

УДК 541.64 : 542.952

**ПУТИ СИНТЕЗА ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
С АНТРАЦЕНОВЫМИ ГРУППАМИ**

***М. Г. Краковян, Е. В. Ануфриева, Т. Д. Ананьева,
В. Б. Лущик, Н. С. Шелехов, С. С. Скороходов***

Для исследования релаксационных характеристик фенилсодержащих полимеров (ФСП) методом поляризованной люминесценции разработаны способы получения ФСП с люминесцирующими метками антраценовой структуры, расположеннымными в заданных участках макромолекул (в боковых радикалах, в основной цепи или на ее концах). Методы получения ФСП с антраценовыми группами основаны на использовании процессов свободно-радикальной полимеризации с участием антраценсодержащих мономеров или агентов обрыва цепи.

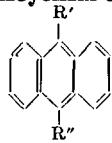
Широкое распространение и перспективы дальнейшего использования полимеров, сополимеров и сложных композиционных материалов на основе стирола и других фенилсодержащих (ФС) мономеров определяют значительный интерес к исследованию физических свойств ФС полимерных (ФСП) систем. Известно, что релаксационные свойства полимеров, их внутримолекулярная подвижность (ВМП) весьма чувствительны к изменению внутримолекулярных взаимодействий в макромолекулах или к наличию межмакромолекулярных взаимодействий в сложных полимерных системах [1, 2]. Для изучения многокомпонентных систем особенно перспективным представляется применение методов, основанных на использовании меток («репортеров»), присоединенных к определенным полимерам и позволяющих выделять и изучать их поведение среди других полимеров, составляющих сложную систему. Одним из таких методов является метод поляризованной люминесценции (ПЛ) [1]. Для применения метода ПЛ к изучению ФСП и композиций на их основе необходимо предварительно разработать методы получения полимеров этого типа с ковалентно-присоединенными люминесцирующими группами (метками), отвечающие следующим требованиям: 1) содержание меток в полимере должно быть вполне определенным, т. е. соответствующим условиям проводимого методом ПЛ эксперимента (обычно одна метка на 1000–5000 звеньев основной структуры полимера); 2) строение и положение меток в макромолекулах полимеров также должны быть определенными (в основной цепи, на ее конце или в боковом радикале известного строения); 3) метод синтеза «меченого» полимера должен дополняться методом тщательной очистки образца от низкомолекулярных люминесцирующих примесей.

В качестве ковалентно-присоединяемых к макромолекулам полимеров люминесцирующих меток мы использовали группы антраценовой структуры [1, 3].

Строение антрацена и его производных определяет своеобразие их химического поведения, способность принимать участие в разнообразных химических реакциях. Для производных антрацена помимо реакций замещения характерны и реакции присоединения к мезоуглеродным атомам, сопряженные с перестройкой электронной структуры антраценовой систе-

Таблица 1

Строение и обозначение используемых антраценсодержащих соединений



ACC, №	Заместитель		Название ACC	Способ по-лучения
	R'	R'' /		
I	-H	-H	Антрацен	-
II	-CH ₃	-H	9-Метилантрацен	[6]
III	-CH ₃	-CH ₃	9,10-Диметилантрацен	[7]
IV	-CH ₂ -O-CO-C(CH ₃)=CH ₂	-H	9-Антилметилметакрилат	[8]
V	-CH ₂ -O-CO-C(CH ₃)=CH ₂	-CH ₃	9-(10-Метил)антилметилметакрилат	*
VI	-CH ₂ -O-CO-CH ₃	H	9-Антилметилацетат	[9]
VII	-CH ₂ -O-CO-CH ₃	-CH ₃	9-(10-Метил)антилметилацетат	[10]
VIII	-CH=CH ₂	-H	9-Винилантрацен	[11]
IX	-CHN ₂	-H	9-Антилдиазометан	[9]
X	-CHN ₂	-CH ₃	9-(10-Метил)антилдиазометан	[10]
XI	-CH ₂ -O-CO-	C ₆ H ₅	9-Антилметиловый эфир <i>n</i> -этилбензойной кислоты	*

* Описан впервые.

мы [4], и изомеризационные процессы типа 9-метилен-9,10-дигидроантрацен \rightleftharpoons 9-метилантрацен [5]. Указанные свойства антраценовых структур позволяют широко варьировать как методы их химического введения в полимеры, так и определяемое способом присоединения их расположение в макромолекуле. Однако эти же свойства требуют и дополнительной осторожности при получении антраценсодержащих (AC) полимеров, так как относительная легкость протекания побочных, нежелательных процессов с участием антраценовых групп может приводить к ингибированию процесса полимеризации, к искажениям в структуре полимера (разветвления, сшивки) и к изменению строения, а следовательно, и фотофизическими свойствами антраценовых ядер.

Задача данной работы – разработка путей синтеза ФСП с ковалентно-присоединенными люминесцирующими метками антраценовой структуры. Для решения этой задачи нами были синтезированы и использованы различные АС соединения (ACC), структура которых представлена в табл. 1.

Получение фенилсодержащих полимеров с антраценовыми группами на концах макромолекул. При исследовании свободно-радикальной полимеризации стирола в присутствии антрацена или его производных [12, 13] было установлено, что АС взаимодействуют как с молекулами мономеров (реакция диенового синтеза), так и с растущим макрорадикалом, образуя в цепи 9,10-дигидроантраценовые структуры (реакция присоединения или сополимеризация) или концевые антраценовые группы (реакция гомолитического замещения). При этом реакция замещения, приводящая к образованию полимеров с концевым расположением антраценовых групп, протекает лишь в том случае, когда свободны одно или оба мезоположения антраценового ядра. Из табл. 2 следует, что вклад гомолитического замещения в общей сумме реакций, протекающих при свободно-радикальной

Таблица 2

Свободно-радикальная полимеризация стирола в присутствии I и II *

ACC	Инициатор	T, °C	Время, часы	Выход полимера, % от теоретич.	$[\eta]$, дл/г (толуол, 20°)	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3} **$	A · 10 ³ ***
I II	ДАК	60	37	22,0	0,53	127,0	0,6
				12,8	0,37	77,6	2,3
I II	ЦГПК	25	65	13,8	0,20	32,0	7,0
				12,4	0,14	19,5	71,0

* Полимеризацию проводили в массе при мольном соотношении стирол : ACC = 100 : 0,5; концентрация ДАК — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, дициклогексилпероксидикарбоната (ЦГПК) — 0,54 моль/л.

** Здесь и в табл. 4 молекулярная масса вычислена по формуле: $[\eta] = 1,12 \cdot 10^{-2} \cdot M_n^{0,72}$ [14].

*** A — количество АС-звеньев в полимере на 100 звеньев стирола.

Таблица 3

Свободно-радикальная сополимеризация стирола и *n*-хлорстиrolа с IV и V

Образец *, №	ФС мономер	ACC	Содержание АС в реакционной смеси на 100 молей ФС мономера	Выход полимера, % от теоретич.	$[\eta]$, дл/г (толуол, 25°)	Количество АС-групп в полимере на 100 ФС-звеньев
1	Стирол	—	—	21	1,12	—
2		IV	0,14	10	0,74	0,33
3		VI	0,14	7	0,76	<0,004
4		V	0,14	21	1,26	0,29
5		VII	0,14	20	0,96	<0,003
6 **	<i>n</i> -Хлорстиrol	—	—	26,5	0,46	—
7		IV	0,33	15,0	0,42	0,29
8		VI	0,33	14,0	0,33	<0,005
9		V	0,33	31,0	0,42	0,35
10		VII	0,33	29,0	0,56	<0,001

* Условия сополимеризации: образцы 1—5 — в массе, концентрация перекиси бензола — $9,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°, 21 час; образцы 6—10 — растворитель — толуол, (*n*-хлорстиrol) — 3,7 [ДАК] — $3,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°, 72 часа.

полимеризации стирола в присутствии антрацена или его производных, зависит как от условий проведения полимеризации, так и от строения ACC.

Получение фенилсодержащих полимеров с антраценовыми группами в боковых ответвлениях макромолекул. ФСП с антраценовыми группами в боковых радикалах могут быть получены при сополимеризации ФС и АС мономеров.

Свободно-радикальная сополимеризация ФС (стирол, *n*-хлорстиrol) и АС мономеров, как указывалось выше, может осложняться различными реакциями при взаимодействии макрорадикала и антраценового ядра. Чтобы избежать нежелательных побочных реакций, в качестве АС мономера для сополимеризации со стиролом ранее был использован 9-(*n*-винилфенил)-10-фенилантрацен [15], в котором оба мезоположения антраценового ядра защищены фенильными группами. Мы исследовали возможность использования для свободно-радикальной сополимеризации со стиролом и *n*-хлорстиrolом АС мономеров акрилового ряда — 9-антрилметилового (IV) и 9-(10-метил)антрилметилового (V) эфиров метакриловой кислоты, обладающих меньшей склонностью к образованию фотоокисей.

При сополимеризации стирола или *n*-хлорстиrolа с IV или при их гомополимеризации в присутствии антрилметилового эфира уксусной кислоты (VI), моделирующего структуру АС мономера или звена, выход и молекулярные массы полимеров по сравнению с контрольными опытами (в от-

существие АСС) существенно снижаются (табл. 3, рис. 1). В том же случае, когда в АС акрилате V и соответствующем ему модельном соединении (VII) 10-е положение антраценового ядра защищено метильной группой, выход и молекулярная масса полимеров практически не меняются. Приведенные данные позволяют считать, что основной побочной реакцией в исследованной сополимеризации является атака макрорадикала на 10-е мезоположение антраценового ядра в мономере или звене сополимера, и

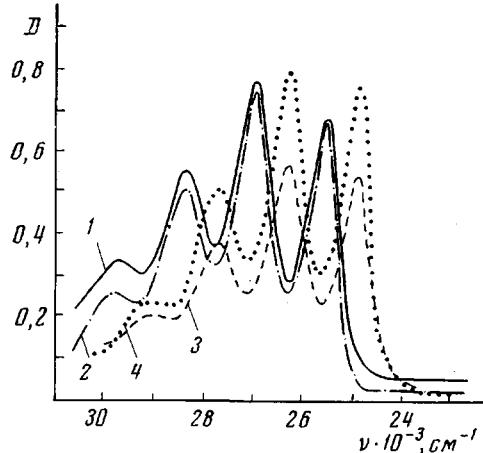


Рис. 1

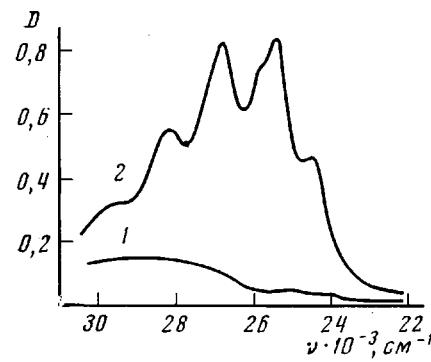


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры поглощения образцов 7 ($c=5,1 \text{ мг/мл}$) (1) и 9 ($c=3,8 \text{ мг/мл}$) (3) (табл. 3), а также VI ($c=8,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$) (2) и VII ($c=8,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$) (4) (табл. 1); растворитель — дихлорэтан

Рис. 2. УФ-спектры поглощения сополимеров стирола с 9-винилантраценом до обработки CF_3COOH (концентрация полимера 5,9 мг/мл) (1) и после обработки (концентрация полимера 6,0 мг/мл) (2); растворитель — толуол

вероятность ее протекания существенно уменьшается при защите реакционноспособного положения антраценовой системы метильной группой.

Другой метод получения ФСП или сополимеров с АС-группами основан на сополимеризации стирола с *n*-винилбензойной кислотой или акриловыми кислотами и последующим взаимодействием карбоксильных групп полимера с антрилдиазометанами (IX, X) [1].

Получение фенилсодержащих полимеров с антраценовыми группами в основных цепях макромолекул. С целью получения ПС с антраценовыми группами в основной цепи мы исследовали свободно-радикальную сополимеризацию стирола с VIII. Ранее [16] на примере радикальной сополи-

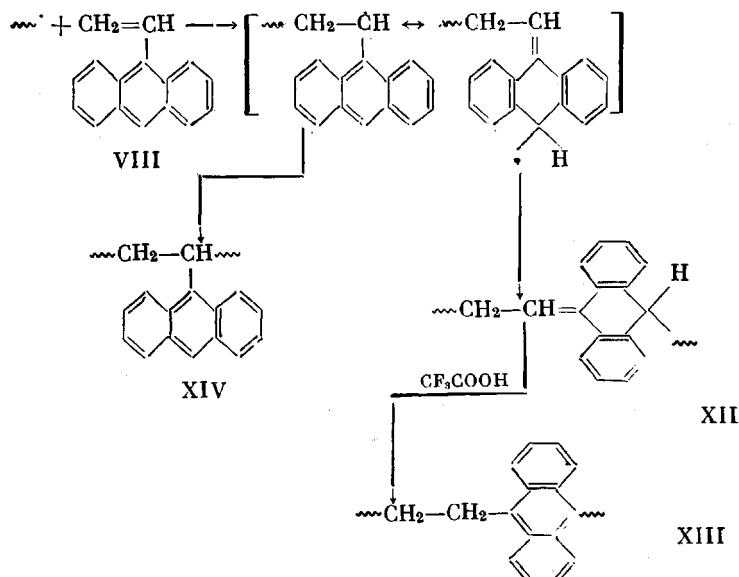
Таблица 4

Свободно-радикальная сополимеризация стирола и VIII *

Количество молей VIII на 100 молей стирола в реакционной смеси	Инициатор	$T, ^\circ\text{C}$	Время, часы	Выход полимера, % от теоретич.	$[\eta], \text{д.л./г}$ (толуол, 20°)	$M_\eta \cdot 10^{-3}$	Количество АС-звеньев на 100 звеньев стирола в полимере	
							до обработки CF_3COOH	после обработки
—	ДАК	60	37	53,4	1,15	380	—	—
	»		37	24,2	0,52	126	0,002	0,123
0,17	ЦГПК	25	65	27,1	0,42	94	—	—
	»		65	14,3	0,23	40	0,038	0,129
0,17 0,50	»	25	65	7,0	0,14	21	0,110	0,390

* Полимеризацию проводили в массе; [ДАК] — $5 \cdot 10^{-3}$, [ЦГПК] — $5,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

меризации VIII и метилметакрилата нами было показано, что в исследованных условиях образуются макромолекулы, содержащие в основной цепи звенья 9-метилен-9,10-дигидроантраценовой структуры (XII). Звенья структуры XII при обработке сополимера трифтормукусной кислотой в полярной среде перегруппировываются, при этом в основной цепи полимера возникают звенья 9,10-диалкилантраценовой структуры (XIII)



Добавление VIII к стиролу снижает выход и молекулярную массу образующегося полимера (табл. 4), что согласуется с известными данными [17]. Выделенные и тщательно очищенные сopolимеры стирол – VIII содержат незначительное (по отношению к исходному количеству VIII) количество антраценовых групп, видимо, структуры XIV. В результате обработки сopolимеров CF_3COOH в дихлорметане (аналогично [16]) в их спектрах поглощения возникают полосы, свидетельствующие о появлении в макромолекулах звеньев 9,10-диалкилантраценовой структуры (рис. 2). Интересно отметить, что при снижении температуры полимеризации с 60 до 25° количество антраценовых групп в сopolимере (до обработки CF_3COOH) существенно возрастает, а количество звеньев структуры XIII, судя по результатам перегруппировки, меняется меньше. Можно полагать, что это связано с более активным при 25° протеканием побочной реакции гомолитического замещения (табл. 2).

Таким образом, разработанные методы синтеза ФСП с ковалентно-присоединенными люминесцирующими группами антраценовой структуры обеспечивают широкие возможности для применения метода ПЛ к исследованию структурных и конформационных превращений ФСП и процессов образования сложных полимерных систем на их основе.

Толуол, хлористый метилен, дихлорэтан, метанол, трифтормукусную кислоту очищали обычными методами [18]. Стирол непосредственно перед полимеризацией перегоняли при $43-44^\circ/15$ тор над гидридом кальция в атмосфере аргона. Строение АСС, синтезированных ранее и использованных в настоящей работе (со ссылками на методы их получения), приведено в табл. 1. Синтез впервые полученных соединений приведен ниже. Чистоту АСС контролировали по температуре плавления, методами тонкослойной хроматографии на оксидах алюминия или силикагеле, ИК- и УФ-спектроскопии и люминесценции. В получали и очищали по методу, примененному для синтеза IV [8]. Из 300 мг метакриловой кислоты и 250 мг свежеприготовленного X [10], после очистки получили 150 мг V (53% от теоретич.) с т. пл. $107,5-108,5^\circ$.

Найдено, %: С 83,30; 83,07; Н 6,16; 6,42. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 82,73; Н 6,25.

УФ-спектр V в области 300–400 нм имеет полосы поглощения $\lambda_{\text{макс}}=343, 350, 379$ и 400 нм и соответствует спектру 9,10-диалкилзамещенного антрацена. В ИК-спектре V, в отличие от спектра VII, описанного ранее [10], появляется полоса поглощения

1630 см^{-1} , отвечающая двойной связи, а полоса C=O-группы в результате сопряжения с двойной связью смешается в сторону меньших частот (1707 вместо 1730 см^{-1}).

XI синтезировали аналогично IV. После первой перекристаллизации из этанола продукта, полученного взаимодействием *n*-этилбензойной кислоты (200 мг) и IX (220 мг), выделили 142 мг XI с т. пл. 102–104°. После повторных кристаллизаций из этанола т. пл. XI 103–104,5°.

Найдено, %: С 84,69; 84,42; Н 6,18; 6,21. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 84,67; Н 5,92. УФ-спектр раствора XI в дихлорэтане в области 300–400 нм содержит полосы поглощения с $\chi_{\text{макс}}(\text{e}) = 336(3400)$, 351(6800), 370(10 600) и 391(9800) нм.

Соотношения реагентов и условия проведения полимеризации приведены в табл. 2–4. Полученные полимеры выделяли из реакционной смеси, осаждая их метанолом.

Превращение 9-метилен-9,10-дигидроантраценовых звеньев в цепях сополимеров стирола с 9-винилантраценом в звенья 9,10-дигалкилантраценовой структуры проводили при действии CF_3COOH на раствор сополимера (концентрация 50 мг/мл) в хлористом метилене (объемное соотношение $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CF}_3\text{COOH} = 4 : 1$) при 25° в течение 15–20 час. Полимер выделяли, осаждая его метанолом.

Этерификацию сополимера стирола с *n*-винилбензойной кислотой (ВБК) 9-антилдиазометаном (IX) проводили при добавлении 20 мг IX к раствору в толуоле 100 мг сополимера стирол – ВБК, содержащего ~3 мол.% карбоксильных групп. Реакцию вели 3 часа при 20°, затем полимер осаждали метанолом. Полученный полимер после тщательной очистки и сушки содержал 2,7 мол.% антраценовых групп.

Очистку АС полимеров осуществляли многократным (не менее 5 раз) переосаждением полимеров из растворов в толуоле, дихлорэтане или дихлорметане. В качестве осадителей использовали низшие спирты или петролейный эфир. Переосаждение чередовали с тщательной промывкой осадителем. Процессы очистки повторяли до тех пор, пока удельное поглощение растворов полимеров в области 350–400 нм, характерной для производных антрацена, не переставало уменьшаться. Окончательный контроль очистки полимеров осуществляли методом ПЛ [1].

Содержание антраценовых групп в сополимерах определяли по оптической плотности их растворов в толуоле или дихлорэтане для одной из полос поглощения антраценовой группы в области 350–400 нм. Предварительно было показано, что исследованные системы подчиняются закону Ламберта – Бера. Коэффициенты экстинкции определяли в условиях измерения с помощью соответствующих модельных соединений. ИК-спектры измеряли на спектрометрах UR-20 (ГДР) и DS-301 (Япония). Для измерения УФ-спектров поглощения использовали спектрофотометры СФД-2 и Specord UVSVIS (ГДР). Спектры люминесценции измеряли на регистрирующем спектрофлуориметре, поляризацию люминесценции – на установке, схема которой описана ранее [19].

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
2. И. М. Паписов, Е. И. Сергиева, В. Д. Паутов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 208, 397, 1973.
3. С. С. Скороходов, М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, Н. С. Шелехов, J. Polymer Sci., C 42, 1241, 1973.
4. L. M. Stock, Aromatic Substitution Reactions, London, 1968, p. 76.
5. В. Г. Шубин, Р. Н. Березина, В. А. Контуог, Ж. органич. химии, 6, 2262, 1970.
6. Huong-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2802, 1948; 71, 3301, 1949.
7. N. G. Van-Hoi, N. G. Hoon, J. Organ. Chem., 16, 879, 1951.
8. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1127, 1972.
9. T. Nakaya, T. Tomototo, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 691, 1967.
10. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Б. В. Шестopalов, Высокомолек. соед., A15, 2538, 1973.
11. E. G. Hawkins, J. Chem. Soc., 1957, 3858.
12. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. М. Котон, Ж. физ. химии, 31, 1532, 1957.
13. А. С. Черкасов, К. Г. Валдайкина, Спектроскопия полимеров, Киев, 1968, стр. 126.
14. G. Meyerhoff, Z. phys. Chem., 23, 100, 1960.
15. G. Meyer, Bull. Soc. chim. France, 1970, 698.
16. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, Н. С. Шелехов, С. С. Скороходов, Europ. Polymer J., 10, 685, 1974.
17. D. Katz, J. Polymer Sci., A1, 1635, 1963.
18. А. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
19. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 372, 1965.