

С. А. Беляков, В. В. Рябенко, О. М. Полумбрик

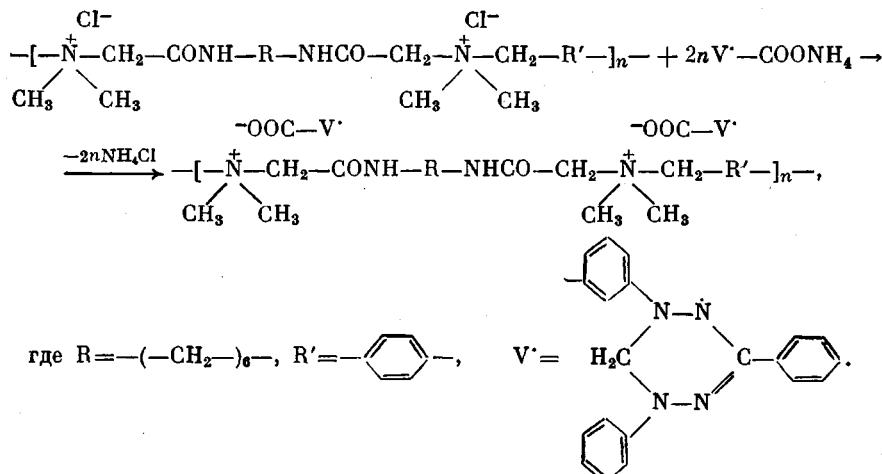
СИНТЕЗ СПИН-МЕЧЕНЫХ ПОЛИИОНЕНОВ

Получены высокомолекулярные спин-меченные полиионы реакцией ионного обмена на матрице поли-*n*-ксилилен-бис-(N,N'-диметиламмонио-2-ацетамидо)гексан хлорида без затрагивания свободной валентности симм-тетразинильных радикалов. Процесс ионного обмена проходит в мягких условиях, практически мгновенно. Спектр ЭПР спин-меченных полимеров – одиночная уширенная линия ($\Delta H_{\text{эф}} = 2,3$ мТл, $g = 2,0030 \pm 0,0002$). Содержание радикальных частиц $\sim 10^{19}$ в 1 г полимера.

Полиионы, содержащие квартернизованный атом азота в основной цепи, получили широкое распространение в химии ВМС, биохимии, коллоидной химии, медицине [1]. Как правило, эффективность использования полиионенов основана на протекании процессов ионного обмена или на образовании кооперативных комплексов [2]. Принцип ионного обмена на матрице из полииона ранее использован нами для регулирования физико-химических свойств и электростатических взаимодействий водных растворов полиионенов [3]. Кроме того, спин-меченные полимеры, содержащие стабильные органические радикалы в основной и боковых цепях, в частности симм-тетразинильные радикалы, привлекают пристальное внимание исследователей благодаря наличию ряда неординарных свойств (парамагнетизм, высокая степень спин-спинового обменного взаимодействия, легкость протекания реакций одноэлектронного переноса и т. д.) [4].

Недостатком синтезированных ранее полимеров с симм-тетразинильными фрагментами в основной и боковых цепях является их низкая ММ ($(2,3-4,8) \cdot 10^3$) [5-7]. Ранее нами описан синтез высокомолекулярных спин-меченных ароматических полiamидов путем прививки аминсодержащих симм-тетразинилов к полiamидам, содержащим хлорангидридные группы в боковой цепи [8]. Высокая реакционная способность симм-тетразинильных радикалов требует использования нетрадиционных методов синтеза полимеров на их основе [4].

Цель настоящей работы – изучение возможности применения анионного обмена на матрице из полииона без затрагивания свободной валентности симм-тетразинильных радикалов для синтеза высокомолекулярных спин-меченных полимеров. В качестве матрицы использовали поли-*n*-ксилилен-бис-(N,N'-диметиламмонио-2-ацетамидо)гексан хлорид (ПАС). Синтез спин-меченого ПАС проводили по схеме



Обмен аниона хлора на карбоксилат-анион *симм*-тетразинила легко осуществляется в водном или водно-метанольном растворе и сопровождается осаждением спин-меченого ПАС в ходе реакции. Процесс ионного обмена проходит в мягких условиях практически мгновенно и не сопровождается протеканием побочных реакций в отличие от традиционных методов химической модификации полимеров. Степень замещения ПАС легко регулируется соотношением исходных веществ. В свою очередь степень замещения спин-меченых ПАС определяет их растворимость в органических растворителях и их смесях с водой. Полимеры с низкой степенью замещения растворимы в воде и ее смесях с метанолом, ацетоном, ДМСО, ДМФА. Повышение степени замещения полимеров понижает их растворимость в воде (до полной нерастворимости) и ограничивает используемый для этих целей диапазон органических растворителей (ДМСО, метанол).

Обработка растворов спин-меченых ПАС в водно-метанольной смеси избытком 0,1 н. раствора HCl приводит к высаждению исходной полимерной матрицы в результате обратной замены противоиона, тогда как органические кислоты (например, уксусная) реагируют с *симм*-тетразинильным радикалом с образованием солей *симм*-тетразинилия, аналогично работе [9], без замены органического противоиона на матрице. Очевидно, это связано с влиянием силы кислот на процессы ионного обмена с участием ПИ.

Взаимодействие спин-меченого ПАС в ДМСО с гидразобензолом приводит к обесцвечиванию раствора в результате образования полимерного лейкосоединения *симм*-тетразинила, а через 1 сут раствор вновь окрашивается в зеленый цвет ($\lambda_{\text{макс}}=720$ нм, сигнал ЭПР), что свидетельствует о медленном окислении поли-лейкосоединения в исходный спин-меченный ПАС.

Спектр ЭПР спин-меченого ПАС в твердом виде имеет характерный вид одиночной уширенной линии. Расстояние между точками максимального наклона первой производной кривой поглощения составляет 2,3 мТл, что значительно больше, чем у спин-меченых полиамидов [8]; $g=2,0030 \pm 0,0002$. Содержание радикальных частиц составляет $\sim 10^{19}$ г^{-1} .

Таким образом, впервые путем синтеза спин-меченого полиационена показана возможность участия *симм*-тетразинильных радикалов в реакции ионного обмена без затрагивания свободной валентности, что открывает новые перспективные пути к получению высокомолекулярных спин-меченых полимеров.

Для синтеза спин-меченой матрицы из полиационена использовали ПАС с $M=6,2 \cdot 10^4$. Методика синтеза матрицы и определения ее ММ описаны в работе [10]. Аммониевую соль 2-(3-карбоксифенил)-4,6-дифенил-*симм*-тетразинила (СТА) синтезировали по общей методике [9]. Выделение СТА осуществляли обработкой раствора соли *симм*-тетразинилия в хлороформе избытком 25%-ного NH_4OH , после чего СТА отфильтровывали, промывали смесью хлороформ – гексан (1 : 1) и сушили на воздухе. Выход 83,5%, т. пл. 152–153°. Найдено, %: C 67,05; H 5,36; N 18,44. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: C 67,36; H 5,38; N 18,70.

ИК-спектр, см^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}\text{ асим}$ 1680, $\nu_{\text{C=O}}$ сим 1390, $\nu_{\text{C=N}}$ 1490, $\nu_{\text{C-N}}$ 1260.

УФ-спектр в ДМФА: $\lambda_{\text{макс}}=720$ нм ($\lg \varepsilon=3,6$).

ЭПР-спектр: одиночная линия, $\Delta H_{\text{эф}}=1,1$ мТл, $g=2,0033 \pm 0,0002$.

Синтез спин-меченого ПАС проводили по следующей методике. К раствору 1,338 г (2,9 ммоля) ПАС в 50 мл воды при перемешивании и температуре 25° добавляли по каплям раствор 2,170 г (5,8 ммоля) СТА в 50 мл воды. По окончании прибавления смесь перемешивали 0,5 ч, полимер отделяли, промывали последовательно ацетоном и водой, сушили в вакууме при 50°. Выход спин-меченого ПАС в виде порошка темно-зеленого цвета составил 95%.

ИК-спектр, см^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ иониз 1595, $\nu_{\text{N-H}}$ 3450, $\nu_{\text{C-N}}$ 2900.

УФ-спектр в ДМФА: $\lambda_{\text{макс}}=720$ нм.

ИК-спектры СТА и спин-меченого ПАС снимали на спектрометре «Specord IR-75» (таблетки с KBr). ЭПР-спектры записывали на радиоспектрометре РЭ-1306 в твердом виде, а УФ-спектры – на спектрометре «Specord M-40».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разводовский Е. Ф. // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолек. соед. Т. 10. М., 1976. С. 64.
2. Rembaum A. // Appl. Polymer Symp. 1973. № 22. P. 299.
3. Светкин Ю. В., Барлан К. Е., Рябенко В. В., Ахланова Г. А. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 10. С. 1109.
4. Полумбрюк О. М. Химия вердазильных радикалов. Киев, 1984. 252 с.
5. Kurasu Y., Yoshida H., Okawara M. // Tetrahedron Letters. 1967. № 37. P. 3595.
6. Neugebauer F. A., Trischmann H. // J. Polymer Sci. B. 1968. V. 6. № 3. P. 255.
7. Miura Y., Kinoshita M., Imoto M. // Makromolek. Chem. 1972. B. 157. № 1. S. 51.
8. Беляков С. А., Полумбрюк О. М., Дорофеев В. Т., Соколенко В. Н., Рябоконь И. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 7. С. 554.
9. Kuhn R., Trischmann H. // Monatsh. Chem. 1964. B. 95. № 2. S. 457.
10. Светкин Ю. В., Рябенко В. В., Тимошенко Д. О., Дацко Н. В. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 12. С. 1310.

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
26.12.88

УДК 541.64 : 547.458.81

Я. М. Белуга, В. А. Жорин, В. А. Быков,
В. В. Иванов, Я. В. Эпштейн, Н. С. Ениколопян

ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПОЛИЭТИЛЕНА И МАЛНОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Показано, что добавка полиэтилена (5%) по отношению к весу приводит к резкому снижению деструкции целлюлозы в условиях одновременного воздействия высокого давления (до 2000 МПа) и сдвиговых деформаций. В этом случае даже введение катализатора разрыва 1,4-β-глюкозидных связей (малоновой кислоты) не влияет на деструкцию.

Факторами, определяющими деструкцию макромолекул под действием механических напряжений, являются жесткость макроцепей и величина межмолекулярных сил (ван-дер-ваальсовых и водородных), которые затрудняют перемещение участков цепей и перераспределение внутренних напряжений [1]. Уменьшение ползучести и повышение температуры плавления, являющиеся косвенными параметрами, характеризующими повышение межмолекулярного взаимодействия в твердых полимерах, наблюдали при наложении гидростатического давления [2].

Впервые механическая деструкция макромолекул в результате воздействия сдвиговых деформаций на твердые полимеры при высоком давлении наблюдалась Ларсеном и Дрикаймером [3]. Техника эксперимента была подобна той, которая использовалась Бридженом. Было отмечено, что в результате такого воздействия, приложенного к длинным полимерным молекулам (полиэтилену, поливинилхлориду и др.), происходит гомолитический разрыв ковалентных связей C—C, сопровождающийся снижением ММ и степени кристалличности.

Катализируемую деструкцию макромолекул по связям главной валентной цепи в аналогичных условиях наблюдали в целлюлозе с добавкой 0,2–5 вес. % минеральных или твердых органических кислот [4].

Известно, что введение в обрабатываемое вещество добавок, имеющих большую прочность на сдвиг (концентраторов напряжений), приводит к