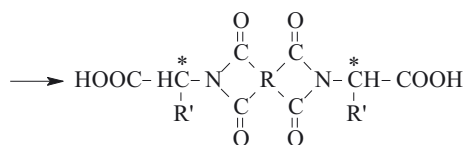
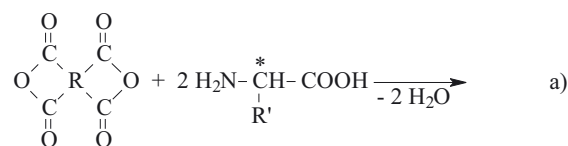
— Widma rezonansu protonowego ^1H NMR uzyskiwano z zastosowaniem aparatu firmy Varian (częstotliwość 200 MHz, rozpuszczalnik — deuterowany sulfotlenek dimetylowy DMSO- d_6).

— Skręcalność właściwą zbadano polarymetrem P-3002A firmy Krüss-Optronic wyposażonym w lampę sodową emitującą promieniowanie długości 589 nm (linia D); pomiary prowadzono w kuwecie długości 10 cm, w temp. 20 °C, w dioksanie jako rozpuszczalniku.

— Czystość optyczną oceniano metodą chromatografii cieczowej w zestawie analitycznym Merck-Hitachi (wymiały ziaren 5 μm , kolumna Chiradex 25 cm).

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Na opisywanym etapie naszej pracy przeprowadziliśmy reakcje wybranych bezwodników kwasów [trimeelitowego (TDA), piromelitowego (PMDA), bicyklo[2,2,2]-okt-7-en-2,3,5,6-tetrakarboksyloвого (BBic), 3,3',4,4'-benzofenonokarboksyloвого (BTDA), 3,4,9,10-perylenokarboksyloвого (BPer) oraz biftalowego (BPDA)] z optycznie czynnymi α -aminokwasami [L-alaniną (L-Ala), D-alaniną (D-Ala), D/L-alaniną (D/L-Ala), L-leucyną (L-Leu), L-izoleucyną (L-Ile), L-feniloalaniną (L-Phe), L-waliną (L-Val) i kwasem L-2-aminomasłowym (L-Alu)]. W wyniku tych reakcji otrzymaliśmy szereg kwasów dikarboksyloowych zawierających ugrupowania imidowe (dikarboksyimidów). Schemat A przedstawia ogólny przebieg reakcji otrzymywania ww. monomerów, natomiast tabela 1 zawiera dane dotyczące poszczególnych syntez oraz temperatury topnienia otrzymanych produktów. Tabela 2 charakteryzuje przebieg syntez dichlorków otrzymanych z dikarboksyimidów wybranych spośród produktów zestawionych w tabeli 1.



Schemat A. Synteza dikwasów z ugrupowaniem imidowym (dikarboksyimidów) z dibezwodników kwasów tetrakarboksyloowych (a) albo bezwodnika kwasu trimelitowego (b) i aminokwasów

Scheme A. Syntheses of diacids with imide groups (dicarboxyimides) from tetracarboxylic dianhydrides (a) or trimellitic anhydride (b) with amino acids

Tak więc, przeprowadzone syntezы jedynie w kilku przypadkach (pogrubiony druk w tabeli 1) doprowadziły do zamierzonych, czystych substancji; potwierdzają to zmierzone i porównane z danymi literaturowymi wartości temperatury topnienia produktów oraz wyniki ich badań metodami IR i NMR. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono przykłady widm IR produktów syntez (DKI-4 i DKI-30), natomiast rysunki 3 i 4 prezentują fragmenty ich widm ^1H NMR. Interpretację niektórych widm uzyskanych czystych monomerów podajemy poniżej.

DKI-1

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ w ppm): 0,85—0,92 (6H, t, protony grupy metylowej), 1,95—2,30 (4H, m, protony

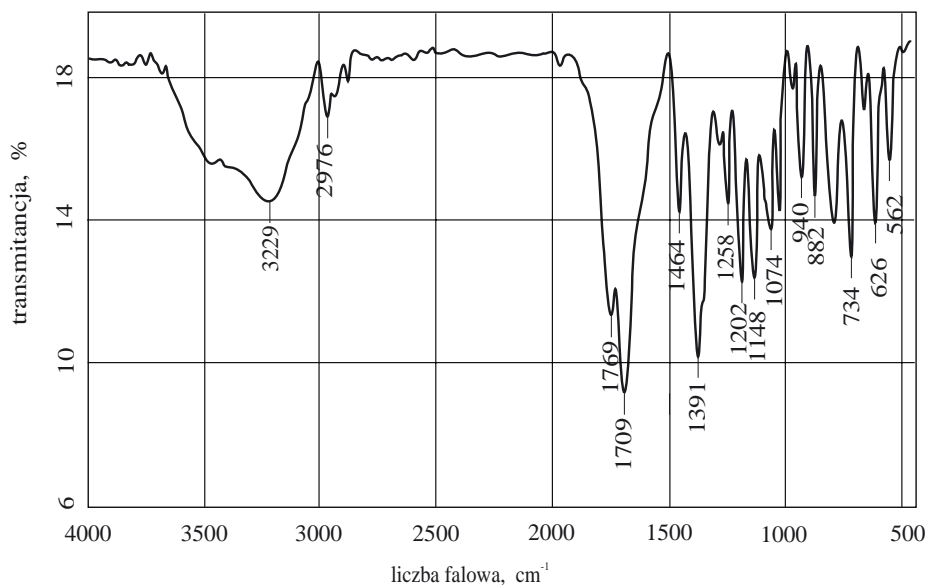
T a b e l a 2. Substraty użyte w syntezie chlorków dikarboxyimidów, ilości tych substratów oraz charakterystyka produktów
T a b l e 2. Substrates used in the syntheses of dicarboxyimide chlorides, the substrates' amounts and the products' characteristics

Symbol dichloro-ku	Dikarboxyimid			Chlorek tionylu		Wydajność, %	T_{top} , °C
	symbol imidu	g	mol	cm ³	mol		
CDKI-4	DKI-4	3,92	0,01	15	0,207	74,6	203—205
CDKI-6	DKI-6	2,24	0,005	10	0,138	12,2	194—196
CDKI-13	DKI-13	2,37	0,006	15	0,207	32,7	235—238
CDKI-14	DKI-14	5,92	0,015	25	0,345	51,09	238—242
CDKI-18	DKI-18	2,73	0,005	10	0,138	18,1	152—154

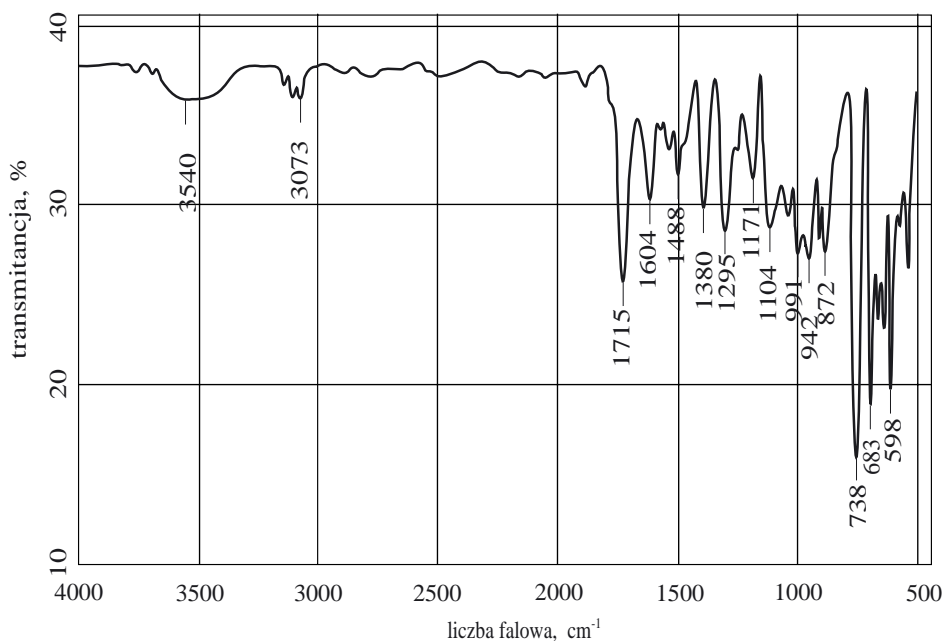
grupy metylenowej), 4,7—4,8 (2H, q, protony grupy metinowej), 8,34 (2H, s, protony pierścienia aromatycznego) oraz 12—14 (2H, protony grupy karboksylowej); IR (KBr): 3304 cm⁻¹ (-OH grupy karboksylowej), 3164 cm⁻¹ (C_{arom.}-H, rozciągające), 2976 i 2927 cm⁻¹ (C_{alif.}-H, asym. i sym. rozciągające), 1770 cm⁻¹ (C=O, asym. rozciągające), 1704 cm⁻¹ (C=O, sym. rozciągające), 1387 cm⁻¹ (C-N, rozciągające) i 734 cm⁻¹ (C=O, zginające).

DKI-4

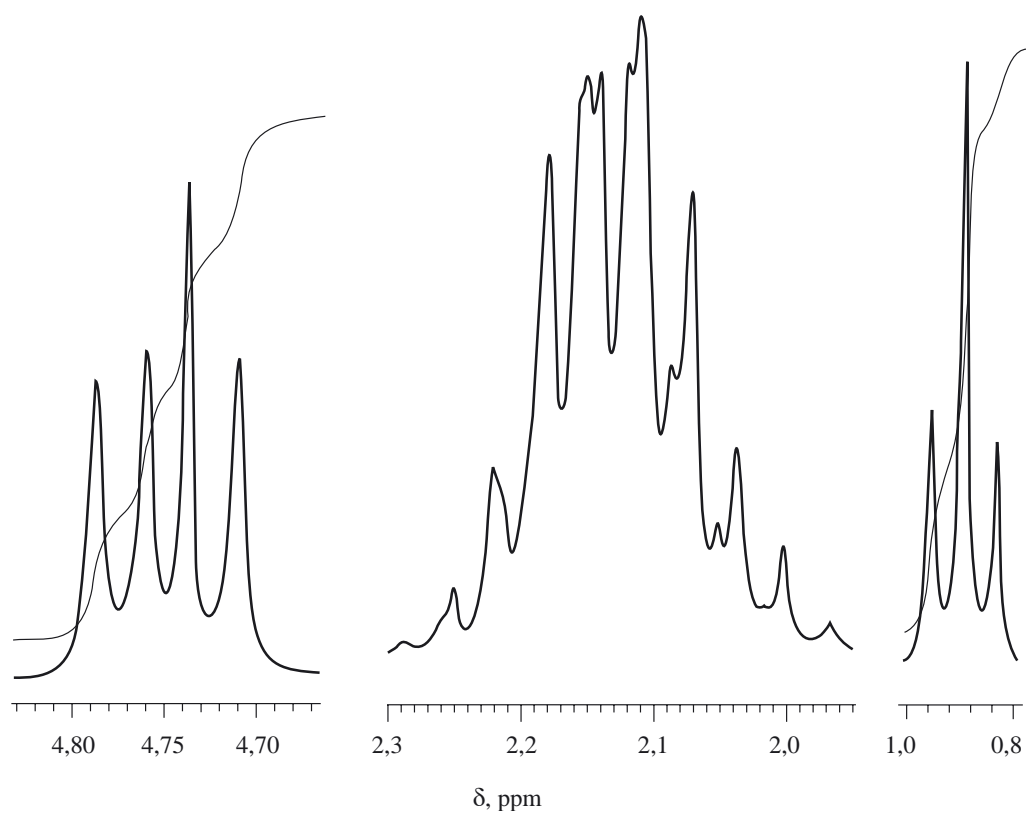
¹H NMR (DMSO-d₆, δ w ppm): 0,88—0,92 (6H, t, protony grupy metylowej, J = 6,7 Hz), 1,95—2,15 (1H, m, protony grupy metinowej, J = 6,5 Hz), 4,7—4,8 (1H, q, protony grupy metinowej), 7,6—8,4 (3H, m, protony



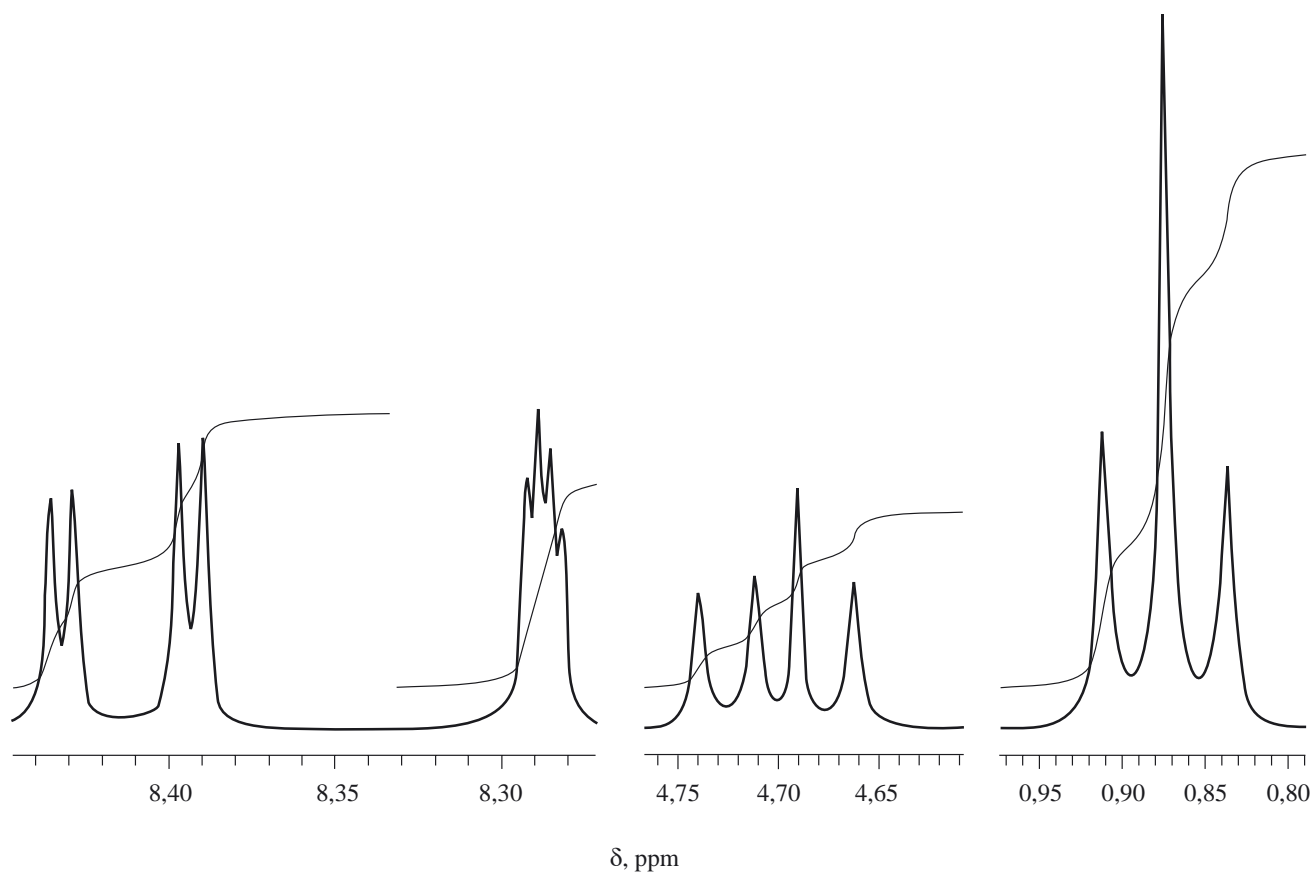
Rys. 1. Widmo IR próbki DKI-4
Fig. 1. IR spectrum of DKI-4 sample



Rys. 2. Widmo IR próbki DKI-30
Fig. 2. IR spectrum of DKI-30 sample



Rys. 3. Fragmenty widma ^1H NMR próbki DKI-4
Fig. 3. Fragments of ^1H NMR spectrum of DKI-4 sample



Rys. 4. Fragmenty widma ^1H NMR próbki DKI-30
Fig. 4. Fragments of ^1H NMR spectrum of DKI-30 sample

pierścienia aromatycznego) oraz 13,2 (2H, protony grupy karboksylowej); IR (KBr): 3229 cm^{-1} (-OH, grupy karboksylowej), 1769 cm^{-1} (C=O, asym. rozciągające), 1709 cm^{-1} (C=O, sym. rozciągające), 1410 cm^{-1} (C-N, rozciągające) i 773 cm^{-1} (C=O, zginające).

DKI-9 i DKI-10

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ w ppm): 1,56—1,59 (6H, d, protony grupy metylowej, $J = 7,3$ Hz), 4,87—4,99 (2H, q, protony grupy metinowej, $J = 7,3$ Hz), 8,05—8,26 (6H, m, protony pierścienia aromatycznego) oraz 13,17 (2H, protony grupy karboksylowej); IR (KBr): 3246 cm^{-1} (-OH grupy karboksylowej), 3066 cm^{-1} ($C_{\text{arom.}}\text{-H}$, rozciągające), 1780 cm^{-1} (C=O, asym. rozciągające), 1712 cm^{-1} (C=O, sym. rozciągające), 1389 cm^{-1} (C-N, rozciągające) i 731 cm^{-1} (C=O, zginające).

DKI-30

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ w ppm): 0,80—0,95 (3H, t, protony grupy metylowej, $J = 7,5$ Hz), 2,16 (2H, m, protony grupy metylenowej, $J = 7,5$ Hz), 4,65—4,75 (1H, q, protony grupy metinowej), 8,0—8,45 (3H, m, protony pierścienia aromatycznego) oraz 13,2—13,6 (2H, protony grupy karboksylowej); IR (KBr): 3486 cm^{-1} (-OH grupy karboksylowej), 3075 cm^{-1} ($C_{\text{arom.}}\text{-H}$, rozciągające), 1775 cm^{-1} (C=O, asym. rozciągające), 1714 cm^{-1} (C=O, sym. rozciągające), 1382 cm^{-1} (C-N, rozciągające) i 739 cm^{-1} (C=O, zginające).

DKI-34

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ w ppm): 1,58—1,61 (6H, d, protony grupy metylowej, $J = 7,2$ Hz), 4,7—4,8 (2H, q, protony grupy metinowej, $J = 7,2$ Hz), 8,29 (4H, s, protony pierścienia aromatycznego) oraz 12—14 (2H, protony grupy karboksylowej); IR (KBr): 3480 cm^{-1} (-OH grupy karboksylowej), 1764 cm^{-1} (C=O, asym. rozciągające), 1704 cm^{-1} (C=O, sym. rozciągające), 1391 cm^{-1} (C-N, rozciągające) i 734 cm^{-1} (C=O, zginające).

Jak już wspomnieliśmy, produkty wielu syntez były zanieczyszczone, trudne do wyodrębnienia i nie można było określić ich struktury.

Skreślalność właściwa $[\alpha]_D^{20}$ oznaczona w odniesieniu do produktu DKI-1 (otrzymanego w wyniku reakcji bezwodnika piromelitowego z L-alaniną) wyniosła $-45,7^\circ$. Wynik ten, a także pojedynczy sygnał otrzymany w chromatografii cieczowej z zastosowaniem chiralnej fazy nieruchomej, potwierdzają optyczną czystość otrzymanego dikarboksyimidu.

Z tabeli 1 i 2 wynika, że wydajność omawianych reakcji (w odniesieniu do czystych produktów) nie jest duża i trudno zauważyć jej zależność od budowy użytych substratów. Warto przy tym zaznaczyć, że na obecnym etapie pracy nie optymalizowaliśmy warunków reakcji pod względem jej wydajności.

Wybrane, optycznie czynne monomery (dikarboksyimidy lub ich chlorki) zostały użyte do syntez poli(ami-

doimidów) w reakcjach z różnymi aromatycznymi diaminami oraz do syntez poli(estroimidów) w reakcjach z alifatycznymi glikolami. Metody prowadzenia tych syntez oraz charakterystyka otrzymanych produktów zostaną przedstawione w części II artykułu.

Zatem, w niniejszej publikacji wykazaliśmy, że w reakcji dibezwodników kwasów wielokarboksylowych z optycznie czynnymi aminokwasami można otrzymać (mimo trudności z wydzieleniem i oczyszczeniem produktu) optycznie czynne kwasy dikarboksylowe zawierające ugrupowania imidowe (dikarboksyimidy), a z nich odpowiednie dichlorki w typowej reakcji z chlorkiem tionylu.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2004—2006 jako projekt badawczy nr 3 T08E 025 26.

LITERATURA

- Bessonow M. I., Koton M. M., Kudryavtsew V. V., Laisus L. A.: „Polyimides; Thermally Stable Polymers”, wyd. II, Plenum Press, Nowy Jork 1987.
- Harris F. W., Norris S. O., Lanier L. H., Reinhardt B. A., Case R. D., Varaprath S., Padaki S. M.: „Polyimides: Synthesis, Characterisation and Properties”, Plenum Press, Nowy Jork 1984.
- Bühler K.: „Tiepło- i termostoikie polimery”, Khimiya, Moskwa 1984, str. 589.
- De Abajo J.: „Polyimides” w pracy zbiorowej „Handbook of Polymer Synthesis”, (red. Kricheldorf H. R.), część B, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork 1992, str. 941—989.
- Hałasa E.: *Polimery* 2003, 48, 254.
- Okulska-Bożek M., Borycki J., Prot T., Kędziński J.: *Polimery* 1998, 43, 459.
- Żmija J., Zieliński J., Parka J., Nowinowski-Kruszelnicki E.: „Displeje ciekłokrystaliczne — fizyka, technologia, zastosowanie”, PWN, Warszawa 1993.
- Okulska-Bożek M., Prot T., Szczerba J.: *Polimery* 1994, 39, 641.
- Hałasa E.: *Polimery* 2005, 50, 20.
- Mi Q., Gao L., Li L., Ma Y., Zhang X., Ding M.: *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 1995, 35, 3287.
- Orzeszko A., Mirowski K.: *Makromol. Chem.* 1991, 192, 1841.
- Kricheldorf H. R., Pakull R., Schwarz G.: *Macromol. Chem.* 1993, 194, 1209.
- Amin N. E., Badie M. F., Ahmed F. S., El-Batal A. I.: *Polish J. Chem.* 1991, 65, 2211.

Otrzymano 22 III 2005 r.