



Doctoral Thesis

**Konstitutionsisomerie in Polyamiden
Permeabilität und Selektivität von Umkehrosmose- und
Gastrennmembranen aus konstitutionsisomerem Poly(cis-2,6-
dimethyl-1,4-piperazindiyl-alt-1,2,5-thiadiazol-3,4-diylcarbonyl)**

Author(s):

Mühlebach, Andreas Kurt

Publication Date:

1987

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000404183> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8208

**KONSTITUTIONSISOMERIE IN POLYAMIDEN:
PERMEABILITÄT UND SELEKTIVITÄT VON UMKEHROSMOSE- UND
GASTRENNMEMBRANEN AUS KONSTITUTIONSISOMEREM
POLY(CIS-2,6-DIMETHYL-1,4-PIPERAZINDIYL-ALT-
1,2,5-THIADIAZOL-3,4-DIYLCARBONYL)**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Andreas Kurt Mühlebach
Dipl. Chem. ETH
geboren am 25. August 1958
von Tegerfelden (AG)

Angenommen im Auftrag von
Prof. Dr. P. Pino, Referent
Prof. Dr. W. Simon, Korreferent

Zürich 1987

17. KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Synthese und Eigenschaften von konstitutionell völlig regulären und irregulären Copolyamiden aus symmetrischen Monomeren Y-cc-Y und unsymmetrischen Monomeren X-ab-X untersucht (X, Y: funktionelle Gruppen). Als symmetrische Dicarbonsäure wählte man die 1,2,5-Thiadiazol-3,4-dicarbonsäure (1), bzw. das entsprechende Disäuredichlorid 2, als unsymmetrisches Diamin benützte man 2,2,6,6-Tetramethylpiperazin (3) sowie cis-2,6-Dimethylpiperazin (4). Um die Möglichkeit einer Sequenzanalyse mit spektroskopischen Methoden abzuklären, wurden als erstes Modellverbindungen, d.h. symmetrische und unsymmetrische Diamide aus 2 und Piperidinderivaten (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, cis-2,6-Dimethylpiperidin und Piperidin) hergestellt, die das gleiche Substitutionsmuster wie 3 bzw. 4 aufwiesen. Die Diamide zeigten einige interessante Eigenschaften: In Lösung waren die Rotationsbarrieren um die C-CO Bindungen (Thiadiazol-Carbonyl) relativ hoch ($\Delta G^\ddagger=30-42$ kJ/mol), während die Rotationsbarriere um die N-CO Bindung (Amidbindung) im Falle der α, α' -tetramethylsubstituierten Piperidinamidgruppe sehr niedrig war ($\Delta G^\ddagger=35-42$ kJ/mol). Wie durch Röntgenkristallstrukturanalyse am unsymmetrischen Diamid II (aus Piperidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und 2) gefunden wurde, betrug die Amidbindungslänge im α, α' -tetramethylsubstituierten Piperidinamid 1.37 Å und war somit deutlich grösser als diejenige im unsubstituierten Piperidinamid (1.33 Å) oder in anderen Amiden (1.32-1.34 Å). Ebenso wurde eine beträchtliche Abweichung von der Planarität festgestellt ($\tau=23^\circ$). Polykondensationsversuche von 2 mit 3 führten nur zu den Trimeren X-ab-cc-ba-X, d.h. das N(1)-Atom von 3 reagierte nicht. Eine eingehendere Untersuchung der Stickstoff-Nucleophilie in 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und verschiedene Experimente zur Erhöhung der Acylierungsgeschwindigkeit liessen keine Möglichkeit erkennen, aus 2 und 3 Polyamide mit hohen Molekulargewichten synthetisieren zu können.

Dagegen konnten aus 2 und 4 die konstitutionell irregulären Polyamide ($s=0.5$) durch Lösungs- oder Grenzflächenpolykondensation ($\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$) hergestellt werden. Die zweite Methode lieferte nach Optimierung hohe Ausbeuten und Molekulargewichte ($M_w=95000$). Völlig reguläre Polyamide vom Typ $(-ab-cc-ab-cc-)_n$ ($s=1.0$) und

$(-ab-cc-ba-cc-)_n$ ($s=0.0$) wurden durch stufenweise Synthese von dimeren- und trimeren Vorläufern und nachträgliche Polykondensation mit 2 in Lösung oder an einer $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Grenzfläche mit Kaliumhydroxid als Base hergestellt. Das anfänglich zu tiefe Molekulargewicht des reinen Kopf-Schwanz-Isomeren ($s=1.0$) konnte man durch eine "Postpolykondensation" mit DCC und DBU wesentlich erhöhen. Bei den ungeordneten und nur teilweise geordneten Polyamiden wurde die Art und das Ausmass der Strukturregularität (s -Wert) durch quantitative ^{13}C -NMR Spektroskopie an den Kohlenstoffatomen des Thiadiazolrings bestimmt.

Die Polyamide wurden eingehend charakterisiert und ihre physikalischen Eigenschaften untereinander und mit jenen der strukturell ähnlichen Polyamide P1 (aus 2 und trans-2,5-Dimethylpiperazin) und P4 (aus o-Phthalsäure und trans-2,5-Dimethylpiperazin) verglichen, die ebenfalls röntgenkristallographisch amorph waren und eine vergleichbar starre Kettenstruktur zeigten. Zahlreiche physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit, Wasseraufnahme, Dichte und mechanische Eigenschaften variierten deutlich mit der Konstitutionsregularität. Polyamidproben des regulären Kopf-Schwanz- und des irregulären Polymers mit niedrigen Molekulargewichten konnten durch Temperung partiell kristallisiert werden. Sie wiesen eine Schmelzpunktsdifferenz von 54°C auf.

Im weiteren wurden reguläre und irreguläre Polyamide mit $s=0.0$, 0.46 und 1.0 auf ihre Membraneigenschaften hin untersucht, die sich als hervorragend erwiesen. In der Wasserentsalzung mittels der Umkehrososetechnik lag das Rückhaltevermögen zwischen 96 und 97.4% (0.5% NaCl, $\Delta p=41$ bar). Die experimentellen Streuungen erlaubten allerdings keine Aussagen über den Einfluss der Strukturregularität auf Entsalzungsvermögen und Permeabilität der Membranen. In der Methan/Wasserstoff-Trennung konnte man jedoch grosse Unterschiede zwischen den Isomeren feststellen: der reale Trennfaktor (α) des reinen Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz Isomeren betrug 121 und war damit deutlich grösser als jener des reinen KS-Isomeren ($\alpha=99$) und etwa doppelt so gross wie jener des irregulären Polyamids ($\alpha=61$). Bei den Permeabilitäten der Polymere bzgl. H_2/CH_4 (1:1)-Mischgas beobachtete man genau die umgekehrte Reihenfolge: das irreguläre Polyamid war $\approx 8x$ durchlässiger als das reine Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Isomere und $\approx 4x$ durchlässiger als das reine Kopf-Schwanz-Isomere. Die Resultate wurden anhand gebräuchlicher Membranmodelle aus der Literatur diskutiert.

18. ABSTRACT

This work is concerned with the synthesis and properties of perfectly regular and random copolyamides of alternating "symmetric" monomers Y-cc-Y and "non-symmetric" monomers X-ab-X (X, Y: functional groups). As symmetric monomers 1,2,5-thiadiazole-3,4-dicarboxylic acid (1) or 1,2,5-thiadiazole-3,4-dicarbonyl dichloride (2), as non-symmetric monomers 2,2,6,6-tetramethylpiperazine (3) and cis-2,6-dimethylpiperazine (4) were used. In order to investigate the possibility of spectroscopic determination of the constitutional order in the polymers, model compounds (that means symmetric and non-symmetric diamids of 2 and piperidine derivatives: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine, cis-2,6-dimethylpiperidine and piperidine) were synthesized, which had the same kind of substitution as 3 and 4. These diamides showed interesting properties which were investigated more in detail. In solution the rotational barriers around the C-CO bonds (thiadiazole-carbonyl) were relatively high ($\Delta G^\ddagger=30-42$ kJ/mol) whereas those around N-CO bonds of the α,α' -tetramethyl substituted piperidinamide group were low ($\Delta G^\ddagger=35-42$ kJ/mol). As determined by X-ray analysis of the crystalline non-symmetric diamide II (synthesized from piperidine, tetramethylpiperidine and 2) the N-CO bond length of this sterically congested amide group is larger (1.37 Å) than that found in the unsubstituted piperidineamide (1.33 Å) or in other amides (1.32-1.34 Å). Also a considerable deviation from planarity was found ($\tau=23^\circ$).

By polycondensation experiments with 2 and 3 only trimers of the type X-ab-cc-ba-X could be synthesized, the N(1)-atom of 3 didn't react. Further investigations of the nucleophilicity of the nitrogen atom in 2,2,6,6-tetramethylpiperidine didn't show any possibility to synthesize ordered and random polyamides with high molecular weight.

In contrast, solution and interfacial polycondensations of 2 and 4 gave constitutional random polyamides ($s=0.5$). Polymers synthesized by the second method had after optimization relatively high molecular weight ($M_w=95000$). Perfectly regular polyamides of the type $(-ab-cc-ab-cc-)_n$ ($s=1.0$) and $(-ab-cc-ba-cc-)_n$ ($s=0.0$) were synthesized by stepwise polycondensation of the dimers X-ab-cc-Y

or the trimers X-ba-cc-ab-X and 2 respectively. The low molecular weight of the head/tail type polymer ($s=1.0$) could be raised by "postpolycondensation" with DCC and DBU. The structural regularity of the random and partially ordered polyamides was determined by ^{13}C -NMR spectroscopy.

The constitutional isomeric polyamides were carefully characterized and their physical properties were compared. This implies comparison between polymers having different structural order as well as comparison between the structurally similar polyamides P1 [poly(trans-2,5-dimethylpiperazine-1,2,5-thiadiazole-3,4-dicarboxamide)] and P4 [poly(trans-2,5-dimethylpiperazine-o-phthalamide)] which also proved to be amorphous by X-ray and to have a similar rigid chain conformation.

Many physical properties such as solubility, water sorption, density and mechanical properties depend clearly on the kind and extent of structural order. Regular head/tail and random polyamides with low molecular weight could be partially crystallised by annealing. They showed a big difference in their melting points (54°C).

Perfectly ordered head/head/tail/tail and head/tail as well as random polyamides have been investigated concerning their membrane properties, which proved to be excellent. In water desalination by reverse osmosis, symmetrically dense films of these polymers showed salt rejections between 96 and 97.4% (0.5% NaCl, $\Delta p=41$ bar). Because of high experimental deviations nothing can be said about the possible influence of structural regularity on the permeability and selectivity of the membranes. In methane/hydrogen separation large differences between the isomers were found: the real separation factor (α) of the regular head/head/tail/tail type polyamide was 121, about 20% larger than those of the regular head/tail type polyamide and twice as large as that of the random polyamide ($\alpha=61$). The permeabilities of these polymers for a 1:1 mixture of H_2 and CH_4 showed the reverse order: the random polyamide was $\approx 8x$ as permeable as the ordered head/head/tail/tail isomer and $\approx 4x$ as permeable as the ordered head/tail isomer. These results were discussed in respect to the usually used membrane models found in the literature.