

УДК 541.64:535.376

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛАМИДОВ С ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ АНТРАЦЕННОВОЙ СТРУКТУРЫ

Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Ананьева Т. Д., Панарин Е. Ф.,
Соловский М. В., Горбунова О. П., Гаврилова И. И., Кирш Ю. Э.,
Паутов В. Д., Рамазанова М. Р., Ануфриева Е. В.

Для изучения внутримолекулярной подвижности и внутримолекулярного структурообразования полимеров и сополимеров на основе N-вениламидов (N-венилпирролидона, N-венилкапролактама, N-метил-N-венилацетамида) в воде и в органических растворителях, для исследования молекулярных механизмов их взаимодействия с полимерами различного строения и с низкомолекулярными соединениями с помощью люминесцентных методов разработаны способы получения указанных (ко)полимеров с люминесцирующими группами (метками) 9-алкилантраценовой структуры. Способы основаны на взаимодействии функциональных групп (ко)полимеров (карбоксильных, гидроксильных, аминных, альдегидных) с соответствующими реагентами (9-антрилдиазометаном, 9-антрилметилизоцианатом, 9-антрилметиламином).

К числу синтетических водорастворимых полимеров, представляющих особый интерес, относятся полимеры и сополимеры на основе N-вениламидов (N-венилпирролидона, N-венилкапролактама, N-метил-N-венилацетамида) [1]. Области их применения и объемы использования все более расширяются. Так, поли-N-венилпирролидон используется в медицине, пищевой, текстильной, фармацевтической промышленности, в сельском хозяйстве [1–4]. Сополимеры на основе N-венилпирролидона, содержащие аминные, карбоксильные, гидроксильные, альдегидные группы, применяют для модификации ферментов, используют в качестве полимеров-носителей биологически активных веществ [2, 5, 6].

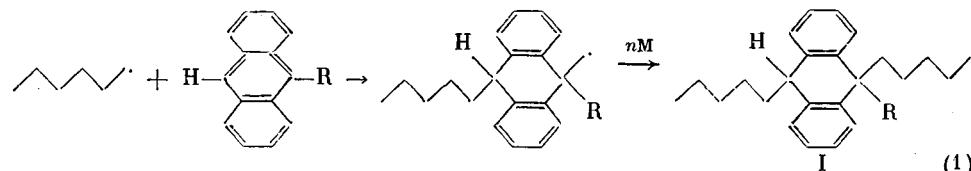
Для наиболее целесообразного подбора химического строения полимеров и сополимеров N-вениламидов при решении различных практических задач, для оптимизации условий их применения необходимо изучение внутримолекулярной подвижности и внутримолекулярного структурообразования поли-N-вениламидов, исследование молекулярных механизмов их взаимодействия с полимерами различного строения и низкомолекулярными соединениями, анализ факторов, стабилизирующих или разрушающих образуемые ими комплексы. При проведении подобных исследований на молекулярном уровне необходимо использовать методы, позволяющие изучать полимеры в весьма разбавленных растворах (с концентрацией полимеров вплоть до тысячных долей %) и в различных растворителях (в водных средах при различных значениях pH и ионной силы и в органических растворителях). Кроме того, при исследовании межмакромолекулярных взаимодействий должна быть обеспечена возможность изучения каждого из компонентов многокомпонентной полимерной системы.

Всем этим требованиям отвечает метод поляризованной люминесценции [7–9], для применения которого к изучаемому полимеру (или к определенному компоненту сложной полимерной системы) необходимо предварительно присоединить люминесцирующие группы — «метки» (обычно в количестве ~0,1 мол. %, т. е. ~1 метку на 1000 полимерных звеньев). Среди люминесцирующих групп, присоединяемых к полимерным цепям в качестве люминесцирующих меток для их изучения методом по-

ляризованной люминесценции, особыми достоинствами обладают группы 9-алкилантраценовой структуры [7–9]. Методам получения полимеров и сополимеров N-виниламидов с люминесцирующими метками 9-алкилантраценовой структуры и посвящена настоящая работа.

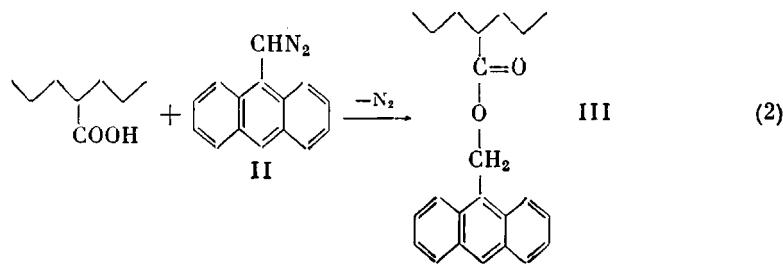
В общем случае полимеры с ковалентно присоединенными антраценовыми группами могут быть получены при сополимеризации мономеров основной структуры с меточным количеством (~0,1 мол.%) антраценсодержащих мономеров или при реакции функциональных групп макромолекул с антраценсодержащими реагентами соответствующего строения [9].

Предпринятые нами попытки получения поли-N-виниламидов с антраценсодержащими метками с помощью радикальной сополимеризации (на примере сополимеризации N-винилпирролидона с 9-антрилметилметакрилатом) оказались неудачными. В процессе полимеризации в реакционной системе резко уменьшалось количество антраценовых групп, и образующийся полимер, судя по данным УФ-спектроскопии, их практически не содержал. Контрольные опыты показали, что исчезновение антраценовых групп в реакционной среде в исследованных условиях не связано с реакцией циклоприсоединения N-винилпирролидона к антраценовому ядру. Можно поэтому полагать, что в основе наблюдаемого эффекта лежит гомолитическая реакция присоединения растворящих макрорадикалов к антраценовым ядрам, приводящая к образованию 9,10-дигидроантраценовых структур I, оптические свойства которых существенно отличаются от свойств соединений антраценового ряда [9]



Альтернативный способ (присоединение люминесцирующих группировок к (со)полимерам N-виниламидов с помощью полимераналогичных реакций) может быть осуществлен, если их макромолекулы содержат реакционноспособные группы. В случае сополимеров, содержащих звенья с функциональными группами (обычно на практике применяют сополимеры с 5–30 мол. % звеньев, несущих карбоксильные, альдегидные, гидроксильные или аминогруппы), незначительная часть этих групп может быть использована для реакции с антраценсодержащим реагентом соответствующего строения. Если же исследуют гомополимер N-виниламида (точнее, полимер, в цепях которого содержание N-виниламидных звеньев основной структуры близко к 100%), то в макромолекулы поли-N-виниламида в процессе их образования или последующих превращений должны быть встроены звенья (~0,1 мол.%), расположенные вдоль полимерных цепей или на их концах и содержащие реакционноспособные группы.

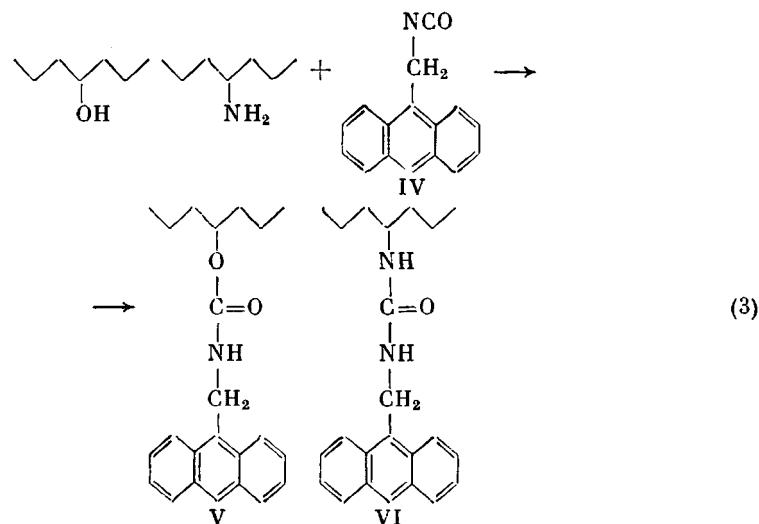
Присоединение антраценсодержащих люминесцирующих групп к (со)полимерам N-виниламидов, содержащим карбоксильные группы. Присоединение 9-алкилантраценовых групп к карбоксилсодержащим полимерам может быть осуществлено с помощью 9-антрилдиазометана (соединение II на схеме (2)) [10]. Реакция соединения II с COOH-группами макромолекул (схема (2)) протекает быстро и в мягких условиях (при низких концентрациях реагентов, при комнатной температуре, в отсутствие катализаторов), что позволяет использовать ее даже для количественного определения карбоксильных групп при очень низком (менее 0,1%) их содержании в полимерах [11]. Поэтому с помощью соединения II можно присоединять 9-алкилантраценовые группы не только к сополимерам N-виниламидов с акриловой, метакриловой, кротоновой и другими непредельными карбоновыми кислотами, но и к (со)полимерам с меточным количеством (~0,1 мол.%) карбоксильных групп. Последний случай и представляет собой по существу способ получения гомополи-N-виниламидов с люминесцирующими метками.



Для введения меточного количества COOH-групп в полимерные цепи N-виниламидов в процессе полимеризации в качестве карбоксилсодержащего сомономера целесообразно использовать кротоновую кислоту, так как в этом случае (в отличие, например, от акриловой или метакриловой кислот) образуются полимеры с достаточно равномерным распределением карбоксильных групп [2].

Для получения меченого поли-N-винилпирролидона может быть использована и реакция соединения II с карбоксилсодержащими звеньями N-винил- γ -аминомасляной кислоты, которые образуются при гидролизе звеньев поли-N-винилпирролидона, сопровождающем полимеризацию N-винилпирролидона в водных растворах [2].

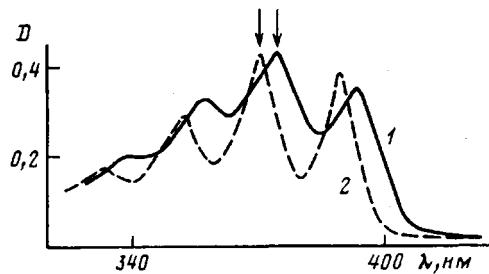
Присоединение антраценсодержащих люминесцирующих групп к (ко)полимерам N-виниламидов, содержащим гидроксильные или аминогруппы. Удобным реагентом для присоединения люминесцирующих меток к различным амино- или гидроксилсодержащим (ко)полимерам N-виниламидов является 9-антилметилизоцианат (соединение IV, схема (3)). С помощью соединения IV можно присоединить антраценсодержащие метки не только к сополимерам на основе N-виниламидов (к таким, как сополимеры N-винилпирролидона с виниламином [5, 12], с виниловым спиртом [2], с аллиловым спиртом [13]), но и к концевым гидроксильным группам гомополимеров N-виниламидов, полученных, например, полимеризацией в водных средах, инициированной перекисью водорода [4]. В последнем случае расположение люминесцирующих антраценовых групп именно на концах полимерных цепей подтверждается их динамическими характеристиками, определенными методом поляризованной люминесценции.



Важно отметить, что 9-антилметилкарбаматные (V) и 9-антилметиуретановые (VI) группы, образующиеся при взаимодействии 9-антилметилизоцианата (IV) с группами OH или NH₂ макромолекул, обладают по сравнению с люминесцирующими группами 9-антилметилкарбоксилатной структуры (III) более высокой сольволитической и фотохимической стабильностью [14].

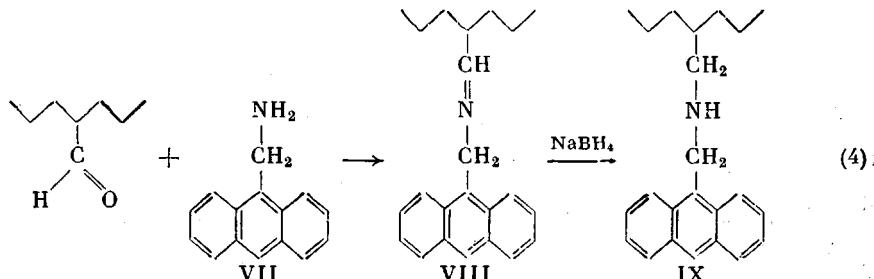
Присоединение антраценсодержащих люминесцирующих групп к сополимерам на основе N-виниламидов, содержащим альдегидные группы. Сополимеры на основе N-виниламидов, содержащие альдегидные группы (сополимеры N-винилпирролидона с акролеином или кротоновым альдегидом), способные образовывать ковалентные связи с аминосодержащими соединениями низкомолекулярной или полимерной природы, используются для модификации биологически активных веществ (БАВ) [2, 6, 15, 16]. При взаимодействии аминогрупп БАВ с альдегидными группами образуются азометиновые связи, которые при последующем восстановлении боргидридом патрия могут быть превращены в насыщенные N-C-связи (свободные альдегидные группы при этом превращаются в гидроксильные) [16].

Для присоединения люминесцирующих 9-алкилантраценовых групп к альдегидсодержащим сополимерам целесообразно использовать антраценсодержащий амин, например, 9-антрилметиламин (соединение VII, схема (4)). Азометиновые связи группировок VIII, образующиеся при реакции соединения VII с альдегидными группами, стабильны в водном рас-



Спектры поглощения растворов в метаноле: 1 — сополимер N-винилпирролидон — акролеин (14,5 мол.%) с антраценсодержащими группами VIII, $c_{\text{п}}=2,8$ мг/мл; 2 — тот же сополимер после обработки боргидридом натрия (соединение IX), $c_{\text{п}}=2,6$ мг/мл. Стрелками указаны пики полос поглощения при 376 (1) и 369 нм (2)

творе сополимера по крайней мере в течение нескольких суток. Об этом свидетельствуют данные метода поляризованной люминесценции, чувствительного к появлению низкомолекулярных люминесцирующих соединений в растворах меченых полимеров [9]. Сополимеры N-виниламидов, содержащие альдегидные группы, с метками типа VIII могут быть использованы для присоединения БАВ. Обработка полимерных систем с группами VIII боргидридом натрия приводит к образованию стабильных люминесцирующих меток IX. Превращение группы VIII в IX подтверждается следующими фактами: изменением спектра поглощения меченого сополимера (рисунок) и изменением значения параметра $1/P'_0$ [8, 9], характеризующего амплитуду высокочастотных движений люминесцирующей группы, присоединенной к полимерной цепи (в водных растворах сополимера N-винилпирролидон — акролеин от 9,0 для группы VIII до 15,0 для IX). Содержание 9-алкилантраценовых групп в сополимере в процессе его обработки боргидридом натрия практически не меняется.



Оптические и динамические характеристики антраценсодержащих

групп полимеров, полученных указанными способами, отвечают всем требованиям, предъявляемым методом поляризованной люминесценции к люминесцирующим меткам в полимерных системах.

(Co)полимеры N-виниламидов после реакции с антраценсодержащими реагентами тщательно очищали с помощью адсорбционно-хроматографических методов, ультрафильтрации или многократных переосаждений. Полноту очистки меченых полимеров от низкомолекулярных люминесцирующих примесей контролировали методом поляризованной люминесценции [7-9]. Содержание присоединенных 9-алкилантраценовых групп в полимерных системах определяли методом УФ-спектроскопии. Ниже приведены некоторые примеры методов получения (co)полимеров N-виниламидов с люминесцирующими антраценсодержащими группами.

Поли-N-виниламиды. П о л и - N - в и н и л к а п р о л а к т а м . Сополимеризацию N-винилкапролактама с кротоновой кислотой (мольное соотношение 500:1) проводили в атмосфере аргона в запаянных ампулах (растворитель – ДМФА, концентрация мономеров 56%, концентрация ДАК 0,25%) при 60° в течение 20 ч. (Co)полимер из реакционного раствора осаждали эфиrom, конверсия 95%, $\bar{M}_v=60\,000$. К раствору 500 мг полученного (co)полимера в 2 мл очищенного толуола по каплям прибавили раствор 5 мг 9-антилдиазометана [10] в 0,25 мл толуола. Реакцию вели 24 ч при комнатной температуре. Очищенный поли-N-винилкапролактам содержал 0,17 мол.% 9-антилметилкарбоксилатных групп.

Поли-N-винилпирролидон и поли-N-метил-N-виналацетамид с метками 9-антилметилкетонатной структуры получены аналогичным способом.

П о л и - N - в и н и л п и р р о л и д о н . К перемешиваемому раствору 110 мг промышленного поли-N-винилпирролидона медицинского назначения с $\bar{M}=12\,000$ (полученного полимеризацией в водном растворе при инициировании перекисью водорода и содержащего звенья N-винил-γ-аминомасляной кислоты) в 1 мл метанола при комнатной температуре добавили раствор 2 мг 9-антилдиазометана в 0,2 мл диоксана. Через 2 ч полимер осадили эфиrom. Очищенный поли-N-винилпирролидон содержал 0,06 мол.% присоединенных 9-алкилантраценовых групп. Контрольный опыт на поли-N-винилпирролидоне, синтезированном полимеризацией в ДМФА (инициатор – ДАК), привел к получению полимера, содержащего лишь одну антраценовую группу на 6–7 тысяч полимерных звеньев (~0,01 мол.%).

Поли-N-винилпирролидон с метками на концах макромолекул. К раствору 250 мг поли-N-винилпирролидона медицинского назначения с концевыми гидроксильными группами в 1,5 мл хлороформа при 55° добавляли раствор 20 мг 9-антилметилизоцианата [14] в 0,5 мл хлороформа. Реакцию вели 3 ч при 55°, полимер выделяли, осаждая эфиrom. Очищенный полимер содержал 0,36 мол.% 9-антилметилкарбаматных групп.

Сополимеры N-виниламидов. Сополимер N-винилпирролидона с кротоновой кислотой (23 мол.%). К раствору 100 мг сополимера в 1 мл метанола при комнатной температуре добавляли раствор 1 мг 9-антилдиазометана в 0,2 мл диоксана. Осажденный через 2 ч и очищенный сополимер содержал 0,14 мол.% 9-антилметилкарбоксилатных групп.

Сополимер N-винилпирролидона с виниламином (9 мол.%) [12]. Раствор 295 мг сополимера и 20 мг 9-антилметилизоцианата в 26 мл ДМАА перемешивали 4 ч при 25°. Очищенный после реакции сополимер содержал 0,15 мол.% 9-антилметилуретановых группировок.

Сополимер N-винилпирролидон – аллиловый спирт (14,5 мол.%) [13]. Раствор 200 мг сополимера и 0,6 мг 9-антилметилизоцианата в 1 мл хлороформа перемешивали 4 ч при 55°, после чего сополимер осадили диэтиловым эфиrom. Содержание 9-антилметилкарбаматных групп в очищенном после реакции сополимере 0,06 мол.%.

Сополимер N-винилпирролидон – акролеин (10 мол.%) [15]. Раствор 200 мг сополимера и 1 мг 9-антилметиламина [17] в 1 мл ДМФА нагревали в течение 5 ч при 50°. Количество антраценсодержащих азометиновых групп VIII (схема (4)) в сополимере, выделенном и очищенном после реакции, 0,16 мол.%. После обработки водного раствора полученного указанным способом меченого сополимера боргидридом натрия [16] (схема (4)) количество антраценсодержащих звеньев (IX) в сополимере практически не изменилось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lorenz D. H. // Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology/Ed. by Mark H. F., Gaylord N. G. V. 14. N. Y.–L.–Sydney – Toronto, 1971. P. 239.
2. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., 1970.
3. Кирш Ю. Э., Соколов Л. В. // Хим.-фарм. журн. 1983, Т. 17, № 6. С. 711.
4. Haaf F., Sanner A., Straub F. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 143.
5. Solovsky M. V., Anufrieva E. V., Panarin E. F., Pautov V. D., Afinogenov G. E. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 7. S. 1775.
6. Теникова Т. Б., Панарин Е. Ф., Миргородская О. А., Самсонов Г. В., Москвицhev B. B. // Хим.-фарм. журн. 1977. Т. 11. № 7. С. 86.
7. Ануфриева Е. В. // Современные физические методы исследования полимеров. М., 1982. С. 77.

8. Anufrieva E. V. // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 533.
9. Anufrieva E. V., Gotlib Y. Y. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 40. P. 1.
10. Krakovyak M. G., Anufrieva E. V., Luschchik V. B., Shelekhov N. S., Skorokhodov S. S. // J. Macromol. Sci. Chem. 1978. V. 12. № 6. P. 789.
11. Лущик В. Б., Краковяк М. Г., Скорокходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1904.
12. Груз Р. И., Верзоглядова Т. Ю., Панарин Е. Ф., Ушаков С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 647.
13. Аникина Т. Б., Панарин Е. Ф., Калниньш К. К., Москвичев Б. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 196.
14. Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Сычева Е. А., Ануфриева Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 289.
15. Панарин Е. Ф., Гаврилова И. И., Нестеров В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 66.
16. Тарагина Т. М., Москвичев Б. В. // Хим.-фарм. журн. 1985. Т. 19. № 1. С. 31.
17. Calas R., Lalande R., Faugere J.-G., Monlouis F. // Bull. Soc. Chim. France. 1965. № 1. P. 119.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.VIII.1985

**SYNTHESIS OF POLYMERS AND COPOLYMERS ON THE BASIS
OF N-VINYL AMIDES CONTAINING LUMINESCENT GROUPS
OF THE ANTHRACENE STRUCTURE**

Krakovyak M. G., Lushchik V. B., Anan'eva T. D., Panarin Ye. F.,
Solovskii M. V., Gorbunova O. P., Gavrilova I. I., Kirsh Yu. E.,
Pautov V. D., Ramazanova M. R., Anufrieva Ye. V.

Summary

The methods of synthesis of polymers and copolymers on the basis of N-vinyl amides (N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl caprolactam, N-methyl-N-vinyl acetamide) containing the luminescent groups of the 9-alkyl anthracene structure have been worked out. These methods are based on the interaction of functional groups of (co)polymers (carboxyl, hydroxyl, amine, aldehyde) with corresponding reactants (9-anthryldiazomethane, 9-anthrylmethylisocyanate, 9-anthrylmethylamine). The luminescent labels permit to study the intramolecular mobility and intramolecular structurization of corresponding (co)polymers in water and organic solvents, the molecular mechanisms of their interaction with polymers of various structure and low-molecular compounds.