

Hochfunktionalisierte Polykationen

Poly(methylenamin) – Synthese eines Polymers mit der höchstmöglichen Zahl an Aminogruppen an einer polymeren Hauptkette**

Markus Klapper,* Corneliu Hamciuc, Rainer Dyllick-Brenzinger* und Klaus Müllen*

Ein grundlegendes Forschungziel ist es oft, theoretische Obergrenzen in der Praxis zu erreichen. Ein Beispiel sind Polymere mit einer maximalen Zahl an Aminofunktionen an der Hauptkette. In industriellen Anwendungen werden die Eigenschaften dieser Polymere zur Bildung stabiler Amino-Metall-Komplexe^[1] und zur Aggregatbildung durch Wechselwirkung von Aminogruppen mit Oberflächen, z.B. bei der Abwasserbehandlung,^[2] genutzt. Auch als Flockungsmittel in der Papierindustrie finden Polyamine Verwendung.^[3] Alle

[*] Dr. M. Klapper, Prof. Dr. K. Müllen, Dr. C. Hamciuc
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-100
E-mail: klapper@mpip-mainz.mpg.de
muellen@mpip-mainz.mpg.de

Dr. R. Dyllick-Brenzinger
BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen (Deutschland)
Fax: (+49) 621-60-40855
E-mail: rainer.dyllick-brenzinger@baf-ag.de

[**] Dieses Projekt wurde von der BASF AG, Ludwigshafen, finanziell unterstützt.

bisher beschriebenen Aminopolymere, z. B. durch kationische Ringöffnungspolymerisation synthetisiertes Poly(ethylenimmin)^[4] und Poly(vinylamin) aus Vinylformamid.^[5] enthalten nur eine Aminogruppe pro zwei Kohlenstoffatome. Verbindungen, deren Kohlenstoffatome sämtlich mit Aminoeinheiten funktionalisiert sind, finden sich unter den Naturstoffen (Kohlenhydrate) und in Form einiger synthetischer organischer Verbindungen niedriger Molmasse wie 1,2,3,4,5-Penta-n-aminopentan.^[6] Dagegen ist es bislang nicht gelungen, die Zahl der gebundenen „aktiven“ Aminogruppen in Polymeren zu erhöhen, um die Effizienz der Polymerzusätze in den eingangs genannten Anwendungen zu steigern.

Wir präsentieren hier die erste Synthese von Poly(methylenamin) (**1**), einem neuen aminofunktionalisierten Polymer mit einer Aminogruppe an jedem Kohlenstoffatom. Dieses Polymer weist den höchstmöglichen Gehalt an funktionellen Gruppen auf und liefert nach Protonierung ein kationisches Polymer mit der höchsten bisher bekannten Ladungsdichte.

Poly(methylenamin) (**1**) kann nicht durch direkte Polymerisation z. B. von 1,2-Diaminoethylen hergestellt werden, da sich Monomere dieses Typs durch Tautomerie in eine nichtpolymerisierbare Azomethinform umwandeln. Wie in der Synthese von Poly(vinylamin),^[5] bei der *N*-Vinylformamid als Monomer eingesetzt wird, müssen deshalb die Aminogruppen geschützt werden. In einem ersten Ansatz versuchten wir, *N,N*'-Diacetyl-1,2-diaminoethylen^[7] zu polymerisieren, doch erwies sich dieses Monomer als nichtpolymerisierbar. Dies kann auf sterische Gründe zurückzuführen sein – möglicherweise schirmen die Acetylgruppen die polymerisierbare Doppelbindung zu stark ab. Weiter untersuchten wir die Polymerisation von cyclischen Imidazolin-2-on-Monomeren. Erste Experimente mit 1,3-2*H*-4-Imidazolin-2-on (**3**)^[8] (Schema 1) wurden in DMF oder NMP (Methyl-

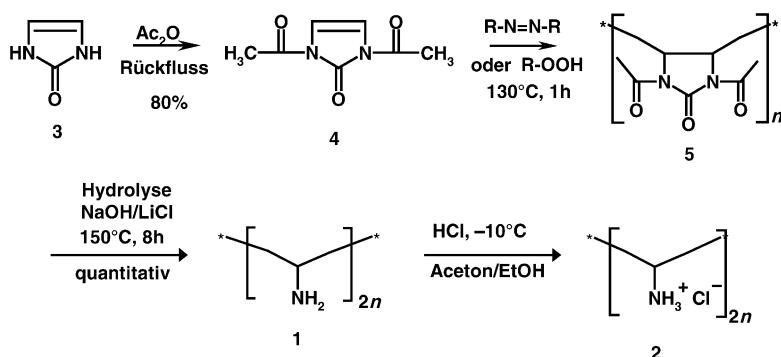
pyrrolidon) als Lösungsmittel durchgeführt. Es wurden jedoch nur geringe Mengen an Oligomeren erhalten. Die Polymerisation in Substanz war ebenfalls nicht erfolgreich, da bei der hohen Temperatur, die zum Schmelzen des Monomers notwendig ist (242 °C), teilweise Zersetzung des Monomers auftrat. Eine mögliche Erklärung für die geringe Reaktivität von **3** in der radikalischen Polymerisation ist aber auch die Bildung von stabilen 2-Hydroxyimidazol-Radikalen, die wegen ihres „aromatischen“ Charakters keine Neigung zur Polymerisation zeigen.^[9]

Schließlich untersuchten wir 1,3-Diacetyl-1,4-imidazolin-2-on (**4**), das durch Acetylierung von **3** zugänglich ist, als ein weiteres symmetrisches Monomer.^[8] Die Acetylgruppen schützen nicht nur die Aminogruppen, sondern senken außerdem den Schmelzpunkt auf eine Temperatur, die eine Substanzpolymerisation zulässt. Im Unterschied zum „offenen“ *N,N*'-Diacetyl-1,2-aminoethylen unterdrückt die Ringstruktur die Rotation der Acetylgruppen, sodass die sterische Abschirmung der wachsenden Radikale verringert sein sollte.

Das erhaltene Monomer **4** kann unter Verwendung von Azo-Initiatoren oder Peroxiden in einer radikalischen Polymerisation umgesetzt werden (Schema 1). Hohe zahlen- (M_n) und massengemittelte Molekulargewichte (M_w) für Poly(1,3-diacetyl-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-on) (**5**) wurden ausschließlich durch Substanzpolymerisation erhalten, während mit steigendem Lösungsmittelgehalt M_n stark abnimmt (Tabelle 1, Einträge 3–5). Dieser Effekt könnte mit einem Ausfallen des Produkts zu einem frühen Zeitpunkt der Polymerisation oder durch Radikaltransferreaktionen mit dem Lösungsmittel (DMF oder NMP) erklärt werden. Da der Schmelzpunkt von **4** immer noch relativ hoch liegt, muss die Substanzpolymerisation bei etwa 130 °C durchgeführt

werden. Die höchsten Molekulargewichte für **5** ($M_n = 104\,000$, Tabelle 1, Eintrag 2) erhielten wir mit dem sich langsam zersetzenen Initiator 1,1'-Azobis-(1-cyancyclohexan).^[10]

Als größte Schwierigkeit bei der Synthese von Poly(methylenamin) (**1**) erwies sich die Hydrolyse der cyclischen Harnstoff-Einheiten (Schema 1). Es wurden zahlreiche Reaktionsbedingungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln, Basen und Säuren untersucht. Die besten Ergebnisse wurden mit Ethylenglycol als Lösungsmittel und NaOH als Base erzielt. LiCl wurde zugegeben, um die Löslichkeit des Polymers zu verbessern. Während die Acetylgruppen leicht hydrolysiert werden konnten, waren zur Spaltung des cyclischen Harnstoffs drastische Bedingungen notwendig (siehe Experimentelles).



Schema 1. Synthese von Poly(methylenamin) (**1**).

Tabelle 1: Polymerisation von **4** zu **5** mit 1,1'-Azobis-(1-cyancyclohexan) (ACC) als Initiator.

Nr.	mg ACC	ACC:4	T [°C]	Solvans	M_n [g mol ⁻¹] ^[a]	M_w [g mol ⁻¹] ^[a]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
1	2.46	1:500	130	in Substanz	29 800	94 100	1	91
2	0.73	1:2000	130	in Substanz	104 000	263 000	1	93
3	1.46	1:1000	125	0.1 mL DMF	66 000	172 000	1	90
4	1.46	1:1000	125	0.7 mL DMF	13 000	34 500	1	85
5	1.46	1:1000	125	4 mL DMF	3200	4000	10	65

[a] Bestimmt durch Gelpermeationschromatographie in THF, Polystyrol-Standard.

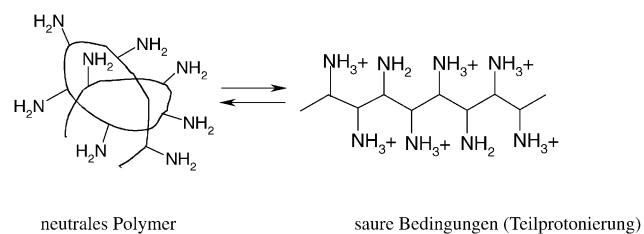
Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigt deutlich die Gegenwart der CH-Protonen in der Hauptkette durch ein breites Singulett bei $\delta = 2.85$ ppm an. Die NH_2 -Protonen sind nicht sichtbar, da sie mit dem als Lösungsmittel verwendeten D_2O austauschen. Das IR-Spektrum von **1** signalisiert das vollständige Verschwinden der Carbonylgruppe, Signale der C-N-Bindung (1595 cm^{-1}) und der NH_2 -Gruppen (3420 cm^{-1}) sind jedoch deutlich sichtbar.

Das Molekulargewicht von **1** (M_n) konnte nicht durch GPC bestimmt werden, da zu starke Wechselwirkungen zwischen dem polaren Polymer und der GPC-Säule auftraten. Da es keinen Hinweis auf eine Zersetzung bei der Hydrolyse gibt, berechneten wir M_n für **1** aus den Molekulargewichten des Ausgangspolymers **5**. Nach Abspaltung der Schutzgruppen verringert sich das Molekulargewicht auf 34 %, d. h., ein Vorstufen-Polymer mit $M_n = 104\,000$ sollte ein Polyamin mit $M_n = 35\,000$ ergeben.

Zur Untersuchung der Basizität des Polymers wurden 15 mg von **1** in 10 mL Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure (0.1N) titriert (Potentiograph E536, Elektrode Metrohm 6.0203.100). Bemerkenswerterweise wurde bis pH 1 keine quantitative Protonierung beobachtet, und die Titrationskurve war sehr flach. Der Protonierungsgrad kann auf ca. 70% geschätzt werden. Dieses Resultat ist in Einklang mit dem Protonierungsgrad von 1,2,3,4,5-Penta-*n*-aminopen-tan, der bei pH 1 etwa 80% beträgt.^[11] Die unvollständige Protonierung kann durch die wachsende Ladungsdichte an der Polymerhauptkette erklärt werden. Quantenmechanische Rechnungen an Ausschnitten von Poly(methylenamin) zeigen, dass eine vollständige Protonierung aller primären Aminogruppen in wässrigen Systemen unwahrscheinlich ist.^[12] Die Protonierung kann auch ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden (in D₂O). Dabei verschiebt sich die Resonanz der CH-Protonen bei Zugabe von 1N HCl in D₂O kontinuierlich von δ = 2.85 ppm (pH 12) zu 3.84 ppm (pH 1.5).

Da die GPC fehlschlug, untersuchten wir **1** durch viskosimetrische Messungen in Wasser. Die inhärente Viskosität einer Lösung von neutralem **1** (10 g L^{-1} in H_2O , 20°C) ($M_n = 10100$, erhalten durch Hydrolyse eines Polymers mit $M_n = 29800$, Tabelle 1, Eintrag 1) beträgt $\eta_{inh} = 0.182 \text{ g L}^{-1}$. Für eine entsprechende Lösung von „protoniertem“ Poly(methylenamin-hydrochlorid) (**2**, 10 g L^{-1} in Wasser) wurde eine inhärente Viskosität von $\eta_{inh} = 0.45 \text{ g L}^{-1}$ bestimmt. Diese Differenz lässt sich mit einem starken Polyelektrolyteffekt erklären, der typisch für Polykationen und Polyanionen ist.^[13] Die niedrige Viskosität der neutralen Polymere deutet auf eine Knäuelstruktur hin. Mit steigender Ladungsdichte erhöht sich auch die Abstoßung der Ladungen an der Polymerhauptkette. Dies führt zu einer Aufweitung der Knäuelstruktur bis hin zu einer ausgestreckten, linearen Kette (Schema 2) und folglich zu einer höheren Viskosität der Lösung. Dieser Wechsel der Kettenkonformation kann durch Zugabe von Salzen wieder rückgängig gemacht werden, indem die zugesetzten Ionen die Ladungen voneinander abschirmen. Bei Erhöhung z. B. der NaCl -Konzentration von 0 auf 1 mol L^{-1} sinkt die Viskosität aufgrund der Ladungsabschirmung von $\eta_{inh} = 0.45 \text{ g L}^{-1}$ auf 0.11 g L^{-1} .

Wir haben die erste Synthese von Poly(methylenamin) (**1**) beschrieben, einem neuen Typ von aminofunktionalisiertem



Schema 2. Konformationsänderung von **1** durch den Polyelektrolyteffekt.

Polymer, das eine primäre Aminogruppe an jedem Kohlenstoffatom der Hauptkette trägt. Das Polymer ist stark basisch und lässt sich bis zu einem hohen Grad protonieren. Die protonierte Spezies hat mit die höchste bekannte Ladungsdichte eines Polymers. **1** markiert einen Grenzwert hinsichtlich der Zahl an Funktionalitäten und – in protoniertem Zustand – der Ladungsdichte. Von seinen Eigenschaften können neue Erkenntnisse zum Verhalten von geladenen synthetischen und natürlichen Polymeren abgeleitet werden. Zurzeit untersuchen wir den Polyelektrolyteffekt in Lösung mit Streumethoden und Viskositätsmessungen. Die Komplexbildung mit Metallionen und die Wechselwirkung mit Oberflächen sollten wegen der hohen Konzentration an Aminogruppen gegenüber bekannten Polyaminen^[2,3] verbessert sein und eine wichtige Rolle für die eingangs erwähnten Anwendungen spielen. Weiter könnte dieses Polymer als Membran für Brennstoffzellen interessant sein, da es eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen sollte. Schließlich kann eine Vielzahl an Umwandlungen an den Aminofunktionen von Poly(methylenamin) ausgeführt werden, z.B. Alkylierungen, Acylierungen oder Cyclisierungen, was eine breite Auswahl an neuen Polymerstrukturen ermöglicht.

Experimentelles

5: Eine Mischung von 1 g **4** und 1.46 mg 1,1'-Azobis-(1-cyancyclohexan) in Sustanz oder in DMF (Tabelle 1) wird unter Argon (15 min Spülen des Kolbens mit Ar) 1 h bei 130°C erhitzt. Die Polymerisation ist schnell und exotherm. Das erhaltene Polymer wird in DMF gelöst und in Methanol ausgefällt, der Rückstand abfiltriert und getrocknet (Ausbeuten und Molekulargewichte siehe Tabelle 1). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.5$ (s, 6 H, CH_3), 4.1 ppm (m, 2 H, $\text{CH}-\text{CH}$); M_n wurde mit GPC bestimmt (in THF, Polystyrol-Standard).

2 durch Hydrolyse von **5**: Eine Mischung aus 2.5 g **5**, 0.6 g Lithiumchlorid, 7 mL Ethylenglycol, 4 mL Wasser und 6 g Natriumhydroxid wird 8 h unter Rückfluss (150–155°C) erhitzt. Die Mischung wird abgekühlt und mit 20 mL Wasser verdünnt. Das erhaltene Polymer ist wasserlöslich und kann in Form des Chlorhydrats gefällt werden. Dazu wird die wässrige basische Lösung mit konzentrierter HCl (37 %) versetzt, bis eine 6N HCl-Lösung entstanden ist. Diese Mischung wird auf –10°C gekühlt und mit 100 mL Aceton verdünnt. Es fällt ein Niederschlag aus, der das Chlorhydrat von **1** enthält. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird in einem Kolben mit 1 g NaOH und 100 mL Ethanol 10 h gerührt. Dann wird HCl zugegeben, bis ein pH-Wert von etwa 7 erreicht ist, und die Lösung wird abfiltriert. Das Ethanolfiltrat wird auf etwa 50 mL eingeeignet und mit 50 mL HCl (37 %) versetzt. **2** fällt in Form des Hydrochlorids aus, wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. ¹H-NMR (250 MHz, D₂O, pH 2.5): δ =

3.84 ppm (s, 1H, CH); ^{13}C -NMR (D_2O , 125 MHz, Standard 1,4-Dioxan): $\delta = 56.0$ ppm (CH, br.).

1 aus **2**: 1 g **2** wird in 25 mL Wasser gelöst und an einem Ionenaustauscher filtriert (Amberlite IRA 400 (Cl), Aldrich). **1** wird aus dem Filtrat nach Gefrieretrocknung isoliert. Spuren von Wasser werden im Hochvakuum entfernt. ^1H -NMR (250 MHz, D_2O , pH 10.2): $\delta = 2.85$ ppm (s, 1H, CH); ^{13}C -NMR (D_2O , 125 MHz, Standard 1,4-Dioxan, pH 10.2): $\delta = 51.3$ ppm (CH, br.).

Eingegangen am 27. März 2003,
veränderte Fassung am 7. Juli 2003 [Z51500]

Stichwörter: Polyamine · Polyelektrolyteffekt · Polymerisationen · Protonierungen

-
- [1] B. L. Rivas, G. V. Seguel, K. E. Geckeler, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, 251, 97.
 - [2] a) „Flocculants“: H. Burkert, J. Hartmann in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 14*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 201–212; b) „Polyethyleneimine—Physical Properties and Applications“: D. Horn in *Polymeric Amines and Ammonium Salts* (Hrsg.: E. J. Goethals), Pergamon, New York, **1980**, S. 330; c) I. Voigt, F. Simon, H. Komber, H.-J. Jacobasch, S. Spange, *J. Coll. Polym. Sci.* **2000**, 278, 48; d) I. Voigt, F. Simon, K. Estel, S. Spange, *Langmuir* **2001**, 17, 3080.
 - [3] F. Linhart, *Grundlagen der Chemie für Papieringenieure*, Papier-technische Stiftung, München, **1990**.
 - [4] T. Saegusa, Y. Chujo, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1990**, 33, 31.
 - [5] a) R. B. Pischmidt, Jr., W. L. Renz, W. E. Carroll, K. Yacoub, J. Drescher, A. F. Nordquist, N. Chen, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1997**, 34, 1885; b) S. Spange, A. Madl, U. Eismann, J. Utecht, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1997**, 18, 1075; c) A. Madl, S. Spange, *Macromol. Symp.* **2000**, 161, 149.
 - [6] G. J. Reiss, A. Zimmer, K. Hegetschweiler, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, 56, 284.
 - [7] a) P. Ruggli, R. Ratti, E. Henzi, *Helv. Chim. Acta* **1929**, 12, 332; b) C. Grundmann, H. Ulrich, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 271.
 - [8] a) R. Duschinsky, L. A. Dolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2350; b) D. R. Haines, N. J. Leonard, D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 474.
 - [9] A. Samuni, P. Neta, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1629.
 - [10] *Polymer Handbook*, 4th ed. (Hrsg.: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke), Wiley, New York, **1999**, S. II/87.
 - [11] A. Zimmer, Dissertation, Universität Saarbrücken, **2000**, S. 143.
 - [12] A. Schäfer, BASF AG, persönliche Mitteilung. In den DFT-Rechnungen zur Molekülstruktur von 1,2,3,4,5,6-Hexaamino-*n*-hexan wurden das BP86-Funktional (J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822) und eine Split-Valence-Basis (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571) mit Polarisationsfunktionen an C- und N-Atomen verwendet. Die Rechnungen wurden mit dem Programm paket Turbomole (M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1746) unter Anwendung der RI-J-Näherung (K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652) ausgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass bestimmte Konformationen mit typischen H-Brücken-Mustern bevorzugt sind.
 - [13] M. Antonietti, S. Förster, M. Zisenis, J. Conrad, *Macromolecules* **1995**, 28, 2270.