

УДК 541.64:547.863

ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(Н-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА), СОДЕРЖАЩЕГО ПОРФИРИНОВЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

© 1997 г. Ю. С. Авласевич*, О. Г. Кулинкович*, В. Н. Кнюкшто**,
А. П. Лосев**, К. Н. Соловьев**

* Белорусский государственный университет
220080 Минск, пр. Ф. Скорины, 4

** Институт молекулярной и атомной физики Академии наук Беларуси
220072 Минск, пр. Ф. Скорины, 70

Поступила в редакцию 22.01.97 г.

Принята в печать 21.05.97 г.

Сополимеризацией 5-(4-акриламидофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина с N-изопропилакриламидом получен ряд сополимеров с различным содержанием порфириновых звеньев в полимерной цепи. Дополнительно был получен Zn-содержащий аналог одного из полимеров. Обнаружено, что в результате полимеризации происходят значительные изменения в интенсивности отдельных полос поглощения порфиринового хромофора. Показано, что для водных растворов полученных полимеров вблизи НКТС абсорбционные свойства претерпевают плавное изменение, в то время как поляризация флуоресценции резко возрастает при фазовом переходе.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно свойство некоторых полимеров претерпевать обратимый фазовый переход в водном растворе при нагревании. Наибольшее количество работ в этой области посвящено полимерам на основе различных N-замещенных акриламидов [1]. Системы на основе таких полимеров, которые обратимо реагируют на незначительные изменения свойств среды (рН, температура, ионная сила, присутствие определенных веществ, освещенность, электрическое поле) получили название "умных" [2]. Реакция таких систем на внешнее воздействие легко видна невооруженным глазом (образование новой фазы в гомогенном до этого растворе, резкое набухание или сжатие гидрогеля). Свойство сополимеров N-изопропилакриламида (**ИПАА**) в водном растворе подвергаться скачкообразному изменению конформации и плотности полимерного клубка в области НКТС исследуют с целью потенциального использования для направленного транспорта лекарственных препаратов и других веществ [3–5]. Изучение поведения полимеров в области термообратимых фазовых переходов проводят разнообразными физико-химическими методами [6–19].

Фазовое разделение водных растворов термообратимых полимеров при повышении температуры обусловлено конформационным переходом макромолекулы из рыхлого клубка в компактную глобулу. Подобный переход сопровождается резким уменьшением размеров макромолекулы [20]. Спектроскопическая техника исследования поведения водорастворимых полимеров, которая

предполагает наличие активных меток (спиновых [21–24], флуоресцентных [25–32]), ковалентно связанных с макромолекулами геля, представляет "внутренний" взгляд на фазовый переход. Так, например, при фазовом переходе уменьшается подвижность флуоресцентной дансильной метки, ковалентно связанной с полимером [26], и резко увеличивается константа безызлучательного переноса энергии между пиреновой и нафтилиновой метками, связанными с макромолекулой [27]. В случае водорастворимых полимеров, какими являются производные ПИПАА, метка красителя может придавать макромолекулам не только флуоресцентные, но и гидрофобные свойства.

Наше внимание в качестве флуоресцентных меток для полимеров ИПАА привлекли порфирины, производные которых не только играют ключевую роль во многих фотобиологических процессах, но и служат катализаторами многочисленных реакций. Как известно, принципиальной особенностью молекулярных механизмов функционирования реакционных центров в фотосинтетических мембрanaх являются электронно-конформационные взаимодействия, при которых направленность и эффективность электронных переходов определяется характером сопровождающих их разномасштабных конформационных изменений макромолекулярных компонентов. По-видимому, именно согласованность электронных переходов и конформационных изменений обеспечивает накопление энергии света в виде энергии разделенных зарядов в реакционном центре фотосинтеза.

Иммобилизация порфириновых фрагментов на термообратимых полимерах и исследование их поведения вблизи НКТС могут быть полезны для изучения процессов, аналогичных биологическим, и создания моделирующих их систем.

В настоящей работе представлены данные о получении, модификации и исследовании спектрально-люминесцентных свойств сополимеров ИПАА и 5-(4-акриламидофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В исследованиях использовали предварительно очищенные реагенты, растворители и дистиллированную воду. ТГФ выдерживали несколько суток над твердым гидроксидом калия и перегоняли над натрием. ИПАА (Eastman Kodak) перекристаллизовывали из смеси толуол : гептан = 1 : 1 и высушивали при комнатной температуре в вакууме. Акрилоилхлорид получали взаимодействием акриловой кислоты с хлористым бензоилом [33] и перегоняли перед каждым использованием ($T_{\text{кип}} = 72\text{--}76^{\circ}\text{C}/760 \text{ мм рт.ст.}$). 5-(4-Нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (I) получали по методу Lindsey [34] смешанно-альдегидной конденсацией 4-нитрофенилбензальдегида, бензальдегида и пиррола. 5-(4-Аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (II) синтезировали восстановлением соединения I хлоридом двухвалентного олова в 6 N соляной кислоте [35] и далее подвергали хроматографической очистке на колонке с окисью алюминия второй степени активности (элюент хлороформ : октан = 1 : 10–2 : 1). Строение и чис-

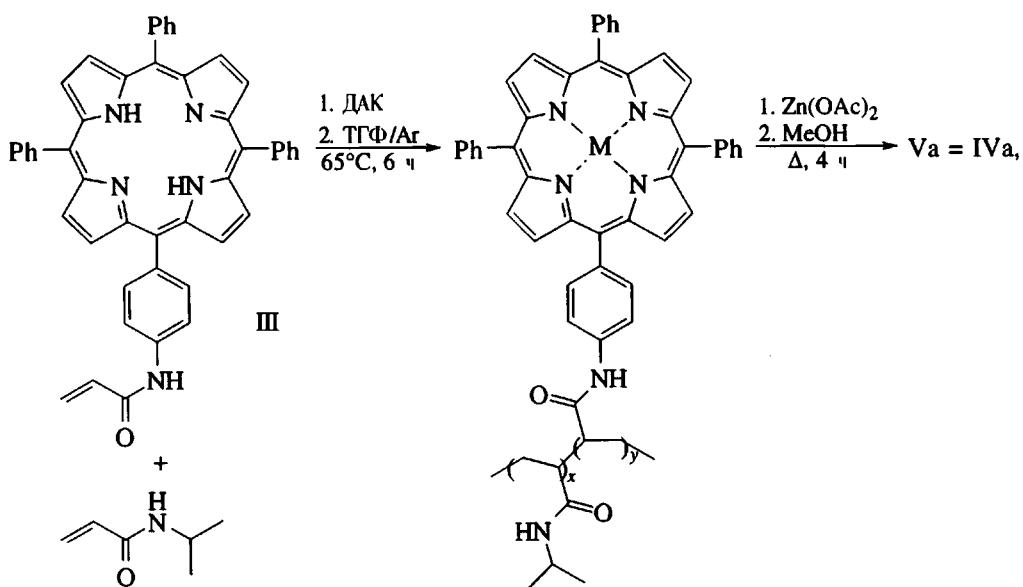
тота соединения II подтверждена данными ТСХ (Al_2O_3 , элюент хлороформ : октан = 1 : 1; Silufol UV-254, элюент хлороформ : метанол = 10 : 1), ПМР и абсорбционной спектроскопии. Спектры ПМР растворов II и III (см. ниже) в дейтерированном ДМФА с ГМДС в качестве внутреннего стандарта получали на приборе "Tesla BS-467A" с рабочей частотой 60 МГц.

Синтез 5-(4-акриламидофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (III)

К раствору 100 мг (0.16 ммоля) соединения II в 10 мл ТГФ добавляли 0.22 мл (1.6 ммоля) безводного триэтиламина. Затем при перемешивании и охлаждении ледяной водой к нему в течение 5 мин при капывании раствор 0.13 мл (1.6 ммоля) акрилоилхлорида в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали еще 2 ч, после чего растворитель упаривали. Сухой остаток растворяли в 30 мл хлороформа и промывали последовательно 5%-ной H_2SO_4 ($2 \times 20 \text{ мл}$), насыщенным водным NaHCO_3 ($2 \times 20 \text{ мл}$) и водой ($2 \times 20 \text{ мл}$). Органический слой сушили сульфатом натрия, растворитель упаривали при пониженном давлении. Остаток сушили при 50°C и 1 мм рт. ст. в течение 1 ч. Выход соединения III 95 мг (86.8%). Данные ТСХ показывают отсутствие исходного соединения II. ПМР-спектр (δ , м. д.): 5.7–6.8 м (3Н, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 7.6–8.5 м (19Н, фенильные заместители), 8.8–9.2 м (8Н, β -положения пиррольных циклов).

Получение сополимеров III с ИПАА

Сополимеры получали по следующей схеме:



где $M = 2\text{H}$ (IV) и Zn (V); $x/y \approx 200$ (а), 100 (б), 66 (в), 50 (г).

Через раствор 330 мг (3 ммоля) ИПАА и n мг соединения III (таблица) в 8 мл ТГФ пропускали

Физико-химические характеристики полимеров IV и V

Полимер	Масса мономера III, мг	Содержание мономера III в реакционной смеси		Выход полимера, %	Спектроскопические исследования водных растворов полимеров при $\lambda = 520$ нм			НКТС	$M_n \times 10^{-2}$
		мол. %	мас. %		оптическая плотность	концентрация, г/л	содержание порфириновых звеньев, мас. %		
IVa	10	0.5	2.94	87	0.3635	0.5	2.62	46	26
IVб	20	1.0	5.71	75.1	0.75	0.55	5.0	46	28
IVв	30	1.5	8.33	85.5	1.0125	0.525	7.08	—	—
IVг	40	2.0	10.8	71.4	1.45	0.5	10.65	—	—
Va	—	—	—	83.3	—	—	—	—	—

ток аргона в течение 15 мин. Затем к нему одной порцией добавляли раствор 8.4 мг ДАК в 0.5 мл ТГФ. Реакционную смесь несколько раз интенсивно встряхивали, а затем нагревали на водяной бане при 65°C в течение 6 ч. Сополимеры выделяли путем переосаждения из ТГФ в гексан и очищали повторным переосаждением в тех же условиях. Выход полимеров IVa–IVг после высушивания в вакууме, а также их физико-химические константы приведены в таблице.

Получение Zn-содержащего сополимера Va

Раствор 60 мг соединения IVa и 20 мг ацетата цинка в 10 мл безводного метанола кипятили с обратным холодильником до перехода окраски от оранжево-розовой до фиолетовой и исчезновения в спектре поглощения полос, характерных для безметалльных порфиринов (около 3 ч). Затем реакционную смесь упаривали, остаток растворяли в хлороформе, профильтировали через мелкий (16–40) фильтр Шотта и снова упаривали. После высушивания в вакууме полученный полимер Va практически не растворим в воде, поэтому его свойства исследовали в метаноле и смеси метанол : вода = 1 : 3.

Физико-химические исследования полимеров

Вискозиметрические исследования проводили с водными растворами полимеров IVa и IVб при 20°C с использованием вискозиметра ВПЖ-1. Средневязкостные молекулярные массы рассчитывали по уравнению, приведенному в работе [7]. НКТС сополимеров и температурные зависимости спектрально-люминесцентных свойств изучали

ли с помощью специально созданной термостатируемой кюветы (рис. 1). Скорость нагревания кюветы составляла 0.7 град/мин. Абсорбционные спектры записывали на спектрофотометре "Specord M-40". Спектры флуоресценции и данные поляризационных измерений получали, используя спектрально-люминесцентную установку, созданную в лаборатории люминесценции [36]. Растворы полимеров перед спектральными исследованиями предварительно продували азотом в течение 15 мин для удаления растворенного кислорода и предотвращения фотовыцветания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение сополимеров IVa–IVг радикальной сополимеризацией ИПАА с мономером III является гомогенным процессом и происходит гладко. Переосажденные полимеры IV представляют собой аморфные вещества с усилением окраски от светло-коричневой для соединения IVa до темно-коричневой для соединения IVг. Молекулярные массы полимеров IVa и IVб, полученные в результате вискозиметрических измерений (таблица), хорошо согласуются с литературными данными для использованных условий полимеризации [37]. Определение содержания порфириновых групп в полимерах IVa–IVг, исходя из анализа оптических плотностей их растворов в максимумах Q-полос (коэффициенты экстинкции взяты из работы [38]), показывает, что наилучшее соответствие с исходным соотношением мономеров достигается при исследованиях на длине волны 520 нм. Этот факт можно объяснить изменениями в спектрах поглощения полимеров IVa–IVг по сравнению с

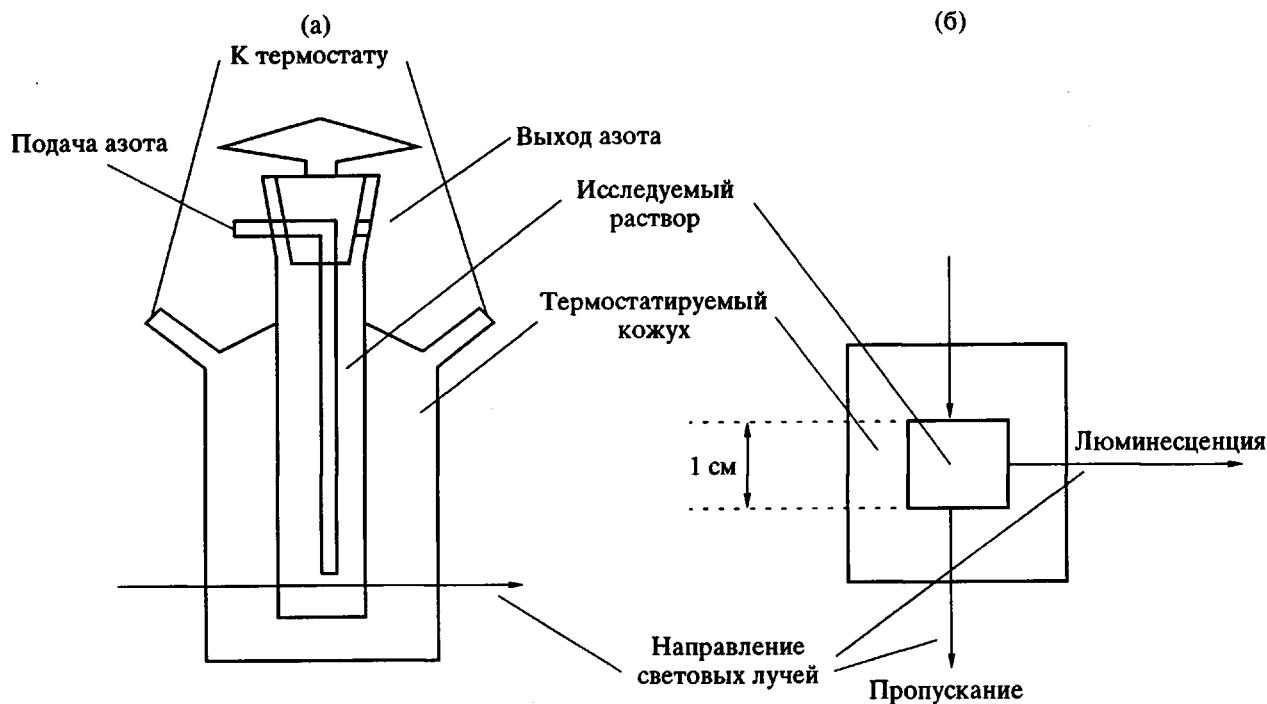


Рис. 1. Схема термостатируемой кюветы, применяемой в исследованиях температурных зависимостей абсорбционных и люминесцентных свойств полимеров IV и V; а – вид сбоку, б – вид снизу.

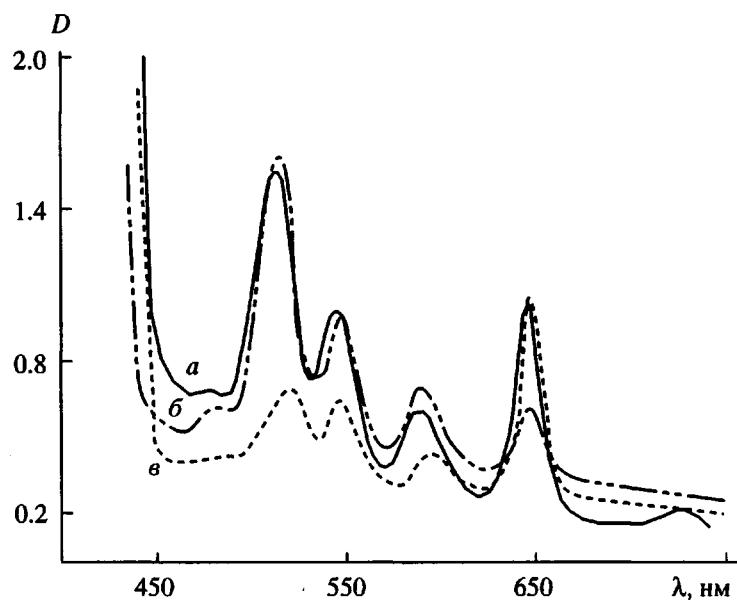


Рис. 2. Спектры поглощения полимеров IV (а), мономера III (б) и ТФХ (в).

исходным мономером III, причина которых приведена ниже.

В работах группы японских ученых, посвященных синтезу полимерных порфиринов [39, 40], отмечены различия в спектрах поглощения полимеров и соответствующих мономеров, в частности,

небольшой сдвиг полос поглощения в длинноволновую область и изменения в интенсивностях Q-полос и полосы Соре. В наших исследованиях мы наблюдаем схожую картину (рис. 2, спектры а, б). Особенно значительно усиление полосы при 650 нм. Однако предложенное ранее объяснение

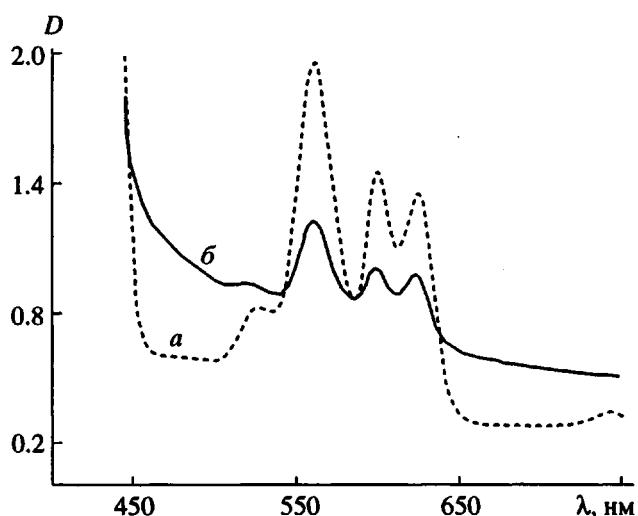


Рис. 3. Спектры поглощения полимера Va в метаноле (a) и в системе вода : метанол = 3 : 1 (б).

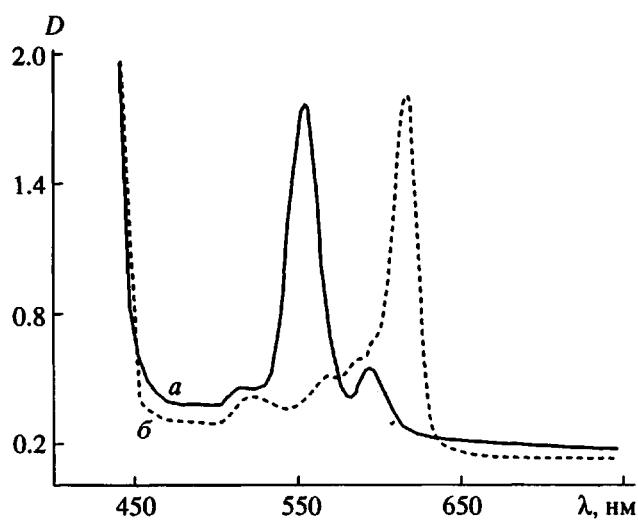


Рис. 4. Спектры поглощения Zn-TFP (a) и Zn-TFX (б).

такого эффекта сильным электронным взаимодействием между порфириновыми макроциклическими соединениями представлялось маловероятным в нашем случае. Действительно, порфириновые звенья должны быть удалены в полимере IV на несколько сотен метиленовых звеньев. Попытки объяснения различий в спектре изменением химической структуры хромофора привели к сопоставлению спектров соединения IV и тетрафенилхлорина (ТФХ) (рис. 2, спектр б). Превращение части звеньев трифенилпорфирина (ТФП) в соответствующие ТФХ-заместители в процессе полимеризации хорошо объясняет различия в интенсивностях полос при

650 нм в соединениях III и IV. Дальнейшее превращение соединения IV в соответствующий Zn-содержащий полимер Va [41] и сравнение спектров полимера Va (рис. 3), Zn-ТФП и Zn-ТФХ (рис. 4) подтверждают выдвинутое предположение. По всей видимости, используемый инициатор (ДАК) способен в результате радикального распада не только инициировать полимеризацию, но и восстанавливать двойную связь в порфирине с образованием хлориновых структур (либо ТФХ, либо его аналогов с заместителями при гидрированном пиррольном кольце). На это указывает и появление слабого сигнала при 740 нм, свойственно го бактериохлоринам. Для дополнительного подтверждения предложенного объяснения были проведены контрольные опыты по нагреванию ТФП в ТГФ в присутствии различных количеств ДАК в условиях полимеризации мономера III в полимер IV. Показано, что интенсивность полосы при 650 нм возрастает с увеличением концентрации ДАК.

Сравнение спектра поглощения соединения IVa в воде со спектром мономера (рис. 2) и литературными спектрами ТФП в органических растворителях (например, работу [38]) показывает их значительное сходство. Сдвиги полос полимера IVa в коротковолновую область невелики, соотношение интенсивностей такое же, кроме, естественно, полосы Q_x (0–0), интенсивность которой повышена из-за примеси хлоринового типа. В то же время известно, что спектры поглощения водорастворимых производных ТФП претерпевают довольно значительные изменения при переходе от органических растворителей, где они также подобны спектру ТФП, к водным средам (см., например, работу [42]). Слабое влияние воды на спектр поглощения порфиринового хромофора полимеров IV означает, что порфириновый макроцикл экранирован от контакта с водой гидрофобными участками полимерной цепи.

Спектр поглощения соединения Va в водно-метанольной смеси является наложением спектров металлопорфиринового и металлохлоринового хромофоров (см. выше). Особенностью этого спектра является повышенная интенсивность полосы Q_x (0–0), что лишь частично может быть объяснено наложением полосы Q_x (0–0) Zn-хлорина. Интенсивность полосы Q (0–0) Zn-ТФП возрастает при дополнительном комплексообразовании [43], и можно заключить, что атомы цинка связаны донорно-акцепторно с атомами азота изопропилакриламидных групп полимера. Возможно, по этой причине полимер Va отличается от полимера IVa по растворимости.

Спектры флуоресценции полимеров IVa и Va представлены на рис. 5. При их регистрации в качестве растворителей использовали воду для соединения IVa и смесь вода : метанол = 3 : 1 для

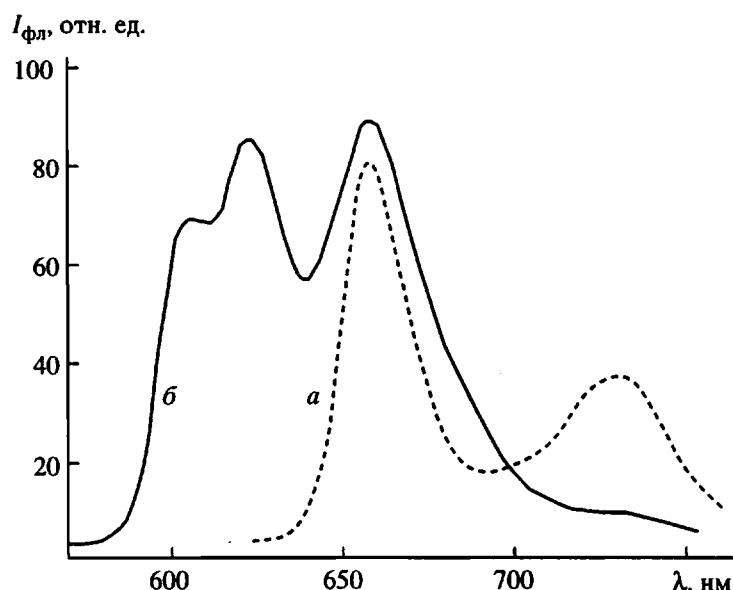


Рис. 5. Спектры флуоресценции соединений IVa в воде (а) и Va в системе вода : метанол = 3 : 1 (б).

соединения Va, т.е. те же системы, которые применяли для дальнейших исследований. Значения $\lambda_{\text{возб}} = 520$ и 420 нм для полимеров IVa и Va. При таком возбуждении преимущественно возбуждаются порфириновые (Zn-порфириновые) хромофоры в ущерб хлориновым. Тем не менее по причине высокого квантового выхода флуоресценции хлоринов и Zn-хлоринов в спектрах на рис. 5 явно видна примесь хлоринового компонента. В спектре полимера Va полоса при 620 нм является 0–0 полосой флуоресценции Zn-ТФХ (или его аналога), а в спектре соединения IVa полоса 0–0 имеет повышенную интенсивность. С учетом этого обстоятельства можно утверждать, что спектры флуоресценции порфириновых хромофоров приближенно зеркально симметричны двум длинноволновым полосам поглощения, что характерно для порфиринов и металлопорфиринов [44].

Исследования зависимости пропускания от температуры (рис. 6а) показывают сильное увеличение рассеяния света для соединения IV при нагревании от 40 до 60°C , что связано с повышением концентрации и размера глобул полимера в процессе фазового перехода. Для полимера Va такое явление характерно в гораздо меньшей степени, и начинается оно при более высокой температуре, что связано, по-видимому, с меньшей полярностью системы растворителей.

Эффективным методом исследования полимеров в растворах и твердой фазе является поляризованная флуоресценция. Для низкомолекулярных люминофоров в растворах степень поляризации

флуоресценции P обычно хорошо описывается формулой Левшина–Перрена

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{V\eta} \tau_F, \quad (1)$$

полученной для модели сферических частиц (молекула рассматривается как броуновская частица). Здесь P_0 так называемая предельная поляризация, соответствующая неподвижным осцилляторам поглощения и испускания, k – константа Больцмана, T – температура, η – вязкость (в принципе, микроскопическая, т.е. характеризующая микроокружение люминесцирующей молекулы), V – молекулярный объем вместе с сольватной оболочкой, причем $\frac{kT}{V\eta} = \frac{1}{6} D_r$ (D_r – коэффициент вращательной диффузии), τ_F – время жизни флуоресценции. Величина P_0 при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения обычно близка к $1/2$, теоретическому значению P для изотропной совокупности совпадающих по направлению осцилляторов поглощения и испускания, жестко закрепленных в пространстве. Для маловязких растворов P практически равна нулю в соответствии с формулой (1). Отметим, что многие авторы предпочитают иметь дело с величиной анизотропии испускания r , которая связана с P простым

соотношением $r = \frac{2P}{3-P}$ (для изотропных растворов); значение $P = 0.5$ соответствует $r = 0.4$.

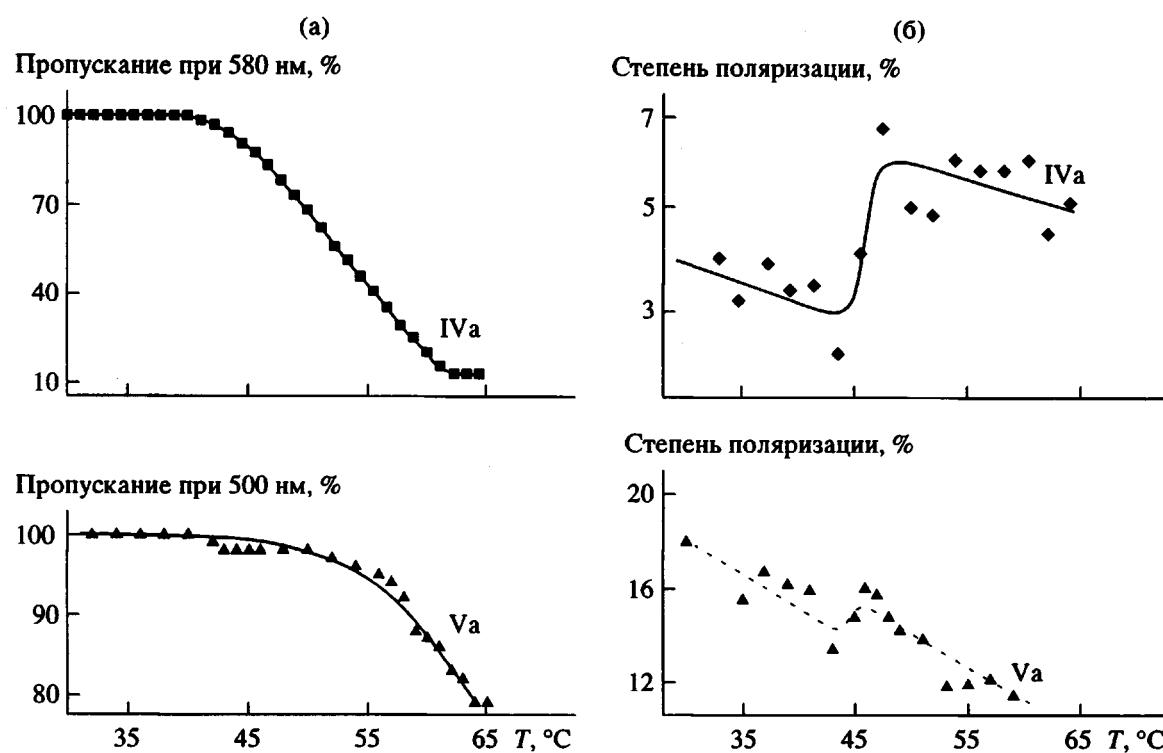


Рис. 6. Температурная зависимость пропускания (а) и поляризации флуоресценции (б) растворов полимеров IVa и Va.

В случае растворов полимеров, содержащих флуоресцентные метки, величина P в маловязких растворителях зависит от ряда факторов. Если молекула люминофора жестко связана с большой глобулой, то объем V всей частицы велик и, согласно выражению (1), P может быть близка к 0.5. Если молекула люминофора присоединена к гибкой полимерной цепи и имеет свободу вращения вокруг соединительной ковалентной связи, то величина P зависит от подвижности соответствующего участка цепи. Качественно можно определять с помощью уравнения (1) величину D_r , характеризующую эту подвижность.

Зависимость P от температуры для растворов полимеров IVa и Va показана на рис. 6б. Как видно, для соединения IVa степень поляризации флуоресценции заметно возрастает вблизи НКТС, о чём мы сообщали ранее [45]. Это явление можно приписать уменьшению подвижности порфиринового заместителя в компактном клубке полимера после фазового перехода в сравнении с более рыхлой полимерной цепью. Вместе с тем величина P и после фазового перехода остается достаточно низкой. Это свидетельствует о том, что в связи с малой длиной цепей в клубке не образуются участки высокой вязкости, в которых могли бы разместиться гидрофобные порфириновые заместители.

Картина, полученная для полимера Va в системе вода–метанол (3 : 1), иная. Величина P при 20°C сравнительно высокая (18%). Высокое значение степени поляризации флуоресценции маловязкого раствора свидетельствует о том, что порфириновые фрагменты достаточно жестко связаны с полимерной цепью. Приведенное значение P сопоставимо с данными работы [31] для дансильсодержащего ПИПАА в водно-метанольных смесях, где при соотношении вода : метанол = 3 : 1 при 20°C получено практически максимальное значение r . При повышении температуры нашего образца величина P почти монотонно падает, что следует из формулы (1). Наблюдаемый при 43–45°C подъем P близок к ошибке эксперимента. Слабость проявления фазового перехода следует связать с меньшей полярностью системы растворителей по сравнению с водой.

Следует отметить, что при исследовании полимера Va мы воспользовались описанным выше наличием хлориновой примеси и осуществляли регистрацию флуоресценции в максимуме 0–0 полосы Zn-хлорина (рис. 4). Дело в том, что вследствие сравнительно высокой симметрии сопряженной системы молекулы Zn-ТФП (D_{4h}) предельная поляризация флуоресценции низка (теоретически 1/7). Менее симметричный Zn-ТФХ имеет обычную предельную поляризацию около 0.5.

Из изложенного выше следует, что синтезированные сополимеры обладают рядом свойств, характерных для термочувствительных полимеров. Наличие порфириновой метки делает их перспективными для изучения фотопроцессов в различных фазовых состояниях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Snowden M.J., Murray M.J., Chowdry B.Z.* // *Chem. and Ind.* 1996. P. 531.
2. *Галаев И.Ю.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
3. *Балуев Л.И., Зефирова О.Н., Обыденнова И.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35. № 1. С. 83.
4. *Mukae K., Bae Y.H., Okano T., Kim S.W.* // *Polym.* J. 1990. V. 22. № 3. P. 250.
5. *Bae Y.H., Okano T., Kim S.W.* // *Pharmacol. Res.* 1991. V. 8. P. 624.
6. *Kubota K., Fujishige S., Ando I.* // *Polym. J.* 1990. V. 22. № 1. P. 15.
7. *Fujishige S.* // *Polym. J.* 1987. V. 19. P. 297.
8. *Eggert M., Freitag R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1994. V. 32. P. 803.
9. *Hirotsu S., Hirokawa Y., Tanaka T.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 2. P. 1392.
10. *Ilavsky M.* // *Polymer.* 1981. V. 22. № 12. P. 1687.
11. *Tanaka T.J., Hocker L.O., Benedek G.B.* // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 59. P. 5151.
12. *Peters A., Candau S.J.* // *Macromolecules.* 1988. V. 21. № 7. P. 2278.
13. *Mallam S., Horcay F., Hecht A.M., Geissler E.* // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 8. P. 3356.
14. *Reina J.C., Bansil R., Konak C.* // *Polymer.* 1990. V. 31. № 6. P. 1038.
15. *Tokuhiro T., Amiya T., Mamada A., Tanaka T.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 2936.
16. *Ohta H., Ando I., Fujishige S., Kubota K.* // *J. Mol. Struct.* 1991. V. 245. № 3/4. P. 391.
17. *Tiktopulo E.I., Bychkova V.E., Ricka J., Ptysin O.B.* // *Macromolecules.* 1994. V. 27. P. 2879.
18. *Winnik F.M., Davidson A.D., Hamer G.H., Kitano H.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. P. 1876.
19. *Shibayama M., Tanaka T., Han C.C.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 9. P. 6829.
20. *Kubota K., Fujishige S., Ando I.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 12. P. 5154.
21. *Windle J.J., Scherrer R.* // *Magn. Reson. Chem.* 1992. V. 30. № 10. P. 927.
22. *Winnik F.M., Ottaviani M.F., Bossman S.H., Garcia-Garibay M., Turro N.J.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. P. 6007.
23. *Winnik F.M., Ottaviani M.F., Bossman S.H., Pan W., Garcia-Garibay M., Turro N.J.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. P. 4577.
24. *Winnik F.M., Ottaviani M.F., Bossman S.H., Pan W., Garcia-Garibay M., Turro N.J.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 12998.
25. *Hradil J., Konak C., Svec F.* // *Reac. Polym.* 1989. V. 11. P. 147.
26. *Binkert T., Oberreich J., Meews M., Nyffenegger R., Ricka J.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 5806.
27. *Winnik F.M.* // *Polymer.* 1990. V. 31. № 11. P. 2125.
28. *Winnik F.M.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. P. 233.
29. *Simon J., Winnik F.M.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. P. 7306.
30. *Winnik F.M.* // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 587.
31. *Asano M., Winnik F.M., Yamashita T., Norie K.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 5861.
32. *Winnik F.M., Ringsdorf H., Venzmer J.* // *Langmuir.* 1991. V. 7. № 5. P. 905, 912.
33. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 237.
34. *Lindsey J.S., Schreiman I.C., Hsu H.C., Keaney P.C., Margueretaz A.M.* // *J. Org. Chem.* 1987. V. 52. P. 827.
35. *Collman J.P., Gagne R.R., Reed C.A., Halbert T.R., Lang G., Robinson W.T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. № 6. P. 1435.
36. *Лосев А.П., Кнюкшто В.Н., Гульханданян Г.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1993. Т. 58. С. 114.
37. *Cole C.-A., Schreiner S.M., Priest J.H., Monji N., Hoffman A.S.* // *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 1987. V. 350. P. 245.
38. Порфирины. Структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. С. 30.
39. *Kamachi M., Cheng X.S., Kida T., Kajiwara A., Shibasaki M., Nagata S.* // *Macromolecules.* 1987. V. 20. P. 2665.
40. *Kajiwara A., Aramata K., Nomura S., Morishima Y., Kamachi M.* // *Chem. Lett.* 1992. P. 95.
41. *Авласевич Ю.С., Кулинкович О.Г., Кнюкшто В.Н., Соловьев К.Н.* // Тез. докл. Междунар. симп. "Фотохимия и фотофизика молекул и ионов". СПб, 1996. PRVII-2.
42. *Busby C.A., DiNello R.K., Dolphin D.* // *Can. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 1554.
43. *Miller I.R., Dorrough G.D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 3977.
44. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* // Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, 1968.
45. *Avlasevich Yu.S., Kulinkovich O.G., Knyukshto V.N., Losev A.P., Solovyov K.N.* // Proc. Third Int. Symp. "Polymers for Advanced Technologies-95". Pisa, 1995. P. 284.

Porphyrin-Labeled Poly(N-isopropylacrylamide): Preparation and Spectral Properties

Yu. S. Avlasevich*, O. G. Kulinkovich*, V. N. Knyukshto, A. P. Losev**, and K. N. Solov'ev****

* Belarussian State University,

pr. F. Skoriny 4, Minsk, 220080 Belarus

** Institute of Molecular and Atomic Physics, Belarussian Academy of Sciences,

pr. F. Skoriny 70, Minsk, 220072 Belarus

Abstract—A series of copolymers with varying content of porphyrin units was prepared by copolymerization of 5-(4-acrylamidophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin with N-isopropylacrylamide. Zn-containing analog of one of the copolymers was also synthesized. It was established that the intensities of some absorption bands of a porphyrin chromophore markedly change upon polymerization. It was shown that the absorption properties of the aqueous solutions of the resulting polymers gradually change near LCST of N-isopropylacrylamide, whereas the fluorescence polarization sharply increases upon phase transition.