

ры элементов А–Л в нелинейной модели полимерного тела. Так, зная f_0 , ω и v_n , можно найти η_2 , τ_1 , K_1/K_3 и K_1 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Кечекьян А. С., Андрианова Г. П., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 2424.
2. Баренблатт Г. И. Изв. АН СССР. Механика твердого тела, 1970, № 5, с. 121.
3. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1347.

Всесоюзный центральный
научно-исследовательский институт
охраны труда

Поступила в редакцию
24.V.1985

УДК 541.64:535.5

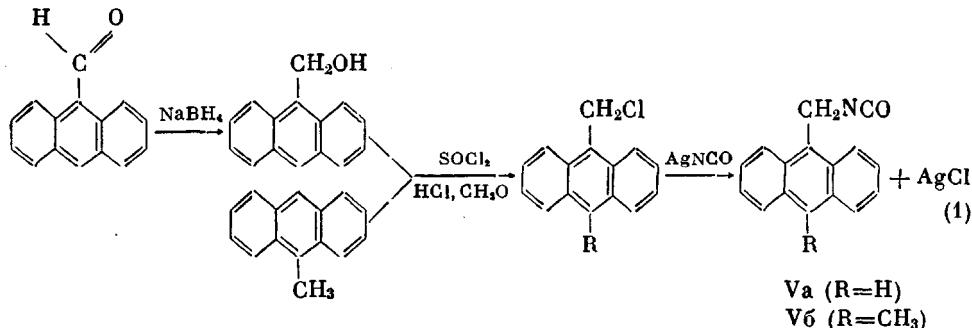
9-АНТРИЛМЕТИЛИЗОЦИАНАТЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ С ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ

Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Сычева Е. А.,
Ануфриева Е. В.

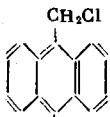
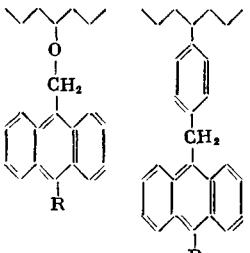
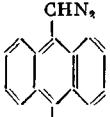
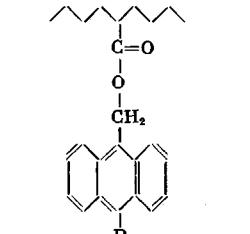
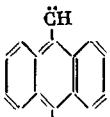
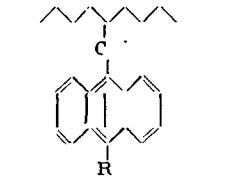
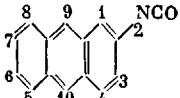
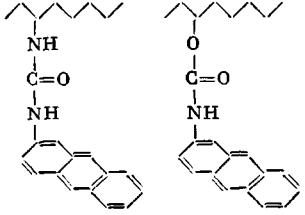
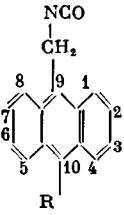
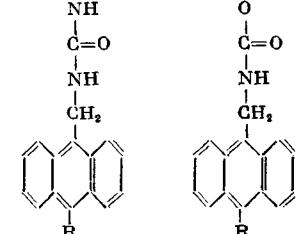
Изучение люминесцентного свечения растворов полимеров с ковалентно присоединенными люминесцирующими группами (метками) позволяет решать широкий круг проблем физики и химии полимеров, связанных с исследованием динамических свойств полимерных цепей, конформационных превращений макромолекул, структурной организации сложных и многокомпонентных полимерных систем (блок-сополимеров, сетчатых полимеров, интерполимерных комплексов) [1–3]. Для присоединения люминесцирующих меток к макромолекулам полимеров с различными функциональными группами необходим предварительный синтез ряда реагентов, молекулы которых содержат люминесцирующую группировку и реакционноспособную группу определенного строения [4–6]. Показано, что при изучении меченых полимеров с помощью интенсивно развивающегося метода поляризованной люминесценции [1–3] информативность исследований существенно повышается при применении 9-алкилантраценовых меток [1, 3, 6]. К настоящему времени синтезированы и успешно используются различные антраценсодержащие реагенты (таблица, вещества I–IV), однако ни один из них не позволяет присоединять 9-алкилантраценовые группировки к макромолекулам гидроксил- и аминосодержащих полимеров с удовлетворительным выходом и в достаточно мягких условиях.

Задача настоящей работы – разработка метода синтеза новых антраценсодержащих реагентов – 9-антрилметилизоцианатов (таблица, соединения типа V), удовлетворяющих всем указанным выше требованиям, и изучение их возможностей при получении полимеров с люминесцирующими 9-алкилантраценовыми группами.

Синтез 9-антрилметилизоцианатов (Va и Vб) был осуществлен по следующей схеме:

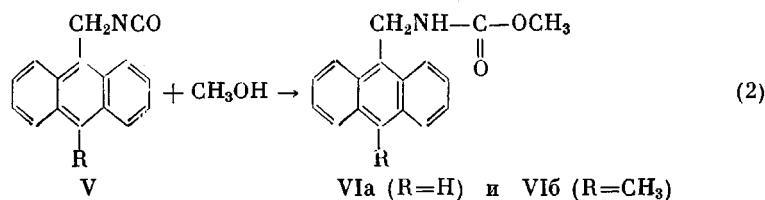


Антраценсодержащие реагенты для присоединения люминесцирующих меток к полимерам ($R=H$ и CH_3)

Обоз- наче- ние	Реагент	Функциональные группы поли- меров	Люминесцирующая метка в полимере	Лите- ратура
I		-OH, -C ₆ H ₅		[7, 8]
II		-COOH		[9]
III		=CH		[9]
IV		-NH ₂ , -OH		[10]
V		-NH ₂ , -OH		[11]

Строение полученных в результате указанных реакций 9-антилметилизоцианатов доказано методами элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии и подтверждено их превращением в соответствующие карбаматы.

(VI_a и VI_b) при взаимодействии с метанолом



Судя по выходу карбаматов VI, содержание 9-антрилметилизоцианатов V в веществах, полученных и выделенных непосредственно после реакции по схеме (1), составляет не менее 85–90%, что позволяет использовать их для последующих реакций без дополнительной очистки. Необходимо отметить, что, обладая высокой химической активностью, реагенты V могут тем не менее храниться в отсутствие влаги при $\sim 0^\circ$ в течение нескольких недель без видимых признаков разложения.

Реакция между антрилметилизоцианатами и NH_2 - или OH -группами макромолекул, используемая для присоединения люминесцирующих меток к полимерным цепям, в зависимости от растворимости исходного полимера может быть осуществлена в растворе (экспериментальная часть, примеры 1–4) или на поверхности раздела жидкой и твердой фаз, причем в составе твердой фазы может быть полимер (примеры 5 и 6) или реагент (пример 7).

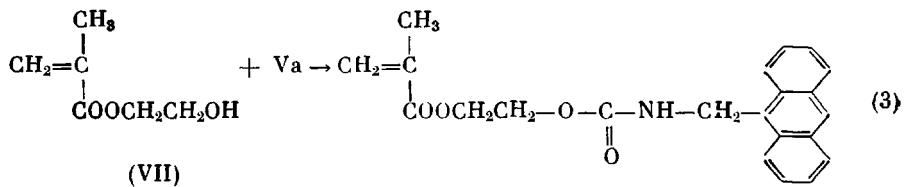
Проведенные исследования показали, что 9-антрилметилизоцианаты могут быть успешно использованы в качестве реагентов для присоединения люминесцирующих антраценсодержащих групп к макромолекулам практически любых амино- и гидроксилсодержащих природных и синтетических полимеров независимо от их химического строения, растворимости и содержания функциональных групп (вплоть до концевых групп полимерной цепи).

Реакционная способность реагентов V по отношению не только к NH_2 - и OH -группам макромолекул, как и следовало ожидать, оказалась достаточно высокой. Например, сопоставление реакционной способности Va и 9-хлорметилантрацена (таблица, реагент I) по отношению к сополимеру виниловый спирт (91,5 мол. %) – винилацетат (8,5 мол. %) в одинаковых условиях (растворитель DMAA, концентрация полимера 100 мг/мл, 70° , продолжительность реакции 2 ч) показало, что в случае Va с функциональными группами макромолекул прореагировало 55% реагента, в случае I – менее 5%.

Образуемые при реакциях V с амино- или гидроксильными группами полимеров 9-антрилметилуретановые или 9-антрилметилкарбаматные группировки (таблица, люминесцирующие метки V) обладают повышенной гидролитической устойчивостью по сравнению с люминесцирующими метками 9-антрилметилалкоксильного (I) или 9-антрилметилкарбоксилатного (II) строения. Так, от сополимера виниловый спирт – винилацетат (8,5 мол. %), содержащего 0,14 мол. % 9-антрилметилалкоксильных групп (I), в 1 в. HCl растворе при 22° в течение 20 ч отщепляется 93% антраценсодержащих группировок. От того же сополимера, но содержащего 0,16 мол. % 9-антрилметилкарбаматных групп в аналогичных условиях отщепляется всего 22% антраценсодержащих группировок.

9-Антрилметилизоцианаты могут быть использованы не только для присоединения антраценовых групп к амино- и гидроксильным группам макромолекул уже сформировавшихся полимеров. С их помощью на основе известных амино- и гидроксилсодержащих мономеров можно получить новые антраценсодержащие мономеры, позволяющие встроить люминесцирующие метки в макромолекулы в процессе их образования. Примером такого применения V является синтез антраценсодержащего длинноцепочного

мономера метакрилового ряда — 9-антрилметилкарбамата 2-оксиэтилметакрилата (VII). Синтез VII может быть осуществлен как при взаимодействии 2-оксиэтилметакрилата с 9-антрилметилизоцианатом, выделенным после реакции его получения (схема (1)), так и без промежуточного выделения Va, т. е. при введении 2-оксиэтилметакрилата в реакционную смесь, содержащую помимо Va и другой продукт реакции — тонкодисперсный хлорид серебра. Интересно отметить, что в последнем случае выход и степень чистоты образующего мономера VII заметно выше. Это может быть связано не только с частичной потерей и расходованием Va при его выделении, но и с присутствием хлорида серебра в реакционной системе, по-видимому, ингибирующего побочные свободнорадикальные процессы и ускоряющего взаимодействие изоцианата с гидроксилсодержащим соединением.



Во всех описанных выше случаях оптические свойства антраценсодержащих люминесцирующих меток в меченых полимерах, полученных с помощью реагентов V, отвечают требованиям, предъявляемым люминесцентными методами, в частности методом поляризованной люминесценции [1–3].

Таким образом, синтез 9-антрилметилизоцианатов и их использование для получения полимеров с люминесцирующими метками позволяет расширить круг полимерных объектов исследования и круг проблем физики и химии макромолекул, решаемых с помощью люминесцентных методов.

Получение 9-антрилметилизоцианата (Va). К раствору 227 мг (1 ммоль) 9-хлорметилантрацена [12] в 2,5 мл сухого бензола при 70° и перемешивании добавляли 420 мг (2,8 ммоля) изоцианата серебра [13], реакционную смесь перемешивали при 70° еще 20 мин, затем охлаждали, отделяли бензольный раствор и промывали осадок 10 мл бензола. Растворитель из объединенного бензольного раствора отгоняли в вакууме. Твердый остаток представляет собой 9-антрилметилизоцианат с т. пл. 96–103°, выход 190,4 мг (81% от теоретического).

Найдено, %: C 82,41; H 4,89; N 5,41; Cl 0. C₁₆H₁₁NO. Вычислено, %: C 82,38; H 4,75; N 6,00.

В ИК-спектре полученного вещества имеется интенсивная полоса поглощения при 2290 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям в NCO-группе; УФ-спектр вещества (раствор в гексане) содержит полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=347$, 368 и 386 нм, характерные для 9-алкилзамещенных производных антрацена.

Для дополнительного доказательства строения Va и определения степени его чистоты превращали 9-антрилметилизоцианат в метиловый эфир 9-антрилметилкарбаминовой кислоты. Для этого 100 мг Va растворяли в 10 мл кипящего метанола и продолжали реакцию при кипении спирта в течение 1 ч. Охлажденный раствор фильтровали и из фильтрата отгоняли метанол. Получали 100 мг сырого продукта (88% от теоретического выхода) с т. пл. 157–164°. После перекристаллизации из метанола т. пл. 164–168°.

Найдено, %: C 77,31; H 5,80; N 5,37. C₁₇H₁₅NO₂. Вычислено, %: C 76,96; H 5,70; N 5,28.

В ИК-спектре полученного карбамата отсутствовала полоса поглощения при 2290 см⁻¹, характерная для исходного изоцианата, и имелись полосы поглощения при 1690, 1540 и 1260 см⁻¹, отсутствовавшие в исходном изоцианате Va и характерные для NH—C—группировок.



Получение 10-метил-9-антрилметилизоцианата (Vb). Реакционную смесь, состоящую из раствора 240 мг (1 ммоля) 10-метил-9-хлорметилантрацена [14] в 3,5 мл сухого бензола и 412 мг (2,75 ммоля) изоцианата серебра, перемешивали при 80°

¹ Авторы благодарны В. Д. Паутову, Р. А. Громовой, Н. П. Кузнецовой и А. Х. Шехмаметовой за участие в синтезе и в изучении свойств меченых полимеров.

в течение 30 мин. Продукт реакции выделяли аналогично Va. Получили 176 мг (71% от теоретического выхода) Vb с т. пл. 132–139°.

Найдено, %: С 82,31; Н 5,50; N 5,36; C – 0. $C_{17}H_{13}NO$. Вычислено, %: С 82,56; Н 5,30; N 5,67.

ИК- и УФ-спектры полученного вещества подтверждают строение Vb. При взаимодействии 104 мг полученного указанным способом Vb с кипящим метанолом получили 98 мг (91,8% от теоретического выхода) соответствующего карбамата с т. пл. 190–194°, имевшего после повторной кристаллизации из метанола т. пл. 199°.

Найдено, %: С 77,03; Н 5,89; N 5,03. $C_{18}H_{17}NO_2$. Вычислено, %: С 77,41; Н 6,14; N 5,02.

ИК- и УФ-спектры также подтвердили строение полученного карбамата.

Присоединение люминесцирующих антраценовых групп (меток) к амино- и гидроксилсодержащим полимерам с помощью 9-антрилметилизоцианатов. Количество антраценовых групп, присоединенных к макромолекулам амино- или гидроксилсодержащих полимеров при их реакции с 9-антрилметилизоцианатами V, во всех примерах определяли с помощью УФ-спектроскопии очищенных полимеров. Степень очистки полимеров от низкомолекулярных антраценсодержащих соединений и сам факт ковалентного присоединения антраценовых групп к полимерным цепям контролировали с помощью метода поляризованной люминесценции, чувствительного к наличию в растворе меченого полимера низкомолекулярных люминесцирующих соединений. Спектры поглощения (в области 340–400 нм) и люминесценции (в области 400–500 нм) растворов всех полученных указанным способом меченых полимеров по форме и положению спектральных полос аналогичны соответствующим спектрам модельных соединений и совпадают со спектрами 9-моноалкильных (при использовании Va) или 9,10-диалкильных (при использовании Vb) производных антрацена.

1. Сополимер виниловый спирт – винилацетат. 100 мг сopolимера виниловый спирт (91,5 мол.%) – винилацетат (8,5 мол.%) с $[\eta] = 0,29$ дЛ/г (вода, 20°) и $M = 10\,000$ растворяли при перемешивании и нагревании до 70° в 0,8 мл сухого ДМАА, добавляли раствор 1,3 мг Va в 0,2 мл ДМАА и вели реакцию в течение 2 ч при 70°. Полимер выделяли, осаждая его из реакционного раствора диэтиловым эфиром, и очищали пятикратным переосаждением ацетоном из водного раствора. Полимер содержал 0,15 мол.% 9-антрилметилкарбаматных групп (одна группа на 660 полимерных звеньев).

2. Ацетилцеллюлоза. 100 мг ацетилцеллюлозы (степень полимеризации 250, степень замещения 0,55) растворяли при 100° в 1 мл ДМАА. К полученному раствору добавляли раствор 1 мг Va в 0,1 мл ДМАА и вели реакцию в течение 2 ч при 70°. Полимер осаждали эфиrom и очищали многократным переосаждением (растворитель – ДМФА, осадитель – диэтиловый эфир). Полученная ацетилцеллюлоза содержала одну 9-антрилметилкарбаматную группу на 1300 глюкопиранозных циклов.

3. ПЭГ с концевыми гидроксильными группами. Раствор 300 мг ПЭГ ($M = 6000$) и 5 мг Va в 2 мл сухого бензола нагревали 2 ч при 80°, затем полимер осаждали петролейным эфиrom и очищали шестикратным переосаждением. Содержание концевых 9-антрилметилкарбаматных групп в полимере 0,094 мол.% (одна группа на 1000 звеньев или на 7–8 макромолекул ПЭГ).

4. ПЭГ с концевыми гидроксильными группами. Раствор 150 мг ПЭГ ($M = 40\,000$) и 16,4 мг Va в 1 мл сухого бензола нагревали 2 ч при 80°. Выделенный и очищенный аналогично примеру 3 полимер содержал 0,105 мол.% концевых 9-антрилметилкарбаматных групп (одна группа на 950 звеньев или в среднем на одну макромолекулу ПЭГ).

5. Полилизин. 50 мг тонкодисперсного полилизина ($M = 50\,000$) суспендировали при интенсивном перемешивании в 3 мл сухого бензола. К суспензии добавили раствор 0,6 мг Va в 0,25 мл бензола и реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали 2 ч при 40°. Полимер отделили, тщательно промыли бензолом и диэтиловым эфиrom и несколько раз переосадили из раствора в 0,3 н. HCl ацетоном. Полимер содержал 0,1 мол.% 9-антрилметилуретановых групп.

6. Целлюлоза. 50 мг мелкокристаллической тонкодисперсной целлюлозы (размер зерна меньше 0,063 мм) суспендировали при интенсивном перемешивании в 3 мл сухого бензола, затем в реакционную смесь по каплям ввели раствор 2,5 мг Va в 0,5 мл бензола. Перемешивание продолжали 4 ч при 70°, после чего осадок отделили и многократно промывали толуолом и эфиrom (до полного отсутствия антрацена в промывном растворителе, контролируемого спектрофотометрически). Содержание присоединенных к целлюлозе 9-антрилметилкарбаматных групп составляло 0,05–0,07 мол.% (одна группа на 1500–2000 глюкопиранозных циклов).

7. Белок лизоцим. К раствору 100 мг лизоцима в 11 мл воды, перемешиваемому при 20°, по каплям добавили раствор 13 мг Va в 1,1 мл диоксана. Перемешивание при 20° продолжали 3 ч, затем реакционную смесь в течение 10 сут промывали многими порциями эфира при ~5°, водный раствор фильтровали и удаляли воду сублимационной сушкой. Получили 70 мг белка, содержащего в среднем одну антраценовую группу на 2,4 макромолекулы лизоцима. Полученный указанным способом люминесцентно-меченный лизоцим сохранил (75±5)% бактериолитической активности исходного белка [15].

8. Мономер 9-антилметилкарбамат 2-оксиэтилметакрилата (VII). К раствору 500 мг (2,2 ммоля) 9-хлорметилантрацена в 5 мл сухого бензола добавили 920 мг (6,1 ммоля) изоцианата серебра. Перемешиваемую суспензию нагревали при 80° 20 мин, затем добавили 1,2 мл (9,2 ммоля) 2-оксиэтилметакрилата и продолжали перемешивание при 80° еще 4 ч. Остывшую реакционную смесь фильтровали, фильтрат разбавили 10 мл бензола, промыли несколькоими порциями воды, бензол отогнали при пониженном давлении, остаток высушили и перекристаллизовали из бензола. Выход VII (лимонно-желтых кристаллов с т. пл. 140–143°) 430 мг (54% от теоретического). После повторных перекристаллизаций из бензола т. пл. 143,5–145°.

Найдено, %: C 72,35; H 5,51; N 3,85. $C_{22}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: C 72,73; H 5,63; N 3,86.

ИК- и УФ-спектры полученного вещества подтверждают структуру VII.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ануфриева Е. В. В кн.: Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982, с. 77.
2. Anufrieva E. V., Gotlib Y. I. Advances Polymer Sci., 1981, v. 40, p. 1.
3. Anufrieva E. V. Pure and Appl. Chem., 1982, v. 54, № 2, p. 533.
4. Steiner R. F., Edelhoch H. Chem. Revs, 1962, v. 62, № 4, p. 457.
5. Krejčovec J., Drobnič J., Kálal J. Chem. Listy, 1979, v. 73, № 4, p. 363.
6. Krakovjak M. G. Advances Polymer Sci., 1981, v. 40, p. 20.
7. Krakovjak M. Г., Ануфриева Е. В., Лущик В. Б., Скорогодов С. С. А. с. 697523 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1979, № 42, с. 100.
8. Krakovjak M. Г., Ануфриева Е. В., Ананьева Т. Д., Громова Р. А., Лущик В. Б., Скорогодов С. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1494.
9. Krakovjak M. G., Anufrieva E. V., Lushchik V. B., Shelekhov N. S., Skorokhodov S. S. J. Macromolec. Sci. Chem., 1978, v. 12, p. 789.
10. Steiner R. F., McAlister A. Y. J. Polymer Sci., 1957, v. 24, № 105, p. 105.
11. Лущик В. Б., Krakovjak M. Г., Ануфриева Е. В., Скорогодов С. С. А. с. 1055127 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1985, № 15, с. 212.
12. Stewart F. H. C. Austral. J. Chem., 1960, v. 13, № 4, p. 478.
13. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Achte Aufl. Leipzig – Berlin: Chemie, 1973, № 61, S. 334.
14. Adelfang J. L., Daub G. H. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 6, p. 1405.
15. Mörsky P. Anal. Biochem., 1983, v. 128, № 1, p. 47.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28.V.1985

УДК 541(54+183.12)

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА С ИОНАМИ МЕДИ(II)

Кокорин А. И., Ярославов А. А., Кабанов В. А.

Строение и физико-химические свойства комплексов Cu(II) с производными поли-4-винилпиридины (ПВП) довольно подробно исследовали на протяжении последних лет [1–3]. Интерес к этим системам вызван возможностью их использования в качестве макромолекулярных лигандов при создании высокоактивных катализаторов [4, 5] и селективных ионосорбентов [6, 7]. В работе [3] исследовано влияние протонирования лигандных пиридиновых групп на комплексообразование ионов меди с ПВП, установлено образование координационно-пепасыщенных комплексов Cu(II) с ПВП в кислой среде и показано, что состав комплексов не зависит от исходных концентраций компонентов, а определяется электростатическими факторами, влияющими на конформационное состояние макромолекулярного клубка.