

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2004, том 46, № 2, с. 197–206

СИНТЕЗ,  
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.391.1

### СИНТЕЗ ДЕНДРИТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ<sup>1</sup>

© 2004 г. А. Ю. Билибин, Г. Г. Егорова, Н. В. Гирбасова, С. В. Саратовский, И. В. Мухина

Санкт-Петербургский государственный университет

Химический факультет

198504 Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 09.01.2003 г.

Принята в печать 30.09.2003 г.

Полимеризацией акрилоилхлорида, *n*-нитрофенилового и N-оксисукцинимидного эфиров акриловой кислоты получены соответствующие активированные производные полиакриловой кислоты. Реакциями полимераналогичных превращений этих полимеров с дендронами первого, второго и третьего поколения на основе аспарагиновой кислоты синтезированы три серии дендритных производных полиакриловой кислоты.

Полимеры на основе макромолекул, имеющих в качестве боковых групп дендроны или гиперразветвленные фрагменты, привлекают все большее внимание специалистов [1–3]. Такие полимеры представляют собой группу новых высокомолекулярных соединений, свойства которых пока практически не изучены.

В работе [4] описано получение производных полиакриловой кислоты, несущих в качестве боковых фрагментов дендроны на основе трифункциональных  $\alpha$ -аминокислот – аспарагиновой и глутаминовой. В работах [4, 5] приведены первичные характеристики синтезированных полимеров и рассмотрены конформационные свойства таких макромолекул. Показано, что свободнорадикальная полимеризация мономеров с дендронами 1 и 2 генерации идет с образованием полимеров с высокими, но понижающимися с ростом генерации степенями полимеризации. Полимеризация акрилового мономера с дендроном второго поко-

ления приводит к образованию олигомеров, что было объяснено стерическим блокированием как двойной связи мономера, так и активного центра. Эти результаты делают интересным альтернативный подход к получению таких полимеров, основанный на реакциях полимераналогичных превращений. Такой подход может иметь свои преимущества с точки зрения возможности получения дендритных полимеров с дендронами высоких генераций, но (по сравнению с полимеризацией) не может обеспечить введение дендрона в каждое мономерное звено. Шлютером было исследовано взаимодействие дендронов с функционализированными жесткоцепочечными поли-*n*-фениленами и изучено влияние реакционной способности реагирующих групп на степень конверсии [1]. Известно всего несколько работ, в которых реакции полимераналогичных превращений проводили с гибкоцепочечными полимерами [6, 7].

Цель настоящей работы – изучение реакций полимераналогичных превращений активированных производных полиакриловой кислоты с дендронами различных генераций на основе аспарагиновой кислоты.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33199).

E-mail: gregorova@pochta.ru (Егорова Галина Георгиевна).

Таблица 1. Полимеризация *n*-нитрофенилакрилата (ДАК, 60°C, время 48 ч)

Растворитель	[I] : [M]		[M], моль/л	Выход, %	[η] (PhNO <sub>2</sub> , 25°C), дл/г
	мас. %	мол. %			
ДМСО	0.2	0.2	1.6	25	0.14
	0.6	0.7	1.6	60	0.12
	1.0	1.2	1.6	70	0.15
	1.5	1.8	1.6	70	0.14
	2.0	2.4	1.6	71	0.14
	3.0	3.5	1.6	66	0.14
Бензол	1.0	1.2	2.2	69	0.16
МЭК	1.0	1.2	2.2	59	0.10
ДМФА	1.0	1.2	2.2	67	0.11
Диоксан	1.0	1.2	2.2	23	0.08
Нитробензол	1.0	1.2	2.2	25	0.07
В массе*	1.0	1.2	—	43	0.26

\* Время реакции 3 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование полиакрилоилхлорида (**ПАХ**) в качестве активированного производного поликарболовой кислоты (**ПАК**) представлялось заманчивым из-за высокой реакционной способности его функциональных групп по отношению к аминам. В качестве других активированных производных ПАК в настоящей работе были использованы также ее *n*-нитрофениловый и N-оксисукциниimidный эфиры. Такой способ активации карбоксильных групп широко используют в химии пептидов. Соответствующие полимеры могут быть получены свободнорадикальной полимеризацией акрилоилхлорида, *n*-нитрофенилового и N-оксисукциниimidного эфиров акриловой кислоты [8], однако полимеризация этих мономеров изучена недостаточно. До сих пор не разработаны методы синтеза, которые позволили бы стабильно получать такие полимеры с определенными ММ и высокими выходами.

ПАХ получали полимеризацией акрилоилхлорида под действием УФ-излучения при  $\lambda > 300$  нм в диоксане при комнатной температуре с использованием ДАК в качестве фотоинициатора [9].

Синтез *n*-нитрофенилакрилата (**НФА**) осуществляли взаимодействием *n*-нитрофенола и акрилоилхлорида по усовершенствованной методике [10].

## Полимеризация НФА

Полимеризация НФА описана в литературе в присутствии перекиси бензоила в массе и в растворе в МЭК при 80°C в течение 48 ч [8, 10]. При использовании в качестве растворителя МЭК полимер в процессе полимеризации выпадает в осадок. ПНФА, полученный по этой методике с выходом 40–60%, растворим в нитробензоле, а также в ДМФА и ДМСО.

Нами изучена полимеризация НФА в растворе в ДМСО с использованием ДАК в качестве инициатора. Результаты представлены в табл. 1. Исследование зависимости выхода полимера и характеристической вязкости от концентрации инициатора показало, что выход полимера за 48 ч достигает 70% при содержании ДАК 1.0–2.0 мас. %, а характеристическая вязкость практически не зависит от концентрации инициатора в исследованном диапазоне и составляет 0.14 дл/г.

Также была изучена полимеризация НФА в различных растворителях при концентрации инициатора 1.0 мас. %. Характеристическая вязкость образцов ПНФА варьируется от 0.07 до 0.16 дл/г. При полимеризации в массе образуется полимер с  $[\eta] = 0.26$  дл/г.

Выход и характеристическая вязкость полимеров, полученных в одинаковых условиях в ДМСО и ДМФА, сопоставимы. Поскольку известно, что ДМФА в значительной степени катализирует ре-

акцию образования пептидной связи с участием активированных эфиров [11] и может быть использован на последующих этапах синтеза, в дальнейшем полимеризацию НФА осуществляли в ДМФА. Исследование зависимости выхода полимера от времени реакции показало, что выход полимера достигает 70% уже за 16 ч, а затем практически не изменяется, что позволяет сократить время полимеризации. Образец ПНФА, полученный в таких условиях, был затем использован для изучения реакций с дендронами. Молекулярная масса полимера была оценена косвенным методом. Известно, что активированные эфирные группы акриловых полимеров легко реагируют с аммиаком с образованием акриламидных звеньев [12, 13]. Нами была осуществлена реакция ПНФА с аммиаком, определена характеристическая вязкость полученного полиакриламида в воде при 25°C и рассчитана его ММ по уравнению  $[\eta] = 0.631 \times 10^{-4} M^{0.8}$  [14]. Было показано, что ПНФА с  $[\eta] = 0.14$  дL/g соответствует полиакриламид с  $[\eta] = 0.17$  дL/g и  $M = 1.9 \times 10^4$ .

#### *Полимеризация акрилоил-N-оксисукциницида*

Известно несколько способов синтеза акрилоил-N-оксисукциницида (АСИ), в которых выход продукта не превышает 70% [8, 11, 12]. Нами был разработан удобный метод синтеза АСИ, позволяющий получать его из N-гидрокисукциницида и акрилоилхлорида с выходом более 90%. Реакцию проводили в хлороформе при комнатной температуре с использованием карбоната натрия для связывания хлористого водорода и однохлористой меди в качестве ингибитора полимеризации.

Известно, что АСИ полимеризуется в бензоле при 60°C в присутствии ДАК [8]. Образующийся полимер выпадает из раствора в ходе полимеризации, но растворим в ДМСО, ДМФА, а также в N-метилпирролидоне. Мы исследовали полимеризацию АСИ в ДМСО и ДМФА при 60°C с ДАК в качестве инициатора. При полимеризации в ДМСО образуется сшитый продукт. В ДМФА был получен растворимый, но окрашенный продукт, что свидетельствует о возможном протекании побочных процессов. Поэтому было решено осуществлять полимеризацию при более низкой температуре, используя фотохимическое инициирование. Реакцию проводили по разработанной ранее для полимеризации акрилоилхлорида методике [9] в пробирках из обычного стекла, про-

Таблица 2. Полимеризация акрилоил-N-оксисукциницида (УФ,  $\lambda > 300$  нм, [АСИ] = 2.5 моль/л, время 2 ч)

Растворитель	[I] : [M]		Выход, %	$[\eta]$ (N-метилпирролидон, 25°C), дL/g
	мас. %	мол. %		
ДМФА	0.1	0.1	99	0.25
	0.5	0.5	99	0.21
	1.0	1.0	98	0.21
	2.0	2.1	99	0.21
Бензол	0.1	0.1	89	0.80
МЭК	0.1	0.1	65	0.30
N-Метилпирролидон	0.1	0.1	98	0.05
ДМСО	0.1	0.1	64	0.70
Диоксан	0.1	0.1	89	0.16

зрачного в области длины волн  $\lambda > 300$  нм. В качестве растворителя применяли ДМФА, так как на основании данных по термической полимеризации он не способствует протеканию процессов сшивания. Кроме того, ДМФА практически прозрачен в рабочем диапазоне длины волн спектра. Из табл. 2 видно, что, независимо от концентрации инициатора, образуются полимеры с выходами, близкими к количественным, и значениями характеристической вязкости в диапазоне 0.20–0.25 дL/g.

Изучение полимеризации в различных растворителях проводили при концентрации инициатора 0.1%. Характеристическая вязкость ПАСИ при этом варьируется от 0.05 до 0.80 дL/g. В качестве растворителя для дальнейших исследований выбрали ДМФА.

Для оценки ММ была проведена реакция ПАСИ с аммиаком аналогично описанной для ПНФА. Показано, что ПАСИ с  $[\eta] = 0.16$  дL/g соответствует полиакриламид с  $[\eta] = 0.13$  дL/g и  $M = 1.4 \times 10^4$  [14]. Структура полимера подтверждена методами ПМР и элементного анализа.

#### *Взаимодействие дендронов с активированными производными полиакриловой кислоты*

Дендроны генераций 1, 2 и 3 на основе аспаргиновой кислоты были синтезированы по описанной ранее методике [4]. Реакции полимераналогичных превращений активированных производ-

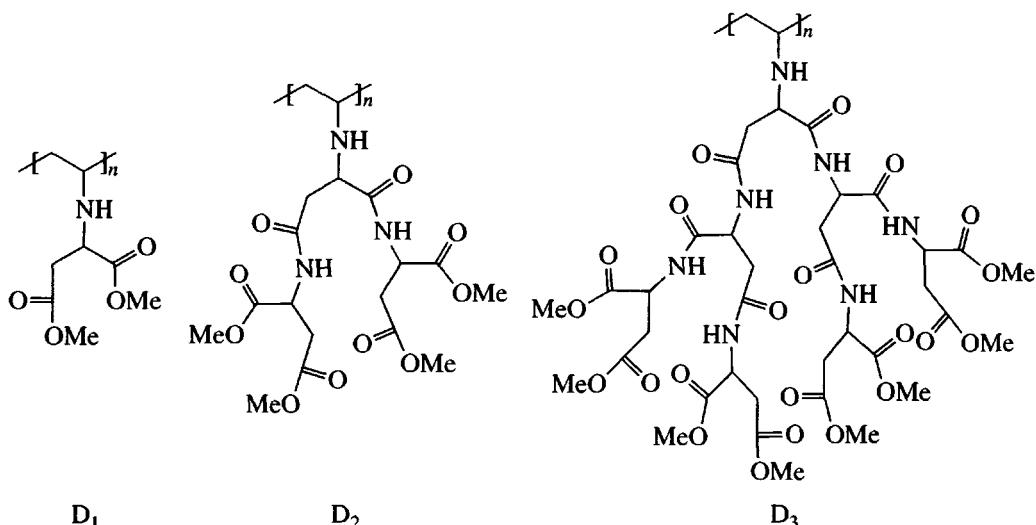
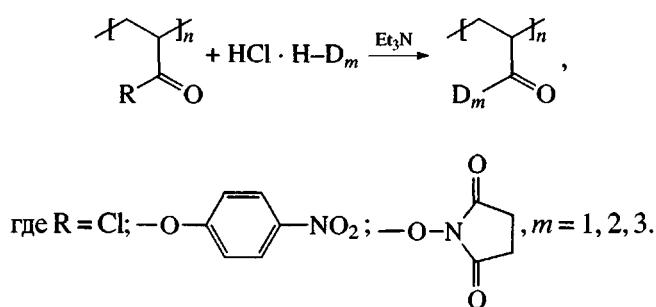


Рис. 1. Структура звеньев полимера, содержащих дендроны первой, второй и третьей генерации (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> и D<sub>3</sub>).

ных ПАК под действием дендронов (D<sub>m</sub>) протекают по схеме



Звенья полимера, содержащие дендроны первой, второй и третьей генерации (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> и D<sub>3</sub>) имеют следующую структуру (рис. 1).

**Взаимодействие дендронов с ПАХ.** При получении дендритных полимеров на основе ПАХ для каждого опыта специально синтезировали образец по разработанной методике и без выделения проводили реакцию с дендронами. Известно, что ПАХ при 20°C в диоксане в присутствии ТЭА ре-

агирует с аминокислотами, образуя соответствующие замещенные полиакриламиды [15]. В аналогичных условиях при взаимодействии ПАХ с диметиловым эфиром аспарагиновой кислоты (D<sub>1</sub>) получен продукт со степенью замещения 83%, рассчитанной по содержанию азота. Степень замещения более 80% достигнута уже при проведении реакции в течение 24 ч. Для выявления зависимости степени замещения хлорангидридных групп от размера дендрона проведена серия опытов на одном образце ПАХ с дендронами всех генераций. Учитывая возрастающее с ростом генерации дендрона экранирование его фокальной группы, время реакции ПАХ с дендроном второй генерации (D<sub>2</sub>) было увеличено до 72 ч, а с дендроном третьей генерации (D<sub>3</sub>) до 96 ч. По истечении времени реакции в систему добавляли избыток метилового спирта для удаления непрореагировавших хлорангидридных групп и выдерживали еще 24 ч при комнатной температуре. Выделенные полимерные продукты не содержа-

Таблица 3. Характеристика продуктов взаимодействия ПАХ с дендронами

Полимер	Элементный состав, %						Степень превращения, %	
	найдено			вычислено				
	C	H	N	C	H	N		
ПАХ-D <sub>1</sub>	49.74 ± 0.02	6.10 ± 0.04	6.18 ± 0.04	50.23	6.04	6.51	86	
ПАХ-D <sub>2</sub>	46.60 ± 0.16	5.51 ± 0.05	8.14 ± 0.08	48.20	5.71	8.88	63	
ПАХ-D <sub>3</sub>	47.75 ± 0.15	6.57 ± 0.02	8.48 ± 0.03	47.32	5.56	9.91	34	

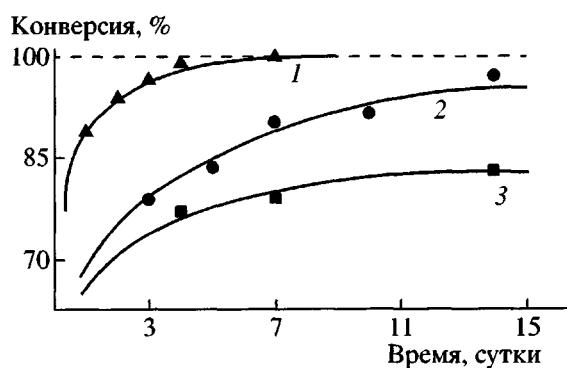


Рис. 2. Зависимость степени превращения ПНФА в реакции с дендронами первой (1, 2) и второй (3) генерации от времени.  $T = 20$  (1) и  $40^\circ\text{C}$  (2, 3).

ли остаточного хлора и растворялись в хлороформе, диоксане, ДМСО, ДМФА.

Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что степень замещения хлорангидридных групп ПАХ существенно понижается с ростом генерации дендрона. Спектры ПМР полученных продуктов согласуются с составом полимеров, рассчитанным по данным элементного анализа.

Таким образом, использование ПАХ в качестве полимерного сердечника при синтезе дендритных полимеров, несмотря на высокую реакционную способность хлорангидридных групп, не позволяет получать продукты глубокого замещения с дендронами уже первой и второй генерации. Кроме того, процесс синтеза осложнен побочными реакциями, протекающими с участием как полимера, так и дендронов.

**Взаимодействие дендронов с ПНФА.** Реакцию взаимодействия ПНФА с дендронами генераций 1 и 2 проводили в ДМФА, генерации 3 – в ДМСО, поскольку D<sub>3</sub> практически не растворим в ДМФА. Для подбора условий проведения реакции была исследована зависимость степени превращения *n*-нитрофеноксильных групп от времени реакции и температуры на примере взаимодействия с D<sub>1</sub> (рис. 2). Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по изменению оптической плотности раствора полученного полимера в хлороформе при  $\lambda_{\text{max}} = 270$  нм. Установлено, что в результате реакции с дендронами всех генераций при комнатной температуре даже через 14 суток в полимере сохраняются *n*-нитрофеноксильные группы. При 40 и  $50^\circ\text{C}$  количественное

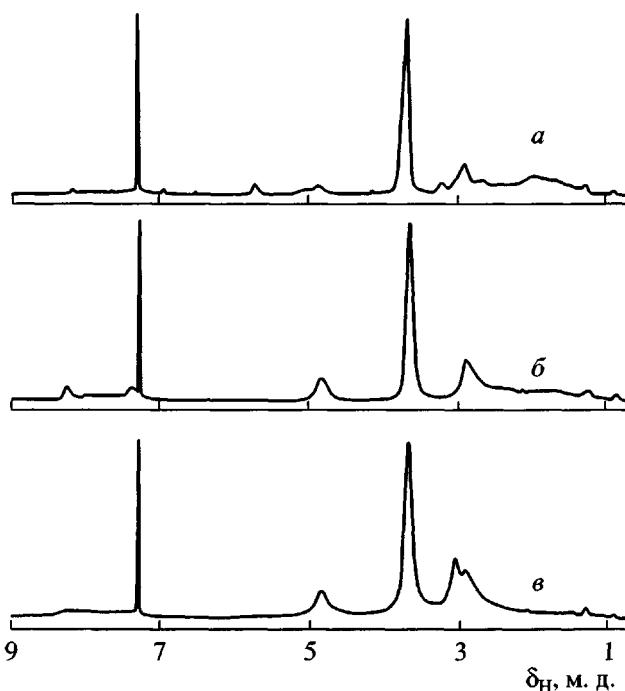
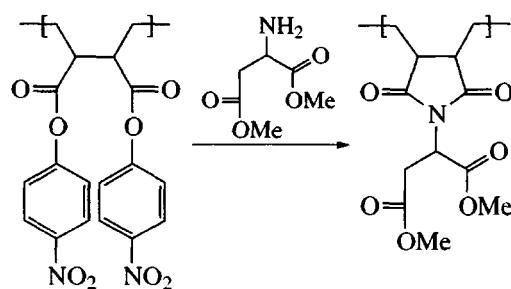


Рис. 3. ПМР-спектры ПНФА-D<sub>1</sub> (a), ПНФА-D<sub>2</sub> (б) и ПНФА-D<sub>3</sub> (в).

превращение *n*-нитрофеноксильных групп протекает за четверо суток. Полимер, полученный при  $50^\circ\text{C}$ , представлял собой окрашенный продукт, и его не исследовали. В дальнейшем процесс осуществляли при  $40^\circ\text{C}$ . В ПМР-спектре продукта полного превращения кроме сигнала СН-протонов аспарагиновых фрагментов при 4.6–5.2 м.д. наблюдается сигнал при 5.6 м.д. (рис. 3). Суммарная интегральная интенсивность этих двух сигналов равна единице. Наличие сигнала протонов группы СН в более слабом поле может быть результатом образования имидных циклов при взаимодействии *n*-нитрофеноксильной группы с амидной группой соседнего звена, уже содержащего фрагмент дендрона, как показано ниже.



Вероятность протекания такого процесса может определяться структурой полимерной цепи. Из

**Таблица 4. ММ продуктов взаимодействия ПНФА с дендронами (ГПХ)**

Образец	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
ПНФА-D <sub>1</sub>	59533	90691	1.53
ПНФА-D <sub>2</sub>	80521	133167	1.65
ПНФА-D <sub>3</sub>	93351	137750	1.47

спектров ПМР по интегральным интенсивностям СН-протонов аспарагиновых фрагментов, находящихся при имидных циклах, было оценено их количество. Из каждого 100 звеньев исходного полимера 26 звеньев участвуют в образовании имидных циклов, с которыми связано 13 из 87 присоединенных аспарагиновых фрагментов.

Степень превращения *n*-нитрофеноксильных групп, определенная по УФ-спектрам в реакции с D<sub>2</sub>, составила 83%, а в реакции с D<sub>3</sub> – 86%. В ПМР-спектрах продуктов соотношение сигналов протонов непрореагировавших *n*-нитрофеноксильных групп и сигналов, соответствующих введенным в молекулу дендронам, в пределах погрешности совпадает с данными, полученными по результатам УФ-спектроскопии. Сигналов СН-протонов аспарагиновых фрагментов, присоединенных к имидным циклам, в случае D<sub>2</sub> и D<sub>3</sub> не наблюдается.

Таким образом, количество введенных в цепь дендронов, независимо от номера их генерации (в исследованных пределах), составляет 83–87%. Все полученные полимеры представляли собой порошкообразные вещества светло-коричневого цвета.

Несмотря на то, что ММ синтезированных полимеров должна существенно возрастать в соответствии с размерами дендритных фрагментов, характеристические вязкости, определенные для их растворов в хлороформе, понижаются от 0.16 дL/g для ПНФА-D<sub>1</sub> до 0.12 для ПНФА-D<sub>2</sub> и до 0.11 дL/g для ПНФА-D<sub>3</sub>.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученные методом ГПХ (табл. 4), свидетельствуют о том, что действительно наблюдается рост ММ с увеличением номера генерации введенных в цепь дендритных фрагментов.

**Взаимодействие дендронов с ПАСИ.** Известно, что N-оксисукцинимидная группа в эфирах обладает более высокой реакционной способностью, чем *n*-нитрофеноксильная. Можно было

ожидать, что реакция между ПАСИ и дендронами будет протекать в более мягких условиях и за более короткое время.

В отличие от ПНФА в реакции с ПАСИ трудно осуществлять прямой количественный контроль процесса. Элементный анализ синтезированных полимеров также не дает достоверных результатов, так как непрореагировавшие звенья имеют элементный состав, близкий к составу замещенных звеньев. Поэтому степень замещения оценивали только методом ПМР. Обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах ПМР всех полученных продуктов практически отсутствуют сигналы протонов СН-групп дендронов, связанных с имидными циклами.

Реакция ПАСИ с дендронами всех генераций была осуществлена в условиях, выбранных ранее для ПНФА. На наш взгляд, это могло обеспечить максимальную степень превращения. Очистку всех полученных полимеров от низкомолекулярных примесей осуществляли методом ГПХ.

ПМР-спектр полимера (рис. 3), содержащего фрагменты D<sub>1</sub>, не содержит сигналов протонов оксисукцинимидных групп (2.2 м.д.) и по числу сигналов и их интегральным интенсивностям соответствует структуре модифицированного звена. Это дает возможным считать, что степень превращения ПАСИ близка к 100%. Полученный продукт обрабатывали аммиаком и снова снимали ПМР-спектр. Спектры полимеров до и после пропускания NH<sub>3</sub> практически совпадают, что также свидетельствует о полной степени превращения оксисукцинимидных эфирных групп в реакции с D<sub>1</sub>.

По спектрам полимеров, содержащих фрагменты D<sub>2</sub> и D<sub>3</sub>, путем сопоставления суммарной интегральной интенсивности сигналов протонов основной цепи (1.4–2.5 м.д.) и сукцинимидных циклов (2.2–2.3 м.д.) с интегральными интенсивностями протонов, входящих в дендритные фрагменты (3.3–4.3, 4.3–6.0 м.д.), была оценена степень замещения, которая оказалась близка к 90%.

Тенденция изменения характеристической вязкости в хлороформе при 25°C в зависимости от размеров введенных в цепь дендронов (0.21 дL/g для ПАСИ-D<sub>1</sub>, 0.15 дL/g для ПАСИ-D<sub>2</sub> и 0.16 дL/g для ПАСИ-D<sub>3</sub>) аналогична полученной для ПНФА. Синтезированные полимеры пред-

ставляют собой порошкообразные вещества белого цвета.

Из сравнения результатов полимераналогичных превращений активированных эфиров ПАК и ПАХ следует, что в реакциях с ПАХ, несмотря на высокую реакционную способность хлорангидридных групп, количество введенных в полимер дендритных фрагментов оказывается наименьшим, причем четко прослеживается уменьшение степени замещения с ростом генерации дендрона. Очевидно, это связано с увеличением вклада побочных реакций. В случае использования для присоединения дендронов активированных эфиров ПАК преимущественно протекает целевая реакция присоединения дендронов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записывали на приборе "Bruker DPX-300" с рабочей частотой 300 МГц в растворах  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{DMSO-d}_6$ . УФ-спектры регистрировали на приборе "ЛОМО СФ-46" в хлороформе. Вязкости растворов полимеров определяли при 25°C в вискозиметре Уббелоде в N-метилпирролидоне для ПАСИ, нитробензоле для ПНФА, воде для полиакриламидов и хлороформе для продуктов реакции полимеров с дендронами. Очистку образцов ПНФА- $D_m$  и ПАСИ- $D_m$  осуществляли методом ГПХ на геле Sephadex LH-20 25–100 мкм, растворитель – хлороформ, детектирование – ТСХ с проявлением в системе хлор-бензидин. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ в лаборатории химии полимеров университета Хельсинки (Финляндия) на колонке Waters Styragel HR (стандарт Pullulan, растворитель DMAA).

Дендроны синтезировали по известным методикам [4]. Характеристики всех соединений совпадали с литературными.

#### *n*-Нитрофенилакрилат

К смеси 6.90 г (0.050 моля) *n*-нитрофенола, 7.90 г (0.075 моля) прокаленного карбоната натрия, 0.25 г хлорида одновалентной меди в качестве ингибитора полимеризации и 14 мл  $\text{CCl}_4$  за 1 мин прибавляли по каплям 4.5 мл (0.055 моля) акрилоилхлорида, затем быстро нагревали реакционную смесь до 60°C и перемешивали при нагревании в течение 3 ч. Нерастворимую часть отфильтровы-

вали, остаток промывали четыреххлористым углеродом, объединенный раствор промывали в делительной воронке 10%-ным раствором карбоната натрия и водой, растворитель удаляли под вакуумом, остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход 5.4 г (56%).  $T_{\text{пл}} = 62\text{--}63^\circ\text{C}$ . УФ-спектр:  $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ нм}, \epsilon = 10940$ .

#### Акрилоил-*N*-оксисукцинимид

К смеси 4.0 г (0.035 моля) N-гидрокисукцинимода, 5.10 г (0.048 моля) прокаленного карбоната натрия, 0.28 г хлорида одновалентной меди и 9 мл сухого хлороформа прибавляли при комнатной температуре по каплям смесь 3.1 мл (0.38 моля) акрилоилхлорида и 3 мл хлороформа, предотвращая разогрев при помощи водяной бани, перемешивали в течение 3 ч и оставляли на 12 ч. Осадок отфильтровывали, промывали хлороформом, растворитель удаляли под вакуумом, остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход 4.8 г (82%).  $T_{\text{пл}} = 67^\circ\text{C}$ .

#### Полиакрилоилхлорид

Раствор 1.0 мл (0.012 моля) акрилоилхлорида и 30 мг (0.003 мол. %) ДАК в 1 мл диоксана облучали ртутной лампой ПРК-2 в ампуле из обычного стекла ( $\lambda \geq 300 \text{ нм}$ ) на расстоянии 25 см без принудительного охлаждения в течение 2 ч.

#### Поли-*n*-нитрофенилакрилат

Полимеризацию проводили в ампуле в атмосфере аргона. Раствор 3.0 г (0.016 моля) *n*-нитрофенилакрилата и 30 мг (0.18 ммоля) ДАК в 7 мл сухого ДМФА выдерживали при 60°C в течение 16 ч. Полимер очищали высаживанием в этанол и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход составил 2.2 г (74%).

ПМР ( $\text{DMSO-d}_6$ ), δ, м.д.: 1.50–2.30 (шир. м., 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.90–3.25 (шир. м., 1H, CH); 7.10–8.30 (шир. м., 4H, CH).

Найдено, %:	C 55.73;	H 3.92;	N 7.25.
Для $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$ вычислено, %:	C 55.96;	H 3.63;	N 7.25.

*Поли-акрилоил-N-оксисукциниимид*

Полимеризацию проводили в ампуле из обычного стекла в атмосфере аргона. Раствор 3.0 г (0.018 моля) акрилоил-N-оксисукциниимида и 30 мг (0.18 ммоля) ДАК в 7 мл сухого ДМФА облучали ртутной лампой ПРК-2 на расстоянии 25 см без принудительного охлаждения в течение 2 ч. Продукт очищали высаживанием в этанол и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 2.9 г (99%).

ПМР (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.75–2.30 (шир. м., 2H, CH<sub>2</sub>); 3.00–3.30 (шир. м., 1H, CH); 2.60–2.95 (шир. с., 4H, CH<sub>2</sub>).

Найдено, %: C 49.95; H 4.57; N 8.58.  
Для C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>  
вычислено, %: C 49.70; H 4.14; N 8.28.

*Взаимодействие ПАХ с метиловым спиртом*

К раствору 1.0 г (0.011 осново-моля) ПАХ в 1 мл диоксана добавляли 2.2 мл (0.055 моля) абсолютного метилового спирта, выдерживали 24 ч при комнатной температуре, растворители удаляли в вакууме, полимер растворяли в 3 мл хлороформа, высаживали в диэтиловый эфир и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 0.9 г (99%).

ПМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.30–2.70 (группа сигналов протонов цепи, 3H); 3.30–4.00 (с., 3H, OCH<sub>3</sub>).

Найдено, %: C 55.76; H 7.32.  
Для C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 55.81; H 6.98.

*Взаимодействие ПНФА и ПАСИ с амиаком*

В пробирку, снабженную барботером, помещали 0.50 г полимера и 2 мл воды. Насыщали смесь газообразным амиаком, охлаждая в начале реакции до комнатной температуры при помощи водяной бани. Полученный раствор оставляли на ночь, растворитель и амиак удаляли в вакууме, продукт высаживали из воды в этанол и сушили в вакууме до постоянной массы.

ПМР (D<sub>2</sub>O), δ, м.д.: 1.20–1.85 (шир. м., 2H, CH<sub>2</sub>); 1.90–2.35 (шир. м., 1H, CH); 6.5–8.0 (шир., 2H, NH<sub>2</sub>).

*Взаимодействие ПАХ с D<sub>1</sub>*

К раствору 2.56 г (0.013 моля) гидрохлорида D<sub>1</sub> в 30 мл CHCl<sub>3</sub> добавляли при перемешивании 3.1 мл (0.022 моля) триэтиламина, при охлаждении до -10°C прибавляли по каплям раствор 0.84 г (0.009 осново-моля) ПАХ в 5 мл диоксана. Перемешивали в течение 1 ч, затем оставляли на 24 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь промывали тремя порциями воды по 30 мл и 10 мл 0.2 N раствора HCl. Объединенные водные слои экстрагировали 40 мл хлороформа, экстракты объединяли, сушили сульфатом магния, растворитель упаривали в вакууме, высаживали продукт в диэтиловый эфир и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 1.4 г (82%).

ПМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.30–2.75 (группа сигналов протонов цепи, 3H); 2.75–3.30 (м., 2H, CH<sub>2</sub>); 3.40–4.10 (м., 6H, OCH<sub>3</sub>); 4.60–5.20 (шир. м., 0.7H, CH); 5.55–5.85 (м. 0.3H, CH при имидных циклах); 6.80–8.60 (шир. м., 1H, NH).

Найдено, %: C 50.58; H 5.97; N 6.00.  
Для C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>  
вычислено, %: C 50.23; H 6.04; N 6.51.

*Взаимодействие ПНФА и ПАСИ с D<sub>1</sub>*

К раствору 1.54 г (0.008 моля) гидрохлорида D<sub>1</sub> в 4 мл ДМФА прибавляли 1.1 мл (0.008 моля) триэтиламина, перемешивали в течение 30 мин, отфильтровывали выпавшую соль триэтиламина и приливали фильтрат к раствору 0.005 осново-моля полимера в 1 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживали определенное время при 20 или 40°C, полимер высаживали в диэтиловый эфир, затем очищали методами колоночной хроматографии на силикагеле 100–120 и ГПХ и сушили в вакууме до постоянной массы.

**ПНФА-D<sub>1</sub>.** ПМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.30–2.75 (группа сигналов протонов цепи, 3H); 2.75–3.23 (м., 2H, CH<sub>2</sub>); 3.40–4.35 (м., 6H, OCH<sub>3</sub>); 4.35–5.40 (шир. м., 1H, CH); 7.55–8.60 (шир. м., 1H, NH).

Найдено, %: C 46.6; H 5.6; N 6.0.  
Для C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>  
вычислено, %: C 50.0; H 6.0; N 6.5.

УФ-спектр: λ<sub>max</sub> = 270 нм, ε<sub>звеньев НФА</sub> = 10900.

**ПАСИ-D<sub>1</sub>.**

Найдено, %: C 47.3; H 5.4; N 7.0.  
 Для C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>  
 вычислено, %: C 50.0; H 6.0; N 6.5.

**ПАСИ-D<sub>2</sub>.**

Найдено, %: C 45.6; H 5.4; N 7.7.  
 Для C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>11</sub>  
 вычислено, %: C 48.2; H 5.7; N 8.9.

*Взаимодействие ПАХ с D<sub>2</sub>*

К раствору 2.32 г (0.005 моля) гидрохлорида D<sub>2</sub> в 30 мл CHCl<sub>3</sub> добавляли при перемешивании 1.1 мл (0.008 моля) триэтиламина, при охлаждении до -10°C прибавляли по каплям раствор 0.27 г (0.003 осново-моля) ПАХ в 5 мл диоксана. Перемешивали в течение 1 ч, затем оставляли на 72 ч при комнатной температуре, добавляли 3.0 мл (0.068 моля) метанола и выдерживали еще 24 ч. Реакционную смесь обрабатывали аналогично синтезу ПАХ-D<sub>1</sub>. Продукт высаживали из хлороформа в этиловый спирт и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 1.1 г (74%).

ПМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.45–2.50 (группа сигналов протонов цепи, 3H); 2.50–3.35 (м., 6H, CH<sub>2</sub>); 3.35–4.35 (м., 12H, OCH<sub>3</sub>); 4.35–5.30 (м., 3H, CH); 7.40–9.80 (шир. м., 3H, NH).

Найдено, %: C 48.70; H 6.07; N 8.12.  
 Для C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>11</sub>  
 вычислено, %: C 48.20; H 5.71; N 8.88.

*Взаимодействие ПНФА и ПАСИ с D<sub>2</sub>*

К раствору 2.12 г (0.0047 моля) гидрохлорида D<sub>2</sub> в 4 мл ДМФА прибавляли 0.66 мл (0.0047 моля) триэтиламина, смесь перемешивали в течение 30 мин, отфильтровывали, фильтрат приливали к раствору 0.0016 осново-моля полимера в 1 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживали при 40°C, полимер высаживали в диэтиловый эфир, затем очищали методом ГПХ и сушили в вакууме до постоянной массы.

**ПНФА-D<sub>2</sub>.**

Найдено, %: C 48.2; H 5.4; N 8.8.  
 Для C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>11</sub>  
 вычислено, %: C 48.2; H 5.7; N 8.9.

УФ-спектр: λ<sub>max</sub> = 270 нм, ε<sub>звеньев НФА</sub> = 10900.

*Взаимодействие ПАХ с D<sub>3</sub>*

К раствору 0.73 г (0.0007 моля) гидрохлорида D<sub>3</sub> в 10 мл CHCl<sub>3</sub> добавляли при перемешивании 0.19 мл (0.0013 моля) триэтиламина, затем при охлаждении до -10°C прибавляли по каплям раствор 0.046 г (0.0005 осново-моля) ПАХ в 5 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 96 ч, добавляли 3 мл (0.068 моля) метанола и выдерживали еще 24 ч. Затем удаляли растворители в вакууме, сухой остаток промывали несколькими порциями воды, этилового спирта и диэтилового эфира. Продукт сушили в вакууме до постоянной массы. Выход 0.23 г (47%).

ПМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.0–2.5 (группа сигналов протонов цепи, 3H); 2.5–3.3 (м., 14H, CH<sub>2</sub>); 3.3–4.3 (м., 24H, OCH<sub>3</sub>); 4.4–5.6 (м., 7H, CH); 7.4–9.0 (шир. м., 7H, NH).

Найдено, %: C 47.8; H 6.6; N 8.5.  
 Для C<sub>39</sub>H<sub>55</sub>N<sub>7</sub>O<sub>23</sub>  
 вычислено, %: C 47.32; H 5.56; N 9.91.

*Взаимодействие ПНФА и ПАСИ с D<sub>3</sub>*

К раствору 0.00052 осново-моля полимера и 0.75 г (0.00078 моля) гидрохлорида D<sub>3</sub> в 1.5 мл ДМСО прибавляли 0.11 мл (0.00078 моля) триэтиламина. Реакционную смесь выдерживали 14 суток при 40°C. Выпавшую соль триэтиламина отфильтровывали, полимер высаживали в диэтиловый эфир, далее очищали методом ГПХ и сушили в вакууме до постоянной массы.

ПМР (ДМСО-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.30–2.23 (группа сигналов протонов цепи, 3H); 2.55–3.03 (м., 14H, CH<sub>2</sub>); 3.45–4.12 (м., 24H, OCH<sub>3</sub>); 4.18–5.40 (м., 7H, CH); 6.70–9.30 (шир. м., 7H, NH).

**ПНФА-D<sub>3</sub>. Выход 54%.**

Найдено, %: C 45.6; H 5.2; N 8.8.  
 Для C<sub>39</sub>H<sub>55</sub>N<sub>7</sub>O<sub>23</sub>  
 вычислено, %: C 47.3; H 5.7; N 9.9.

УФ-спектр:  $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{\text{звеньев НФА}} = 10900$ .

**ПАСИ-Д<sub>3</sub>.** Выход 50%.

Найдено, %: C 44.6; H 5.3; N 8.8.  
Для C<sub>39</sub>H<sub>55</sub>N<sub>7</sub>O<sub>23</sub>  
вычислено, %: C 47.3; H 5.7; N 9.9.

Авторы выражают благодарность доктору M. Wallner (лаборатория химии полимеров университета Хельсинки) за выполнение анализа полимеров методом ГПХ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karakaya B., Claussen W., Gessler K., Saenger W., Schluter A.-D. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119 № 14. P. 3296.
2. Nigermann M., Ritter H. // Acta Polymerica. 1996. V. 47. P. 351.
3. Yin R., Zhu Y., Tomalia D.A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2678.
4. Гирбасова Н.В., Мигунова И.И., Распопова И.Р., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 550.
5. Бушин С.В., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 1008.
6. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J., Hall M., Koloski G., Martin S., Roeck J., Rider J., Smith P. // Polymer. 1987. V. 17. № 1. P. 117.
7. Ouali N., Mery S., Skoulios A. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6185.
8. Ferruti P., Bettelli A., Fere A. // Polymer. 1972. V. 13. P. 462.
9. Егорова Г.Г., Мигунова И.И., Мухина И.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 1. С. 125.
10. Лебедев Н.Н., Андрианова Л.В. // Журн. общ. химии. 1955. Т. 25. С. 210.
11. Пептиды. Основные методы образования пептидных связей / Под ред. Гросса Э., Майенхофера И. М.: Мир, 1983.
12. Batz H.G., Franzmann G., Ringsdorf H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1972. V. 11. P. 1103.
13. Земляков А.Е. // Химия природных соединений. 1998. V. 1. P. 104.
14. Торопцева А.М., Белогородская И.В., Бондаренко В.М. // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
15. Boyer S., Rondeau A. // Bull. Soc. Chim. France. 1958. P. 240.

### Synthesis of Dendritic Acrylic Acid Derivatives by Polymer-Analogous Transformations

A. Yu. Bilibin, G. G. Egorova, N. V. Girbasova, S. V. Saratovskii, and I. V. Mukhina

Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University,  
Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia

**Abstract**—Polymerization of acryloyl chloride and *n*-nitrophenyl and *N*-hydroxysuccinimide esters of acrylic acid afforded corresponding activated derivatives of poly(acrylic acid). Polymer-analogous transformations of these polymers carrying dendrons of first, second, and third generations based on aspartic acid afforded three series of poly(acrylic acid) dendritic derivatives.