

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

1972

№ 5

УДК 541.64 : 542.952 : 547.391

СИНТЕЗ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА

М. Г. Krakovyan, Е. В. Anufrieva, С. С. Skorohodov

Работы по синтезу полимеров, содержащих антраценовые группы, связаны с такими задачами, как получение полимерных сцинтилляторов, фотопроводящих покрытий, радиационно-устойчивых материалов, органических полупроводников и др. [1—4].

Антраценовые группы, ковалентно присоединенные к макромолекулам полимеров, были использованы нами в качестве люминесцирующих меток («репортеров»), необходимых для исследования релаксационных свойств и конформационных превращений макромолекул методом поляризованной люминесценции [5—7]. В этом случае содержание антраценовых ядер в полимере должно быть достаточно низким, чтобы не исказить свойств исследуемой макромолекулы.

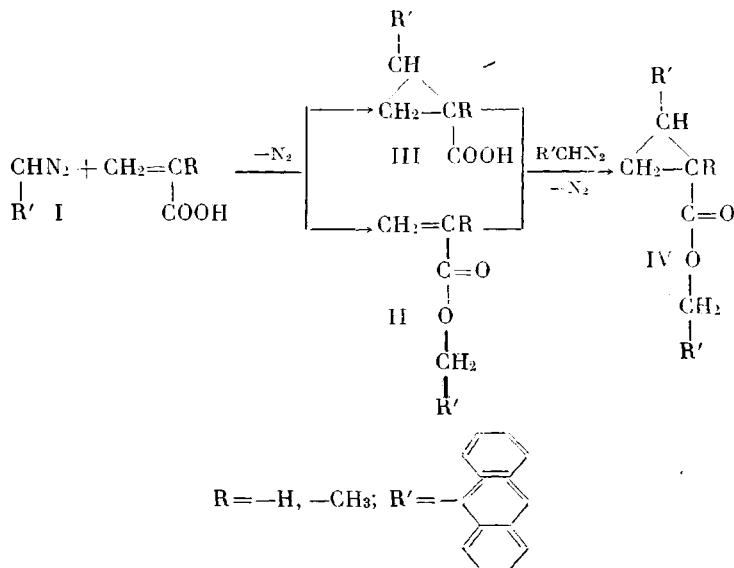
Наиболее удобным способом введения антраценовых люминесцирующих меток в макромолекулы полимеров, не содержащие реакционноспособных функциональных групп (например, в полиметилметакрилат (ПММА)), является сополимеризация соответствующего мономера (метилметакрилата (ММА)) с антраценсодержащим мономером. При этом важно, чтобы растущий конец цепи в условиях полимеризации не взаимодействовал с антраценовым ядром, так как это может привести к искажениям в структуре полимера (добавочные разветвления, спивки) и к изменению строения, а следовательно, и оптических свойств метки. При использовании MMA в качестве основного мономера реакция растущей макромолекулы с антраценовой группой, по-видимому маловероятна, так как показано, что при свободно-радикальной полимеризации MMA антрацен, введенный в полимеризующуюся систему, оказывает лишь очень слабое ингибирующее действие [8] и к образующимся макромолекулам не присоединяется [9].

В качестве антраценсодержащего мономера для сополимеризации с MMA ранее был использован 9-винилантрацен [10]. Однако специфика его структуры (сопряжение экзоциклической двойной связи с антраценовым ядром, пространственное экранирование α -углеродного атома винильной группы) приводила к резкому понижению выхода и молекулярного веса сополимера и к заниженному содержанию антрацена в сополимере по сравнению с исходной смесью мономеров.

Можно было предположить, что 9-антрилметиловые эфиры акриловых кислот (структура II) (АМЭАК), в которых сопряжение антраценового ядра с акрилоильными остатками нарушено введением метиленовой группы и понижены стерические затруднения, будут более активны в процессе полимеризации. Попытка получения мономеров типа II уже была предпринята [4]. При взаимодействии 9-антрилметилового спирта с хлорангидридами соответствующих кислот в присутствии триэтиламина и фенил- α -нафтиламина была получена смесь продуктов с температурой

плавления 105—119°, из которой антрилметиловые эфиры акриловых кислот в виде индивидуальных соединений выделены не были.

Для получения соединений II мы использовали реакции между антраценсодержащим алифатическим диазосоединением 9-антрилдиазометаном (соединение I) и акриловыми кислотами [11]. Реакции диазоалканов с карбоновыми кислотами, приводящие к образованию сложных эфиров, обычно протекают легко и количественно уже при комнатной температуре [12]. Однако при взаимодействии непредельных соединений с 9-антрилдиазометаном возможно образование циклопропановых производных [13]. Поэтому сумма возможных реакций при взаимодействии соединения I с акриловыми кислотами может быть представлена следующей схемой:



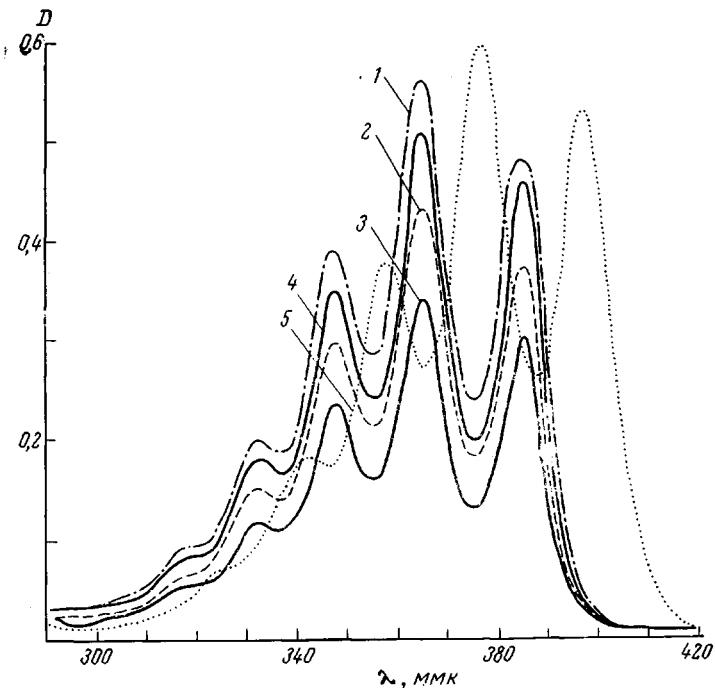
Скорости процессов, приводящих к образованию соединений II и III, весьма различны. Для получения циклопропанового производного III приходилось нагревать раствор эквимолекулярных количеств соединения I и ММА в бензоле 15 час. при 60° [13], в то время как реакция между уксусной кислотой и соединением I в гексане, моделирующая процесс образования соединения II, протекала уже при комнатной температуре за несколько минут [14]. Образование соединения IV при достаточном избытке кислоты по отношению к соединению I вообще практически исключено. Поэтому наиболее вероятным продуктом указанной реакции является соединение II. Это подтверждается исследованием полученных соединений методами ИК- и УФ-спектроскопии, люминесценции и элементарным анализом. В ИК-спектрах этих соединений, в отличие от спектра описанного ранее 9-антрилметилового эфира уксусной кислоты [14], появляется полоса поглощения 1630 cm^{-1} , характерная для двойной связи, а полоса C=O -группы в результате сопряжения с двойной связью смещается в сторону меньших частот (1710 вместо 1730 cm^{-1}).

Спектры поглощения и флуоресценции полученных соединений хорошо совпадают со спектрами модельного соединения 9-антрилметилового эфира уксусной кислоты (рисунок).

Для получения образцов ПММА с люминесцирующими группами мы осуществили свободно-радикальную сополимеризацию ММА с 9-антрилметиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот. Во всех исследованных нами случаях выходы и молекулярные веса полимеров лишь незначительно менялись при добавлении мономера II к ММА (в качестве примера в таблице приведены данные о сополимеризации ММА и АМЭАК). Доля антраценсодержащих звеньев в полученных сополимерах

в 1,5—2 раза меньше, чем для соответствующих мономеров в исходных смесях.

Для того чтобы оценить вероятность взаимодействия макрорадикалов с ароматическими или метиленовыми группами антраценсодержащих звеньев, были проведены специальные исследования. 1. Осуществлена полимеризация MMA в сопоставимых условиях в присутствии модельного соединения, не содержащего винильной группы 9-антрилметилового эфира уксусной кислоты (таблица). Введение этого соединения в полимеризующуюся систему практически не влияло на выход и молекулярный вес



Спектры поглощения растворов в диоксане:

1 — 9-антрилметилового эфира метакриловой кислоты ($c = 5,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 2 — 9-антрилметилового эфира акриловой кислоты; 3 — 9-антрилметилового эфира уксусной кислоты ($c = 3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 4 — сополимера метилметакрилата и 9-антрилметилового эфира метакриловой кислоты (сополимера = 0,1%); 5 — 9,10-диметилантрацена

полимера и не приводило к появлению антраценовых групп в составе ПММА. 2. Измерены спектры поглощения и флуоресценции сopolимеров MMA и соединения II. Они хорошо совпадают со спектрами монозамещенного антрацена (соответствующие максимумы в спектрах поглощения и флуоресценции мезо-дипроизводных антрацена смешены в длинноволновую область на 10—12 мк) (рисунок). 3. Показано, что спектральные характеристики и определенная методом поляризованной люминесценции внутримолекулярная подвижность синтезированных в данной работе сopolимеров аналогичны характеристикам сopolимеров, полученных при метилировании полиметакриловой кислоты с 9-антрилметакрилоилоксиметановыми метками [5]. 4. Исследования по диэлектрической релаксации растворов ПММА в толуоле, приведенные Бурштейн и Малиновской, показали, что ПММА, содержащий одну антраценовую группу на 400 мономерных звеньев, в толуоле имеет такие же релаксационные характеристики (времена релаксации, энергия активации), как и обычный ПММА, измеренный в тех же условиях*.

* Авторы приносят искреннюю благодарность Л. Л. Бурштейн и В. П. Малиновской за исследования по диэлектрической релаксации растворов ПММА с 9-антрилацилоксиметановыми группами, проведенные в ИВС АН СССР.

Получение сополимеров ММА и АМЭАК

Опыт, №	Антрацен-содержащее соединение (AC), мг	ММА, мл	Мольное соотношение ММА и AC	Толуол, мл	ДАК, мг	Выход полимера		Соотношение звеньев ММА и АМЭАК в сополимере	[η]	$M \cdot 10^{-5} *$
						г	% от теоретич.			
1	—	5	—	7,5	10	3,3	66	—	1,5	6,0
2	9-Антил-ацетоксиметан; 39	5	300 : 1	7,5	10	3,1	62	—	1,4	5,9
3	АМЭАК; 12,3	5	1000 : 1	7,5	10	3	60	1700 : 1	1,4	5,9
4	АМЭАК; 20,4	5	600 : 1	7,5	10	3	60	1200 : 1	1,3	4,8
5	АМЭАК; 61,3	5	200 : 1	7,5	10	2,5	50	390 : 1	1,1	3,9

* Молекулярный вес M полимеров рассчитывали, исходя из характеристической вязкости их растворов в дихлорэтане, измеренной при 25° по формуле $[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} M^{0.68}$ [15]

Полученные данные позволяют считать, что в исследованных условиях макрорадикал растущей цепи взаимодействует только с винильной группой мономеров соединения II.

Синтезированные описанным способом образцы ПММА с антраценсодержащими люминесцирующими метками были использованы для исследования его внутримолекулярной подвижности методом поляризованной люминесценции [6].

Таким образом, в настоящем исследовании удалось получить индивидуальные антраценсодержащие акрилаты, которые могут быть использованы для введения люминесцирующих групп в полимеры методом свободно-радикальной полимеризации. Можно полагать, что эти мономеры окажутся активными и в анионной сополимеризации.

Экспериментальная часть

Получение АМЭАК. К раствору 0,52 г (0,0024 моля) 9-антрилдиазометана [14] в петролейном эфире при комнатной температуре добавляли 1,5 мл (0,021 моля) дважды перегнанной акриловой кислоты и перемешивали 10 мин. Раствор фильтровали, растворитель и избыток акриловой кислоты полностью отгоняли в вакууме при комнатной температуре, желтый маслянистый остаток, кристаллизующийся при стоянии, растворяли в смеси 5 мл дистиллового эфира и 1,5 мл этанола. Образующиеся при медленном испарении растворителя при 0—5° оранжевые кристаллы отделяли, быстро промывали небольшим количеством охлажденного этанола и сушили в вакууме до постоянного веса. Выход АМЭАК 0,28 г (45% от теоретич.), т. пл. 85—87°.

Найдено, %: С 82,51; 82,67; Н 5,59; 5,70. $C_{18}H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 82,42; Н 5,38.

9-Антилметиловый эфир метакриловой кислоты. К раствору 0,15 г (0,00069 моля) 9-антрилдиазометана в 45 мл гексана при комнатной температуре добавляли 0,1 мл (0,0012 моля) дважды перегнанной метакриловой кислоты. Выделение и очистку продукта проводили аналогично описанному выше. Было получено 0,155 г (80% от теоретич.) оранжевых кристаллов 9-антрилметилового эфира метакриловой кислоты, т. пл. 85—86,5°.

Найдено, %: С 82,40; 82,64; Н 6,00; 6,16. $C_{19}H_{16}O_2$. Вычислено, %: С 82,59; Н 5,83.

Сополимеры АМЭАК с метилметакрилатом. Свободно-радикальную сополимеризацию ММА и АМЭАК проводили в атмосфере аргона, в запаянных ампулах. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), растворитель — толуол. В таблице в качестве примера приведены результаты серии опытов по сополимеризации ММА и АМЭАК. В серию, помимо гомополимеризации ММА (опыт 1) включена также полимеризация ММА в присутствии 9-антрилацетоксиметана (опыт 2). Опыт 2 поставлен для оценки вероятности радикального замещения во-

дородных атомов метиленовой группы или ароматического ядра в 9-антрилацилоксисметановой системе в условиях полимеризации.

Полимеризацию в данной серии опытов проводили при 60° в течение 8 час. Полимеры выделяли, разбавляя содержимое ампул трехкратным объемом толуола и осаждая петролейным эфиром. Затем переосаждение повторяли еще три раза, тщательно промывая выделенные полимеры петролейным эфиром. При дальнейшей очистке количество антраценовых групп в образцах не менялось.

Содержание антраценовых групп в полимерах определяли по оптической плотности в полосе поглощения антрилацилоксисметановой группы. В качестве модельного соединения для определения коэффициента экстинкции 9-антрилацилоксисметановой группы, входящей в состав полимера, использовали 9-антрилапетоксиметан.

Выводы

1. Для введения люминесцирующих групп в широкий круг полимеров разработан синтез новых активных антраценсодержащих мономеров — антрилметиленовых эфиров акриловой и метакриловой кислот.

2. На примере свободно-радикальной сополимеризации полученных мономеров с метилметакрилатом показана возможность получения высокомолекулярных сополимеров с варьируемым содержанием люминесцирующих групп.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Франц. пат. 1520625, 1968; Chem. Abstrs., 70, 107005c, 1969.
2. Пат. США 3361726, 1968; Chem. Abstrs., 68, 40449 p, 1968.
3. A. Rembaum, A. Eisenberg, Macromol. Revs., 1, 57, 1966.
4. Пат. США 3316087, 1967; Chem. Abstrs., 68, 70259u, 1968.
5. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., А11, 2499, 1969.
6. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Изв. АН СССР, серия физич., 34, 518, 1970.
7. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 194, 1108, 1970.
8. Т. Я. Смирнова, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 170, 118, 1966.
9. А. С. Черкасов, К. Г. Валдайкина, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 126.
10. D. Katz, J. Relis, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2079, 1968.
11. М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов. Авт. свид. 292956, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 5, 95.
12. H. Zollinger, *Azo- and diazochemistry aliphatic and aromatic compounds*, New York — London, 1961.
13. T. Nakaya, K. Ohashi, M. Imoto, Makromolek. Chem., 40, 691, 1967.
14. T. Nakaya, T. Tomomoto, M. Imoto. Bull. Chem. Soc. Japan, 111, 115, 1968.
15. F. Billmeyer, C. De Thaen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4763, 1955.

SYNTHESIS AND COPOLYMERIZATION OF ANTHRACENE-CONTAINING ACRYLIC MONOMERS

M. G. Krakovjak, E. V. Anufrieva, S. S. Skorokhodov

Summary

By interaction of acrylic and methacrylic acids with 9-anthryldiazomethane the corresponding 9-anthrylmethyl esters have been obtained. The structure of the new monomers has been proved by IR- and UV-spectroscopy as well as by the fluorescence method and elementary analysis. The free-radical copolymerization of anthracene-containing acrylates with methyl methacrylate has yielded poly(methyl methacrylate) samples with different content of luminescent anthracene groups.