

УДК 541.64:542.92

**РАСПЩЕПЛЕНИЕ АНТРИЛМЕТИЛКАРБОКСИЛАТНЫХ СВЯЗЕЙ
В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

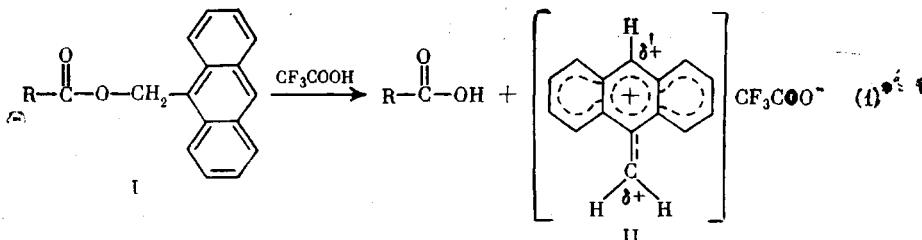
*Краковяк М. Г., Ананьев Т. Д., Ануфриева Е. В.,
Громова Р. А., Луцук В. Б., Шелехов Н. С.,
Скороходов С. С.*

Исследована реакция расщепления сложноэфирных связей антристилметилкарбоксилатных групп, расположенных в боковых радикалах или в узлах сшивок или ветвлений в полимерных системах на основе метилметакрилата и стирола. Показано, что при действии трифторметансусной кислоты на полимеры в дихлорметане при комнатной температуре происходит количественное избирательное расщепление антристилметилкарбоксилатных групп как в линейных полимерах (с содержанием звеньев с антристилметилкарбоксилатными группами от 0,1 до 100 мол.%), так и в спицовых полимерных системах (при содержании спивающих мостиков с антристилметилкарбоксилатными группами менее 2–2,5 мол.%). При этом в полимерных системах на основе стирола расщепление антристилметилкарбоксилатных связей в исследованных условиях сопровождается реакцией Фриделя–Крафтса между продуктами превращения антристилметилкарбоксилатных групп и фенильными ядрами полимера.

Зашиту различных функциональных групп блокирующими группировками широко используют при синтезе больших и сложных органических молекул на основе полифункциональных соединений, например, при синтезе цептидов [1]. Задачи, связанные с необходимостью избирательного блокирования функциональных групп и (или) их деблокирования (в более общем случае – избирательного расщепления определенных химических связей), возникают и в химии виниловых полимеров, например: при синтезе полимеров с активными функциональными группами, которые должны быть блокированы в ходе полимеризации; при избирательной модификации одного из типов звеньев разнозвеневого полимера; при исследовании морфологии спицовых и разветвленных полимерных систем с помощью избирательного расщепления спивающих мостиков, т. е. при «разборке» таких систем на линейные фрагменты и т. д.

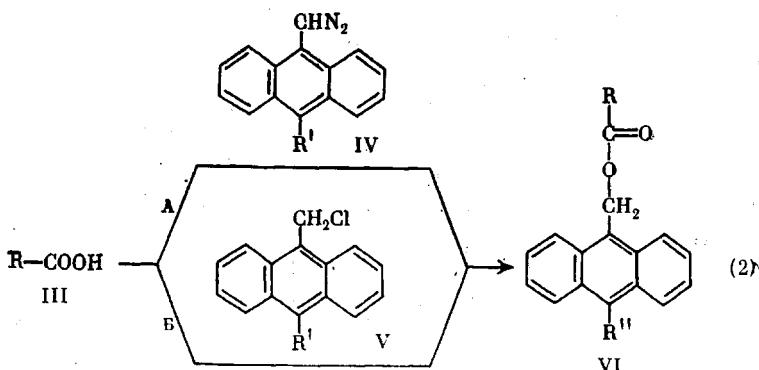
Подобные задачи предъявляют определенные требования к свойствам блокирующих групп и связей, подлежащих расщеплению. К их числу относятся возможность легкого и точного количественного определения содержания блокирующих групп в полимерах и возможность проведения реакции деблокирования в условиях, при которых остальные структурные фрагменты полимерной системы не подвергаются химическим изменениям.

С учетом этих требований значительный интерес представляют антристилметилкарбоксилатные группы. Использование 9-антристилметильных групп для защиты карбоксильных функций некоторых аминокислот показало, что 9-антристилметилкарбоксилатные группы могут быть быстро и в мягких условиях количественно превращены в карбоксильные [2, 3].



* Состав продуктов превращения отщепляющейся антристилильной группы не исследован. Можно полагать, что промежуточно возникающий 9-антристилкарбониевый ион II с зарядом, делокализованным на α -углеродном атоме и 10-м положе-

С другой стороны, обладая характеристическими электронными спектрами поглощения и испускания и высоким значением коэффициента экстинкции, антраценовые группы могут быть количественно определены даже при очень низком ($<0,1$ мол.%) их содержании в полимерной системе [4]. Наконец, разработаны удобные методы синтеза мономеров и полимеров, содержащих антилметилкарбоксилатные группы.



Здесь R – непредельный радикал или полимерная цепь; $R' = H, CH_3$ (для IV и V) или CH_2Cl (для V); $R'' = H, CH_3$ (при $R' = H, CH_3$) или (мет)акрилоилоксиметил (при $R' = CH_2Cl$).

Реакции типа А (схема (2)) между карбоксилосодержащими соединениями (непредельными кислотами или макромолекулами полимеров с карбоксильными группами) и 9-антрилдиазометаном (IV) успешно используют для синтеза антилметил-(мет)акрилатов и превращения COOH-групп полимеров в антилметилкарбоксилатные [7]. Реакция типа Б позволяет осуществить синтез не только монофункциональных мономеров VI, где $R'' = H$ или CH_3 , но и бифункциональных – диакрилового, или диметакрилового эфиров 9,10-бис-(оксиметил)антрацена (VI, $R'' = RCOOCH_2$) [8].

Таким образом, синтез линейных или сетчатых полимеров с различным содержанием антилметилкарбоксилатных групп может быть осуществлен как при гомо- или сополимеризации с участием эфиров непредельных карбоновых кислот и моно- или бис-оксиметилантрацена (VI), так и при химических превращениях карбоксильных групп полимеров (например, при их взаимодействии с IV).

Настоящая работа посвящена исследованию синтетических возможностей, связанных с расщеплением антилметилкарбоксилатных связей в полимерных системах. Во всех исследованных случаях реакцию расщепления сложноэфирных связей проводили в хлористом метилене, содержащем 5–20 об. % трифторуксусной кислоты, при комнатной температуре.

Рассмотрим некоторые случаи расщепления сложноэфирных связей антилметилкарбоксилатных групп в полимерных системах различного строения.

Линейные полимеры на основе метакрилатов с низким содержанием (<1 мол.%) 9-антрилметилкарбоксилатных групп. Обработка сополимеров метилметакрилата (ММА) и 9-антрилметилметакрилата (АММА) с низким содержанием антилметилкарбоксилатных групп трифторуксусной кислотой в дихлорметановом растворе приводит к практически полному расщеплению О-антрилметильных связей и превращению антилметилкарбоксилатных групп в карбоксильные. При этом О-метильные связи MMA-звеньев в обнаруживаемых количествах никаких превращений не претерпевают (табл. 1, опыты 1 и 2), что подтверждается следующими данными. Характеристическая вязкость образцов ПММА и сополимеров MMA-АММА при их обработке трифторуксусной кислотой не изменялась;

жении антраценового ядра, способен участвовать в различных электрофильных реакциях, образуя продукты антраценового или 9,10-дигидроантраценового типа [5, 6].

Таблица 1

Расщепление сложноэфирных связей антрилметилкарбоксилатных групп в полимерных системах при действии трифторуксусной кислоты
(Реакция в дихлорметане при комнатной температуре)

Опыт, №	Исходный полимер		Условия реакции	Полимер после реакции					
	мономеры *	содержание АММА или ДМЭ, мол. %		$[\eta]_{\text{D}_4/2}$	объемное соотношение $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CF}_3\text{COOH}$	концентрация полимера, г/дл	время, часы	$[\eta]_{\text{D}_4/2}$	содержание антраценовых групп, мол. %
1	MMA	—	0,5(дихлорэтан)	4 : 1	6,0	5	0,5(дихлорэтан)	—	—
2	MMA – АММА *	0,12	1,9(толуол)	4 : 1	5,0	5	2,0(толуол)	≤ 0,001	—
3	MMA – ДМЭ	0,14	1,2(дихлорэтан)	4 : 1	6,0	5	0,5(дихлорэтан)	≤ 0,003	—
4	То же	1,00 **	Не растворим	19 : 1	2,5	48	0,3(толуол)	≤ 0,007	—
5	»	2,50 **	То же	19 : 1	2,5	480	Не растворим	—	—
6	АММА	100	0,2(диоксан)	4 : 1	2,7	65	—	≤ 0,050	—
7	Стирол – ДМЭ	0,14	0,4(толуол)	4 : 1	5,0	5	0,4(толуол)	≤ 0,045	—

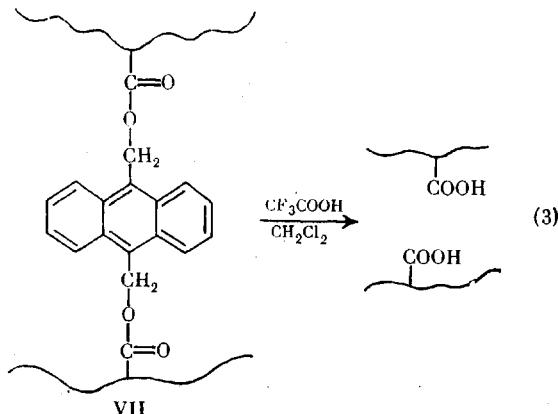
* АММА — 9-антрилметилметакрилат; ДМЭ — диметакриловый эфир 9,10-бис-(оксиметил)-антрацена.

** Содержание ДМЭ в исходной смеси мономеров.

очищенный после обработки сополимер MMA-АММА, судя по данным УФ-спектроскопии, практически не содержал антраценовых групп; сополимер MMA-АММА, содержащий 0,12 мол. % АММА-звеньев, после расщепления О-антрилметильных связей способен взаимодействовать с 9-антрилдиазометаном (схема 2, А), присоединяя антрилметильные группы в количестве, отвечающем содержанию АММА-звеньев в исходном сополимере. Факт ковалентного присоединения антраценовых групп к полимерной цепи подтверждало данные, полученные методом поляризованной люминесценции [9]. Присоединить антрилметильные группы к ПММА, обработанному трифторуксусной кислотой, в аналогичных условиях не удалось (после обработки 9-антрилдиазометаном образец ПММА содержал не более 0,003 мол. % антраценовых групп).

Таким образом, количественное превращение 9-антрилметильных групп в карбоксильные при низком их содержании в линейных полиметилметакрилатах в исследованных условиях протекает легко и не сопровождается побочными реакциями.

Разветвленные и сетчатые полимерные системы на основе метакрилатов с антрилметилкарбоксилатными связями в узлах спивок или ветвлений.



9,10-Диацилоксигидантраценовые группы, расположенные в узлах спивок или ветвлений полимерных систем типа VII (схема (3)), находятся в областях повышенных локальных концентраций ММА-звеньев и отличаются меньшей локальной подвижностью по сравнению с антраценовыми группами звеньев АММА в сополимерах ММА — АММА. Однако, несмотря на эти усложняющие факторы, во многих случаях расщепление О-антрилметильных связей может быть осуществлено и в полимерных системах подобного типа.

При действии трифторуксусной кислоты на дихлорметановый раствор сополимера ММА и диметакрилового эфира 9,10-бис-(оксиметил)антрацена (ДМЭ), содержащего 0,14 мол. % звеньев ДМЭ, происходит расщепление антрилметилкарбоксилатных связей. В результате реакции от полимерных цепей отрываются антраценовые группы, а разрушение узлов ветвления сопровождается уменьшением характеристической вязкости полимера (табл. 1, опыт 3). При увеличении мольной доли звеньев ДМЭ сополимеры ММА — ДМЭ перестают растворяться в дихлорметане. Однако, при действии трифторуксусной кислоты на нерастворимый, но набухший в CH_2Cl_2 сополимер ММА — ДМЭ (исходное мольное соотношение мономеров ММА : ДМЭ = 100 : 1) антрилметилкарбоксилатные мостиковые связи также разрушаются, антраценовые группы отщепляются и линейные фрагменты ранее сетчатой полимерной системы полностью переходят в раствор (табл. 1, опыт 4). И лишь при дальнейшем увеличении плотности спивки реакцию расщепления антрилметилкарбоксилатных связей в аналогичных условиях осуществить не удается (табл. 1, опыт 5).

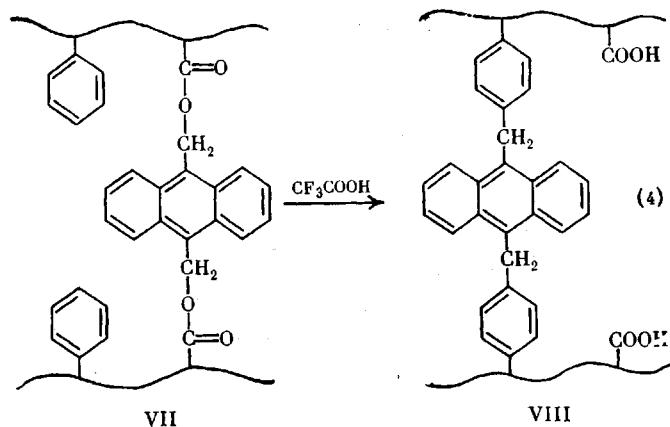
Линейные полимеры на основе метакрилатов с высоким содержанием 9-антрилметилкарбоксилатных групп. Примером таких систем являются сополимеры ММА — АММА с высоким содержанием АММА-звеньев и в предельном случае — гомополимер АММА с антрилметилкарбоксилатной группой в каждом звене [10]. Подобные полимеры отличаются специфическими фотофизическими и фотохимическими свойствами, изучение корреляции которых с такими полимерными характеристиками, как ММ, ММР, микротактичность, представляет существенный интерес. Изучение этих характеристик упрощается после превращения звеньев АММА в МАК, а затем в ММА.

Проведение реакции расщепления антрилметилкарбоксилатных групп в данном случае отличается от случая для сополимеров с низким содержанием АММА тем, что высокая локальная концентрация звеньев АММА способствует протеканию побочных электрофильных реакций с участием промежуточно образующегося при расщеплении антрилметильного карбокатиона II (схема (1)). По-видимому, основным побочным процессом является реакция Фриделя-Крафтса между карбокатионами II и антраценовыми ядрами, приводящая к образованию ограниченно растворимых и темноокрашенных олигомеров антриленметиленовой структуры. Справедливость этого предположения подтверждается тем, что при действии трифторуксусной кислоты на раствор 9-антрилметилацетата, моделирующего звено АММА полимера, в аналогичных условиях (за исключением того, что воспроизводили общую, а не локальную концентрацию антрилметилкарбоксилатных групп в растворе) образуется олигоантриленметилен. Протекание побочных реакций не препятствует проведению основной реакции до высокой конверсии (табл. 1, опыт 6), но затрудняет выделение и очистку целевого продукта — ПМАК или сополимера МАК — ММА.

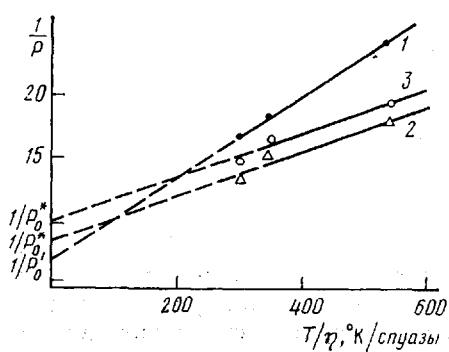
Полимеры на основе стирола с антрилметилкарбоксилатными группами. Фенильные ядра полистирола способны к активному взаимодействию с электрофильными реагентами. Поэтому способность антрилметилкарбоксилатных групп при действии трифторуксусной кислоты выступать в качестве алкилирующих агентов ярко проявляется в присутствии стирольных звеньев полимерных систем. При этом роль алкилирующих агентов могут играть как антрилметилкарбоксилатные группы, присоединенные к цепям

ПС, так и антрилметиловые эфиры низкомолекулярных карбоновых кислот. Так, например, можно осуществить антрилметилирование фенильных ядер ПС при действии 9-антилметилацетата и трифтормукусной кислоты. В том случае, когда в качестве реагента использовали диуксусный эфир 9,10-бис(оксиметил)антрапена, процесс расщепления О-антилметильной связи и сопутствующая ему реакция Фриделя-Крафтса привели к образованию спицких, не растворимых в дихлорметане образцов ПС.

Своеобразно протекают химические процессы при расщеплении антристилкарбоксилатных связей в сетчатых или разветвленных полимерных системах на основе стирола — в сополимерах стирол—ДМЭ (структура типа VII, схема 4). В этом случае полимерная система выступает одновременно в качестве и алкилирующего агента и субстрата. В ходе реакции О-антристилильные связи расщепляются, но полимер остается разветвленным или спицевым. Меняется лишь химическое строение спивающих мостиков, которые приобретают 9,10-дibenзилантраценовую структуру VIII



Изменение химического строения сшивавших мостиков подтверждается данными, характеризующими изменение подвижности самих мостиков при переходе от VII к VIII. Эти данные получены с помощью метода поляризованной люминесценции [9] при использовании в качестве люминесцирующих меток антраценовых групп, входящих в структуры VII и



Зависимость обратной величины поляризации люминесценции $1/P$ от вязкости растворителя η при 25° в смесях толуол — диоксан для сополимера стирола с диметилакриловым эфиром $9,10$ -бис-(оксиметил)антрацена до обработки трифтормуксусной кислотой (1) и после обработки в течение 5 (2) и 18 час. (3) (табл. 2, опыт 7)

VIII. Можно полагать, что вследствие изменения числа и характера связей в спивающей группе антраценовое ядро мостика VIII будет обладать меньшей подвижностью, чем VII. В случае же разрыва одной из сложно-эфирных связей мостика VII (под действием трифтоторуксусной кислоты) антраценовая группа приобретает большую подвижность.

Опыты показали, что в результате обработки сополимеров стирол — ДМЭ трифтоторуксусной кислотой измеряемые значения обратной величины поляризации люминесценции $1/P$ антраценовых групп уменьшаются, а вычисленные на их основании значения времен τ_w увеличиваются (табл. 2, опыты 1 и 2, рисунок). Это указывает на уменьшение подвижности участка полимерной системы, несущего люминесцирующую метку, т. е. мостика.

На изменение строения спивающего мостика при обработке этого сополимера трифтоторуксусной кислотой указывает также сопоставление значений длительности люминесценции τ_ϕ антраценовых групп в исследованной системе до и после обработки (соответственно 7,7 и 6,9 нсек, табл. 2). Для сравнения укажем, что антраценодержащие структуры, образующиеся при взаимодействии макромолекул полистирола с 9,10-бис-(хлорметил-антраценом), характеризуются значениями $\tau_\phi = 6,7 - 7,2$ нсек.

Интересно отметить, что увеличение продолжительности обработки сополимера трифтоторуксусной кислотой (18 час. вместо 5) не изменяет подвижности мостика τ_w , но увеличивает значение $1/P$. Это связано с увеличением параметра $1/P_0^*$ (рисунок). Из закономерностей поляризованной люминесценции меченых макромолекул [11] следует, что рост $1/P_0^*$ при неизменности τ_w для полимера может указывать на появление в растворе не присоединенных к полимеру люминесцирующих соединений. В обсуждаемом случае это явление может быть связано с протекающим во времени образованием олигомеров арилметиленовой структуры, трудно отделяемых от основного полимера.

Таким образом, количественное избирательное расщепление антилметилкарбоксилатных связей в боковых радикалах или в узлах спивок и

Таблица 2

Времена релаксации τ_w , характеризующие подвижность спивающих мостиков, и параметры люминесценции * антраценовых групп в сополимере стирол — диметакриловый эфир 9,10-бис-(оксиметил)антрацена до и после обработки трифтоторуксусной кислотой (толуол, 25°)

Опыт, №	Продолжительность обработки (часы) сополимера трифтоторуксусной кислотой в растворе CH_2Cl_2 при 20° (табл. 1, опыт 7)	$1/P$	τ_w , нсек	$1/P_0^*$	$1/P_0'$	τ_ϕ , нсек
1	0 (исходный полимер)	24,3	9,4	7,0	7,0	7,7
2	5	18,1	16,0	8,3	7,0	6,9
3	18	19,7	16,0	10,0	7,0	6,9
4	Линейный полистирол с антраценовой группой в основной цепи	28,0	8,9	13,0	7,0	6,3

* τ_ϕ — длительность свечения, P — поляризация люминесценции, $1/P_0^*$ и $1/P_0'$ — см. рисунок.

ветвлений полимерных систем может быть легко осуществлено. В случае полимеров, содержащих достаточное количество ароматических ядер, расщепление может сопровождаться реакцией Фриделя-Крафтса между продуктами расщепления антилметилкарбоксилатных групп и ароматическими ядрами.

Наблюдение за ходом и полнотой протекания реакции расщепления антилметилкарбоксилатных групп можно осуществлять с помощью высокочувствительных оптических методов. Поэтому сочетание разработанных

ранее методов синтеза линейных и сшитых полимеров с анилилметилкарбоксилатными группами и предлагаемого метода их избирательного расщепления представляется весьма перспективным как для решения ряда синтетических задач, так и для изучения процессов образования и строения полимерных систем.

Методы синтеза моно- и бифункциональных мономеров — анилилметиловых эфиров непредельных карбоновых кислот описаны нами в работах [7, 8]; получение 9-анилилдизометана и его взаимодействие с карбоксильными группами полимеров — в работах [4, 7]. Количество антраценовых групп, присоединенных к полимерным цепям, определяли методом УФ-спектроскопии с помощью спектрофотометра Specord UV vis. Поляризацию люминесценции измеряли на установке, описанной ранее [12]. Длительность свечения была измерена на фазовом флюориметре ГОИ ИФ-39. Условия расщепления анилилметилкарбоксилатных групп в полимерных системах различного строения при обработке трифтормуксусной кислотой приведены в табл. 1. Ниже дано описание характерных опытов (нумерация по табл. 1).

Опыт 2. 300 мг сополимера, полученного радикальной сополимеризацией ММА и 9-анилилметилметакрилата (содержание звеньев АММА 0,12 мол.%, $\eta=1,9$ дL/g, толуол, 25°) растворяли в 4,8 мл дихлорметана и при комнатной температуре добавляли 1,2 мл предварительно перегнанной трифтормуксусной кислоты. Через 5 час. полимер осаждали петролейным эфиром и для отделения низкомолекулярных антраценодержащих соединений шестикратно переосаждали из дихлорметана в метанол. Очищенный полимер содержал не более 0,001 мол.% антраценовых групп и имел $[\eta]=2,0$ дL/g (толуол, 25°).

Опыт 4. 200 мг нерастворимого сополимера, полученного свободнорадикальной сополимеризацией ММА и диметакрилового эфира 9,10-бис-(оксиметил)антрацена (1 мол.%) измельчали в ступке и вводили в 7,6 мл дихлорметана. Через 2,5 часа к набухшему сополимеру добавляли 0,4 мл трифтормуксусной кислоты, после чего в течение нескольких часов весь полимер переходил в раствор. Через 24 часа полимер осаждали метанолом. После четырехкратного переосаждения из дихлорметана в метанол полимер содержал 0,045 мол.% антраценовых групп. В результате повторной обработки этого полимера трифтормуксусной кислотой в аналогичных условиях был получен образец, содержащий не более 0,007 мол.% антраценовых групп, $[\eta]=-0,3$ дL/g.

Опыт 6. К раствору 0,5 г поли-9-анилилметилметакрилата [10] в 15 мл дихлорметана добавляли 3,75 мл трифтормуксусной кислоты и оставляли на 65 час. при комнатной температуре. Затем темноокрашенную реакционную смесь при 20° концентрировали до $2/3$ первоначального объема и выливали в 100 мл петролейного эфира. Вышавшее темное вещество отделяли, тщательно промывали петролейным эфиром и сушили. Полимер (полиметакриловую кислоту) экстрагировали из сухого вещества смесью метанола и воды (1:6 по объему), промывали раствор несколькими порциями *o*-дихлорбензола, пропускали через колонку с силикагелем и осветляли центрифугированием. После отгонки от раствора основного количества метанола полимер выделяли из водного раствора с помощью лиофильной сушки. Выход полимера 0,14 г (90% от теоретич. выхода ПМАК), остаточное содержание антраценовых групп — 0,05 мол.%.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Защитные группы в органической химии, под ред. Дж. МакОми, «Мир», 1976.
2. F. H. C. Stewart, Austral. J. Chem., 18, 1699, 1965.
3. N. Kornblum, A. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 96, 590, 1974.
4. M. G. Krakovyak, E. B. Anufrieva, C. C. Skorokhodov, Высокомолек. соед. A11, 2499, 1969.
5. R. Leute, S. Winstein, Tetrahedron Letters, 26, 2475, 1967.
6. В. Г. Шубин, А. А. Табацкая, В. А. Контиг, Ж. органич. химии, 6, 2081, 1970.
7. M. G. Krakovyak, E. V. Anufrieva, V. B. Luschchik, N. S. Shelekhov, S. S. Skorokhodov, J. Macromolec. Sci., A12, 789, 1978.
8. M. G. Krakovyak, T. D. Anufrieva, S. S. Skorokhodov, Synth. Commun., 7, 397, 1977.
9. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорокходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
10. Н. С. Шелехов, М. Г. Краковяк, С. И. Кленин, Г. И. Лашков, С. П. Козел, С. С. Скорокходов, Высокомолек. соед., A19, 1586, 1977.
11. Е. В. Ануфриева, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1974.
12. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофицика, 7, 372, 1965.

SPLITTING OF ANTRYLMETHYLCARBOXYLATE BONDS
IN POLYMER SYSTEMS

*Krakov'ya M. G., Anan'eva T. D., Anufrieva E. V., Gromova R. A.,
Lushchik V. B., Shelekhov N. S., Skorokhodov S. S.*

Summary

The reaction of splitting of ester bonds in antrylmethylcarboxylate fragments placed as side groups or as cross-linkages of branchings in polymer systems based on methylmethacrylate and styrene has been studied. It was shown that the quantitative selective splitting of antrylmethylcarboxylate groups took place both in linear polymers (with the content of antrylmethylcarboxylate groups from 0.1 to 100 mol%) and in cross-linked polymer systems (with less than 2-2.5 mol% of antrylmethylcarboxylate groups) under the action of trifluoroacetic acid in the dichloromethane medium at the ambient temperature. Splitting of antrylmethylcarboxylate bonds in polymers based on styrene in conditions under consideration is accompanied by the Friedel-Krafts reaction of reaction products with phenyl rings of a polymer.
