

[n]-Polyurethane: Synthese und Charakterisierung**

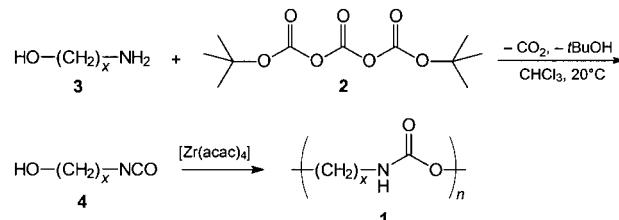
Ron M. Versteegen, Rint P. Sijbesma und E. W. Meijer*

Polyurethane stellen eine vielseitige Polymerklasse dar, die breite Anwendung findet.^[1] In den meisten, wenn nicht allen Fällen wird die makromolekulare Struktur linearer Polyurethane hergestellt, indem man Dihydroxyverbindungen mit Diisocyanaten reagieren lässt, wobei A₂B₂-Polymere oder [m,n]-Polyurethane entstehen. Über eine ausführliche Untersuchung der aliphatischen „Basis“-[m,n]-Polyurethane berichtete Bayer 1947 in der *Angewandten Chemie*.^[2] Diese damals neuartigen Polymere wurden mit den beiden Arten aliphatischer Polyamide, den [n]- und [m,n]-Nylons, verglichen und ihnen als mögliche Konkurrenten gegenübergestellt. Während die Entdeckung der [n]-Nylons der ersten Beschreibung der [m,n]-Nylons durch Carothers bald folgte, fehlt die Klasse der linearen, aliphatischen [n]-Polyurethane noch immer in der eindrucksvollen Liste der linearen Makromoleküle, und das trotz ihrer strukturellen Einfachheit. Wir berichten hier über einen generellen und einfachen Zugang zu aliphatischen α,ω -Isocyanatalkoholen und deren In-situ-Polymerisation zu den entsprechenden [n]-Polyurethanen **1**, die beachtliche Molekulargewichte aufweisen.

Warum wurden aliphatische [n]-Polyurethane trotz ihrer einfachen Struktur bisher nicht hergestellt? Offensichtlich liegt das daran, daß die benötigten Monomere nicht zugänglich waren; sowohl die α,ω -Isocyanatalkohole als auch die cyclischen Carbamate waren unbekannt, und es gab bisher keinen generellen Zugang zu diesen Substanzklassen. Aus diesem Grund ist die aliphatische Serie auf einige wenige spezifische Strukturen beschränkt, die durch Ringöffnungspolymerisation von Trimethylenurethan aufgebaut wurden,^[3] während einige Oligomere in Reaktionssequenzen schrittweise synthetisiert wurden.^[4] Kinstle und Sepulveda sowie andere berichteten über die Herstellung von Poly(1,4-phenylenurethan) über eine Curtius-Umlagerung von Hydroxybenzoylazid.^[5] Die Nucleophilie der Alkohole, die höher ist als die von Phenolen, verlangt aber für die Aminogruppe des leicht zugänglichen α,ω -Aminoalkohols wesentlich milder Bedingungen für die Umwandlung zum α,ω -Isocyanatalkohol und die anschließende kontrollierte Polymerisation. Leider sind die meisten Methoden, mit denen man Amine in Isocyanate umwandeln kann, nicht mild genug und liefern

deshalb undefinierte Produkte als Ergebnis unkontrollierter Nebenreaktionen. Wir berichteten kürzlich über die Verwendung von Di-*tert*-butyltricarbonat **2** als mildes und vielseitig verwendbares Reagens zur Synthese von ungewöhnlichen Mono- und Multiisocyanaten innerhalb von wenigen Minuten bei Raumtemperatur.^[6] Dabei wird die hohe Selektivität und Reaktivität des Reagens **2** dazu verwendet, α,ω -Isocyanatalkohole herzustellen. Diese können leicht in hohen Ausbeuten zu den [n]-Polyurethanen **1** polymerisiert werden.

Die generelle Reaktionssequenz zur Herstellung der Reihe der [n]-Polyurethane **1** mit $x=4-12$ ist in Schema 1 dargestellt. Die als Edukte verwendeten α,ω -Aminoalkohole **3** sind entweder käuflich oder wurden unter Standardbedingungen



Schema 1. Synthese von [n]-Polyurethanen ($x=4-12$).

hergestellt.^[7] Die Synthese von Di-*tert*-butyltricarbonat **2** wurde optimiert und ausführlich beschrieben.^[8] Dieses Reagens ist der Schlüssel zur selektiven Bildung der intermediären α,ω -Isocyanatalkohole **4**. Die Reaktion eines kleinen Überschusses an **2** mit **3** in Chloroform bei Raumtemperatur liefert innerhalb von 10 Minuten das Monomer **4**. Diese Reaktion geht mit der Bildung von je zwei Äquivalenten Kohlendioxid und *tert*-Butylalkohol einher. Ersteres entweicht aus der Lösung, während letzteres in der Reaktionsmischung bleibt. Unter den von uns angewandten Bedingungen ist *tert*-Butylalkohol unreakтив gegenüber Isocyanaten und daher harmlos. Die Lösung des Aminoalkohols wurde zugegeben, indem man sie unter die Oberfläche der Lösung von **2** injizierte. Dadurch wurde eine Trübung der Reaktionsmischung verhindert, die auftritt, wenn entweichendes Kohlendioxid mit dem Aminoalkohol zur entsprechenden Carbamsäure reagiert. Nach Zerfall der instabilen Carbamsäure in die Ausgangsstoffe reagiert der Aminoalkohol mit dem schon gebildeten Isocyanat zum entsprechenden Harnstoffderivat. Diese Nebenreaktion verzerrt die theoretische „Stöchiometrie“ dieser Polymerisation nach dem AB-Typ und begrenzt dadurch das Molekulargewicht des Polymers.

Die Bildung der α,ω -Isocyanatalkohole wurde IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch belegt. Das IR-Spektrum einer Lösung von **4** in Chloroform zeigt die starke Absorption der $\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung bei 2274 cm^{-1} . Abbildung 1 b stellt das ¹H-NMR-Spektrum von 5-Isocyanat-1-pentanol nach der Reaktion von 5-Amino-1-pentanol (Spektrum in Abbildung 1 a) mit Di-*tert*-butyltricarbonat **2** dar. Keinerlei Nebenprodukte ließen sich nachweisen, was für die Stabilität von **4** in Lösung spricht, dennoch lieferte das Eindampfen bis zur Trockne ein undefiniertes Produkt.

Die Polymerisation von **4** wird *in situ* durch Zugabe einer katalytischen Menge an Zirconium(iv)-acetylacetat oder Dibutylzinndilaurat durchgeführt. Bei der Polymerisation

[*] Prof. Dr. E. W. Meijer, R. M. Versteegen, Dr. R. P. Sijbesma
Laboratory of Macromolecular and Organic Chemistry
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Fax: (+31) 40-2451036
E-mail: E.W.Meijer@TUE.nl

[**] Wir möchten J. L. J. van Dongen und H. W. I. Peerlings für ihre experimentelle Hilfe und stimulierende Diskussionen und dem Council for Chemical Sciences of the Netherlands Organization for Scientific Research (CW-NWO) für die finanzielle Unterstützung der Netherlands Technology Foundation (STW) danken.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

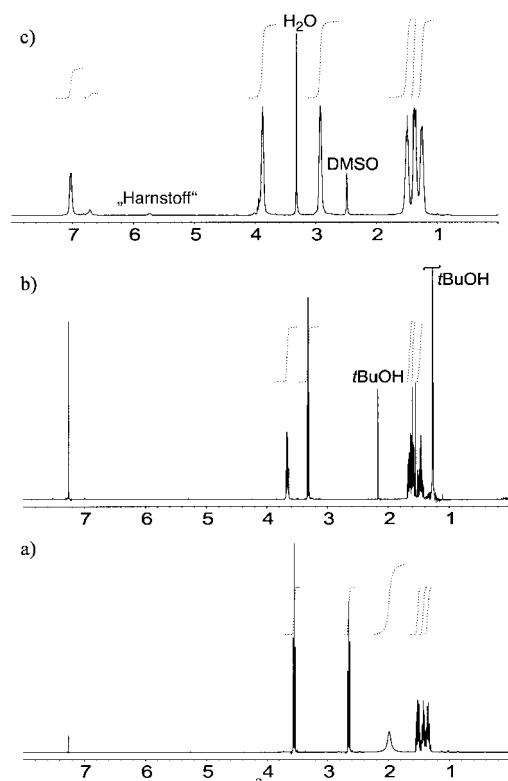


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren von a) 5-Aminopentanol, b) 5-Isocyanat-1-pentanol, c) [6]-Polyurethan.

kurzer Isocyanatalkohole mit $x=2$ oder 3 versagte diese Vorgehensweise und lieferte cyclische Urethane mit fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringen. Bei Verwendung langerer Isocyanatalkohole fiel nach einigen Stunden das Polymer **4** aus. Das Polymer wurde durch Filtration in einer Ausbeute von etwa 60% erhalten. Da die Polymerisation in Lösung durchgeführt wurde, bildete sich auch eine verhältnismäßig große Menge löslicher, cyclischer Oligomere. Elektrospray-Massenpektren des Filtrats zeigten die Anwesenheit cyclischer Dimere bis zu cyclischen Hexameren. Die Polymere wurden NMR- und FT-IR-spektroskopisch, elementaranalytisch, über Größenausschlußchromatographie (size exclusion chromatography, SEC), viskosimetrisch, durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA) untersucht. NMR-, FT-IR- und Elementaranalyse belegen für alle Polymere eine sehr einheitliche Mikrostruktur; die

Ergebnisse sind in Einklang mit der zugeordneten Struktur. Eine genauere ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung (Abbildung 1c) zeigt bei den Polymeren die Anwesenheit eines sehr kleinen Anteils von Harnstoff-Verknüpfungen (weniger als 2%), wobei sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Konformation beobachtet werden.

Die Ausbeuten der $[n]$ -Polyurethane sowie einige ihrer charakteristischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Molekulargewichte der Polymere reichen von mäßig hoch bis beachtlich hoch, obwohl die Polymere während der Herstellung aus den schlechten Lösungsmitteln ausfallen. Die mittels SEC gesammelten Daten stimmen mit den Ergebnissen der Viskosität überein, wenn die Mark-Houwink-Parameter der bekannten $[m,n]$ -Polyurethane verwendet wurden.^[1] Das Molekulargewicht des Polymers ändert sich nicht signifikant, wenn man die Reaktion in THF, DMSO oder *N*-Methylpyrrolidin (NMP) oder aber unter Rückfluß in Chloroform durchführt, wie für die [6]-Polyurethane überprüft.

Die thermischen Eigenschaften der Polymere wurden mit DSC untersucht. Sie deuten darauf hin, daß alle Polymere kristallin sind. Die Schmelzpunkte der Polymere sind in Tabelle 1 aufgeführt und in Abbildung 2 graphisch dargestellt. Sie sind wesentlich niedriger als die Schmelzpunkte der $[n]$ -Nylons. Entsprechendes gilt übrigens für $[m,n]$ -Polyurethane und $[m,n]$ -Nylons. Aus Abbildung 2 geht deutlich hervor, daß diese $[n]$ -Polyurethane einen starken Gerade-Ungerade-Effekt in ihren Schmelzpunkten zeigen. Ähnlich wie bei anderen

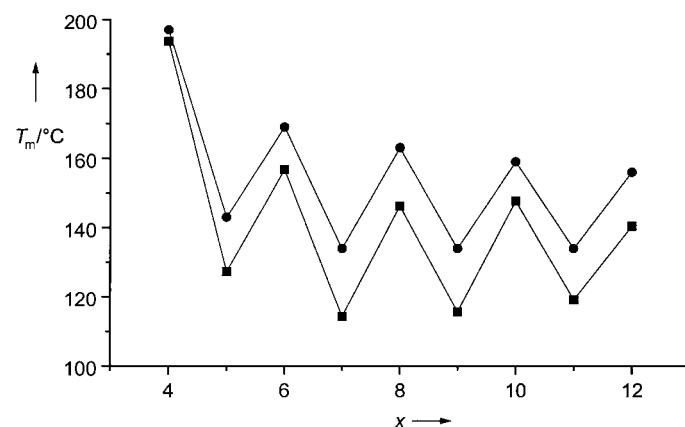


Abbildung 2. Schmelzpunkte T_m der $[n]$ -Polyurethane; (■): experimentell, (●): berechnet.

Tabelle 1. Eigenschaften der $[n]$ -Polyurethane **4**.

n	Ausb. [%]	M_w [kg mol^{-1}] ^[a]	M_w/M_n ^[a]	η [dL g^{-1}]	M_w [kg mol^{-1}] ^[b]	Schmp. [°C] ^[c]
4	61	18.9	1.4	0.16	16	194
5	63	22.3	1.5	0.17	18	127
6	65	34.4	1.4	0.22	25	157
7	56	26.5	1.5	0.24	29	114
8	55	30.5	1.6	0.24	29	146
9	61	67.4	1.6	0.43	64	116
10	57	32.6	1.7	0.30	39	148
11	63	20.3	1.5	0.18	19	119
12	59	21.4	1.6	0.26	32	141
5-co-6	48	22.7	1.4			—

[a] Ermittelt durch SEC mit NMP als Lösungsmittel, relativ zu Polystyrolstandards. [b] Berechnet aus der intrinsischen Viskosität in *m*-Cresol bei 25 °C; $K = 1.34 \times 10^4$, $a = 0.73$. [c] Gemessen mit DSC bei 10 K min⁻¹.

Polymeren, z.B. den $[n]$ -Nylons,^[9] schmelzen die $[n]$ -Polyurethane mit einer ungeraden Zahl von Methylengruppen in der Hauptkette der Monomeren bei niedrigeren Temperaturen als die $[n]$ -Polyurethane mit einer geraden Zahl von Methylengruppen.^[10] Die beobachteten Schmelzpunkte liegen um 10 bis 20 °C niedriger als die nach van Krevelens Theorie der additiven Gruppen vorhergesagten.^[11] Es sollte erwähnt werden, daß man die Schmelzpunkte um etwa 5 °C anheben kann, wenn man die Fraktionen niedrigerer Molekulargewichte in einer langwierigen Soxhlet-Extraktion mit heißem Methanol entfernt.

Ein zufällig zusammengesetztes Copolymer aus 5-Isocyanatpentanol und 6-Isocyanathexanol in einem Molverhältnis von 1:1 wurde auf dem gleichen Weg wie die Homopolymere hergestellt. Anders als die Homopolymere sind die Copolymeren in Chloroform löslich und vollständig amorph mit einer Glasübergangstemperatur von 8 °C laut DSC. Durch TGA wurde belegt, daß all diese Polymere bis 200 °C stabil sind, oberhalb dieser Temperatur zerfallen sie wegen der Umkehrbarkeit der Urethanbildung wieder.

Die einfache Synthese der aliphatischen $[n]$ -Polyurethane unter Verwendung von Di-*tert*-butyltricarbonat **2** zur Herstellung der geeigneten Monomere lieferte eine neue Klasse von Polymeren. Sie ist besonders im Hinblick auf biologisch abbaubare Polymere interessant, da die präparative Vorgehensweise auf alle Aminoalkohole mit einem Spacer von mindestens vier Kohlenstoffatomen zwischen den beiden funktionellen Einheiten anwendbar ist. Schließlich zeigt diese Arbeit auch, daß die Verwendung neuer Synthesemethoden aus der Organischen Chemie auch in der Polymersynthese sehr vielversprechend ist.

Experimentelles

Die Synthese der [6]-Polyurethane wird an einem typischen Beispiel verdeutlicht: Eine Lösung von 5-Amino-1-pentanol (9.69 mmol, 1.00 g) in Chloroform (2 mL) wurde unter Rühren unter die Oberfläche einer Lösung von **2** (10.66 mmol, 2.80 g) in Chloroform (30 mL) injiziert. Die Lösung wurde 10 min bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.67$ (q, $^3J = 6.0$ Hz, 2H; CH_2OH), 3.32 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H; CH_2NCO), 1.55 (br.m; 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$), 1.40 (m, $^3J = 6.7$ Hz, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3396$ (br, s), 2971 (m), 2274 (s) cm^{-1} .

Zirconium(iv)-acetylaceteton (0.1 Mol-%) wurde zugegeben, dann wurde 20 h in einer Argonatmosphäre unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur polymerisiert. Die trübe Reaktionsmischung wurde in Diethylether ausgefällt (150 mL) und das polymere Produkt durch Vakuumfiltration in 63 % Ausbeute (0.81 g) erhalten. Schmp. 127 °C; Zers. bei 200 °C; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.04$ (br.t, 0.9 H; NH, *trans*-Konformer), 6.72 (br.m, 0.1 H; NH, *cis*-Konformer), 3.89 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 2H; CH_2O), 2.95 (q, $^3J = 6.0$ Hz, 2H; CH_2N), 1.50 (m, $^3J = 7.2$ Hz, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.40 (m, $^3J = 7.7$ Hz, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.28 (m, $^3J = 6.6$ Hz, 2H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 100 °C): $\delta = 156.4$ (C=O), 63.5 (CH_2O), 40.1 (CH_2N), 29.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 28.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 26.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3318$ (br, s), 2944 (m), 2870 (w), 1684 (s), 1535 (s), 1263 (s) cm^{-1} ; Elementaranalyse für $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)_n$: C 55.46 % (ber. 55.80 %), H 8.67 % (8.58 %), N 10.55 % (10.85 %).

Eingegangen am 10. Mai 1999 [Z13388]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2917–2919

Stichwörter: Aminoalkohole • Isocyanate • Polymere • Polymerisationen • Synthesemethoden

- [1] Z. Wirpsza, *Polyurethanes: Chemistry, Technology and Applications*, Ellis Horwood, London, **1993**.
- [2] O. Bayer, *Angew. Chem. A* **1947**, *59*, 257–272.
- [3] a) J. R. Schaeffgen, F. H. Koontz, R. F. Tietz, *J. Polym. Sci.* **1959**, *40*, 377–387; b) Y. Iwakura, *Kobunshi Kagaku* **1945**, *2*, 305 [*Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 5103]; c) S. Neffgen, H. Keul, H. Höcker, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1289–1297; d) F. Bachman, J. Reimer, M. Ruppenstein, J. Thiem, *Makromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 21–26.
- [4] a) Y. Iwakura, K. Hayashi, K. Iwata, *Makromol. Chem.* **1965**, *89*, 214–227; b) C. Y. Cho, E. J. Moran, S. R. Cherry, J. C. Stephans, P. A. Fodor, C. L. Adams, A. Sundaram, J. W. Jacobs, P. G. Schultz, *Science* **1993**, *261*, 1303–1305; c) A. Masuyama, K. Tsuchiya, M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2855–2859.
- [5] a) J. F. Kinstle, L. E. Sepulveda, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1977**, *15*, 467–469; b) K. Kurita, S. Matsuda, Y. Iwakura, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1980**, *1*, 211–214; c) N. D. Ghadge, J. Y. Jadhav, *J. Polym. Sci.* **1983**, *21*, 1941–1950.
- [6] H. W. I. Peerlings, E. W. Meijer, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1021–1024.
- [7] Aminoalkohole mit $x = 7, 9$ und 10 wurden über die Entschützung von α,ω -Phthalimidalkoholen mit Hydrazin zugänglich gemacht. Letztere stellte man aus α,ω -Bromalkoholen her. Aminoalkohole mit $x = 8, 11$ und 12 wurden über die Reduktion von Aminoethylestern, die aus Lactamen erhalten wurden, zugänglich gemacht.
- [8] B. M. Pope, Y. Yamamoto, D. S. Tarbell, *Org. Synth.* **1978**, *57*, 45.
- [9] S. M. Aharoni, *n*-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties, Wiley, Chichester, **1997**, S. 60.
- [10] Zunächst ist es erstaunlich, daß nicht die Zahl der Atome zwischen den H-Brückenbildenden Einheiten den „Ungerade-Effekt“ ausmacht. Es sind aber viele Beispiele bekannt, bei denen die Zahl der Methylengruppen diesen Effekt auslöst.^[11] Eine allgemeine Erklärung wurde unseres Wissens bisher nicht gefunden, hier sind weitere Nachforschungen nötig.
- [11] D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 151–163.

Eine Beschleunigung der Phosphodiesterhydrolyse um den Faktor 10^{10} durch eine zwei Metallzentren enthaltende Aminopeptidase – Übergangszustandsanaloga als Substrate?**

Hyum Ik Park und Li-June Ming*

Untersuchungen an chemischen Modellen auf Metallkomplexbasis für hydrolytische Metalloenzyme^[1–3] haben einen Einblick in die mechanistische Rolle des Metallions (oder der Metallionen) am aktiven Zentrum und des koordinierenden nucleophilen Wassermoleküls in diesen Enzymen gebracht.^[4] Infolge des Fehlens eines genau definierten aktiven Zentrums mangelt es diesen Modellkomplexen jedoch an einer spezifischen Erkennung und Katalyse von Peptidsubstraten vor Phosphoestersubstraten oder umgekehrt. Dagegen haben

[*] Prof. L.-J. Ming, H. I. Park

Department of Chemistry and Institute for Biomolecular Science
University of South Florida
Tampa, FL 33620-5250 (USA)
Fax: (+1) 813-974-1733
E-mail: ming@chuma.cas.usf.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch einen PYF-Award (1996) der University of South Florida unterstützt.