

МАКРОМОЛЕКУЛЫ С ГРУППАМИ ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ *

В. Керн, Р. Шульц и Д. Браун

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	257
II. Реакции полимерных альдегидов и кетонов	259
III. Реакции полиакрилхлоридов, поливинилсульфохлоридов и поливинилсульфотрихлоридов	261
IV. Поли- <i>p</i> -литийстирол и его реакции	263

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции активных групп макромолекулярных веществ уже были известны прежде, чем стало известным строение макромолекул (например, — нитрование целлюлозы¹). Многочисленные превращения макромолекул проводились Штаудингером². При этом условия реакции выбирались таким образом, чтобы, по-возможности, не происходило деградации молекулярных цепей, т. е. с сохранением определенной степени полимеризации. Такие реакции Штаудингер назвал «полимер-аналогичными превращениями»; при их помощи он смог доказать строение очень важных природных веществ (целлюлозы, крахмала, гликогена, каучука) и синтетических модельных соединений (полистирола, полиметилметакрилата, поливинилацетата).

Поставив целью полимераналогичные превращения при выборе макромолекулярных веществ и реакций с ними, Штаудингер должен был проводить такие реакции, которые протекали бы возможно полнее, причем побочные реакции были бы исключены. В этом смысле особенно мешают окислительные или гидролитические деструктивные процессы, а также реакции сшивания. Даже в наши дни при изучении химических реакций макромолекул стремятся избежать таких побочных реакций.

Наряду с этим, за последние 15 лет усиливается стремление синтезировать при помощи химических превращений макромолекул новые высокополимерные соединения, которые не удастся получить другим путем. При этом бывает желательно сопоставить все многообразие низкомолекулярных соединений с соответствующим многообразием макромолекул.

Это направление работ необходимо потому, что, к сожалению, при помощи известных в настоящее время реакций полимеров нельзя получить макромолекулярные вещества с *любыми* функциональными группами. Это относится к реакциям полимеризации, так как часто соответствующие мономеры либо вовсе неизвестны, либо не полимеризуются. По аналогичным причинам это относится также к реакциям поликонденсации и полиприсоединения. Оба последние метода синтеза ограничены в своем применении еще и тем, что получаемые макромо-

* Chem. Ztg., 84, № 12, 385 (1960). Перев. М. В. Лазаревой.

лекулярные цепи неизбежно содержат гетероатом, и поэтому они чувствительны к гидролизу или другим реакциям расщепления.

Оказалось, что превращение макромолекулярных веществ путем реакций реакционноспособных групп во многом дополняет вышеупомянутые полиреакции, и, следовательно, эти реакции стоит изучить подробнее. Если рассмотреть известные уже реакции макромолекулярных веществ, то можно твердо установить, что особенно выгодно исходить из таких макромолекул, которые содержат группы с *высокой* реакционной способностью. Это полностью согласуется с опытом низкомолекулярной химии. Трудность состоит лишь в том, чтобы в качестве исходного материала получить необходимые макромолекулы с функциональными группами высокой реакционной способности.

По счастью, при полимеризации некоторых ненасыщенных соединений непосредственно образуются макромолекулы высокой реакционной способности (например, в случае полиальдегидов или поликетонов, таких, как полиакролен или поливинилметилкетон), полиакрилхлориды или поливинилсульфохлориды или фториды. Но посредством полимеризации получают также такие макромолекулы, из которых активные группы можно легко освободить, например, поливиниламин из поливинилуретана⁴. При соблюдении некоторых предосторожностей можно также в некоторые макромолекулы вводить высокоактивные группы, как в случае превращения поли-*p*-йодстирола в поли-*p*-литийстирол (полимерное полиметаллоорганическое соединение). На рис. 1 приведены синтетические полимеры с реакционноспособными группами, полученные в Майнце, которые будут здесь рассмотрены.

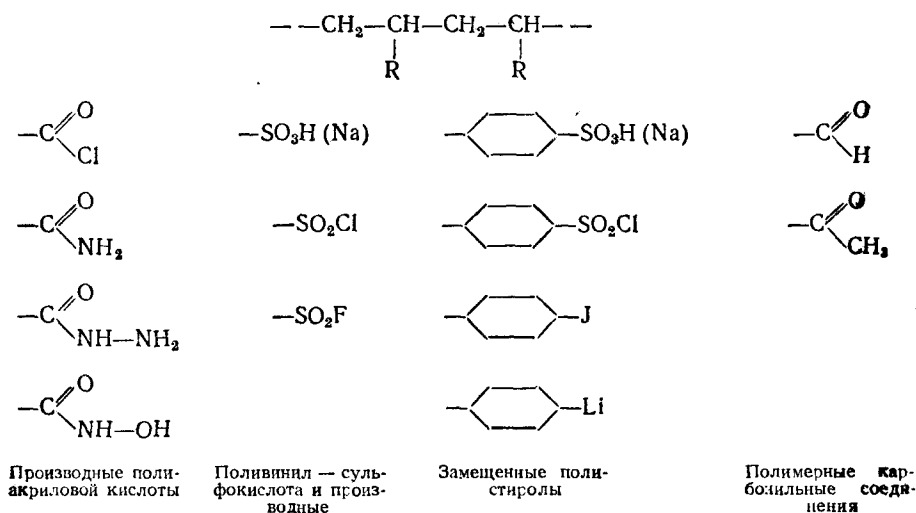


Рис. 1. Синтетические полимеры с реакционноспособными группами

Прежде, чем перейти к рассмотрению таких макромолекулярных веществ и их превращений, следует еще упомянуть о точке зрения, выражающейся в исследованиях Сметса^{5,6}. Если в случае превращений низкомолекулярного вещества возможно, что продукт реакции или приводящие к нему промежуточные продукты не будут реагировать с исходным веществом или между собой, то можно принять различные меры предосторожности; в частности, можно применить избыток реагента и разбавленные растворы. При соответствующих же превращениях макромолекул, хотя легко можно применять избыток реагента, однако разбавление реакционной среды, к сожалению, приводит к объемной изоляции отдельных макромолекул и тем самым — к межмолекулярным

побочным реакциям; но разбавление изолирует не все реакционно-способные группы, расположенные по-соседству вдоль молекулярных цепей, и таким образом не препятствует внутримолекулярным побочным реакциям. Так, может случиться, что внутримолекулярные реакции между соседними группами одержат верх и возникнут возможности синтезов, как это показал Сметс. Правда, редко удается получить этим путем однородные продукты реакции.

Очень существенные результаты получил Сметс кинетическим путем^{6,7}, например при изучении гидролиза.

II. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Об исследованиях полиакролеинов (и полиметакролеинов), полученных с радикальными инициаторами, опубликовано много работ^{8,9}; поэтому в дальнейшем будет показано лишь на нескольких примерах, что такие полимерные карбонильные соединения представляют собой макромолекулярные вещества с высокой реакционной способностью; здесь это будет продемонстрировано на нескольких реакциях, которые большей частью протекают в очень мягких условиях¹⁰ (см. рис. 2).

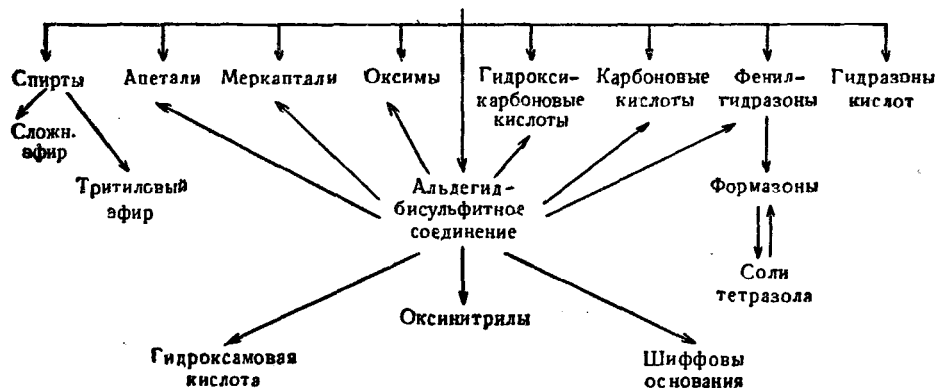


Рис. 2. Полиакролеины

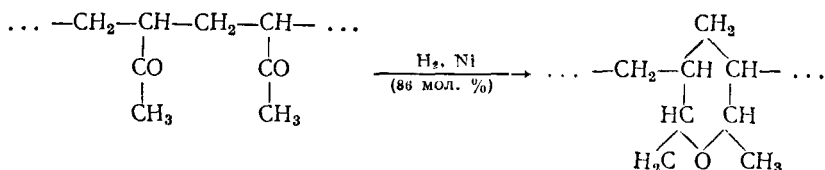
Восстановление полиакролеинов посредством NaBH_4 приводит к полиспиртам, которые до сих пор не удавалось получить другим путем; в этих полимерных спиртах можно определить ~90 мол. % гидроксильных групп¹¹.

Окислением надуксусной кислотой получают полимерные кислоты, которые очень родственны полиакриловой кислоте (70% карбоксильных групп)¹².

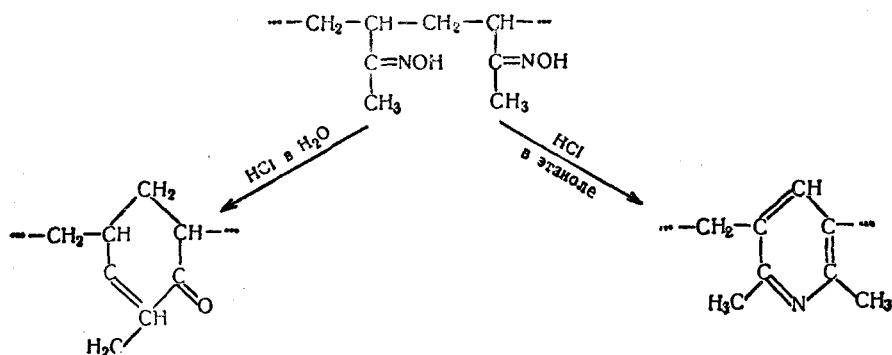
Несмотря на полуацеталеподобную структуру, полиакролеины реагируют с обычными альдегидными реагентами, превращаясь, например, в оксимы, в гидразоны или в фенилгидразоны¹⁰; из последних можно получить формазаны и соли тетразола (рис. 3). Например, в случае фенилгидразин-*о*-карбоновой кислоты получается 70% полимерный фенилгидразин-*о*-карбоновой кислоты, которая с диазотированной антрахинон-овой кислотой легко дает полимерный формазан. Этот полимер, как низкомолекулярный формазан, дает очень устойчивый металлический комплекс, например с Cu^{2+} с VO_2^{2+} , но не с Ni^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} ; его можно применять для селективного разделения этих ионов в колонках.

Образование формазанов является доказательством альдегидной природы карбонильных групп, или — образующихся из них полуацеталевых или ацетальных групп. Уже упоминавшееся окисление в карбоксильные группы служит тоже таким доказательством.

Поливинилметилкетон реагирует так же, как полимерный 1,5-дикетон, с образованием циклических продуктов, например, при каталитическом гидрировании:



Подобным образом реагируют некоторые карбонильные производные, как производные полимерного 1,5-дикетона, например полимерный оксим ^{16, 17}.



III. РЕАКЦИИ ПОЛИАКРИЛХЛОРИДОВ, ПОЛИВИНИЛСУЛЬФОХЛОРИДОВ И ПОЛИВИНИЛСУЛЬФОФТОРИДОВ

Из очень чистых акрилхлорида ¹⁸, винилсульфохлорида ¹⁹ или винилсульфотрифида при помощи радикальных инициаторов получают соответствующие продукты полимеризации. Из хлорангида полиакриловой кислоты легко получают полимерные эфиры и амиды, а затем обработкой LiAlH_4 — полиаллиловые спирты с теми же свойствами, как и у полученных из полиакролеинов (рис. 4).

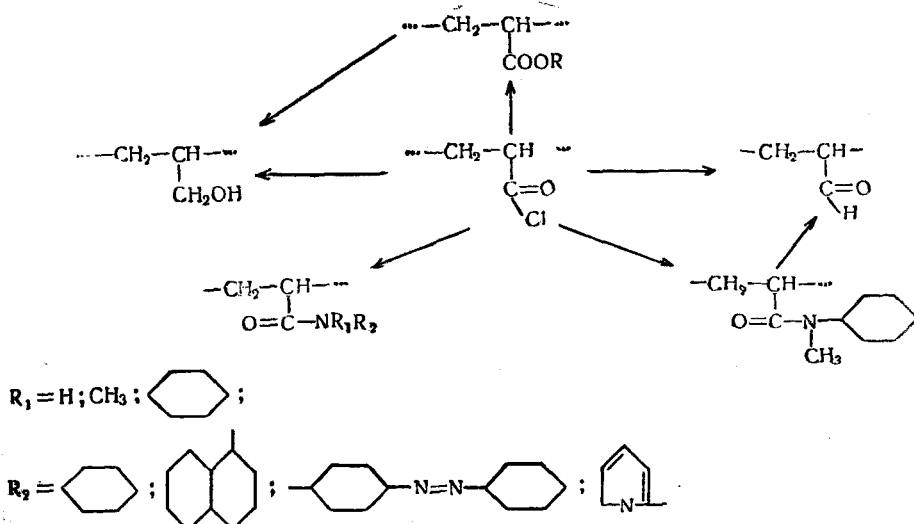
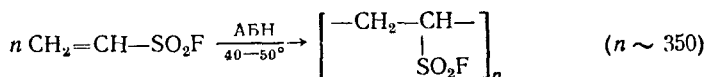


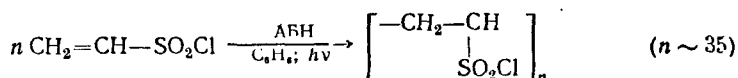
Рис. 4. Производные из полиакрилхлоридов

Восстановление полиакриловых эфиров также дает полиаллиловые спирты^{18, 20}. Можно даже получить полимеры с альдегидными группами, правда, химически, менее однородные, чем полиакролеины, приготовленные из мономерного акролеина.

Примечательно, что винилсульфотриид может полимеризоваться с азодиизобутиронитрилом (АБН), но не с перекисью бензоила:



Молекулярный вес этого полимера больше, чем полимера винилсульфохлорида²¹:



Если желательно получить очень высокомолекулярные производные поливинилсульфокислоты, то целесообразно исходить из полимерного винилсульфотриида.

Поливинилсульфотриид очень активен, но несколько инертнее, чем хлорид; он легко омыляется разбавленным едким натром, но довольно устойчив к воде и разбавленным кислотам. Поскольку до сих пор известны немногие мономерные винилсульфамиды, путь к полимерным винилсульфамидам через поливинилсульфотриид (или хлорид) вполне целесообразен:

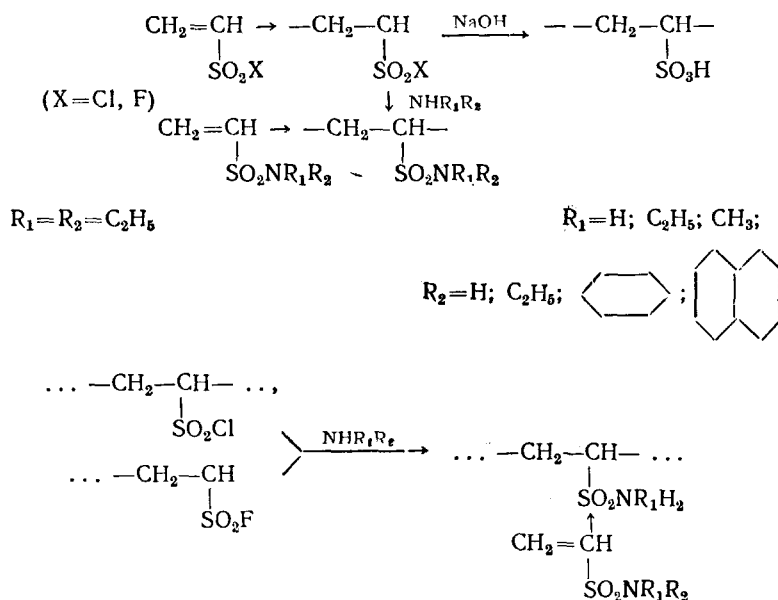


Рис. 5. Производные поливинилсульфокислот

С некоторыми аминами превращения достигают 80% (рис. 5)²¹. В табл. 1 приведены результаты реакций с поливинилсульфотриидами и поливинилсульфохлоридами.

Подбирая соответствующие условия реакции, можно избежать сшивания цепей, которое происходит, например, с аммиаком. Можно ли при этом избежать также образования внутримолекулярного сульфимида, пока нами не исследовано.

ТАБЛИЦА 1

Превращение поливинилсульфотрифторидов и хлоридов при реакциях с различными аминами

Реагирующий амин	...—CH ₂ —CH—... SO ₂ F		...—CH ₂ —CH—... SO ₂ Cl	
	Темпе- ратура, °C	Степень замеще- ния, мол. %	Темпе- ратура, °C	Степень замещения, мол. %
Аммиак	60	55	20	73
<i>n</i> -Гексиламин	—	—	20	95
Гексаметилендиамин	45	45	—	—
Диэтиламин	55	81	—	—
Анилин	65	33	20	94
<i>p</i> -Фенилендиамин	20	46	—	—
<i>N</i> -диметил- <i>p</i> -фенилендиамин	—	—	20	14
β -Нафтиламин	—	—	20	55
α -Аминопиридин	—	—	20	42

IV. ПОЛИ-*p*-ЛИТИЙСТИРОЛ И ЕГО РЕАКЦИИ

Щелочные и щелочноземельные металлоорганические соединения принадлежат к наиболее реакционноспособным веществам низкомолекулярной органической химии. Можно ожидать, что они будут реагировать аналогично с высокомолекулярными соединениями. Но следует остерегаться, чтобы высокая активность металлоорганических группировок, присоединяющихся к макромолекулам, не привела бы к нежелательным побочным реакциям. Поэтому оказалось удивительным, что в определенных условиях, при реакции поли-*p*-йодстирола с бутиллитием йод может почти количественно обмениваться с литием, без всяких внутри- и межмолекулярных побочных реакций²² (рис. 6):

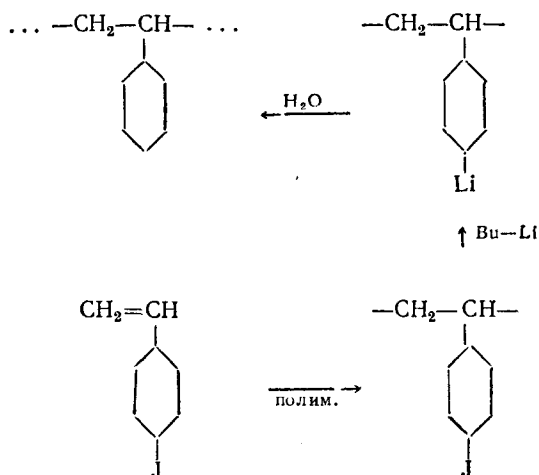


Рис. 6

Пожалуй, наилучшее доказательство удовлетворительного течения вышеприведенной последовательности реакций можно видеть в том, что, исходя из тактического, кристаллического полистирола, можно снова через полийодстирол и полилитийстирол получить кристаллизующийся, т. е. тактический полистирол²³.

Насколько нам известно, полилитийстирол является первым макромолекулярным щелочно-металлоорганическим соединением с определенной структурой. Он так же активен, как и соответствующие низкомолекулярные соединения; можно проводить многочисленные реакции и получать многие, большей частью неизвестные до сих пор, производные полистирола с превращениями основного звена, которые соответствуют, приблизительно, превращениям фениллития. На рис. 7 представлены реакции, которые были успешно проведены.

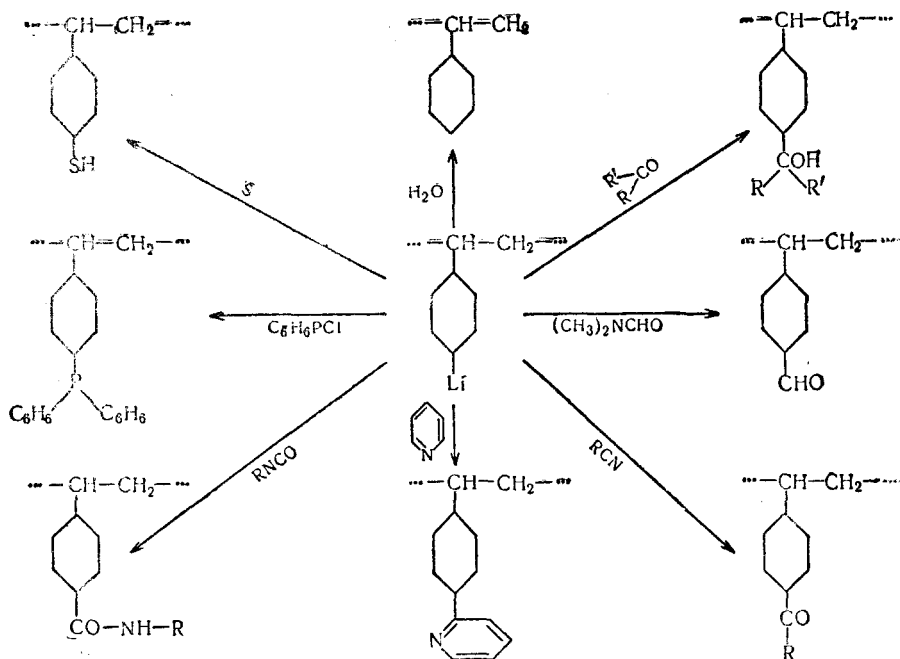


Рис. 7

Гидролиз поли-*p*-литийстирола уже упоминался; он приводит снова к полистиролу. Реакции с альдегидами или кетонами дают, соответственно, вторичные или третичные спирты, которые, например, могут быть идентифицированы в виде динитробензоатов²⁴. С диметилформамидом получают поли-*p*-формилстирол, который из его мономера можно было до сих пор получать лишь в сшитой форме²⁵. С нитрилами из поли-*p*-литийстирола образуются полимерные кетона, например с бензонитрилом получается поли-*p*-винилбензофенон (60%). Проводились также реакции с пиридином, фенилизоцианатом и дифенилхлорфосфином; последний дает поли-*p*-винилтрифенилфосфин (75%), окисляющийся в полимерный фосфиноксид и с щелочными галогенидами может быть превращен в четвертичное фосфониевое производное. С элементарной серой гладко получается поли-*p*-меркаптостирол²⁶ (67%), который обычно в нешитом виде получается только многоступенчатым путем²⁷. Последняя реакция показывает, что, исходя из поли-*p*-литийстирола, можно простым путем прийти к производным стирола, с большим трудом получаемым из мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schönbein, 1846, nach W. Prandtl, Deutsche Chemiker in der ersten Hälfte des 19 Jahrhunderts. Verlag Chemie, Weinheim, 1956, стр. 233 ff.
2. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Verlag Springer, Berlin, 1932.

3. H. Staudinger, *Organische Kolloidchemie*, Verlag Vieweg, Braunschweig, 1950.
 4. R. Hart, *Makr. Chem.*, **32**, 51 (1959) и прежние работы.
 5. G. Smets, P. Flore, *J. Polymer Sci.*, **35**, 519 (1959) и прежние работы.
 6. G. Smets, *Makr. Chem.*, **34**, 190, 240 (1959).
 7. G. Smets и сотрудники, *J. Polymer Sci.*, **40**, 203, 217 (1959).
 8. W. Kern, R. C. Schulz, *Angew. Chem.*, **69**, 153 (1957).
 9. W. Kern, *Chem.—Ztg.*, **82**, 71 (1958).
 10. R. C. Schulz, *Kunststoffe—Plast.*, **6**, 32 (1959) и прежние работы.
 11. R. C. Schulz, P. Elzer, W. Kern, *Chimia*, **13**, 237 (1959).
 12. R. C. Schulz, I. Löflund, W. Kern, *Makr. Chem.*, **28**, 58 (1958).
 13. R. C. Schulz, E. Müller, W. Kern, *Naturwiss.*, **45**, 440 (1958).
 14. R. C. Schulz, *Kunststoffe—Plast.*, **6**, 32 (1959).
 15. H. Vielhaber, Диссертация, Mainz, 1959.
 16. C. E. Marvel, C. L. Levesque, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 280 (1938); **61**, 3234 (1939).
 17. W. Copper, E. Catterall, *Chem. & Ind.*, **1954**, 1514.
 18. R. C. Schulz, P. Elzer, W. Kern, *Chimia*, **13**, 235, 237 (1959).
 19. W. Kern, E. C. Schulz, W. Schefer, *Angew. Chem.*, **69**, 167 (1957).
 20. J. Petit, B. Houel, *C. r.*, **246**, 1427, 2488 (1958).
 21. W. Kern, R. C. Schulz, H. Schlesmann (готовится к печати).
 22. W. Kern, R. C. Schulz, H. Schlesmann, *Makr. Chem.* (в печати).
 23. D. Braun, *Makr. Chem.*, **30**, 85 (1959).
 24. D. Braun, *J. Polymer Sci.*, **40**, 578 (1959).
 25. D. Braun, *Makr. Chem.*, **33**, 181 (1959).
 26. R. H. Wiley, R. H. Hobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2499 (1949); *J. Polymer Sci.*, **5**, 483 (1950).
 27. D. Braun, *Chimia*, **14**, 24 (1960).
 28. C. G. Overberger, A. Lebovits, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3675 (1955); **78**, 4792, (1956).
-