

Тематическое направление: Синтез мономеров для получения оптически активных полиамидоимидов. Часть 1.

Синтез хиральных ими́дов нитрофенилциклоалкандикарбоновых кислот, содержащих фрагмент природной аминокислоты

© Коверда^{1*} Анна Александровна, Коверда²⁺ Михаил Николаевич,
Коршунова¹ Александра Игоревна и Сечин² Евгений Николаевич

¹ Кафедра органической и аналитической химии. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет». Московский пр-т, 88. г. Ярославль, 150023. Россия.

Тел.: (4852) 44-05-29. E-mail: a.koverda@pt.me

² Государственное бюджетное учреждение Ярославской области «Ярославский государственный институт качества сырья и пищевых продуктов». Московский пр-т, 76а. г. Ярославль, 150030.

Россия. Тел.: (4852) 47-86-86. E-mail: m.kov@pt.me

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: хиральные ими́ды, природные L-аминокислоты, рацемизация, полиамидоимиды.

Аннотация

Ранее было показано, что стереохимический результат реакции алкилирования бензола циклоалкандикарбоновыми кислотами зависит от порядка смешивания реагентов. Полученные диастереомерно чистые производные могут быть использованы в качестве предшественников мономеров для синтеза оптически активных полиамидоимидов, которые представляют интерес как основные материалы в хиральном хроматографическом разделении. Показан их потенциал для использования в хиральных каталитических системах, жидких кристаллах в сегнетоэлектрике и нелинейной оптике, при изготовлении электродов для энантиоселективного распознавания при проведении биоэлектросинтеза, технологии мембранного разделения и прочие.

Для осуществления синтеза была проведена реакция нитрования алкилированных производных с их последующей ими́дизацией природными аминокислотами. Полученные диастереомерно чистые дикарбоновые кислоты нитруются с низкой селективностью, в отличие от их ангидридов, поэтому нитропроизводные были синтезированы нитрованием ангидридов безводной азотной кислотой в растворе хлороформа. Показано, что в ходе реакции ими́дизации в ледяной уксусной кислоте происходит рацемизация α -углеродного центра фрагмента аминокислоты. Предпочтительным является использование ДМФА в мягких условиях в качестве растворителя с целью исключения возможности рацемизации хирального центра фрагмента аминокислоты. Также было установлено, что в ходе получения ими́дов происходит сохранение конфигурации хиральных центров фрагмента циклоалкандикарбоновой кислоты. Нитрофенилнорборнандикарбоновая кислота образует ангидрид непосредственно в ходе синтеза в уксусной кислоте, в отличие от циклогександикарбоновых кислот, что обусловлено её пространственным строением. Также для нитрофенилнорборнандикарбоновой кислоты характерно более лёгкое протекание реакции ими́дизации.

Структура продуктов была установлена при помощи спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ¹H-¹H NOESY, ¹H-¹H COSY, ВЭЖХ, капиллярного электрофореза.