

GABRIEL ROKICKI, PAWEŁ G. PARZUCHOWSKI, DOMINIK MACIEJEWSKI, PIOTR RZYTKI

Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
e-mail: gabro@ch.pw.edu.pl

Silnie rozgałęzione poli(hydroksyeter) na podstawie biscyklicznego węglanu z grupą fenolową

Streszczenie — Przedstawiono ogólną charakterystykę polimerów silnie rozgałęzionych, zwłaszcza zaś uwzględniono otrzymywanie poli(hydroksyeterów) o takiej właśnie strukturze. Opracowano warunki wieloetapowej syntezy biscyklicznego węglanu zawierającego w cząsteczce grupę fenolową — diwęglanu *N,N*-bis(2,3-dihydroksypropylo)-4-hydroksyaniliny, który następnie poddawano polikondensacji bez startera bądź też w obecności startera; stanowiły go triglicydylowy eter trimetylopropanu albo diwęglan 2,2-bis[4-(2,3-dihydroksypropoksy)fenylo]propanu. Monomer scharakteryzowano na podstawie widm ^1H i ^{13}C NMR, a powstające silnie rozgałęzione poli(hydroksyeter) — na podstawie widma masowego i wyników badania metodą GPC.

Słowa kluczowe: silnie rozgałęziony polimer, poli(hydroksyeter), cykliczne węglany, polikondensacja.

HYPERBRANCHED POLY(HYDROXYETHERS) FROM BICYCLIC CARBONATE WITH PHENOL GROUP

Summary — General characteristics of hyperbranched polymers has been presented and especially preparation of poly(hydroxyethers) of this structure has been taken into consideration. There were elaborated the conditions of multistage synthesis of bicyclic carbonate containing phenol group in a molecule — *N,N*-bis(2,3-dihydroxypropyl)-4-hydroxy aniline (Scheme B and C) — what was subjected to polycondensation with or without the starter which was either trimethylolpropane triglycidyl ether or 2,2-bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl]propane dicarbonate. The monomer was characterized on the basis of ^1H and ^{13}C NMR spectra (Fig. 3 and 4) while formed hyperbranched poly(hydroxyethers) on the basis of mass spectra (Fig. 5) and results of GPC investigations (Fig. 6).

Key words: hyperbranched polymer, poly(hydroxyether), cyclic carbonates, polycondensation.

POLIMERY SILNIE ROZGAŁĘZIONE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

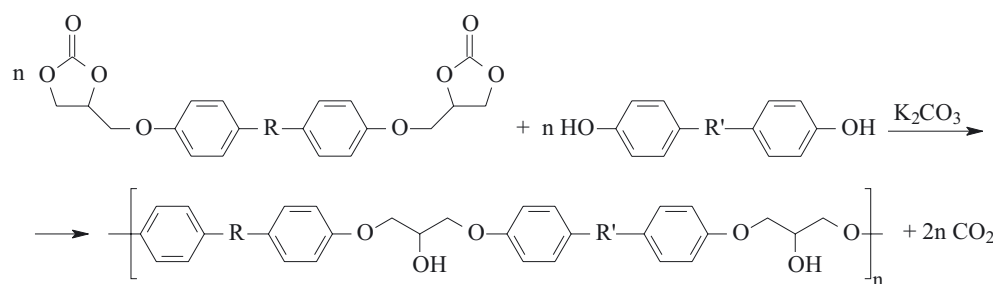
Struktura dendrytyczna jest jedną z bardziej rozprzestrzenionych w naturze topologii zarówno w makro-, jak i mikroskali, podczas gdy w nanoskali, na poziomie molekularnym, znanych jest stosunkowo niewiele tego typu struktur. Można do nich zaliczyć m.in. glikogen i amylopektynę — molekularne silnie rozgałęzione struktury wykorzystywane do gromadzenia energii w organizmach żywych [1, 2]. W dziedzinie polimerów syntetycznych topologia dendrytyczna uważana jest za czwartą klasę architektury makromolekularnej. Ze względu na stopień kontroli strukturalnej, można ją podzielić na 4 podklasy: polimery silnie rozgałęzione, dendrytyczne polimery szczepione, dendrony i dendrymery [1, 2]. Te ostatnie, charakteryzujące się regularną i monodispersyjną budową, otrzymuje się metodą wielostopniową („step by step”) wymagającą zmuśnionej procedury blokowania i odblokowywania grup końcowych oraz

wyodrębniania i oczyszczania produktów pośrednich po każdym etapie syntezy.

Silnie rozgałęzione polimery mają co prawda nieregularną budowę (mniejszy stopień rozgałęzienia), ale charakteryzują się właściwościami fizykochemicznymi zbliżonymi do właściwości dendrymerów, a można je syntetyzować nieskomplikowanymi metodami, najczęściej nawet w procesie jednoetapowym.

Hipotetyczną strukturę polimerów silnie rozgałęzionych przewidział jako pierwszy Flory [3], natomiast potwierdzili ją doświadczalnie, niezależnie od siebie, Gunatillake i in. [4] oraz Kim i Webster w roku 1988 [5]. Od tego czasu termin „polimer silnie rozgałęziony” („hiperrozgałęziony”) wszedł do obiegu jako nazwa podklasy polimerów dendrytycznych.

Najważniejszą właściwością fizyczną polimerów silnie rozgałęzionych, sprzyjającą ich zastosowaniu w przemyśle, jest mniejsza lepkość — zarówno w roztworze, jak i w stanie stopionym — w porównaniu z liniowymi polimerami o takim samym ciężarze cząstecz-



Schemat A. Synteza liniowych poli(hydroksyeterów) na podstawie biskyclicznych pięcioczłonowych węglanów otrzymywanych z diglicydowego eteru bisfenolu A [22]
Scheme A. Synthesis of linear poly(hydroxyethers) based on bicyclic five-membered carbonates prepared from bisphenol A diglycidyl ether [22]

kowym [6]. Polimery silnie rozgałęzione i dendrymery są ponadto lepiej rozpuszczalne niż ich liniowe analogi, przy czym rozpuszczalność takich zawierających dużą liczbę grup funkcyjnych polimerów w znacznym stopniu zależy od rodzaju tych grup i rodzaju rozpuszczalnika [7].

Statystycznie hiperrozgałęzione polimery otrzymuje się w procesach polimeryzacji z otwarciem pierścienia, poliaddycji lub polikondensacji monomerów typu AB_x (gdzie $x \geq 2$), wówczas gdy grupa funkcyjna A reaguje wyłącznie z grupą B innej cząsteczki [8]. Reakcja grup A z B w ramach tej samej cząsteczki prowadzi do zakończenia łańcucha w wyniku tworzenia się makrocykli. Podobne silnie rozgałęzione polimery powstają w reakcji monomerów A_2 z B_3 lub innych wielofunkcyjnych układów [9]. W ostatniej dekadzie w literaturze przedmiotu opisano dziesiątki typów monomerów typu AB_2 [10].

Silnie rozgałęzione alifatyczne poli(hydroksyeteru) najczęściej otrzymuje się polimeryzując monomery zawierające pierścień oksiranowy (glicydol) [11] lub oksetanowy (3-hydroksymetylo-3-etylooksetan) [12–15] — jest to zaproponowana przez Sundera i współpr. koncepcja polimeryzacji ukrytych monomerów AB_2 znana jako samokondensująca polimeryzacja z otwarciem pierścienia (*Self-Condensing Ring-Opening Polycondensation* — SCROP) [16].

Emerick i współpr. do syntezy silnie rozgałęzionych poli(hydroksyeterów) zastosowali układ $A_2 + B_3$ — monomer diepoksydowy i trimetylopropan — w reakcji przeniesienia protonu inicjowanej chlorkiem tetraalkilamonium [17]; powstający polimer zawierał końcowe grupy epoksydowe. Silnie rozgałęzione polieteru alifatyczno-aromatyczne Uhrich i in. uzyskali metodą polikondensacji z monomeru typu AB_2 — 5-(bromometylo)-1,3-dihydroksybenzenu [18].

Silnie rozgałęzione aromatyczne żywice epoksydowe otrzymywano stosując monomer zawierający w cząsteczce dwie grupy glicydylowe i jedną fenolową. Reakcja katalizowana zasadą polegała na ataku fenolanu na pierścień epoksydowy i następnym przeniesieniu protonu z grupy fenolowej do tworzącej się po otwarciu pierścienia grupy alkoholowej [19]. Jednakże tego rodzaju monomeru nie można przechowywać w ciągu dłuższego czasu ze względu na możliwość niekontrolowanej reakcji grup glicydylowych z fenolem.

Podobnie jak grupa epoksydowa reagują z grupą fenolową pięcioczłonowe węglany cykliczne [20]. Reakcji towarzyszy dekarboksylacja do ditlenku węgla. Należy podkreślić, że związki zawierające ugrupowania cyklicznego węglanu charakteryzują się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia i można je łatwo wyodrębnić z układu reakcyjnego.

W publikacji [21] opisaliśmy wykorzystanie węglanu glicerolu jako odpowiednika glicydolu w charakterze ukrytego monomeru typu AB_2 w syntezie silnie rozgałęzionego poli(hydroksyeteru) z końcowymi wycinalnymi grupami OH, które w reakcji z węglanem dimetylowym bez trudu ulegają przekształceniu w cykliczne ugrupowania węglanowe.

Do otrzymywania liniowych poli(hydroksyeterów) można też zastosować biskycliczne pięcioczłonowe węglany otrzymane z diglicydowego eteru bisfenolu A w reakcji z CO_2 (schemat A) [22]. Tak uzyskiwane polimery charakteryzują się brakiem rozgałęzień, które mogłyby się tworzyć w wyniku reakcji cyklicznych grup węglanowych z drugorzędowymi grupami OH.

Uwzględniając ten fakt postanowiliśmy zastosować biskycliczne węglany zawierające w cząsteczce grupę fenolową do otrzymywania rozgałęzionego poli(hydroksyeteru) z końcowymi ugrupowaniami cyklowęglanowymi. W niniejszej publikacji przedstawiamy wyniki badań nad syntezą biskyclicznego monomeru i jego kondensacją prowadzącą do wspomnianych rozgałęzionych polimerów. Zawarte w nich grupy końcowe umożliwiają wykorzystanie tego rodzaju produktów do syntezy bezizocyanianowych poliuretanów w reakcji z alifatycznymi poliaminami.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Jako podstawowe substraty w procesie syntezy diwęglanu *N,N*-bis(2,3-dihydroksypropylo)-4-hydroksyaniliny (monomer 3), oraz jego polikondensacji posłużyły następujące związki: 4-hydroksyanilina (Aldrich), chlorek benzylu (LPT, Warszawa), epichlorohydryna 99-proc. (Merck), triglicydylowy eter trimetylopropanu techn. (Aldrich), 4-nitrofenol 98-proc. (Acros Organics), eter koronowy 18-korona-6 (Aldrich), KI cz.

(POCH), bromek tetrabutylamoniowy 99-proc. (Merck), nikiel Raney'a (Ni-Ra, Fluka), THF cz. (POCH).

W metodach charakteryzowania uzyskanych produktów stosowaliśmy płytki „TLC Silicagel 60 F₂₅₄” (Merck), ditlenek krzemu do chromatografii żelowej „Silicagel 60” (Merck) oraz sita molekularne typu 4A (POCH).

Synteza monomeru (3)

a) Otrzymywanie 4-benzyluksynitrobenzenu (5)

W kolbie kulistej pojemności 2 dm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono 4-nitrofenol (4) (110,71 g, 0,796 mola), KOH (67,05 g, 1,195 mola) i H₂O (440 cm³). Zawartość kolby intensywnie mieszano w ciągu ok. 30 min, po czym dodano THF (480 cm³) oraz bromek tetrabutylamoniowy (12,8 g, 39,8 mola). Następnie przez ok. 3 h wkraplano chlorek benzylu (151,2 g, 1,195 mola). Właściwą reakcję prowadzono przez 48 h w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, intensywnie mieszając zawartość kolby. Po zakończeniu reakcji oddzielono na gorąco fazę wodną od organicznej (THF). Z tej ostatniej wykrystalizowano, a następnie odfiltrowano krystaliczny produkt, który przemyto H₂O (3 × 100 cm³). Po wysuszeniu otrzymano 174,5 g 4-benzyluksynitrobenzenu (wydajność 95,6 %) o *T*_f 104–106 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8,22–8,20 (d, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 7,42–7,40 (t, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 7,41–7,39 (t, H, Ar, *J* = 8 Hz), 7,38–7,36 (d, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 7,04–7,02 (d, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 5,17 (s, 2H, CH₂).

b) Otrzymywanie 4-benzyluksyaniliny (6)

W kolbie kulistej pojemności 2 dm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 5 (184 g, 0,803 mola), Ni-Ra (3 g) oraz świeżo destylowany toluen (1,5 dm³). Następnie z układu usunięto powietrze i wprowadzono wodór. Reakcję prowadzono w ciągu 96 h w temperaturze pokojowej; po jej zakończeniu odfiltrowano Ni-Ra, a z przesączu odparowano toluen. Po wysuszeniu otrzymano 153,9 g produktu (wydajność 96,3 %) o *T*_f 45–47 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,41–7,39 (d, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 7,38–7,34 (t, 2H, Ar, *J* = 16 Hz), 7,31–7,27 (t, H, Ar, *J* = 16 Hz), 6,72–6,70 (d, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 6,51–6,49 (d, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 4,93 (s, 2H, CH₂), 4,61 (s, 2H, NH₂).

c) Otrzymywanie *N,N*-bis(2-hydroksy-3-chloropropilo)-4-hydroksyaniliny (2)

W kolbie kulistej pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 4-hydroksyanilinę (2,11 g, 19,4 mmola), epichlorohydrynę (10,74 g, 0,116 mola) oraz metanol (15 cm³). Reakcję prowadzono w ciągu 48 h w temperaturze pokojowej, po czym za pomocą obrotowej wyparki próżniowej mieszaninę reakcyjną zateżono i wykrystalizowano produkt z chlorku metylenu. Po wysuszeniu otrzymano 4,24 g produktu (wydajność 76,2 %) o *T*_f 138,5–141 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,62 (s, 1H, ArOH), 6,64–6,63 (d, 4H, Ar, *J* = 2,8 Hz), 5,4–5,2 (dd, 2H, OH, *J* = 4,8 Hz, *J* = 52 Hz), 3,9–3,8 (d, 2H, CH, *J* = 4,8 Hz), 3,7–3,5 (dd, 4H, NCH₂, *J* = 5,2 Hz, *J* = 36,8 Hz), 3,5–3,1 (m, 4H, CH₂Cl).

d) Otrzymywanie diwęglanu *N,N*-bis(dihydroksypropilo)-4-hydroksyaniliny (monomer 3) z zastosowaniem NaHCO₃

W kolbie kulistej pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 2 (2,01 g, 6,9 mmola), wodorowęglan sodu (3,46 g, 41,2 mmola) oraz świeżo destylowany odwodniony sulfotlenek dimetylowy (DMSO) (20 cm³). Reakcję prowadzono w temp. 90 °C przez 96 h pod chłodnicą zwrotną zaopatrzoną w rurkę z CaCl₂, po czym mieszaninę reakcyjną przesączono, a przesącz zateżono w wyparce. Pozostałość rozpuszczono w THF, odsączono powstały osad (resztki NaHCO₃) i przesącz ponownie zateżono. Otrzymano 1,3 g produktu zanieczyszczonego produktami ubocznymi.

e) Otrzymywanie *N,N*-bis(2-hydroksy-3-chloropropilo)-4-benzyluksyaniliny (7)

W kolbie kulistej pojemności 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 6 (8 g, 40,2 mmola), epichlorohydrynę (22,3 g, 0,241 mola) oraz metanol (30 cm³). Reakcję prowadzono w ciągu 48 h w temperaturze pokojowej; następnie mieszaninę reakcyjną zateżono, a produkt krystalizowano z chlorku metylenu. Po wysuszeniu otrzymano 10,78 g produktu (wydajność 70,5 %) o *T*_f 122–128 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 7,4–7,2 (m, 5H, Ar), 6,9–6,6 (dd, 4H, Ar, *J* = 9,2 Hz, *J* = 62,8 Hz), 5,4–5,2 (dd, 2H, OH, *J* = 5,2 Hz, *J* = 52,8 Hz), 4,9 (s, 2H, CH₂Ar), 3,9–3,8 (t, 2H, CH, *J* = 6 Hz), 3,7–3,5 (m, 4H, NCH₂), 3,5–3,1 (m, 4H, CH₂Cl).

f) Otrzymywanie diwęglanu *N,N*-bis(2,3-dihydroksypropilo)-4-benzyluksyaniliny (9) z 7 z zastosowaniem NaHCO₃

W kolbie kulistej pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 7 (3,11 g, 8,1 mmola), NaHCO₃ (4,08 g, 48,6 mmola) oraz świeżo destylowany odwodniony DMSO (25 cm³). Reakcję prowadzono w temp. 90 °C pod chłodnicą zwrotną zaopatrzoną w rurkę z CaCl₂, po czym mieszaninę reakcyjną przefiltrowano, a przesącz zateżono w wyparce. Pozostałość rozpuszczono w THF, odsączono powstały osad i przesącz ponownie zateżono. Produktu w postaci bis-cyklicznego węglanu nie udało się wyodrębnić.

FTIR (KBr): 1791, 1512, 1384, 1241, 1173 cm⁻¹.

g) Otrzymywanie *N,N*-bis(2,3-epoksypropilo)-4-benzyluksyaniliny (8)

W kolbie kulistej pojemności 1 dm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 4-benzyluksyanilinę (6) (50 g, 0,251 mola), epichlorohydrynę (139 g, 1,503 mola) i metanol (150 cm³). Zawartość mieszano w ciągu 48 h w temperaturze pokojowej. Następnie przez 3 h w temp. 55 °C wkraplano 63 g 40-proc. wodne-

go roztworu NaOH, po czym nadmiar tego roztworu zobojętniono za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego i odparowano nieprzereagowaną epichlorohydrynę, metanol oraz wodę. Pozostałość rozpuszczono w 100 cm³ chlorku metylenu, odsączone osad NaCl, a z przesączu odparowano chlorek metylenu. Otrzymano 47,1 g surowego produktu.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,47—7,43 (d, 2H, Ar, *J* = 16 Hz), 7,40—7,38 (t, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 7,36—7,34 (t, H, Ar, *J* = 8 Hz), 6,95—6,91 (d, 2H, Ar, *J* = 16 Hz), 6,83—6,79 (d, 2H, Ar, *J* = 16 Hz), 5,02 (s, 2H, OCH₂Ar), 3,74—3,60 (m, 2H, CHCH₂O), 3,46—3,30 (m, 2H, CHCH₂O), 3,20—3,10 (m, 2H, CH₂CHCH₂), 2,82—2,76 (m, 2H, NCH₂), 2,60—2,56 (m, 2H, NCH₂).

h) **Otrzymywanie diwęglanu *N,N*-bis(2,3-dihydroksypropylo)-4-benzyluksyaniliny (9) z 8 z zastosowaniem CO₂**

W reaktorze ciśnieniowym pojemności 150 cm³ umieszczono surową 8 (35 g), eter 18-korona-6 (1,49 g, 5,7 mmola), KI (0,98 g, 16,9 mmola) oraz chlorek metylenu (50 cm³), a następnie pod ciśnieniem (10 MPa) wprowadzono CO₂. Reakcję prowadzono przez 24 h w temp. 100—110 °C, całość zatężono w wyparce próżniowej, po czym dodano ok. 40 cm³ metanolu. Z mieszaniny poreakcyjnej odfiltrowano powstały produkt i krystalizowano go z mieszaniny THF:metanol = 1:2 (*v/v*). Kryształy przemyto metanolem (3 × 20 cm³) oraz H₂O (50 cm³). Po wysuszeniu otrzymano 23,2 g produktu (wydajność 52%) o *T_f* 94—96 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,44—7,42 (d, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 7,39—7,37 (t, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 7,35—7,33 (t, H, Ar, *J* = 8 Hz), 6,95—6,93 (d, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 6,89—6,87 (d, 2H, Ar, *J* = 8 Hz), 5,03 (s, 2H, OCH₂Ar), 4,82—4,72 (m, 2H, CH), 4,51—4,43 (m, 2H, CHCH₂O), 4,17—4,12 (m, 2H, CHCH₂O), 3,62—3,50 (m, 4H, NCH₂CH).

i) **Otrzymywanie diwęglanu *N,N*-bis(2,3-dihydroksypropylo)-4-hydroksyaniliny (monomer 3) z 9**

W kolbie kulistej pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 9 (7,74 g, 19,35 mmola), Ni-Ra (ok. 0,5 g) i odwodniony dioksan (15 cm³). Następnie z układu usunięto powietrze i wprowadzono wodór; reakcja trwała 48 h w temp. 70 °C pod ciśnieniem 0,15 MPa (1,5 atm). Po jej zakończeniu Ni-Ra odfiltrowano, a przesącz zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. <50 °C. Pozostałość oczyszczono w kolumnie chromatograficznej, elując mieszaniną aceton:chlorek metylenu = 1:10 (*v/v*). Otrzymano 4,8 g produktu (wydajność 80,5%).

Synteza rozgałęzionego poli(hydroksyeteru)

Polikondensacja monomeru 3 bez startera

W kulistej kolbie trójszyjnej pojemności 25 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono węgiel potasu (7,9 mg, 0,057 mmola) oraz DMSO (4 cm³). Monomer 3 (0,353 g, 1,14 mmola) rozpuszczono w aceto-

nie (20 cm³) i wprowadzono do strzykawki pompy infuzyjnej. DMSO ogrzano do temp. 150—155 °C, po czym z szybkością 1 cm³/h dozowano do środowiska reakcji acetonowy roztwór monomeru. Reakcję prowadzono w ciągu 1 h od chwili zakończenia wkrapiania roztworu monomeru. Następnie mieszaninę reakcyjną przelano do zlewki zawierającej 50 cm³ heksanu, intensywnie mieszano przez ok. 30 min, zdekantowano heksan i do zlewki dodano ok. 15 cm³ H₂O. Produkt odwirowano w ultrawirówce i wysuszono go.

Polikondensacja monomeru 3 w obecności triglicydowego eteru trimetylolopropanu jako startera

W kulistej kolbie trójszyjnej pojemności 25 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i wkrapacz umieszczono eter triglicydowy trimetylolopropanu (207 mg, 0,685 mmola), K₂CO₃ (45 mg, 0,33 mmola) oraz DMSO (6 cm³). Następnie dodano pierwszą porcję (1 g, 3,2 mmola) monomeru 3, całość ogrzano do temp. 75 °C i mieszano w ciągu 8 h do przereagowania grup epoksydowych (zanik pasma 912 cm⁻¹ w widmie IR). Następnie podniesiono temperaturę do 150—155 °C i z szybkością 1 cm³/h dozowano do środowiska reakcji pozostałą porcję monomeru 3 (1,04 g, 3,4 mmola) rozpuszczoną w 25 cm³ acetonu. Reakcję prowadzono przez dalszą godzinę aż do chwili ustania wydzielania się CO₂. Wówczas mieszaninę reakcyjną przelano do zlewki zawierającej 70 cm³ heksanu, intensywnie mieszano przez ok. 30 min, zdekantowano heksan, po czym do zlewki dodano 25 cm³ H₂O, produkt odwirowano w ultrawirówce i wysuszono.

Polikondensacja monomeru 3 w obecności biscyklicznego węglanu jako startera

W kolbie kulistej pojemności 10 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono węgiel potasu (5,7 mg, 0,04 mmola), diwęgiel 2,2-bis[4-(2,3-dihydroksypropoksy)fenylo]propanu (0,059 g, 0,14 mmola) oraz DMSO (4 cm³). Monomer 3 (0,256 g, 0,83 mmola) rozpuszczono w acetonie (20 cm³) i umieszczono w strzykawce pompy infuzyjnej. Zawartość kolby ogrzano do temp. 150—155 °C, a następnie z szybkością 1 cm³/h dozowano do środowiska reakcji roztwór monomeru w acetonie. Reakcję kontynuowano przez 1 h od chwili zakończenia wkrapiania roztworu monomeru, po czym mieszaninę reakcyjną przelano do zlewki zawierającej 50 cm³ heksanu, intensywnie mieszano w ciągu ok. 30 min, zdekantowano heksan, do zlewki dodano 15 cm³ H₂O i produkt, po odwirowaniu w ultrawirówce, wysuszono.

Metody badań

— Widma ¹H NMR i ¹³C NMR rejestrowano za pomocą spektrometru „Varian VXR” 400 MHz stosując CDCl₃ oraz DMSO-d₆ jako rozpuszczalniki i tetrametylosilan jako wzorzec wewnętrzny.

— Widma FTIR uzyskano stosując spektrofotometr „BIO-RAD FTS 165”; próbki miały postać błony lub pastylek KBr.

— Widmo masowe otrzymano przy użyciu spektrofotometru masowego „Electro Spray PerSeptive Biosystem” z mieszaniny rozpuszczalników dioksan/izopropanol.

— Pomiarów ciężarów cząsteczkowych dokonywano w aparacie „GPC LabAlliance” stosując THF jako rozpuszczalnik i polistyren do kalibracji. Badane związki rozdzielano w kolumnie chromatograficznej metodą chromatografii rzutowej (*flash chromatography*).

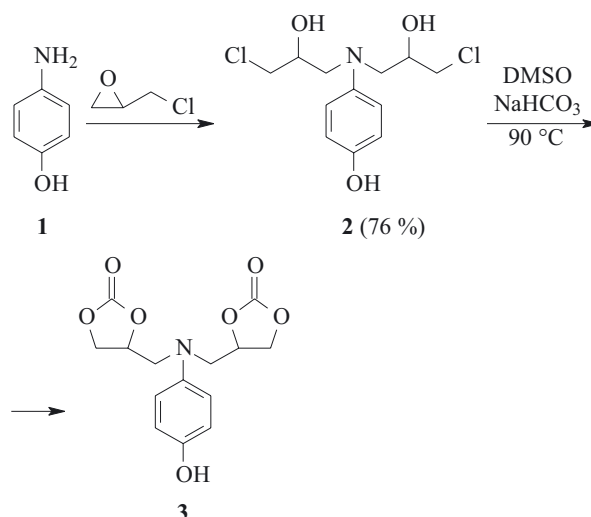
— Kontrolę przebiegu reakcji realizowano metodą chromatografii cienkowarstwowej, wykorzystując płytki z żelazem krzemionkowym grubości 0,25 mm (Merck, 70—230 mesh ASTM) lub metodą FTIR za pomocą spektrofotometru „BIO-RAD FTS 165”.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Synteza biskyclicznego monomeru z grupą fenolową

Do dwuetapowej syntezy monomeru **3** zawierającego w cząsteczce dwa cykliczne ugrupowania węglanowe i grupę fenolową zastosowaliśmy jako substraty 4-hydroksyanilinę i epichlorohydrynę (schemat B). Na pierwszym etapie (por. część doświadczalna, punkt c) w reakcji pierwszorzędowej aminy z epichlorohydryną w łagodnych warunkach (temperatura pokojowa) powstaje z dobrą wydajnością (76,2 %) związek **2** zawierający dwa ugrupowania chlorohydrynowe i wolną grupę fenolową. Na drugim etapie, w reakcji z kwaśnym węglanem sodu (por. cz. dośw., punkt d), próbowaliśmy otrzymać cykliczne pięcioczłonowe ugrupowania węglanowe z ugrupowania chlorohydrynowego.

Ze względu na dobrą rozpuszczalność soli nieorganicznych, jako rozpuszczalnik posłużył odwodniony DMSO. Jednakże, pomimo prowadzenia reakcji w możliwie niskiej temperaturze (90 °C), nie udało się wyeliminować powstawania pochodnych oligomerycznych.

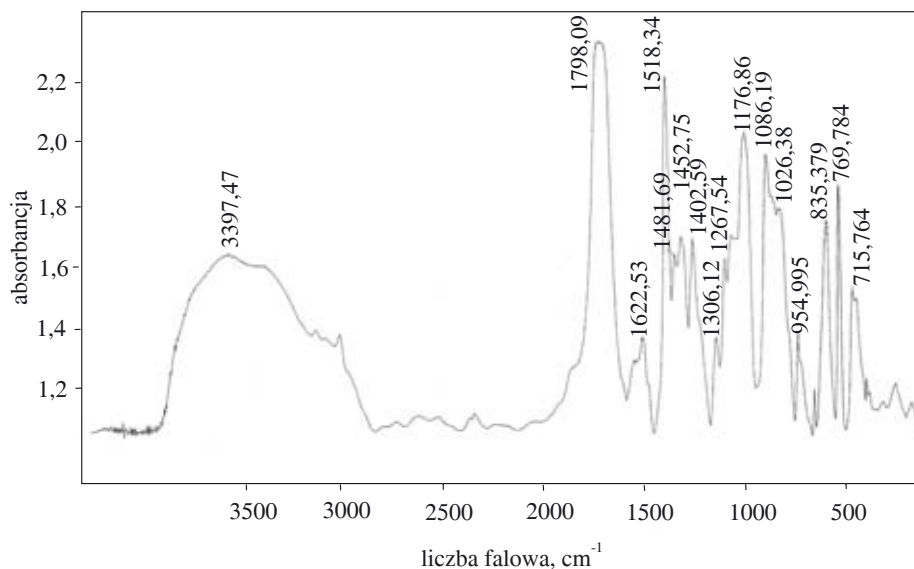


Schemat B. Synteza monomeru **3** z 4-hydroksyaniliny i epichlorohydryny z zastosowaniem NaHCO_3

Scheme B. Synthesis of monomer **3** from 4-hydroxyaniline and epichlorohydrin in the reaction with NaHCO_3 use

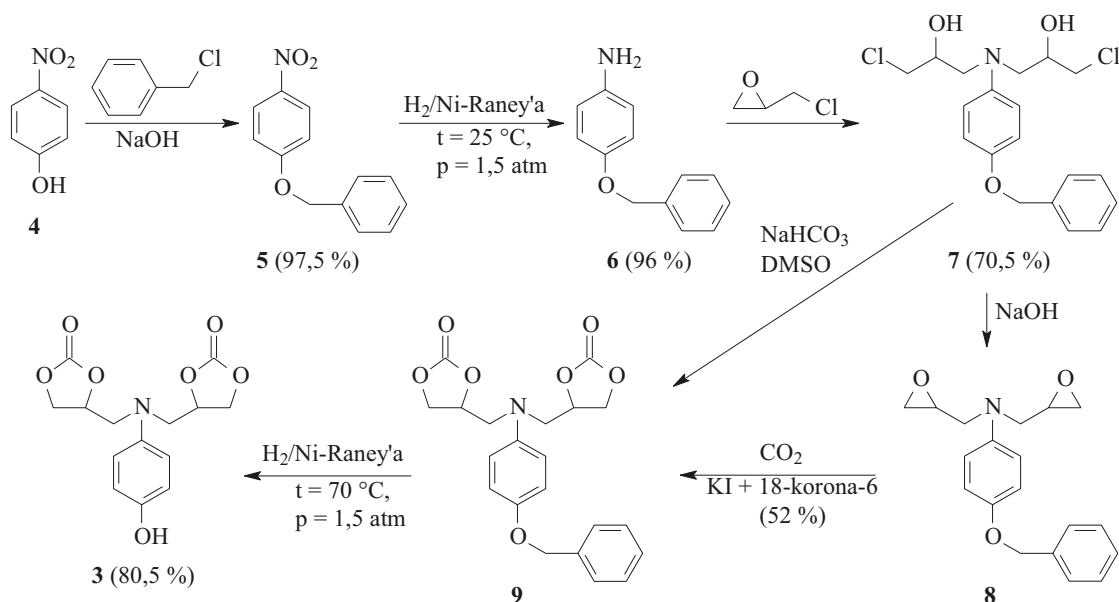
Obecna w cząsteczce biskyclicznego węglanu grupa fenolowa reagowała z powstającymi cyklicznymi ugrupowaniami węglanowymi, co prowadziło do utworzenia w sposób niekontrolowany związków wielkocząsteczkowych. Znacznie zmniejszyło to wydajność i utrudniło wyodrębnienie z układu monomeru **3**. O powstawaniu cyklicznych węglanów pięcioczłonowych świadczy obecność w widmie FTIR mieszaniny poreakcyjnej intensywnego pasma absorpcji 1798 cm^{-1} pochodzącego od grupy karbonylowej (rys. 1).

W związku z powyższym zastosowaliśmy sposób syntezy monomeru **3** bazujący na pochodnej aniliny z grupą hydroksylową zablokowaną grupą benzylową (**6**); zablokowanie grupy OH miało na celu uniknięcie niekontrolowanych reakcji z jej udziałem. Na schemacie



Rys. 1. Widmo FTIR mieszaniny poreakcyjnej zawierającej monomer **3**

Fig. 1. FTIR spectrum of the post-reaction mixture containing monomer **3**



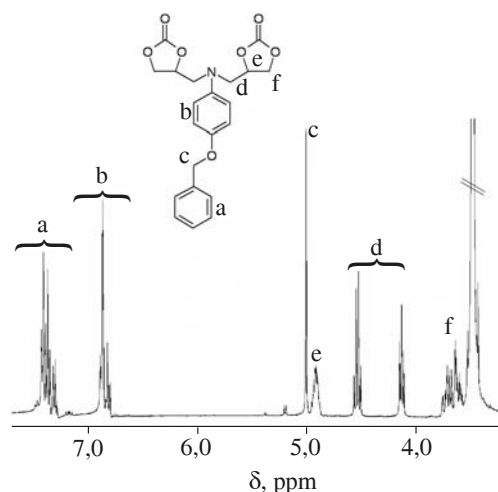
Schemat C. Synteza monomeru 3 poprzez pochodną aniliny z zablokowaną grupą wodorotlenową (związek 6) — dwa warianty (por. tekst)

Scheme C. Synthesis of monomer 3 via aniline derivative with blocked hydroxyl group (compound 6) — two variants (see text)

C przedstawiono sekwencje reakcji prowadzących w tej metodzie do monomeru 3.

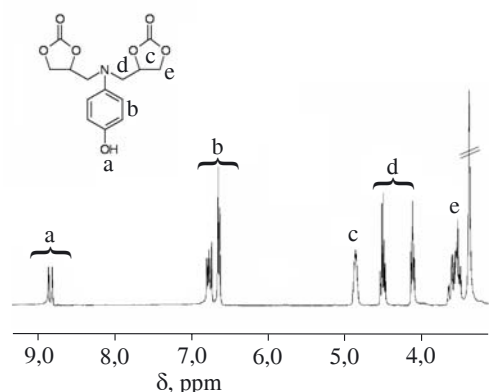
Syntezę monomeru 3 realizowano w dwóch wariantach: poprzez diglicydyloaminę 8 (por. cz. dośw., punkt g) oraz z jej pominięciem. Zastosowanie grupy benzylowej daje możliwość łatwego odblokowania grupy fenolowej w łagodnych warunkach przy użyciu H₂ i wobec Ni-Ra jako katalizatora.

Substratem w procesie przedstawionym na schemacie C był 4-nitrofenol, który poddawano reakcji z C₆H₅CH₂Cl (por. cz. dośw., punkt a), a na kolejnym etapie zredukowano grupę NO₂ do aminowej (punkt b). Prowadzenie redukcji w temperaturze pokojowej zapobiega odbezpieczaniu grupy fenolowej. Następnie otrzymano bis(chlorohydrynę) 7 prowadząc reakcję 6 z nadmiarem epichlorohydryny w temperaturze pokojowej (punkt e). W wyniku reakcji pochodnej 7 z NaHCO₃ prowadzonej w DMSO otrzymano biskicyliczny węglan (punkt f), jednakże trudności z usunięciem wysokowrzącego rozpuszczalnika z układu reakcyjnego stały się przyczyną zmodyfikowania tej metody. Mianowicie, związek 7 poddano reakcji z NaOH bez udziału rozpuszczalnika, w wyniku czego uzyskano diglicydyloaminę 8 (punkt g). Następny etap (punkt h) prowadzono bez wyodrębniania i oczyszczania produktu 8. Okazało się bowiem, że znacznie łatwiej można wyodrębnić z układu reakcyjnego biskicyliczny węglan 9 niż diepoksyd 8. Surowy produkt 8 poddano pod ciśnieniem reakcji z CO₂ wobec opracowanego przez nas układu katalitycznego — KI aktywowanego eterem koronowym 18-korona-6 [23]. Grupy oksiranowe w *N,N*-bis(2,3-epoksypropylo)-4-benzyloksyanilinie (8) po przereagowaniu z gazowym CO₂ tworzą z dużą wydajnością pięciocłonowe cykliczne grupy węglanowe.

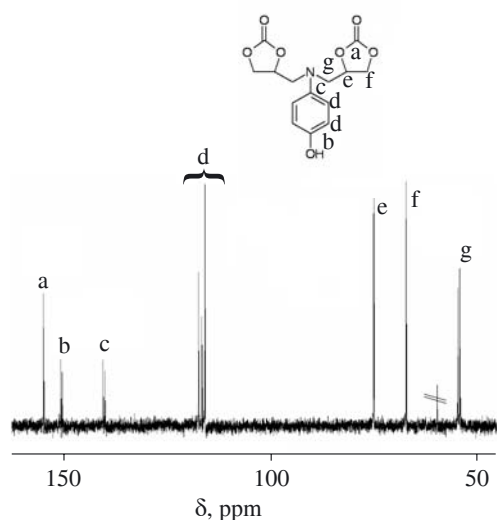


Rys. 2. Widmo ¹H NMR biskicylicznego węglanu 9
Fig. 2. ¹H NMR spectrum of bicyclic carbonate 9

Widmo ¹H NMR potwierdza budowę otrzymanego biskicylicznego węglanu 9, o czym świadczy obecność dwóch grup sygnałów pochodzących od protonów z pierścieni aromatycznych (a oraz b) i singletu c przy 5 ppm od protonów grupy O-CH₂-Ar (rys. 2). Dodatkowo, w przedziale 3,5—4,9 ppm, występują sygnały od protonów ugrupowania węglanowego. Otrzymany związek zawiera dwa asymetryczne atomy węgla, możliwe są więc zatem trzy jego diastereoizomery. Protony grupy N-CH₂ są nierównocenne i rozszczepiają się nawzajem oraz dodatkowo są rozszczepiane przez proton z grupy C-CH-O. W widmie FTIR krystalicznego produktu jest obecne wspomniane już w omówieniu rys. 1 silne pasmo absorpcji pochodzące od grupy karbonylowej pięciocłonowego cyklicznego węglanu.



Rys. 3. Widmo ^1H NMR monomeru 3 z grupą fenolową
Fig. 3. ^1H NMR spectrum of monomer 3



Rys. 4. Widmo ^{13}C NMR monomeru 3 z grupą fenolową
Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of monomer 3

Do odblokowania grupy fenolowej w 9 zastosowaliśmy reakcję uwodornienia prowadzoną w obecności Ni-Ra jako katalizatora (por. punkt i oraz schemat C).

Widma ^1H i ^{13}C NMR potwierdzają budowę uzyskanego monomeru 3.

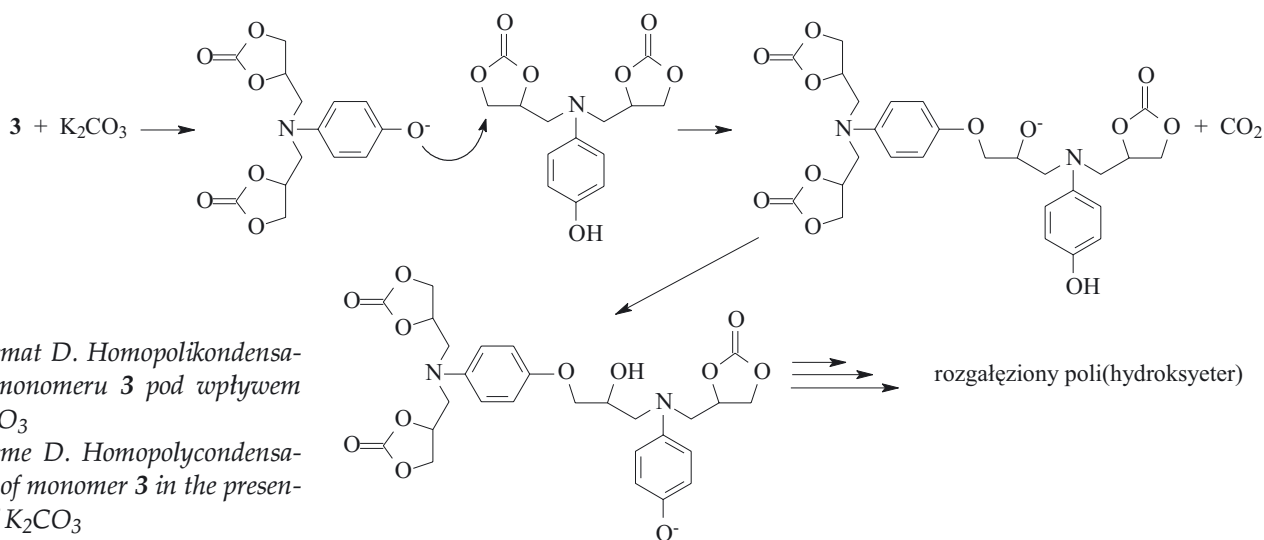
W widmie ^1H NMR (rys. 3) nastąpił zanik sygnałów od protonów podstawnika benzyłowego; pojawiły się natomiast dwa sygnały od protonu (a) grupy fenolowej przy 8,9 ppm. Również w 3 występują dwa asymetryczne atomy węgla; dwa z trzech możliwych diastereoizomerów (*RR* i *SS*) dają sygnały od protonu grupy fenolowej w tym samym miejscu, a drugi sygnał pochodzi od trzeciego z nich (*RS*). Także w widmie ^{13}C NMR występują sygnały od charakterystycznych atomów węgla bicyklicznego węglanu 3 (rys. 4).

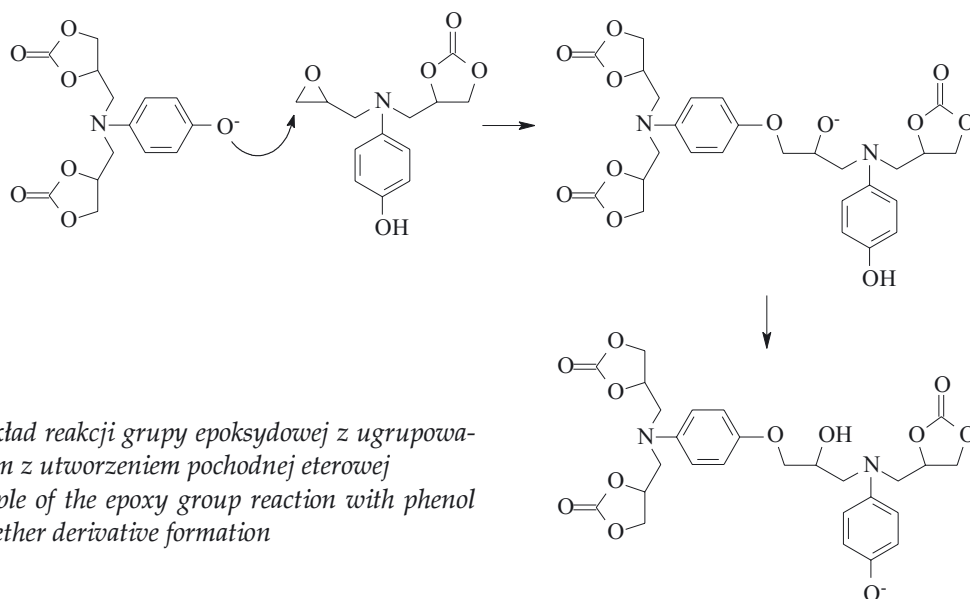
W widmie FTIR 3 można zaobserwować intensywne pasmo absorpcji od grupy karbonylowej cyklicznego pięciocząłowego węglanu, obecne przy 1800 cm^{-1} . Pojawia się też szerokie pasmo absorpcji 3400 cm^{-1} pochodzące od grupy fenolowej.

Synteza silnie rozgałęzionego poli(hydroksyeteru)

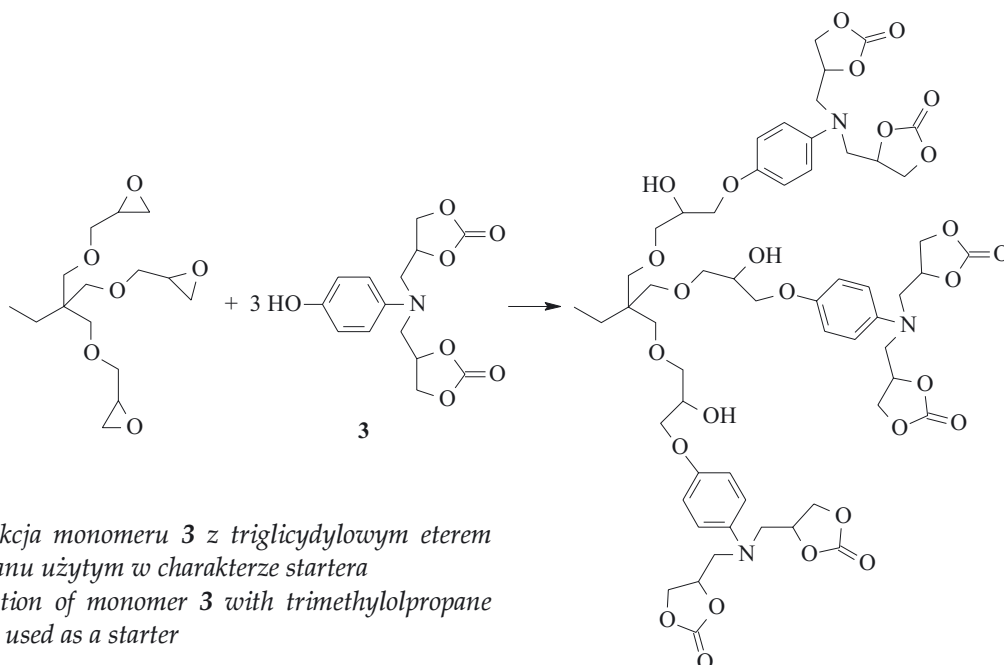
Syntezę hiperrozgałęzionego poli(hydroksyeteru) z końcowymi grupami cyklowęglanowymi z wykorzystaniem bicyklicznego monomeru AB₂ przeprowadzono w dwóch wariantach. Pierwszy wariant polegał na homopolikondensacji monomeru 3 bez użycia startera, pod wpływem K_2CO_3 jako katalizatora, drugim wariantem była natomiast polikondensacja monomeru w obecności startera. Zastosowano przy tym dwa rodzaje starterów: triglicydylowy eter trimetylopropanu lub diwęglan 2,2-bis[4-(2,3-dihydroksypropoksy)fenyl]opropanu. W tym ostatnim przypadku monomer 3 w postaci roztworu w acetonie dozowano do układu reakcyjnego za pomocą pompy infuzyjnej, co pozwoliło na uzyskanie bardziej regularnej struktury rozgałęzionego polimeru [10].

W obecności zasady (K_2CO_3) generowany jest anion fenolanowy i następuje jego atak na alifatyczny atom węgla cyklicznego ugrupowania węglanowego (schemat D). W trakcie tej reakcji następuje dekarboksylacja,





Schemat E. Przykład reakcji grupy epoksydowej z ugrupowaniem fenolanowym z utworzeniem pochodnej eterowej
Scheme E. Example of the epoxy group reaction with phenol group leading to ether derivative formation



Schemat F. Reakcja monomeru 3 z triglicydylowym eterem trimetylolopropanu użyty w charakterze startera
Scheme F. Reaction of monomer 3 with trimethylolpropane triglycidyl ether used as a starter

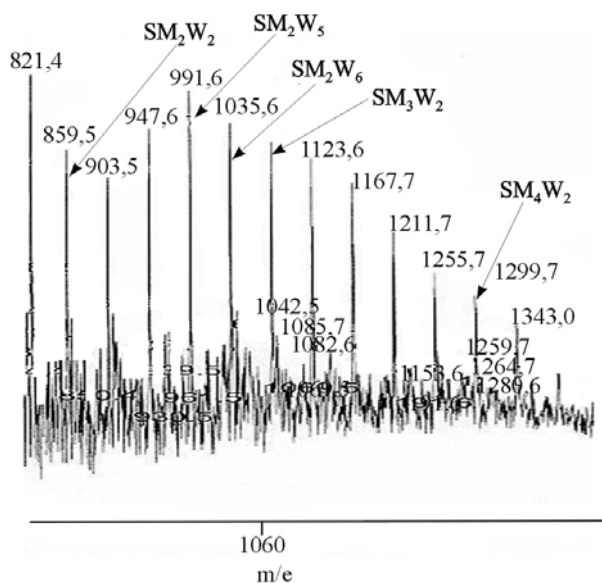
tworzy się nowe wiązanie eterowe oraz powstaje drugorzędowa grupa alkoholowa, która ulega szybkiej wymianie protonu z grupą fenolową. Jak wykazaliśmy w pracy [20], drugorzędowe grupy hydroksylowe w tych warunkach nie reagują, praktycznie biorąc, z cyklicznymi pięciocząłkowymi węglanami. Atak anionu fenolanowego na podstawiony alifatyczny atom węgla w cyklicznym węglanie jest utrudniony i udział takiej reakcji jest mniejszy niż 1 %.

W wysokiej temperaturze (150–155 °C) możliwa jest również termiczna dekarboksylacja grup węglanowych prowadząca do powstania pierścieni oksiranowych. Nie wywiera to jednak istotnego wpływu na przebieg procesu, bowiem te grupy epoksydowe mogą również reagować z ugrupowaniami fenolanowymi z utworzeniem dieterowych pochodnych glicerolu, podobnie jak w przypadku reakcji z cyklicznymi węglanami (schemat E).

W wariacie ze starterem zastosowaliśmy starter z trzema grupami epoksydowymi — triglicydylowy eter trimetylolopropanu (schemat F). Pierwszy etap reakcji prowadzono w temp. 75 °C. W tych łagodnych warunkach przebiega reakcja poliaddycji z wymianą protonu [19], natomiast nie obserwuje się reakcji z cyklicznymi węglanami. Po zaniku grup epoksydowych dozowano w temp. 150–155 °C pozostałą ilość monomeru 3.

W widmie masowym produktu reakcji z udziałem takiego triepoksydowego startera są obecne serie sygnałów różniące się między sobą o masę molową wynoszącą 221 g/mol (pochodząca od powtarzalnej jednostki konstytucyjnej) i o masę molową wynoszącą 44 g/mol (pochodząca od końcowych grup cyklowęglanowych) (rys. 5).

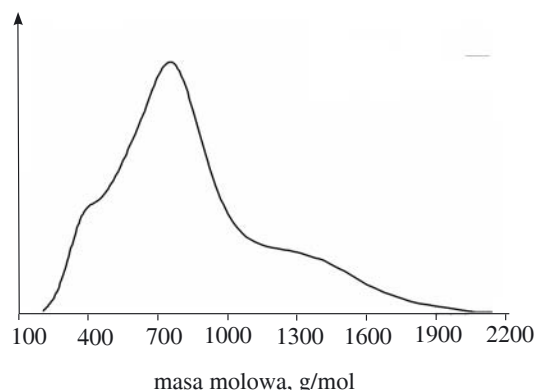
Jako startera używaliśmy również diwęglanu 2,2-bis[4-(2,3-dihydroksypropoksy)fenylo]propanu, który



Rys. 5. Fragment widma masowego silnie rozgałęzionego poli(hydroksyeteru) otrzymanego z udziałem triglicydyłowego eteru trimetylopropanu i 3; S — triglicydyłowy eter trimetylopropanu, M — konstytucyjna jednostka powtarzalna, W — CO₂

Fig. 5. Fragment of the mass spectrum of hyperbranched poly(hydroxyether) obtained using trimethylolpropane triglycidyl ether and 3, where S — trimethylolpropane triglycidyl ether, M — constitutional repeating unit, W — CO₂

otrzymano z eteru diglicydyłowego bisfenolu A w reakcji z CO₂, jak opisano w pracy [22]. Użyto sześciokrotnego nadmiaru monomeru 3 w stosunku do startera aby otrzymać związek zawierający, teoretycznie biorąc, osiem ugrupowań węglanowych w cząsteczce, co odpowiada dendrymerowi drugiej generacji.



Rys. 6. Chromatogram GPC poli(hydroksyeteru) otrzymanego w wyniku polikondensacji 3 w obecności bicyklicznego węglanu — 2,2-bis[4-(2,3-dihydroksypropoksy)fenylo]propanu — jako startera

Fig. 6. GPC chromatogram of poly(hydroxyether) obtained as a result of 3 polycondensation in the presence of bicyclic carbonate — 2,2-bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy)phenyl]propane dicarbonate as a starter

Z przedstawionego na rys. 6 chromatogramu GPC tego produktu wynika, że frakcja rozpuszczalna w THF to głównie tetra- i pentamery zakończone grupami cyklowęglanowymi oraz, po części, epoksydowymi (w widmie FTIR jest obecne pasmo absorpcji 1796 cm⁻¹, charakterystyczne dla grup cyklowęglanowych).

Opisany tu alifatyczno-aromatyczny poli(hydroksyeter) zawierający końcowe grupy węglanowe można wykorzystać w reakcji z alifatycznymi poliaminami do otrzymywania poliuretanów metodą bezizocyjanianową [20].

WNIOSKI

Opracowano metodę otrzymywania monomeru typu AB₂, mianowicie, *N,N*-bis(2,3-dihydroksypropylo)-4-hydroksyaniliny, wykorzystując do tego celu tanie i łatwo dostępne surowce — *p*-nitrofenol, epichlorohydrynę oraz CO₂. Monomer ten, stanowiący bicykliczny węglan z grupą fenolową, można zastosować do otrzymywania silnie rozgałęzionych alifatyczno-aromatycznych poli(hydroksyeterów) z końcowymi grupami cyklowęglanowymi. Z opisanego monomeru w reakcji z alifatycznymi poliaminami powstają poliuretany bez konieczności wprowadzania do syntezy izocyjanianów.

Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki jako zadanie badawcze zamawiane PBZ-KBN-070/T09/2001/8; 2003—2006.

LITERATURA

- Fréchet J. M. J., Tomalia D. A. (red.): „Dendrimers and Other Dendritic Polymers”, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2001.
- Tomalia D. A., Fréchet J. M. J.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2002, **40**, 2719.
- Flory P. J.: „Principles of Polymer Chemistry”, Cornell University Press, Ithaca 1953.
- Gunatillake P. A., Odian D., Tomalia D. A.: *Macromolecules* 1988, **21**, 1556.
- Kim Y. H., Webster O. W.: *Polym. Prepr.* 1988, **29**, 310.
- Jikei M., Kakimoto M. A.: *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 1233.
- Moorefield C. N., Newkome G. R.: „Advances in dendritic macromolecules”, JAI Press, 1994.
- Galina H., Walczak M.: *Polimery* 2005, **50**, 713.
- Emrick T., Fréchet J. M. J.: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999, **4**, 15.
- Gao C., Yan D.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 183.
- Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mülhaupt R.: *Macromolecules* 1999, **32**, 4240.
- Bednarek M., Kubisa S., Penczek S.: *Macromolecules* 2001, **34**, 5112.
- Bednarek M.: *Polimery* 2003, **48**, 163.
- Bednarek M., Kubisa P.: *Polimery* 2004, **49**, 719.
- Bednarek M.: *Polimery* 2006, **51**, 727.

16. Sunder A., Heinemann J., Frey H.: *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 2499.
17. Emerick T., Cheng H.-T., Fréchet J. M. J.: *Macromolecules* 1999, **32**, 6380.
18. Uhrich K. E., Hawker C. J., Fréchet J. M. J., Tuner S. R.: *Macromolecules* 1992, **25**, 4583.
19. Cheng H.-T., Fréchet J. M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 2313.
20. Rokicki G.: *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 259.
21. Rokicki G., Rakoczy P., Parzuchowski P. G., Sobiecki M.: *Green Chem.* 2005, **7**, 529.
22. Rokicki G.: *Makromol. Chem.* 1985, **186**, 331.
23. Rokicki G., Kuran W., Pogorzelska-Marciniak B.: *Monats. Chem* 1984, **115**, 205.

Otrzymano 20 IX 2006 r.