

УДК 541.64:539.199

ПОЛИРОТАКСАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8¹

© 1998 г. А. Р. Коригодский, В. В. Киреев, С. А. Муляшов, Р. А. Козловский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 29.10.97 г.

Принята в печать 13.11.97 г.

Полиротаксаны, содержащие 41–47 мас.% нанизанных на полуретановую цепь краун-эфирных циклов, получены взаимодействием комплекса дibenzo-24-краун-8 и хлорнокислой соли 2-фениламино-4,6-бис-(2-гидроксиэтиламино)-1,3,5-триазина с ароматическими диизоцианатами и последующей нейтрализацией образовавшихся полимерных солей. Идентификация полимерных материалов проведена с помощью методов ЯМР ¹Н и ГПХ. Установлено, что наличие краун-эфирных циклов в составе полиротаксанов приводит к значительному повышению их растворимости в органических растворителях по сравнению с модельным полиуретаном.

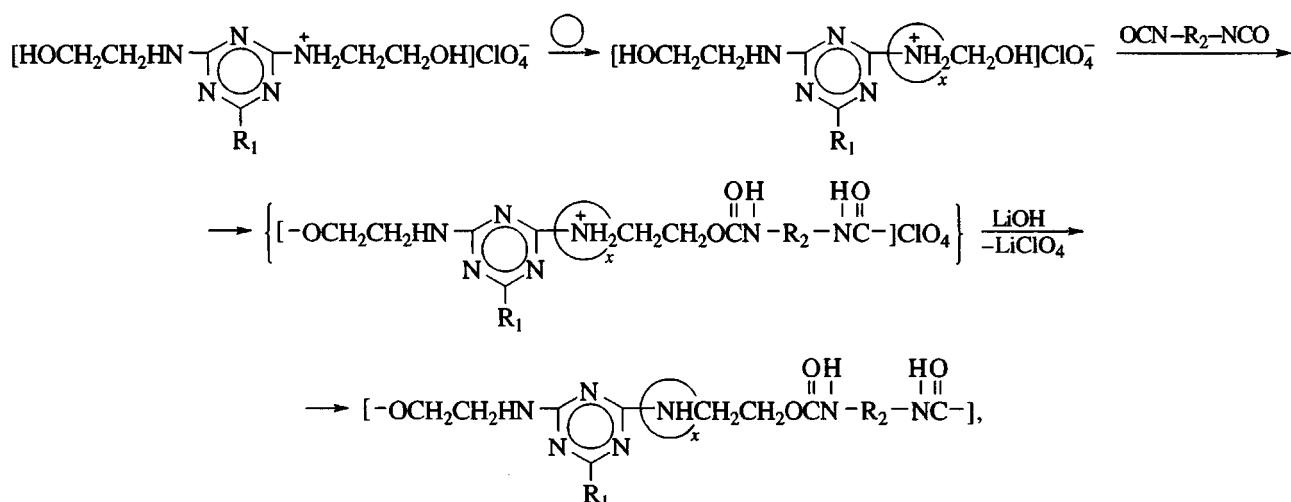
Полиротаксаны (ПР) представляют собой сравнительно новый класс полимерных материалов, состоящих из различных по природе линейных макромолекул и нанизанных на них макроциклических соединений, удерживаемых исключительно за счет нековалентных топологических связей.

В качестве исходных макроциклов для синтеза ПР наибольшее распространение помимо циклокекстринов [1] получили краун-эфиры в связи с их относительной доступностью и разнообразием природы. Значительный вклад в создание краун-содержащих ПР и разработку методологии их синтеза внесли работы Gibson [2–4].

Обычно для получения ПР используют краун-эфирные соединения с циклами большого размера,

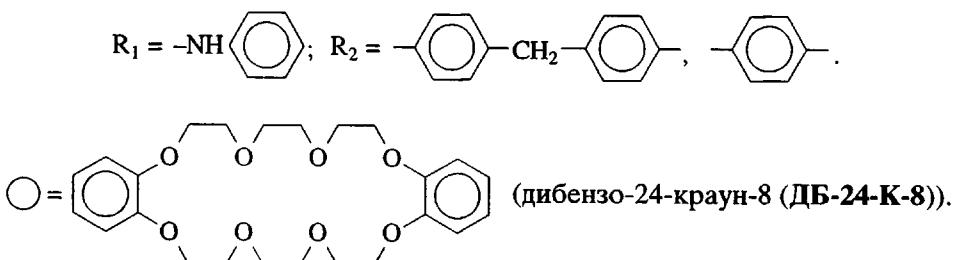
например производные 30-краун-10 и даже 60-краун-20. Такой большой размер этих циклов и наличие в основной цепи некоторых подобных ПР четвертичных аммониевых групп [2], образующих прочный комплекс с краун-эфирами, могут тем не менее ограничить область их возможного использования.

С целью создания ПР на основе сравнительно небольших по размеру краун-эфирных циклов и при этом не связанных с полимерной матрицей прочной ион-дипольной связью нами предложена схема, в соответствии с которой ионогенные алкиламмониевые группы, фиксирующие макроциклический лиганд, присутствуют только в промежуточных продуктах, но не в конечном ПР:



¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09630).

где



В рамках разработанного подхода для синтеза ПР в качестве мономерного продукта мы использовали предварительно полученный комплекс (псевдоротаксан) [5] ДБ-24-К-8 и соли на основе эквимольных количеств хлорной кислоты и 2-фениламино-4,6-бис-(2-гидроксиэтиламино)-1,3,5-триазина (**ФАТ**). Последний относится к производным меламина, являющегося одноосновным основанием [6]. Образованию целевого комплекса, очевидно, способствует присутствие рядом с протонированный гидроксиэтиламинной группой диола объемного триазинового цикла, имеющего исключительно высокую плотность π -электронной системы [6] и в силу этого экранирующего иные, кроме "нанизывания" на гидроксиэтильный заместитель, подходы электрононасыщенного макроциклического лиганда к аммониевому катионному центру.

Выбор в качестве исходного макроциклического соединения ДБ-24-К-8 был обусловлен тем, что в ходе предварительных экспериментов нами были получены положительные результаты только для этого макроцикла или высших, но менее доступных гомологов. При меньших размерах (полости) краун-эфирных циклов образование ротаксановых структур практически не происходило.

ПР получали взаимодействием указанного выше диола в виде комплекса с ДБ-24-К-8 и ароматических диизоцианатов – 4,4'-дифенилметан-(МДИ) и 1,4-фенилдиизоцианатом (**ФДИ**). Реакцию уретанообразования проводили при мольном соотношении комплекса диола : диизоцианат 1 : 1.03 в присутствии катализитических количеств оловоорганического соединения в среде органического растворителя. После получения ПР их солевую форму разрушали непосредственно в реакционном растворе добавлением эквимольных количеств LiOH по отношению к протонированным вторичным аминогруппам в полимерной цепи ПР. Использование LiOH было обусловлено тем, что катион лития в отличие от большинства других катионов не склонен образовывать комплексы с ДБ-24-К-8 в данных условиях [7].

Для очистки полученных ПР в первую очередь от примесей свободного краун-эфира использовали их многократное переосаждение из ацетона или диоксана в этилацетат. Анализ переосажденных полимерных продуктов осуществляли с помощью ГПХ. Было установлено, что для надежного освобождения от циклических примесей необходимо проведение двукратной процедуры переосаждения. Так, для образца ПР на основе МДИ содержание свободного ДБ-24-К-8 в переосажденных пробах составляло 5.3 для первой и 0% для второй и третьей проб. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что процесс "соскальзывания" уже нанизанных в ходе синтеза на полиуретановую цепь циклов не происходит. Это, несомненно, связано с наличием фениламинных заместителей в триазиновых циклах: эти структуры (триазиновый + фениламинный циклы) выполняют функцию своеобразных заслонов, препятствующих перемещению заключенных между ними краун-эфирных циклов.

Количество молей нанизанных циклов ДБ-24-К-8, приходящееся в ПР на повторяющееся звено полиуретана x , определяли с помощью ЯМР ^1H по соотношению интегральных интенсивностей линий в спектре, относящихся к краун-эфиру (3.81 м. д., синглет, CH_2 (равноудаленные от фениленовых циклов)) и полимерной цепи (5.56 м. д., уширенный синглет NH (в 4- и 6-заместителях фрагмента ФАТ)). По найденной таким образом величине x для каждого ПР рассчитывали содержание в нем нанизанных циклов ДБ-24-К-8.

По реакционной способности в уретанообразовании использованный в работе псевдоротаксан на основе ФАТ значительно уступает исходному диолу ФАТ (рис. 1), что обусловлено несколькими возможными причинами.

Во-первых, перевод основных гидроксиэтиламинных групп диола ФАТ в аммониевую солевую форму непосредственно понижает нуклеофильность и, следовательно, реакционную способность концевых гидроксильных групп при их взаимодействии с изоцианатными группами. Во-вторых, объемный краун-эфирный цикл, а также перхлоратный анион в составе мономерного

псевдортаксана могут создавать стерические затруднения для реакционных групп, участвующих в указанном процессе. Третья причина может заключаться в том, что синтез всех полимеров осуществляли при максимально возможной концентрации реагентов. Однако при синтезе ПР масса используемого ДБ-24-К-8, не участвующего непосредственно в реакции полимерообразования, примерно соответствует сумме диольной и дизоцианатной составляющих, т.е. фактическая концентрация последних в реакционном растворе была значительно ниже, чем при получении модельных полиуретанов.

Дифференциация в реакционной способности упомянутых диолов может быть также проиллюстрирована тем фактором, что если в отсутствие катализатора синтез ПР не приводил к образованию высокомолекулярных соединений (табл. 1), то соответствующие модельные полиуретаны в тех же условиях были получены с высоким значением ММ ($\eta_{\text{прив.}} = 0.56\text{--}0.72 \text{ дL/g}$).

Природа использованных растворителей значительно влияет на ММ синтезированных ПР (табл. 1). Наибольшие значения приведенной вязкости достигаются при использовании в качестве среды диоксана и ДМФА. Однако применение последнего, как было обнаружено, приводит к снижению в ПР количества нанизанных краун-эфирных циклов ($x = 0.38$). Это обстоятельство может быть обусловлено тем, что ДМФА способствует частичному разрушению исходного комплексного ротаксана как за счет связывания входящей в его состав хлорной кислоты (с высвобождением свободного диола ФАТ со сравнительно низкоосновными гидроксиэтиламинными группами), так и за счет связывания ДБ-24-К-8, учитывая способность ДМФА к образованию сравнительно прочных комплексов с краун-эфирами [7].

В найденных оптимальных условиях (растворитель — диоксан, ступенчатый подъем температуры от 50 до 80°C) были синтезированы соответствующие ПР, а также модельный полиуретан на основе ФАТ и МДИ. Их некоторые характеристики представлены в табл. 2.

Элементный анализ подтверждает соотношение в ПР циклических и линейных компонентов, причем особенно показательными являются результаты анализа по азоту, поскольку именно этот элемент входит в состав только полимерной составляющей. Кроме того, отсутствие хлора в конечных ПР свидетельствует об отсутствии солевых групп в их основных цепях. Это коррелируется с данными ЯМР ^1H ; в спектрах ПР пропадает сигнал протонированных вторичных аминогрупп

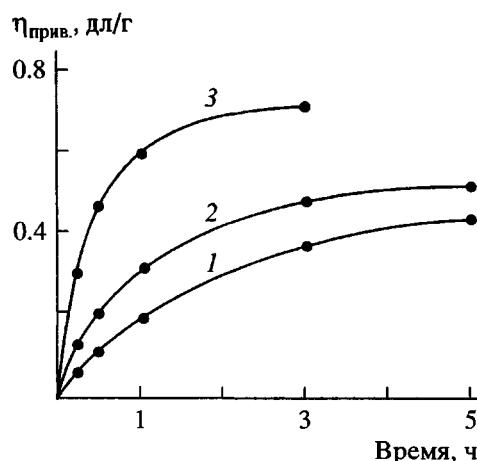


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости ПР на основе МДИ (1, 2) и модельного полиуретана (3) от продолжительности процесса. $T = 50$ (1, 3) и 80°C (2); растворитель диоксан.

ФАТ 8.19 м.д., характерный для промежуточной солевой формы ПР.

Полученные в настоящей работе ПР обладали пленкообразующими свойствами. Растворимость полимеров при введении в их состав краун-эфирных циклов значительно возрастила. В то время как модельный полиуретан (табл. 2, образец 3) растворялся только в амидных растворителях и диоксане, соответствующие ПР обладали также растворимостью в хлорированных углеводородах и низших кетонах, что может быть объяснено существенным ослаблением межмолекулярных Н-связей полиуретановых цепей за счет их экранирования нанизанными циклами.

Таблица 1. Влияние природы растворителей на приведенную вязкость и содержание краун-эфирных циклов в ПР на основе МДИ*

Растворитель	$\eta_{\text{прив.}}(25^\circ\text{C}), \text{дл/г}$	Содержание циклов ДБ-24-К-8, моль/осново-моль
Диоксан	0.51	0.85
»	0.12**	—
Диглим	0.39	0.81
ДМФА	0.48	0.38
N-метилпирролидон	0.42	—

* Полимеры получены при ступенчатом подъеме температуры от 50 до 80°C.

** ПР получен в отсутствие катализатора.

Таблица 2. Некоторые характеристики полимеров

Образец	Исходный динозицианат	Содержание циклов ДБ-24-К-8 в ПР		$\eta_{\text{прив}} (0.5\%-\text{ный раствор в диоксане}, 25^{\circ}\text{C})$, дл/г	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	Элементный состав*, %			
		мас. %	моль/осново-моль					C	H	N	Cl
1	МДИ	41.4	0.85	0.51	33.1	74.5	2.25	64.32 63.20	3.90 3.66	11.80 12.19	0 0
2	ФДИ	46.9	0.87	0.32	24.7	47.4	1.92	61.42 60.65	4.45 4.12	13.29 13.74	0 0
3**	МДИ	—	—	0.69	61.2	110.2	1.80	—	—	—	—

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

** Синтез проведен в отсутствие ДБ-24-К-8.

В полученных ПР по сути реализуется новый оригинальный способ иммобилизации широко применяемых краун-эфиров; это может быть интересно, например, с точки зрения возможности создания сорбентов с новым комплексом свойств [8], полимерных катализаторов межфазного переноса и т.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полиротаксана на основе МДИ

1.120 г (2.87×10^{-3} моля) хлорнокислой соли 2-фениламино-4,6-бис-(2-гидроксиэтиламино)-1,3,5-триазина ($T_{\text{пл}} = 224\text{--}226^{\circ}\text{C}$ с разложением), полученной в соответствии с работой [5], помещали в четырехгорлую колбу вместе с 1.800 г (4.02×10^{-3} моля) дibenzo-24-краун-8 (фирма “Fluka”), добавляли 5 мл свежеперегнанного диоксана и полученный раствор при перемешивании в атмосфере сухого аргона нагревали до 80°C , выдерживали при этой температуре 30 мин и медленно охлаждали до 15°C . При этой температуре в раствор образовавшегося комплекса диола из капельной воронки в течение 10 мин дозировали раствор 0.739 г (2.96×10^{-3} моля) перегнанного под вакуумом 4,4'-дифенилметандизицианата (фирма “Bayer”) в 3 мл диоксана, после чего добавляли 0.9 мг дигутилдилаурината олова (0.05 мас. % от суммы реагентов) в 1 мл диоксана. Реакцию уретанообразования проводили при ступенчатом подъеме температуры от 50 до 80°C в течение 5 ч. После охлаждения к полученному вязкому рас-

твору добавляли 0.069 г (2.87×10^{-3} моля) гидрокиси лития, после чего раствор выливали в дистиллированную воду. Выделенный полимер после сушки под вакуумом до постоянной массы дважды переосаждали из диоксана в этилацетат. Выход полиротаксана составил 2.10 г (79.0%). Приведенная вязкость его 0.5%-ного раствора в диоксане при 25°C равна 0.51 дл/г.

Спектры ЯМР ^1H полимеров в CDCl_3 регистрировали на спектрометре CXP-200 “Bruker” на частоте 200 МГц относительно внутреннего стандарта – тераметилсилана при 27°C .

Для проведения ГПХ полимеров использовали хроматограф “Waters” со стирогелевыми колонками 10^3 \AA ; элюент ТГФ; скорость подачи элюента 1 мл/мин. Применили УФ-детектор с длиной волны 260 нм. Использовали 0.2%-ные растворы полимеров; объем пробы 20 мкл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Топчиеva I.H., Блюменфельд A.L., Клямкин A.A., Поляков B.A., Кабанов B.A. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 271.
2. Gibson H.W., Engen P.T., Shen Y.X., Sze J., Lim C., Bhe-da M., Wu C. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 54/55. P. 519.
3. Gibson H.W. // Ring Molecules / Ed. by Semlyen J.A. New York: Wiley, 1996. P. 191.
4. Gibson H.W., Liu S., Gong C., Ji Q., Joseph E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 13. P. 3711.

5. Коригодский А.Р., Санина Н.Н., Поляков В.А., Козловский Р.А. // Журн. орган. химии (в печати).
6. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишный В.Н., Мацоян С.Г. Политриазины. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987. С. 615.
7. Химия комплексов "гость–хозяин" / Под ред. Фертле Ф., Вебер Э. М.: Мир, 1988. С. 511.
8. Якишин В.В., Коригодский А.Р., Вилкова О.М., Киреев В.В., Санина Н.Н. // Координац. химия. 1997. Т. 23. № 6. С. 477.

Polyrotaxanes Based on Polyurethanes and Dibenzo-24-crown-8

A. R. Korigodskii, V. V. Kireev, S. A. Mulyashov, and R. A. Kozlovskii

Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—Polyrotaxanes containing 41–47 wt % crown ether rings strung on a polyurethane chain were synthesized by the reaction between the complex of dibenzo-24-crown-8 and 2-phenylamino-4,6-bis(2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazine perchlorate with aromatic diisocyanates, followed by neutralization of the resulting polymer salts. The polymer materials were identified by ^1H NMR spectroscopy and gel-permeation chromatography. It was shown that the presence of crown ether rings incorporated into polyrotaxanes considerably enhanced their solubility in organic solvents compared to the model polyurethane.