

УДК 541(183.12+64)

ИОНЕНЫ СО СПИРАНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ (СПИРОАЗОНИЕВЫЕ ПОЛИМЕРЫ)

© 1993 г. Р. К. Шульц, Ф. Вальтер

Институт органической химии Университета Майнца
Майнц, Германия

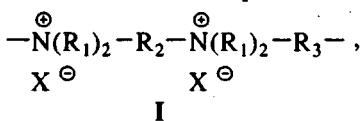
Поликатионы с четвертичными аммонийными группами в основной цепи и имеющие общую формулу $\left[\overset{\oplus}{N}(R_1)_2 - R_2 - \overset{\oplus}{N}(R_1)_2 - R_3 \right] - 2X^\ominus$ могут быть получены исчерпывающим алкилированием полиаминов или реакцией N-алкилирования третичных диаминов α,ω -дибромалканами. Самый обычный путь — многократная реакция Меншуткина. $(R_1)_2N - (CH_2)_m - N(R_1)_2 + Br - (CH_2)_n - Br \rightarrow -\overset{\oplus}{N}(R_1)_2 - (CH_2)_m - \overset{\oplus}{N}(R_1)_2 - (CH_2)_n - .$ Такие полимеры принято называть ионенами. В большинстве случаев R_1 — метильная или этильная группа, а R_2 и R_3 — олигометиленовые цепочки одинаковой или различной длины. В то же время описано значительное число ионенов, в которых аммонийные группы разделены циклоалифатическими, гетероароматическими и другими группировками. В настоящей работе рассмотрен синтез ионенов нового типа, в которых два спиранных цикла имеют общий четвертичный азот, т.е. так называемые спироазоневые полимеры или спироионены:

иные: . Подробно рассмотрены синтез, механизм роста полимерной цепи и некоторые свойства этих полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

В макромолекулах линейных полиэлектролитов положительно или отрицательно заряженные группы могут располагаться различным образом, в частности они могут находиться в хребте макромолекулы, в ее боковых заместителях, а также в форме упорядоченных последовательностей или объединяться в блоки, как показано на схеме 1.

Некоторые примеры полимеров типа *b*, *c*, *d*, *e* и *f* описаны в работе [1]. Предметом данной работы являются поликатионы, аммонийные группы которых располагаются в основной цепи макромолекулы (тип *a*). Такие полимеры общей формулы



обычно называемые ионенами, могут быть получены различными путями: исчерпывающим алкилированием полимеров с вторичными или третичными атомами азота в цепи или последовательным N-алкилированием третичных диаминов α,ω -дибромалканами.

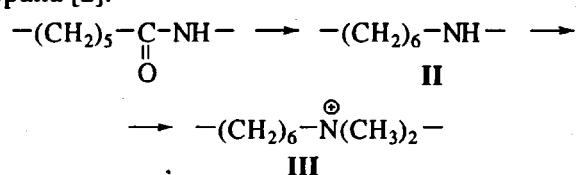
Прежде всего проиллюстрируем несколькими примерами основные принципы синтеза линейных однотяжных ионенов, соответствующие

этим двум подходам. Затем обратимся к ионенам нового типа, в которых аммонийный азот принадлежит двум циклам, т.е. атом азота является спироатомом. Эти полимеры имеют двухтяжную лентообразную структуру.

СИНТЕЗ ИОНЕНОВ

Алкилирование полимерных аминов

Полимерные вторичные амины могут быть получены, например, восстановлением полиамидов $LiAlH_4$ или диметилсульфидным комплексом борана [2].



В результате образуется полигексаметиленимин II, который невозможно получить другими способами. Тем же путем можно превратить и другие алифатические полиамины в полиамины. Алкилированием последних получают полимерные четвертичные аммонийные соли III.

Другой способ синтеза основан на полимеризации оксазолинов IV с раскрытием цикла и после-

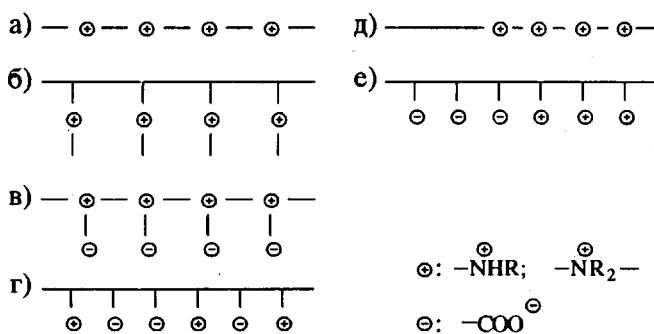


Схема 1

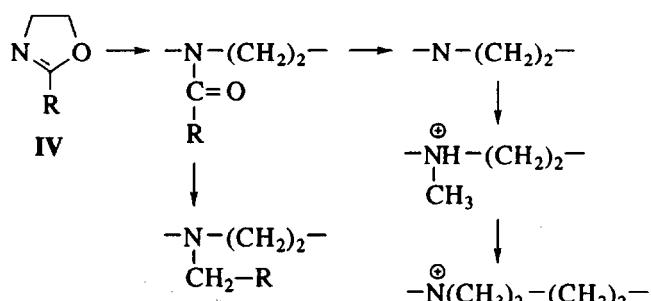


Схема 2

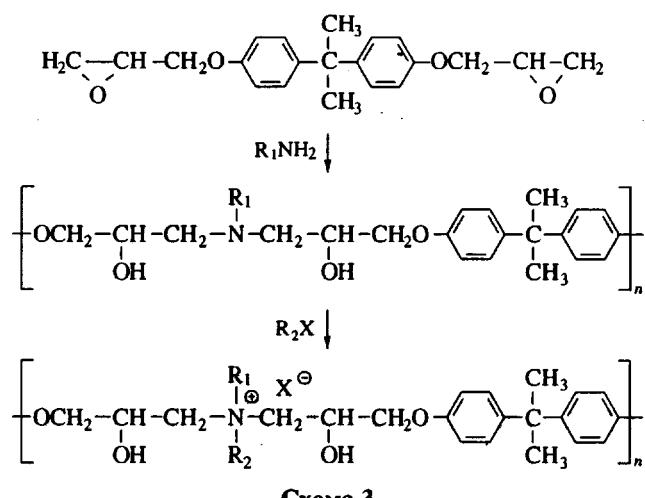
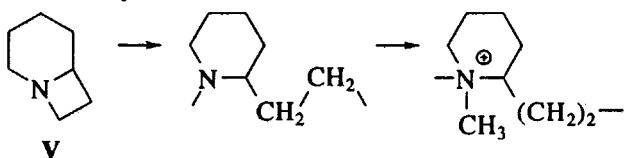


Схема 3

дующем гидролизе амидных групп [3], как показано на схеме 2.

Вторичные аминогруппы можно легко превратить в четвертичные аммонийные. Прямым восстановлением полиоксазолинов можно получить линейные поли-N-алкилэтиленимины [4].

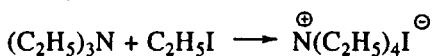
Полимеризация конидина V с раскрытием цикла сразу приводит к получению полимерного третичного амина, который легко превратить в четвертичную полимерную аммонийную соль [5]. В этом случае атом азота включен в цикл.



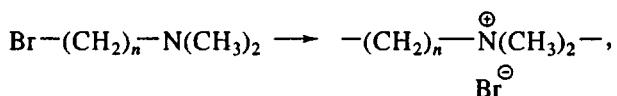
Полимерные третичные амины также могут быть синтезированы реакцией полиприсоединения между бисфенолом A и первичным амином; такие полимеры превращают в ионены алкилированием [6] (схема 3).

Многократно повторяющаяся реакция Меншуткина

Этот общепринятый метод синтеза основан на хорошо известной реакции Меншуткина [7]

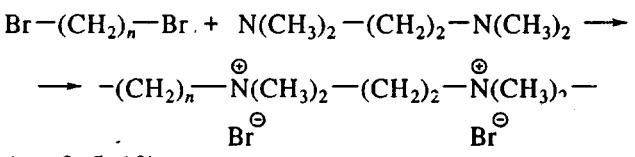


Впервые эта реакция была использована для синтеза полимеров Марвелом [8]



где $n = 7 - 10$.

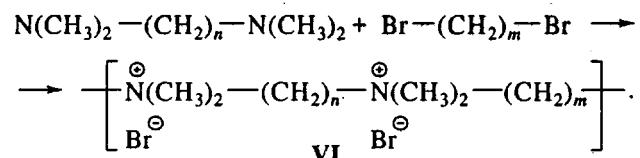
ММ полученных продуктов определяли по содержанию ковалентно связанного брома в концевых группах. Она оказалась сравнительно невысокой, вероятно, из-за примесей, присутствовавших в мономерах. Синтез этих ω -бромаминов оказался трудной задачей. Несколько годами позже В. Керн усовершенствовал этот метод, используя дигромиды и диамины, легко доступные в высокоочищенном состоянии [9]:



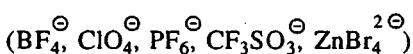
($n = 3, 5, 10$).

Схема 4

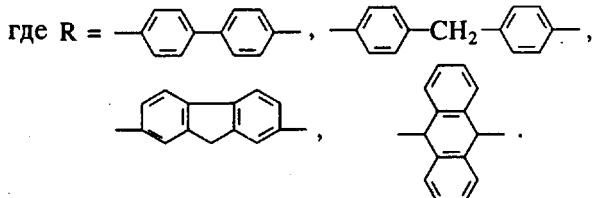
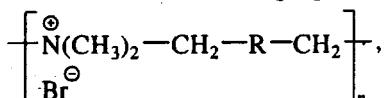
Однако указанная работа оказалась совершенно забытой. В 1968 г. А. Рембаум и сотр. [10] вновь открыли данную реакцию и дали этому типу полимеров название "ионены":



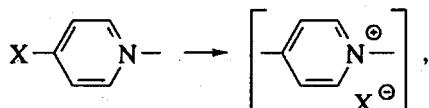
С тех пор появилось более сотни работ по синтезу, свойствам растворов и некоторым применением этих ионенов в качестве полиэлектролитов, полимеров медицинского назначения и других, выполненных различными группами исследователей. Совершенно новый и интересный подход описан в статьях Г. Вегнера и сотр. [11], в которых изучено влияние расстояния между заряженными группами ($n = m = 6, 10, 20$) и природы противоионов



на свойства полимеров в твердом состоянии. В некоторых случаях им удалось получить стеклообразные материалы с необычно высокими показателями преломления, а также макроскопические кристаллы. Помимо указанных выше чисто алифатических ионенов описаны также циклоалифатические, ароматические и гетероароматические полимеры. Ниже приведены некоторые примеры ароматических ионенов [12].



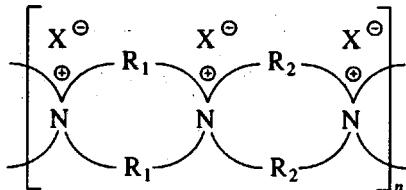
В. Керном и сотр. [13] изучены ионены с пирдиневыми звеньями, но эти результаты не опубликованы. Совсем недавно В. Хейтц и сотр. [14] получили хорошо охарактеризованный полимер того же строения, используя усовершенствованный метод:



VII

где $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$.

В качестве противоиона X^{\ominus} использовали также гексафторантимонат- или тетрафенилборат-анионы. Степень полимеризации составляла около 30. В этом случае атом азота включен в один гетероцикл. Возникает вопрос, возможно ли получить ионены общей формулы VIII, в которых аммонийная группа принадлежала бы сразу двум циклам:



VIII

Это означало бы, что атом азота является спироатомом и систематическим названием указанных полимеров должно было бы быть "спироазониевые полимеры" (или спироионены).

СИНТЕЗ СПИРОИОНЕНОВ

Одним из ключевых соединений в этих синтезах является тетрабромметилбензол IX, который получают бромированием дурола (1,2,4,5-тетраметилбензола). Реакцией его с *p*-толуолсульфо-

намидом и последующим гидролизом продукта получают бисаммонийную соль X.

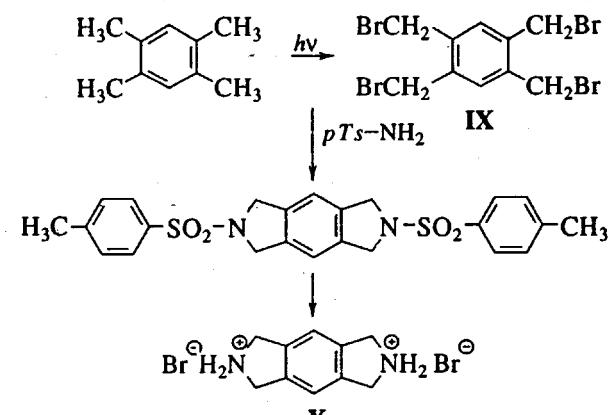
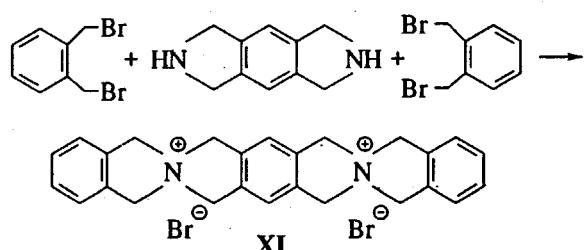
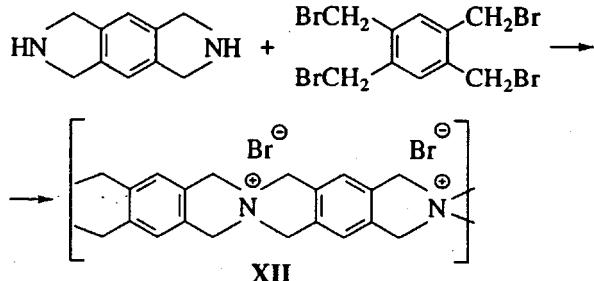


Схема 5

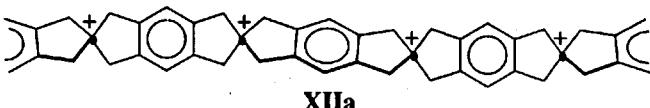
Чтобы убедиться в возможности превращения диамина в четвертичную аммонийную соль спиростроения, циклизацию проводили реакцией с 1,2-дигидробромметилбензолом



Строение продукта реакции XI устанавливали по данным элементного анализа и ^1H и ^{13}C ЯМР-спектрам. Данные кондуктометрического титрования ионного брома нитратом серебра подтверждают образование двух четвертичных атомов азота на молекуле. Эти результаты полностью согласуются с предложенной структурой и показывают, что оба атома азота принадлежат двум пятичлененным циклам. Результаты рентгенографического анализа соответствующего пикрата показали, что эти циклы взаимно перпендикулярны (измеренный угол между ними составляет 88°). Пирролидиновые циклы имеют конформацию конверта, и инверсия циклов происходит с очень высокой скоростью [15]. Основываясь на этих результатах, реакцию поликалирования проводили, используя тетрабромметилбензол IX (в смеси ДМФА и воды в присутствии *N*-этил-*N,N*-дизопропиламина при 60°C в течение 2 ч)



В этих условиях происходит наращивание цепей в результате многократно повторяющейся реакции алкилирования. Строение полученного полимера XII устанавливали из его ^{13}C ЯМР-спектра (в D_2O) путем сравнения со спектром модельного соединения XI. В спектре соединения XII обнаруживаются только сигналы от внутренних циклов и не обнаруживаются сигналы от внешних бензольных колец, характерные для модельного вещества, а также никаких следов концевых групп [15]. На основании этого сделано заключение, что продукту полимеризации можно приписать следующее строение:

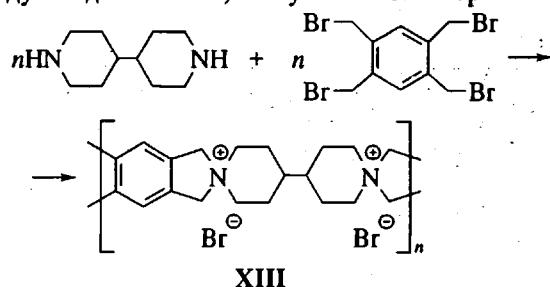


XIIa

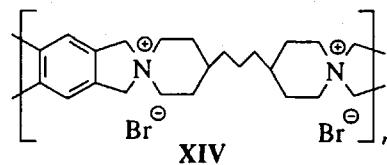
Несмотря на то, что молекулы данного полимера имеют высокую жесткость и вытянутую форму, он растворим в воде и смесях воды с метанолом, ДМФА и ДМСО. При измерении вязкости таких растворов обнаруживается типичный полиэлектролитный эффект. Если противоионы брома заменить на анионы сульфоната камфоры или пикрат-анионы, полимер приобретает способность растворяться в органических растворителях. Полимер, не размягчаясь, разлагается при температуре выше 310°C.

Следует отметить, что в противоположность упоминающейся выше реакции образования ионенов однотяжного строения рассмотренная полиреакция в действительности не является классической реакцией Меншуткина. Здесь роль мономеров играют бис-вторичные амины (вместо бис-третичных аминов) и тетрабромид (вместо дигромида). Таким образом, реакция роста цепи осуществляется в две стадии: первая стадия – реакция алкилирования, приводящая к образованию третичного амина, и вторая стадия – реакция кватернизации с замыканием цикла. Очевидно, что замыкание цикла стерически благоприятно и протекает настолько быстро, что не наблюдается возникновения каких бы то ни было разветвлений и сшивок. Поскольку на первой стадии выделяется бромистый водород, в реакционную систему следует добавлять инертное основание (например, N-этил-N,N-дизопропиламин). Единственной неприятной побочной реакцией, которая ограничивает степень полимеризации, является гидролиз одного или двух атомов брома в тетрабромиде. Выбором подходящих условий эту побочную реакцию можно исключить. В спиро-ионене XII расстояние между соседними аммонийными группами вдоль цепи довольно мало. Чтобы изучить влияние линейной плотности заряда и гибкости молекул на свойства полимеров, при их синтезе были использованы и другие

диамины [16]. Реакцией между тетрабромметилбензолом IX и 4,4'-бипиперидилом (в смеси ацетонитрила и воды 3 : 1, при комнатной температуре в течение 12 - 16 ч и осаждением полученного продукта диоксаном) получали полимер XIII



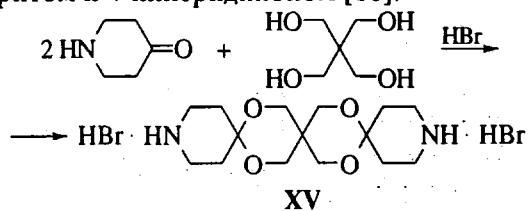
XIII



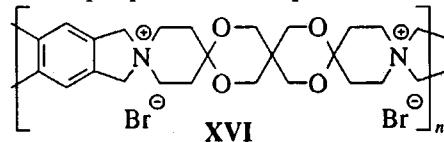
XIV

В подобных условиях был получен полимер (XIV), в котором заряженные группы находятся на большем расстоянии друг от друга и между циклами имеется очень гибкая развязка. В обоих случаях спироатом азота принадлежит пятичленному и шестичленному циклам. Оба цикла ортональны, но благодаря свободному вращению вокруг ординарных связей между пиперидиневыми циклами положение следующего спиралового звена не фиксировано.

Был получен новый диамин XV с тремя спироуглеродными атомами реакцией между пентэритритом и 4-пиперидиноном [16]:

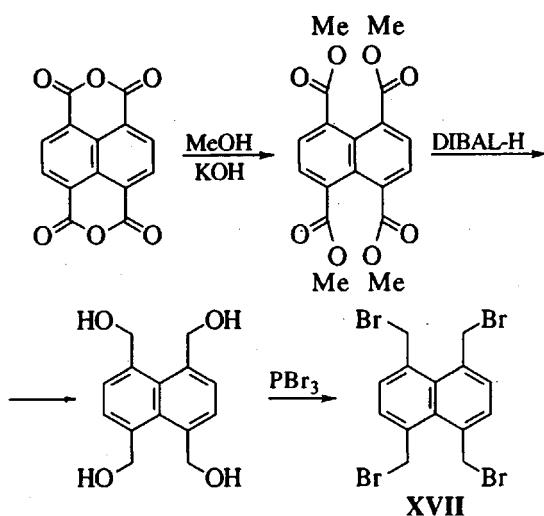


Это соединение реагирует при указанных выше условиях с тетрабромидом с образованием полимера

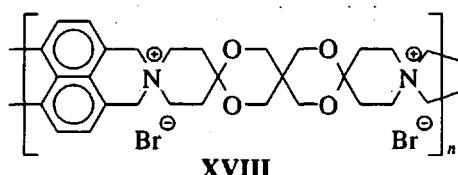


Строение этого полимера установлено методом ЯМР-спектроскопии, элементным анализом и титрованием ионного брома и показано, что это в действительности спирополимер. Поскольку каждый гетероцикл перпендикулярен последующему, макромолекулы имеют форму скрученной ленты. Они вытянуты, но не очень жестки, однако персистентная длина их еще не установлена.

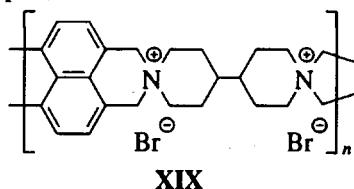
Другое тетрабромметиленовое соединение XVII может быть получено согласно схеме



В результате реакции этого тетрабромида XVII с диамином XV образуется показанный ниже полимер



В таком случае все спиралевые циклы оказываются шестичленными. В общем форма этой макромолекулы такая же, как и для полимера XII. Более гибкая макромолекула XIX может быть получена реакцией между тетрабромидом XVII и 4,4'-бипиперидилом:



Следует отметить, что для всех этих полимеров были получены модельные соединения, аналогичные XI, и с их помощью было проведено отнесение сигналов в ЯМР-спектрах и доказано строение. Все спироионены, описанные в этой статье, растворимы в воде и смесях воды с метанолом, ДМФА и ДМСО. Во всех случаях при измерении вязкости растворов обнаруживается типичный полиэлектролитный эффект. Противоионы брома могут быть заменены другими неорганическими или органическими анионами (например, MnO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , пикрат, тозилат, доцецилсульфат и т.д.).

Термическая стабильность этих двухтяжных полимеров выше по сравнению с однотяжными ионенами. Наиболее высокая температура разложения, равная 310°C (в атмосфере азота), обнаружена для полимера XII, другие полимеры разлагаются при температуре $\sim 270^\circ\text{C}$. ММ, измеренные вискозиметрически, ГПХ, светорассеянием и

по анализу концевых групп, находятся в пределах 1.0×10^4 и выше в зависимости от природы мономеров и условий синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что путем многократно повторяющейся реакции алкилирования (подобной реакции Меншуткина) некоторых вторичных диаминов 1,2,4,5-тетрабромметилбензолом IX или 1,4,5,8-тетрабромметилнафталином XVII могут быть получены олигомерные и полимерные катионы спиралевого строения. Благодаря наличию пяти- и шестичленных спиралевых звеньев макромолекулы имеют более или менее вытянутую форму. Тем не менее все эти полимеры хорошо растворимы в воде и смесях воды с органическими растворителями. Эти спироионены являются сильными полиэлектролитами и обладают более высокой термостабильностью по сравнению с известными однотяжными ионенами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulz R.C., Schmidt M., Schwarzenbach E., Zöller J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 221.
2. Schulz R.C., Perner Th. // Brit. Polym. J. 1987. V. 19. P. 181.
3. Saegusa T., Ikeda H., Fujii H. // Macromolecules. 1972. V. 5. P. 108; Kobayashi S. // Prog. Polym. Sci. 1990. V. 15. P. 751.
4. Tanaka R., Koike M., Tsutsui T., Tanaka T. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1978. V. 16. P. 13.
5. Muhlbach K., Schulz R.C. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. S. 1267; 1989. B. 190. S. 2551.
6. Klee J., Horhold H.H., Kremer F. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. S. 3055.
7. Menschutkin N.A., Vassilieff M.Z. // Z. physik. Chem. 1890. B. 5. S. 589.
8. Marvel C.S. // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 287; 1933. V. 55. P. 753; 1935. V. 57. P. 1137.
9. Kern W., Brenneisen E. // J. prakt. Chem. 1941. B. 159. S. 193.
10. Rembaum A., Baumgartner W., Eisenberg A. // J. Polym. Sci. 1968. V. 6. P. 159; Noguchi H., Rembaum A., Casson D. // Macromolecules. 1972. V. 5. P. 75, 253, 261.
11. Dominguez L., Meyer W.H., Wegner G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. P. 151; Dominguez L., Enkelmann V., Meyer W.H., Wegner G. // Polymer. 1989. V. 30. P. 1989.
12. Hochberg G.C., Schulz R.C. // Polymer International (in press).
13. Kern W., Jerchel D., Hank R. Неопубликованные данные; Hank R. PhD Dissertation. University of Mainz, 1959.
14. Heitz W., Rehder A., Niessner N. // Makromol. Chem., Rapid Commun., 1991. V. 12. P. 637.
15. Mullen K., Lex J., Schulz R.C., Walter F. // Polym. Bull. 1990. V. 24. P. 263.
16. Walter F. PhD Dissertation. Mainz, 1992.

Some Ionenes with Spirane Units (Spiroazonia Polymers)

© 1993 г. R. C. Schulz and F. Walter

Institute of Organic Chemistry, University of Mainz, Mainz, Germany

Abstract – Polycations with quarternary N-atoms in the main chain according to the general structure $\left[\overset{\oplus}{N}(R_1)_2 - R_2 - \overset{\oplus}{N}(R_1)_2 - R_3 \right] - 2X^\ominus$ can be synthesized by alkylation of polymers or by repetitive N-alkylation reactions starting from bis-*tert* amines and α,ω -bromoalkanes. The most common method is the repetitive Menschutkin-reaction: $(R_1)_2N - (CH_2)_m - N(R_1)_2 + Br - (CH_2)_n - Br \rightarrow$ $\overset{\oplus}{N}(R_1)_2 - (CH_2)_m - \overset{\oplus}{N}(R_1)_2 - (CH_2)_n - 2Br^\ominus$. These polymers are termed “ionenes.” In most cases, R_1 is either methyl or ethyl and R_2 and R_3 are oligomethylene chains having identical or different lengths. However, a large number of ionenes with cycloaliphatic or heteroaromatic and other units between the ammonium groups have also been described. In this paper, we report the synthesis of a new type of ionene, in which two spiro-conjugated rings have a central quarternary nitrogen in common (“spiroazonia polymers” or “spiroionenes”):

