

© 1990 г. Е. Г. Чепайкин, А. П. Безрученко, Г. П. Белов,  
Г. Н. Бойко, Б. Б. Тарасов, С. Е. Ткаченко

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛЬТЕРНАНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ОКСИДА УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ

Методами химического анализа, вискозиметрии, ДСК, ИК- и ЯМР-спектроскопии и радиоактивных индикаторов исследованы сополимеры оксида углерода с этиленом, полученные методом катализитической координационной сополимеризации. Исследованные сополимеры являются высокоплавкими поликетонами альтернативного строения с эквимольным соотношением мономеров, содержащими в качестве концевых пропионильную и ацетоксигруппы. ММ сополимеров составляет  $(4-50) \cdot 10^3$ .

Альтернативные сополимеры оксида углерода и этилена (АСП) по данным работы [1] представляют собой перспективные материалы с комплексом интересных свойств. В частности, способность АСП к фото- и биодеструкции позволяет отнести их к экологически чистым полимерам. Однако из-за сложности получения АСП данные, характеризующие их физико-химические свойства и строение, к настоящему времени очень ограничены [1-4]. Это затрудняет идентификацию АСП и интерпретацию результатов синтеза.

В данной работе проведено исследование АСП методами вискозиметрии, ДСК, ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии, радиоактивных индикаторов, АСП получены по модифицированному нами методу [4] катализитической сополимеризации CO и  $\text{C}_2\text{H}_4$  в присутствии фосфиновых комплексов палладия.

Исследованы образцы АСП с т. пл. от 214–224 до 252–254° (таблица, образцы 1–4). Это порошки белого, желтого или зеленоватого цвета с различной ММ. Все образцы нерастворимы в большинстве органических растворителей, растворимы в *m*-крезоле или трифторуксусной кислоте. Элементный анализ (таблица) свидетельствует о практически эквимольном соотношении CO и  $\text{C}_2\text{H}_4$  в сополимере. Для облегчения интерпретации спектральных данных синтезирован низкомолекулярный сополимер АСП-5, растворимый в ДМСО.

Вискозиметрические исследования выполнены на вискозиметре Уббелоде в растворе АСП в *m*-крезоле при 25°. Для ускорения растворения АСП с приведенной вязкостью  $>0,2$  дL/g температуру растворения повышают.

Результаты экспериментальных исследований альтернативных сополимеров CO и  $\text{C}_2\text{H}_4$  формулы  $-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{||}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\right)_n$

Образец АСП, №	Химический анализ, вес. %						$T_{\text{пл}}$ °	$\eta_{\text{пр}}$	Число звеньев по данным					
	найдено		вычислено		ЯМР	РИ								
	С	Н	С	Н										
1	64,46	6,75	64,04 *	7,18 *	214–224	0,365	75	71–142						
2	65,06	7,24	64,01	7,18	218–225	0,51	—	—						
3	63,91	7,19	64,04	7,18	246	1,25	700	710–890						
4	63,88	7,56	64,01	7,18	252–254	3,15	—	—						
5	61,99	6,66	61,53	7,69	100–115	—	4	—						

\* Вычислено для  $-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{||}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\right)_n$ .

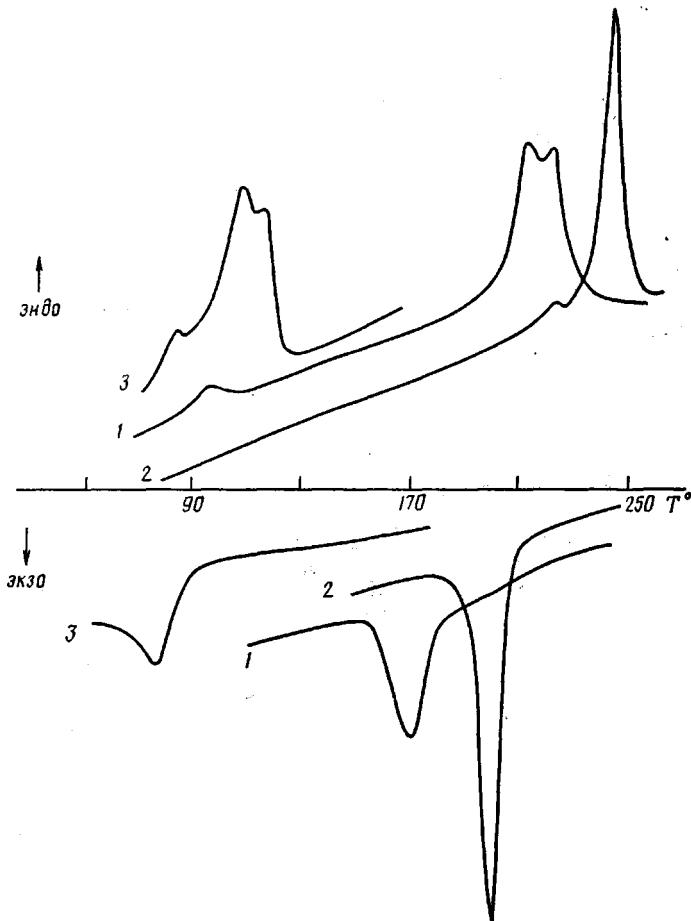


Рис. 1. Термограммы сополимеров АСП-1 (1), АСП-4 (2) и АСП-5 (3)

шли до 40–45°. Приведенная вязкость  $\eta_{\text{пр}}$  для различных образцов составляла 0,36–3,15 дL/g (таблица).

Термограммы различных образцов АСП приведены на рис. 1. Для низкомолекулярных АСП пик плавления имеет бимодальный характер. С повышением  $\eta_{\text{пр}}$  (т. е. ММ) АСП наблюдается повышение  $T_{\text{пл}}$ , и пик плавления из бимодального превращается в унимодальный. Образец с  $\eta_{\text{пр}} 1,25$  дL/g имеет  $T_{\text{пл}}=246^\circ$  и энталпию плавления 120 Дж/г. Эти результаты согласуются с данными изучения сополимеров, полученных методом радикальной сополимеризации [5]. Из рис. 1 также видно, что АСП имеет четко выраженные пики кристаллизации. Как правило, отмытые от остатков катализатора АСП можно многократно плавить и кристаллизовать. При этом пики плавления и кристаллизации с увеличением кратности циклов постепенно уширяются, и их интенсивность уменьшается, что очевидно, обусловлено деструктивными процессами. Неочищенные АСП после 1–2 циклов плавлений перестают кристаллизоваться, что свидетельствует об их сшивке при повышенной температуре.

ИК-спектр АСП (рис. 2) существенно отличается от спектра ПЭ [6, 7]. Полосы в низкочастотной области 545 и 595 см<sup>-1</sup> можно отнести к колебаниям скелета макромолекулы. Отсутствие в спектре полосы 725 см<sup>-1</sup> (маятниковые колебания СН-связи в ПЭ) связано с тем, что в макромолекуле нет фрагментов из  $\geq 4$  метиленовых звеньев. Полосы при 815 см<sup>-1</sup> и 1060 см<sup>-1</sup> относятся к маятниковым колебаниям СН изолированной группировке CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>. Полосы при 1360 и 1410 см<sup>-1</sup> относятся

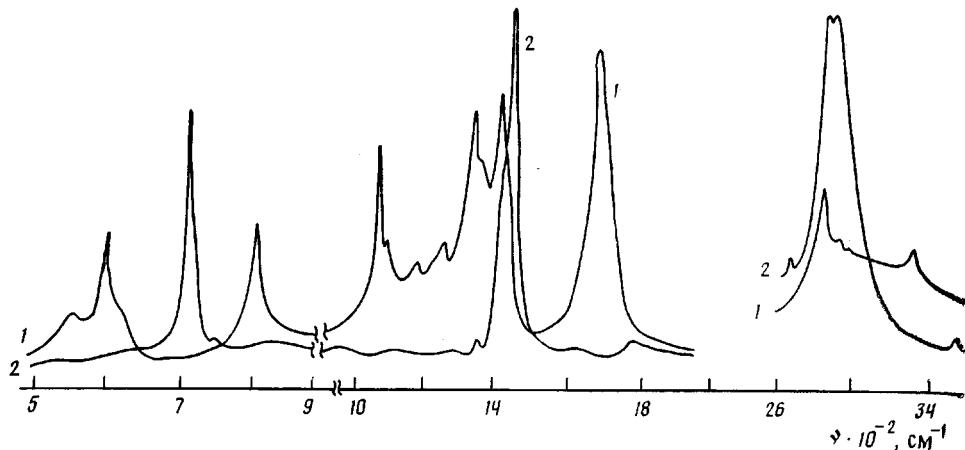


Рис. 2. ИК-спектры образцов АСП-1 (1) и ПЭВП (2)

к деформационным колебаниям СН-группы и характерны для метиленовых групп, связанных с карбонильными [8]. Интенсивная полоса при  $1695 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям карбонильной группы. Полосы в области  $2800 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям СН метиленовой группы и в сравнении с соответствующей полосой ПЭ имеют очень низкую интенсивность.

В спектре ПМР АСП-5 (раствор в  $\text{DMSO-d}_6$ ) наблюдаются сигналы с хим. сдвигами 0,84 м.д.— триплет от  $\text{CH}_3$ -группы пропионильного фрагмента, 2,29 м.д.— синглэт от  $\text{CH}_3$ -группы ацетатного фрагмента, 2,34 м.д.— квартет от  $\text{CH}_2$ -группы пропионильного фрагмента и 2,56 м.д.— интенсивный синглэт от групп  $\text{CH}_2$ . Строение АСП (таблица, образец 5) подтверждено спектром ЯМР  $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$  (раствор в  $\text{DMSO-d}_6$ , рис. 3). С учетом литературных данных [9] сделано отнесение линий к следующим группам:

7,77; 34,95 и 209,79 м.д.  $\left( \text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}} \right)$ ; 27,75 и 173,87 м.д.  $-\left( \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}} \right)$ ; 35,43 м.д.— метиленовая группа, расположенная между

карбонильной и  $\text{CH}_2-\text{O}$ -группами; 35,73 м.д.—  $\text{CH}_2$ -группы, сопряженные с карбонильными группами. Резонанс карбонильных групп представляет собой три линии примерно равной интенсивности с хим. сдвигами 208,01, 208,12 и 208,25 м.д., что свидетельствует о некоторой неравнотенденции этих групп. Следует отметить также пониженное значение сдвига для метиленовой группы во фрагменте  $\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$  (36,67 м.д.), связанное,

по-видимому, со спецификой исследованных макромолекул. Из соотношения интегральных интенсивностей в спектре  $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$  определено число звеньев ( $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ) в АСП-5 ( $n=4$ ).

Спектр ПМР образца АСП-1 (раствор в  $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) качественно аналогичен спектру олигомера с несколько отличающимися сдвигами: 1,20 и 2,67—пропионильная группа; 2,27—ацетатная; 3,00—метиленовые группы. Это отличие связано, по-видимому, как с влиянием растворителя, так и спецификой макромолекулы. Из соотношения интегральных интенсивностей сигналов от протонов концевых и внутренних групп рассчитано количество звеньев в АСП (таблица).

Таким образом, результаты химического анализа, данные ИК- и ЯМР-

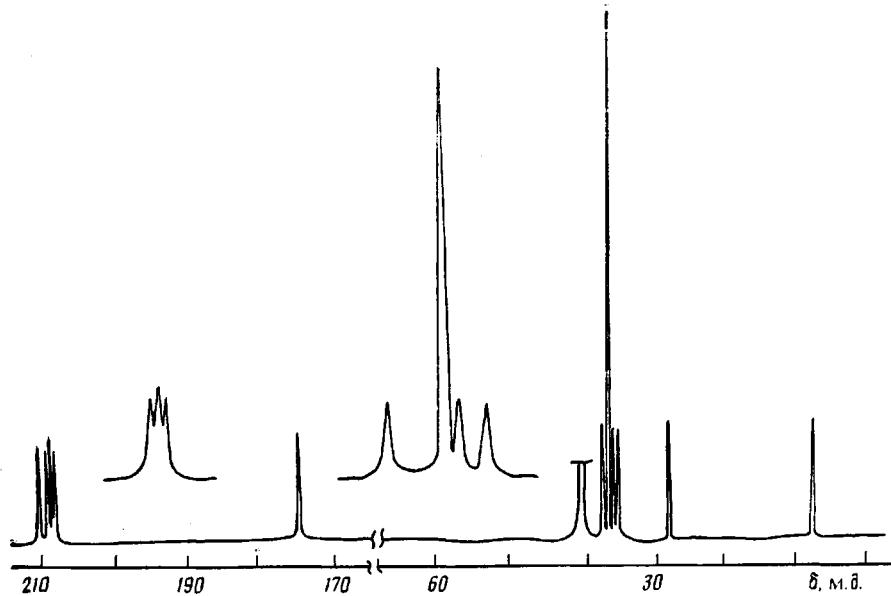
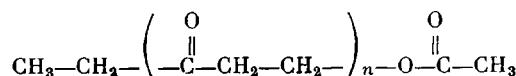


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$  образца АСП-5

спектроскопии, высокие значения  $T_{\text{пл}}$  позволяют предложить следующее строение АСП:



Вследствие очень низкого содержания концевых групп методом ЯМР не удалось оценить ММ наиболее высокомолекулярного образца АСП-4.

Одним из компонентов катализитической системы является уксусная кислота. По данным ЯМР-спектров (наличие ацетокси- и пропионильной групп) можно было предполагать, что анион и протон уксусной кислоты входят в АСП в качестве концевых групп. Для подтверждения этого предположения были синтезированы и исследованы методом радиоактивных индикаторов (РИ) меченные АСП с использованием  $^{14}\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^3\text{H}$ .

С учетом того, что метка входит в концевые группы, методом РИ, можно также оценить ММ образцов АСП (таблица). Данные методов РИ и ЯМР по оценке ММ согласуются. Из-за низкой растворимости в *m*-крезоле образец АСП-4 не удалось исследовать методом РИ.

Для исследований использовали АСП, промытые уксусной кислотой, 20%-ной соляной кислотой, водой и спиртом и тщательно высушенные при 60–70° в токе азота. Для измерения радиоактивности меченные АСП кроме промывания переосаждали из *m*-крезола. Этим исключалась вероятность присутствия сорбированных РИ, а не химически связанных с АСП.

Элементный анализ АСП проводили стандартным микроаналитическим методом. Температуру плавления измеряли на нагревательном столике «Боэтиус» и по данным ДСК. Термограммы плавления и кристаллизации АСП были сняты на калориметре ДСМ-2М при скорости нагревания 16 К/мин. Использовали навески АСП по 10 мг. ИК-спектры снимали на спектрометрах UR-20 и «Specord M-80» в таблетках с KBr. Спектры ЯМР получены на приборе «Bruker CXP-200» и спектрометре, разработанном и изготовленном в ОИХФ АН СССР (294 МГц,  $^1\text{H}$ ). Хим. сдвиги приведены в м.д. относительно тетраметилсилина.

Удельную радиоактивность меченных АСП определяли жидкостным

сцинтилляционным методом на счетчике SL-4000 по специально разработанной методике. Раствор АСП точной концентрации вводили в сцинтиллятор на основе диоксана и измеряли скорость счета. Предварительно с помощью эталонов строили зависимость эффективности счета от концентрации введенного в сцинтиллятор нерадиоактивного АСП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н. С., Матковский П. Е. Неорганические газообразные окислы как сомономеры. М., 1985.
2. Lai T. W., Sen A. // Organometallics. 1984. V. 3. № 6. P. 866.
3. Sen A. // Chemtech. 1986. V. 16. № 1. P. 48.
4. Шат. 3689460 США // Chem. Abstrs. 1972. V. 77. № 152860h.
5. Sterkweather H. W., Jr. // J. Polymer Sci. Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 247.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976.
7. Беллами Л. Г. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
8. Colombo P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1966. V. 4. № 1. P. 29.
9. Эмсли Д., Финей Д., Сотклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, М., 1969.

Институт структурной макрокинетики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
02.11.89

Отделение Института химической  
физики им. Н. Н. Семенова АН СССР

Институт физиологии активных  
веществ АН СССР

УДК 541(515+64):539.3

© 1990 г. О. К. Гасымов, Р. Б. Асланов, С. Р. Нуриев,  
Ш. В. Мамедов, К. М. Львов

#### СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КЕРАТИНА И КОЛЛАГЕНА

Изучены свободнорадикальные процессы при механической деструкции кератина шерсти и коллагена сухожилий при 77 К. Показано, что первичными являются разрывы связей  $C_\alpha-C$  и  $S-S$  и образование радикалов  $-NH-CHR$ ,  $CO-NH-$  и  $R\dot{S}$ . Рассмотрены фотоприводы первичных радикалов.

Механическая деструкция белков приводит к разрыву остатка пептидных цепей, в результате чего образуются свободные радикалы [1, 2]. Изучение фотоприводов свободных радикалов, образующихся при механической деструкции фиброна шелка, показало, что первичными являются радикалы  $-NH-CHR$  и  $CO-NH-$ , которые возникают в результате разрыва пептидных цепей по связям  $C_\alpha-C$  [3]. Спектр ЭПР серосодержащих белков, механически деструктированных при 77 К, включает в себя также спектр радикалов  $R\dot{S}$  [4, 5].

В настоящей работе рассмотрена природа и фотоприводы свободных радикалов, образующихся при механической деструкции таких фибрillлярных белков, как кератин шерсти и коллаген сухожилий.

Изучен кератин белой овечьей шерсти. Для удаления жиров шерсть тщательно промывали в смеси метиловый спирт – хлороформ (1 : 2) и высушивали при 293 К. Коллаген изучали в волокнах сухожилий, извлеченных из хвоста крысы. Эти сухожилия на 80% состоят из коллагена. Волокна промывали в воде, а затем в смеси метиловый спирт : хлороформ = 1 : 2 и высушивали при 293 К. Механическую деструкцию