Том (А) XX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1978 № 6

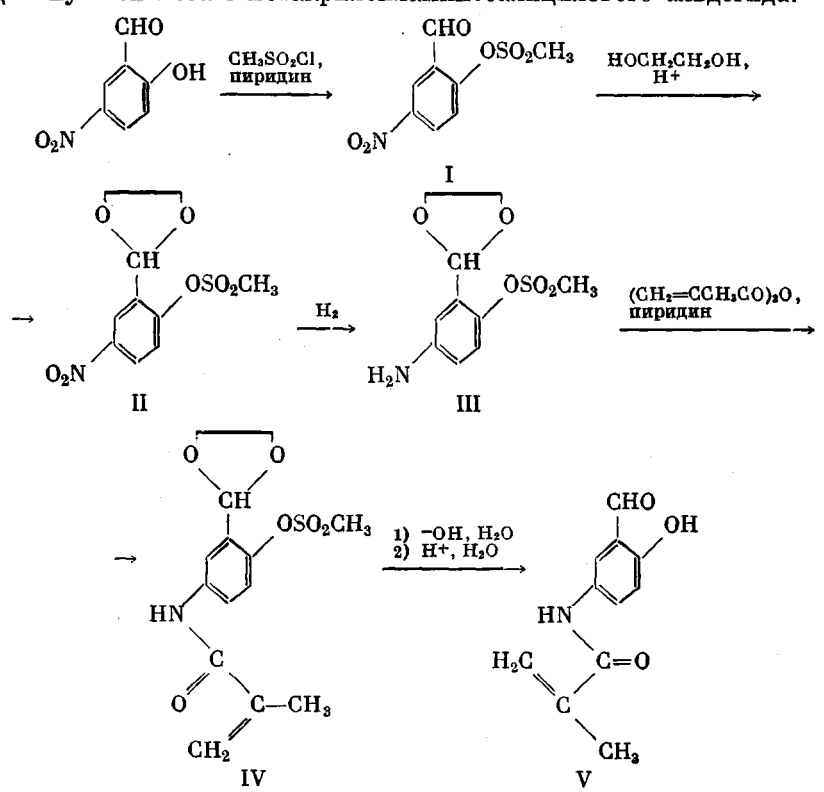
УДК 541.64:547.587

СИНТЕЗ СШИТОГО ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГЕЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Белоконь Ю. Н., Тараров В. И., Беликов В. М.

Описан синтез 5-метакрилоиламиносалицилового альдегида. Получены Λ- и Δ-*бис*-[N-(5-метакрилоиламиносалицилиден)-*s*-валинато]кобальтат (+3) калия (I) и N-(5-метакрилоиламиносалицилиден)-*s*-валинат меди (+2) (II). Сополимеризацией I и II с акриламидом и N,N′-метилен-*бис*-акриламидом с последующим разрушением комплексов получены гидрофильные полимеры, содержащие фрагменты салицилового альдегида, химически связанные с полимерной матрицей. Определены емкости полученных полимеров по карбонильной группе.

В настоящей работе сообщено о синтезе гидрофильных сшитых полимеров на основе акриламида, содержащих фрагменты салицилового альдегида. В качестве исходного вещества мы использовали N-метакрилоильное производное аминосалицилового альдегида. В литературе описаны производные 3-аминосалицилового [1] и 5-аминосалицилового [2] альдегидов по карбонильной группе, однако в свободном состоянии эти альдегиды выделены не были, так как они мгновенно превращаются в полимерные нерастворимые продукты [1, 2]. Наши попытки непосредственно проацилировать ангидридом метакриловой кислоты продукт восстановления 5-нитросалицилового альдегида успеха не имели. Поэтому мы предлагаем следующий путь синтеза 5-метакрилоиламиносалицилового альдегида:



Соединения I—V — устойчивые кристаллические вещества. Все стадии идут с хорошим выходом (~80%), причем дополнительной очистки продуктов не требуется. Использование защитных групп (мезильной и этиленацетальной) позволяет в очень мягких условиях каталитически восстановить нитрогруппу в соединении II. Гидрирование необходимо прекращать сразу после поглощения теоретического количества водорода, так как при исчерпывающем гидрировании (7 час.) происходит снятие обеих защит и образование 2-окси-5-аминофенилкарбинола, который в ПМР-спектре имеет характерный синглет в области 2,35 м.д. (растворитель — CD_3OD, внешний эталон — гексаметилдисилоксан (ГМДС)). Гидролиз соединения IV также протекает в мягких условиях. Здесь важное значение имеет порядок снятия защитных групп. Если сначала проводить кислый, а затем щелочный гидролиз, то желаемый продукт V не образу-

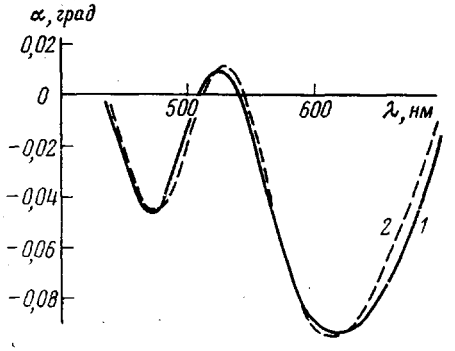


Рис. 1. Кривые ДОВ:

1 — смеси Λ-VI, акриламида, N, N′-метилен-*бис*-акриламида, персульфата аммония в воде; *2* — геля, полученного из тех же компонентов

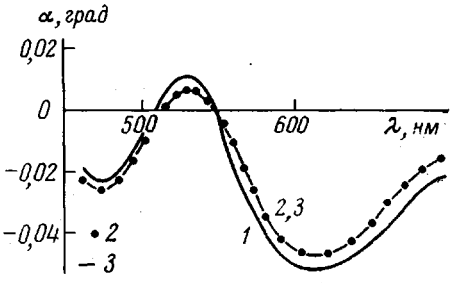


Рис. 2. Кривые ДОВ:

1 — полимерной пленки сразу после получения; *2* — полимерной пленки после нахождения в воде в течение 24 час.; *3* — то же после нахождения в воде в течение 3—8 дней

ется (тонкослойная хроматография (ТСХ) на силикагеле в присутствии свидетеля).

Непосредственно использовать сам 5-метакрилоиламиносалициловый альдегид для сополимеризации с акриламидом и N,N′-метилен-*бис*-акриламидом нельзя вследствие следующих причин: а) фенольный кислород является ингибитором радикальных реакций; б) альдегид нерастворим в воде. Поэтому мы синтезировали *бис*-[N-(5-метакрилоиламиносалицилиден)-*s*-валинато]кобальтат (+3) калия (VI), хорошо растворимый в воде, и N-(5-метакрилоиламиносалицилиден)-*s*-валинат меди (VII), растворимый в смеси пиридина с водой. В этих растворителях акриламид в присутствии кросс-агента (N,N′-метилен-*бис*-акриламида) образует гели. Кривые ДОВ смеси компонентов Λ-VI, акриламида, N,N′-метилен-*бис*-акриламида, персульфата аммония в воде и геля, полученного добавлением к этой смеси небольшого количества N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамина, идентичны (рис. 1); это свидетельствует о том, что при полимеризации не происходит рацемизации комплекса. Кроме того, оптическая активность полимерных пленок, полученных из тех же компонентов, не уменьшается во время длительного нахождения в воде (рис. 2), что свидетельствует о включении VI в полимерную цепь. Следует отметить, что аналогичные пленки на основе Λ-*бис*-[N-салицилиден-*s*-валинато]кобальтата (+3) калия, у которого отсутствуют группы, способные сополимеризоваться, в воде за 30—40 мин. полностью теряют свою оптическую активность.

Сополимеризацией IV и VII с акриламидом и N,N′-метилен-*бис*-акриламидом с последующим разрушением комплексов получены полимеры

VIII и IX соответственно, содержащие свободные функции салицилового альдегида. Наличие этих фрагментов подтверждено качественными реакциями на карбонильную группу (желтое окрашивание с аминами и аминокислотами и красное окрашивание с 2,4-динитрофенилгидразином) и на фенольную группу (синее окрашивание с $FeCl_3$), характерными для салицилового альдегида. Карбонильные группы были количественно определены реакцией с $NH_2OH \cdot HCl$. Близкие значения емкости полимеров по карбонильной группе (0,121—0,130 для VIII и 0,136—0,140 *ммоль/г* сухого полимера для IX) при одинаковой теоретической емкости (0,173—0,174 *ммоль/г*) свидетельствуют о том, что гидролиза амидной связи в условиях разрушения кобальтового комплекса (разбавленная уксусная кислота, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 60—70°, 24 часа) не происходит. Разрушение же медного комплекса осуществляется в очень мягких условиях: действием разбавленной соляной кислоты или раствором динатриевой соли ЭДТА при комнатной температуре.

Полимеры VIII и IX хорошо набухают в воде и смесях пиридина с водой, не набухают в спирте, $CHCl_3$, CCl_4, ДМФ и эфире. Химические свойства полученных гидрофильных гелей в настоящее время исследуются.

Спектры поглощения и кривые ДОВ снимали на спектрофотометре Hitachi EPS-3 и Jasco-ORD/UV-5; спектры ПМР — на приборах Hitachi — Perkin — Elmer R-20, Perkin — Elmer R-12 и РЯ-2308. Потенциометрическое титрование проводили на приборе Radiometer TTT-1c.

5-Нитро-2-метансульфонилоксибензальдегид(I). К суспензии 15 *г* (0,09 моля) 5-нитросалицилового альдегида в 100 *мл* абсолютного пиридина при перемешивании прибавляли по каплям 10 *мл* (15 *г*, 0,125 моля) метансульфонилхлорида. При этом происходило растворение 5-нитросалицилового альдегида. После прибавления всего количества метансульфонилхлорида реакционную смесь перемешивали еще около 15 мин. и выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали над P_2O_5. Выход I 21,1 *г* (95,5%); т. пл. 98—99° (CCl_4).

Этиленацеталь 5-нитро-2-метансульфонилоксибензальдегида(II). В колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, помещали 21,1 *г* (0,086 моля) I, 10 *мл* (11,2 *г*, 0,18 моля) этиленгликоля, 100 *мл* бензола и 0,4 *мл* 85%-ной H_3PO_4. Смесь кипятили до прекращения выделения воды, затем выливали в воду. Бензольный слой отделяли, промывали небольшим количеством воды, высушивали $MgSO_4$. Бензол отгоняли, остаток дважды перекристаллизовывали из спирта. Выход II 17,7 *г* (72%). Т. пл. 89,5—90,5° (EtOH). Найдено, %: C 41,45, H 3,64, N 4,84. $C_{10}H_{11}NO_7S$. Вычислено, %: C 41,52, H 3,81, N 4,84. Спектр ПМР, м.д. (растворитель — пиридин-D^5, внешний эталон — ГМДС): 2.95 с. (OSO_2CH_3), 3,40 с. (OCH_2CH_2O), 5,85 с. (OCHO), 7,81 м. (ArH).

Этиленацеталь 5-амино-2-метансульфонилоксибензальдегида(III). Раствор 5 *г* II в 100 *мл* абсолютного метанола гидрировали при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии 1,25 *г* 5%-ного Pd/Al_2O_3. После поглощения теоретического количества водорода реакцию прекращали, катализатор отфильтровывали, промывали этанолом. Растворитель отгоняли, кристаллический остаток промывали спиртом. После высушивания на воздухе получали 3,52 *г* III (80%). Чистота продукта подтверждена ТСХ на силикагеле (элюент — петролейный эфир : ацетон=1 : 1). Спектр ПМР (растворитель — CD_3OD, внешний эталон — ГМДС), м.д.: 2,85 с. (OSO_2CH_3), 3,72 с. (OCH_2CH_2O), 5,70 с. (OCHO), 6,2—7,2 м. (ArH).

Этиленацеталь 5-метакрилоиламино-2-метансульфонилоксибензальдегида(IV). К раствору 3,25 *г* III в 30 *мл* абсолютного пиридина при перемешивании и комнатной температуре прибавляли 5 *мл* ангидрида метакриловой кислоты. Смесь оставляли на 2 часа при комнатной температуре, разбавляли водой и экстрагировали хлороформом. Экстракт высушивали $MgSO_4$, хлороформ и пиридин упаривали при пониженном давлении. Остаток представлял собой густое масло, которое закристаллизовывалось при растирании со спиртом. Получали 3,47 *г* IV (~80%). Т. пл. 115,5—116,5° (вода : спирт=1 : 1). Найдено, %: C 51,47, H 5,24, N 4,37. $C_{14}H_{17}NO_6S$. Вычислено, %: C 51,38, H 5,20, N 4,28.

5-Метакрилоиламиносалициловый альдегид(V). Раствор 1,5 *г* IV в 200 *мл* смеси EtOH — H_2O — 1 н. KOH (12 : 4 : 3) перемешивали при комнатной температуре в течение 48 час., затем добавляли 1 н. раствор HCl до кислой реакции, дополнительно разбавляли водой и экстрагировали хлороформом. Экстракт высушивали $MgSO_4$. После отгонки хлороформа получили 0,82 *г* (83%) V; т. пл. 115°. Найдено, %: C 64,19, H 5,64, N 6,92. $C_{11}H_{11}NO_3$. Вычислено, %: C 64,39, H 5,37, N 6,83. Спектр ПМР (растворитель — CD_3OD, внутренний эталон — ГМДС), м. д.: 2,00 с. (CH_3), 5,58 с. и 5,90 с. ($=CH_2$), 6,9—9,1 м. (ArH), 10,16 с. (CHO).

***Бис*-[N-(5-метакрилоиламиносалицилиден)-*s*-валинато]кобальтат (+3) калия (VI)** получали из $Co(OH)_3$, V и *s*-валина в воде [3]. Диастеремеры разделяли хроматографически на безводной окиси алюминия (элюент — 96%-ный этанол). Дополнитель-

ную очистку производили на сефадексе LH-20, элюировали смесью спирта с бензолом (3 : 1). Выход VI 25%.

Для Λ-*ss*-изомера найдено, %: C 51,09, H 5,22, N 7,37. $C_{32}H_{36}N_4O_8CoK \cdot 3H_2O$. Вычислено, %: C 50,79, H 5,55, N 7,41.

Для Δ-*ss*-изомера найдено, %: C 51,97, H 5,52, N 7,75. $C_{32}H_{36}N_4O_8CoK \cdot 2H_2O$. Вычислено, %: C 52,03, H 5,42, N 7,59.

Спектры УФ и кривые ДОВ Λ-VI и Δ-VI представлены на рис. 3. Абсолютную конфигурацию диастереомеров устанавливали сравнением кривых ДОВ с соответствующими кривыми ДОВ ионов Λ- и Δ-*бис*-[N-салицилиденглицинато]кобальтата (+3) с известной абсолютной конфигурацией [3]. Дополнительным подтверждением правильности отнесения абсолютных конфигураций является то, что $R_{f\Lambda\text{-}ss} > R_{f\Delta\text{-}ss}$ на Al_2O_3 [4]. Спектры ПМР (растворитель — CD_3OD, внутренний эталон — ГМДС), м. д.: Λ-*ss*: 1,18 д. (CH_3CHCH_3), 1,95 с. (H_3C—C), 2,1—2,9 м. (β-CH), 4,48 д. (α-CH), 5,47 с. и 5,86 с. (H_2C=), 6,4—8,0 м. (ArH), 8,50 с. (—CH=N); Δ-*ss*: 1,24 т. (CH_3CHCH_3), 1,94 с.

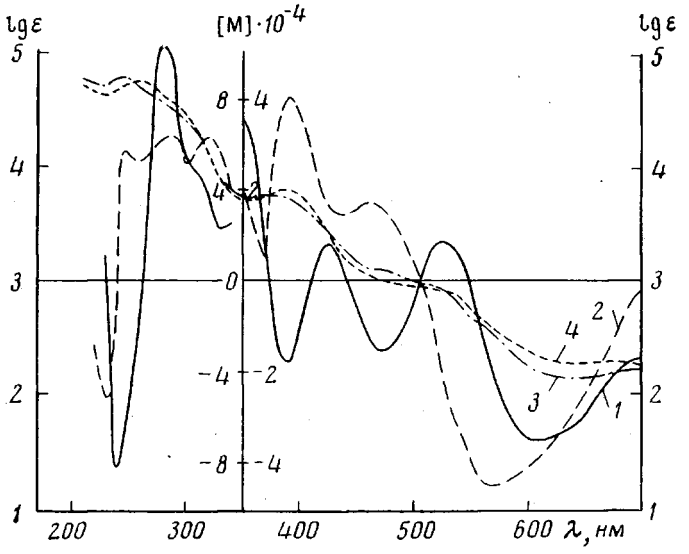


Рис. 3. Кривые ДОВ и УФ-спектры VI в воде: *1* — ДОВ Λ-(*ss*)-изомера; *2* — ДОВ Δ-(*ss*); *3* — УФ-спектр Λ-*ss*; *4* — УФ-спектр Δ-*ss*

(CH_3—C), 2,3—3,0 м. (β-CH), 4,35 д. (α-CH), 4,80 с. и 4,95 с. (H_2C=), 6,6—7,8 м. (ArH), 8,40 с. (—CH=N).

N-(5-Метакрилоиламиносалицилиден)-*s*-валинат меди(VII). К раствору 0,7 *г* (3,43 ммоля) V и 0,43 *г* (3,7 ммоля) *s*-валина в 50 *мл* смеси спирта с водой (1 : 1) при интенсивном перемешивании и нагревании при 60° прибавляли 0,7 *г* (3,5 ммоля) растертого в порошок $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Перемешивание и нагревание продолжали еще 1,5 часа. Реакционную смесь упаривали в вакууме, получали аморфный продукт нерастворимый в воде и спирте. Остаток растворяли в ~20 *мл* пиридина и пропускали через колонку с сефадексом LH-20 (36×18 *см*); элюировали спиртом. После упаривали и высушивали в вакууме над P_2O_5 при 80°, получили 1,5 *г* VII. Найдено, %: C 54,90, H 5,52. $C_{16}H_{18}$—$N_2O_4Cu \cdot C_5H_5N \cdot H_2O$. Вычислено, %: C 54,47, H 5,40.

Выделение V из VII. Небольшое количество VII растворяли в 1 *мл* пиридина, добавляли 20 *мл* 2 н. HCl. Смесь экстрагировали хлороформом, вытяжки высушивали $MgSO_4$. После отгонки растворителя получали чистый V (ТСХ на силикагеле, растворитель — смесь октана с ацетоном в соотношении 1 : 1), что доказывает мономерное строение VII.

Получение полимерной пленки из VI, акриламида и N,N′-метилен-*бис*-акриламида. В 25 *мл* воды, не содержащий CO_2, растворяли 0,025 *г* ($3{,}31 \cdot 10^{-5}$ моля) Λ-VI, 0,0522 *г* ($33{,}8 \cdot 10^{-5}$ моля) N,N′-метилен-*бис*-акриламида, 1,749 *г* ($2{,}36 \cdot 10^{-2}$ моля) акриламида и 0,0172 *г* персульфата аммония. Раствор выливали в чашку Петри, добавляли 2 капли N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамина, перемешивали и оставляли до окончания полимеризации (~2 часа). Получали прозрачную полимерную пленку толщиной 2–3 *мм*.

Полимеризация VI с акриламидом и N,N′-метилен-*бис*-акриламидом. К раствору 2,0014 *г* (12,98 ммоля) N,N′-метилен-*бис*-акриламида, 8,0056 *г* (112,6 ммоля) акриламида, 0,6849 *г* (0,928 ммоля) смеси Λ- и Δ-VI, 0,1882 *г* персульфата аммония в 40 *мл* воды прибавили 0,2 *мл* N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамина. Происходила быстрая полимеризация с разогревом смеси. После охлаждения полимер дробили

и промывали водой. Комплекс на полимере восстанавливали избытком $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в уксусной кислоте в течение 24 час. при 60–70°, снова промывали водой и помещали в насыщенный раствор динатриевой соли ЭДТА для удаления ионов металлов, затем промывали водой, спиртом и высушивали в вакууме над P_2O_5 при комнатной температуре до постоянного веса. Получали 7 *г* светло-желтого полимера VIII. Коэффициент набухания в воде 3,5.

Полимеризация VII с акриламидом и N,N′-метилен-*бис*-акриламидом. К раствору 1,0007 *г* ($6{,}5 \cdot 10^{-3}$ моля) N,N′-метилен-*бис*-акриламида, 4,0 *г* ($5{,}63 \cdot 10^{-2}$ моля) акриламида, 0,4294 *г* ($9{,}07 \cdot 10^{-4}$ моля) VII и 0,0982 *г* персульфата аммония в смеси вода – пиридин (1 : 1) добавили 0,1 *мл* N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамина. Происходила быстрая полимеризация с разогревом смеси. После охлаждения полимер измельчали, обрабатывали насыщенным раствором динатриевой соли ЭДТА до обесцвечивания, промывали водой, спиртом и высушивали в вакууме над P_2O_5 до постоянного веса. Получили 4 *г* желтого полимера IX. Коэффициент набухания в воде 3,8.

Определение емкости полученных полимеров. Навеску полимера около 0,5 *г* помещали в небольшое количество воды, не содержащей CO_2, и оставляли на ночь, затем количественно переносили в ячейку для потенциометрического титрования, прибавляли 10 *мл* $4{,}76 \cdot 10^{-3}$ *М* раствора солянокислого гидроксиламина. Титровали раствором NaOH с известной концентрацией. После каждого прибавления щелочи смесь выдерживали 20–30 мин. до установления равновесия. По точке перегиба зависимости pH – объем NaOH определяли количество выделившейся при реакции HCl, что соответствует емкости смолы.

Результаты определения, *ммоль/г* сухого полимера: VIII – 0,121, 0,130; IX – 0,136, 0,140.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 18 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Müller*, Ber., *42*, 3695, 1909.
2. *H. Weil, M. Traun, S. Marcel*, Ber., *55*, 2664, 1922.
3. *Ю. Н. Белоконь, В. М. Беликов, М. М. Долгая, И. И. Круман, С. Б. Никитина, П. В. Петровский*, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1836.
4. *Ю. Н. Белоконь, В. А. Каргинов, В. М. Беликов, С. Б. Никитина, П. В. Петровский*, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1976.

SYNTHESIS OF CROSS-LINKED POLYACRYLAMIDE GEL CONTAINING SALICYL ALDEHYDE FRAGMENTS

Belokon' Yu. N., Tararov V. I., Belikov V. M.

Summary

The synthesis of 5-methacryloylamidosalicyl aldehyde is described. It yielded potassium Λ- and Δ-*bis*-[N-(5-methacryloylamidosalicylidene)-*s*-valinato]cobaltate^{+3} (I) and cupric N-(5-methacryloylamidosalicylidene)-*s*-valinate^{+2} (II). Copolymerization of I and II with acrylamide and N,N′-methylene-*bis*-acrylamide, followed by decomposition of the complexes, yielded hydrophilic polymers containing salicyl aldehyde fragments chemically bound with the polymeric matrix. The capacities of the polymers obtained with respect to the carbonyl group were determined.