

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2007, том 49, № 4, с. 581–592

СИНТЕЗ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952:547.39

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЕРИФЕРИЧЕСКИХ ГРУПП НА СВОЙСТВА ДЕНДРОНИЗОВАННЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2007 г. А. Ю. Билибин*, Н. В. Гирбасова*, А. В. Мацук*, И. И. Мигунова*,
И. В. Мухина*, Г. Г. Егорова*, В. П. Алябьева*, Л. Н. Андреева**, С. В. Бушин**

* Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

** Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 11.01.2006 г.
Принята в печать 21.11.2006 г.

Радикальной полимеризацией мономеров синтезированы две серии новых акриловых полимеров, несущих в боковой цепи дендроны на основе *L*-аспарагиновой кислоты с концевыми гексилоксикарбонильными группами, присоединенные к полимерной цепи как непосредственно, так и через жесткий спейсер. Изучена способность мономеров к полимеризации. Свойства новых полимеров сопоставлены со свойствами аналогов, имеющих концевые метоксикарбонильные группы дендронов. При введении жесткого спейсера уменьшается экранированность реакционных центров и повышается способность мономеров к полимеризации. Замена метильных концевых групп дендронов на гексильные в полимерах без спейсера уменьшает степень полимеризации, а для полимеров со спейсером приводит к более высокомолекулярным продуктам, чему способствуют дифильная природа полимеров и дополнительное повышение жесткости цепи. Только для этой серии удалось получить полимер с дендроном третьей генерации.

ВВЕДЕНИЕ

Дендронизированные полимеры можно получить различными путями. Первые два подхода подразумевают использование в качестве сердечника готовой полимерной цепи с функциональными группами. Целевые продукты получают дивергентно – наращивая послойно АВ_n мономеры на молекулу полимера, и конвергентно – присоединяя дендроны к якорным группам полимера. Третий подход заключается в формировании сердечника в процессе полимеризации несущих дендроны мономеров. Многочисленные исследования в области синтеза дендримеров с полимерным

сердечником показали, что с увеличением номера генерации дендронов резко возрастает роль стерического фактора, особенно в случае гибкоцепных полимеров [1–3]. Так, при полимеризации мономеров уже третьей генерации чаще всего получаются олигомеры, состоящие буквально из нескольких мономерных звеньев [4, 5]. Некоторое повышение степени полимеризации (иногда до нескольких десятков звеньев) наблюдалось в тех случаях, когда удавалось провести полимеризацию в концентрированных растворах [6–8] или даже в массе [9, 10]. Большое значение может иметь способность мономеров к самоорганизации [11].

Росту ММ полимеров должно способствовать разнесение дендронов вдоль полимерной цепи, т.е. применение сополимеризации дендронизованных и недендронизованных мономеров (что используется при поликонденсации в синтезе

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32333 и 03-03-32822, 06-03-32926 и 06-03-32601).

E-mail: girbasova@yandex.ru (Гирбасова Нина Владимировна).

дендронизированных поли-*p*-фениленов и полиуретанов [9, 12]), а также снижение стерических препятствий у полимеризующейся группы за счет присоединения дендронов через спейсер. В работе Ritter [13], исследовавшего полимеризацию метакриловых мономеров с дендронами на основе аспарагиновой кислоты, были применены оба эти подхода (сополимеризация со стиролом и присоединение дендрона через длинный алифатический спейсер). Однако полимеры были практически не изучены, а значения приведенной вязкости свидетельствовали о низкой ММ полученных продуктов. По сравнению с полимерами акрилового ряда стирольные мономеры, в которых дендрон присоединен по функциональной группе ароматического ядра, можно рассматривать как менее стерически затрудненные. В работах Schlueter, в которых были получены полимеры с дендронами второй и третьей генерации с высокой ММ, дендрон отделен от полимеризующейся группы не только ароматическим кольцом, но и коротким гибким спейсером [7]. Однако в недавнем обзоре тех же авторов показано, что введение этиленоксидной группы между полимеризующейся группой и дендроном может не оказывать заметного влияния на степень полимеризации даже при использовании различных методов полимеризации [2].

Таким образом, практически отсутствуют работы, в которых было бы систематически исследовано влияние введения спейсера между дендроном и полимеризующейся группой, а также влияние различий в периферических группах дендронов на способность мономеров к полимеризации и поведение мономеров и полимеров в различных растворителях. Ранее мы сообщали о синтезе акриловых полимеров с дендронами на основе аспарагиновой кислоты с концевыми метоксикарбонильными группами, присоединенными амидной связью непосредственно к полимерной цепи, а также через жесткий ароматический спейсер – звено 4-аминобензойной кислоты [14, 15]. Конформационные свойства этих полимеров были изучены методами молекулярной гидродинамики, оптики и электрооптики [15–17]. Однако исследование полимеров второй серии и корректность заключений о влиянии жесткого спейсера на поведение полимеров в растворах было затруднено их нерастворимостью в слабополярных растворителях.

Параллельно с синтезом и изучением свойств дендронизированных полимеров, в которых дендроны были связаны с основной цепью ковалентно, были получены дендритные ионные комплексы полистиролсульфокислоты (ПССК) с дендронами, построенные также из остатков аспарагиновой кислоты, но с концевыми не только метокси-, но и гексилоксикарбонильными группами [18]. Растворимость последних была намного выше, что позволило изучить их поведение не только в полярных, но и в слабополярных растворителях, таких как хлороформ и декалин [19].

Цель настоящей работы – исследование влияния периферических групп аспарагиновых дендронов на полимеризацию мономеров, несущих дендроны, ковалентно связанные как непосредственно с полимеризующейся группой, так и через жесткий спейсер. При замене метоксикарбонильных концевых групп на гексилоксикарбонильные с ростом генерации дендронов увеличивается не только объем внутренней полиамидной сферы дендримеров, но и количество периферических гексильных групп, обусловливая дифильную природу новых полимеров. В задачу работы входило также изучение поведения дендронизированных полимеров в полярных и неполярных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дендроны, мономеры без спейсера и со спейсером получали по разработанным ранее методикам аналогично соединениям с метоксикарбонильными концевыми группами [14, 15]. Чистоту продуктов контролировали методом ТСХ. Ниже приведены их характеристики и растворители, используемые для перекристаллизации. Температуру плавления определяли на плавильном столике поляризационного микроскопа “Boetius” (“VEB Analytik”, ГДР).

Для получения мономеров со спейсером была разработана также новая методика, позволяющая получать их не из пентафторфенилового эфира N-акрилоил-4-аминобензойной кислоты (ААБК), а в одну стадию через хлорангидрид акрилоиламинонбензойной кислоты. Методика основана на быстром образовании хлорангидрида при взаимодействии дициклогексиламмонийной соли органической кислоты с одним эквивалентом хлористого тионила при комнатной температуре [20]. Данный метод позволяет получать хлор-

ангидриды кислот, содержащих в своей структуре амидную связь, которая в обычных условиях синтеза хлорангидридов вступает в реакцию со всеми используемыми для этого реагентами.

Полимеризацию проводили в вакуумированных ампулах при 60°C при концентрации 20 мас. % в течение 48 ч. Для мономеров с дендронами первой, второй и третьей генерации использовали 1, 1.5 и 3 мол. % ДАК соответственно. Полимеры выделяли, высаждая их в метанол с последующим переосаждением из хлороформа в метанол.

Растворители очищали известными методами. Спектры ЯМР ¹H снимали на приборе DPX 300 в растворах CDCl₃ или DMSO-d₆, а ИК-спектры – на приборе “Specord IR-75”. Вязкость полимеров измеряли при 21 или 25°C в вискозиметрах Уббелоде или Оствальда.

Синтез дендронов и мономеров без спейсера [14]

Гидрохлорид дигексилового эфира L-аспаргиновой кислоты (HCl-D₁). Продукт перекристаллизовали из смеси метанол–этилацетат. Выход 89%. T_{пл} = 100–102°C.

ПМР (CDCl₃); δ, м.д.: 0.87–0.98 (6Н, –CH₃); 1.30–1.50 (12Н, –(CH₂)₃–CH₃); 1.58–1.72 (м, 4Н, –CH₂–(CH₂)₃); 3.21, 3.35 (оба д.д., 1Н, CH₂, ²J = 17.9 Гц, ³J = 4.8 Гц); 4.11–4.29 (м, 4Н, O–CH₂); 4.54 (м, 1Н, CH); 8.40–9.40 (3Н, NH₃⁺ Cl).

Тетрагексил-N³-БОС-аспартоил-N^{1,N²}-диаспаргинат (Вос-D₂). Продукт растворяли в петролейном эфире при комнатной температуре и выделяли фильтрованием после охлаждения в морозильной камере. Выход 80%. T_{пл} = 63–65°C.

ПМР (CDCl₃); δ, м.д.: 0.80–1.00 (12Н, –CH₃); 1.29–1.40 (24Н, –(CH₂)₃–CH₃); 1.46 (с, 9Н, C(CH₃)₃); 1.61–1.70 (м, 8Н, –CH₂–(CH₂)₃–); 2.60–3.05 (м, 6Н, CH₂); 4.07–4.15 (м, 8Н, O–CH₂); 4.52 (м, 1Н, OC(O)NHCH₂); 4.79–4.83 (м, 2Н, CH); 6.02 (д, 1Н, NHC(O)O, J = 7.6 Гц); 6.71 (д, 1Н, NH, J = 7.6 Гц); 7.59 (д, 1Н, NH, J = 8.4 Гц).

Октагексил-N⁷-Вос-аспартоил-N^{5,N⁶}-диаспартоил-N^{1,N²,N³,N⁴}-тетра-аспаргинат (Вос-D₃). Продукт, выпавший из реакционной смеси вместе с дициклогексилмочевиной, растворяли в хлороформе. После фильтрования удаляли хлороформ

в вакууме. Перекристаллизовали из изопропилового спирта. Выход 59%. T_{пл} = 146–148°C.

Найдено, %: C 60.82; H 8.97; N 6.40.

Для C₈₁H₁₄₁N₇O₂₄
вычислено, %: C 60.92; H 8.90; N 6.14.

ПМР (CDCl₃); δ, м.д.: 0.80–1.00 (24Н, –CH₃); 1.20–1.42 (48Н, –(CH₂)₃–CH₃); 1.45 (с, 9Н, C(CH₃)₃); 1.52–1.70 (м, 16Н, –CH₂–(CH₂)₃–); 2.56–3.00 (м, 14Н, CH₂); 4.06–4.11 (м, 16Н, O–CH₂); 4.45 (м, 1Н, OC(O)NHCH₂); 4.60–4.86 (м, 6Н, CH); 5.99 (д, 1Н, NHC(O)O, J = 7.6 Гц); 7.14 (д, 1Н, NH, J = 8.4 Гц); 7.20, 7.50 (оба д, 1Н, NH, J = 7.6 Гц); 7.63, 7.76 (оба д, 1Н, NH, J = 8.4 Гц); 7.88 (д, 1Н, NH, J = 6.8 Гц).

Дигексил-N-акрилоил аспарагинат (M6-1). Продукт перекристаллизовали из гексана. Выход 52%. T_{пл} = 57°C.

Найдено, %: C 64.23; H 9.26; N 3.97.

Для C₁₉H₃₃NO₅
вычислено, %: C 64.20; H 9.36; N 3.94.

ПМР (CDCl₃); δ, м.д.: 0.80–1.00 (6Н, –CH₃); 1.20–1.44 (12Н, –(CH₂)₃–CH₃); 1.59–1.65 (м, 4Н, –CH₂–(CH₂)₃–); 2.91, 3.22 (оба д.д., 1Н, CH₂, ²J = 17.4 Гц, ³J = 4.4 Гц); 4.08, 4.17 (оба т, 4Н, O–CH₂, J = 6.5 Гц), 4.89–4.94 (м, 1Н, CH); 5.71 (д, 1Н, CH₂=CH, J_{цис} = 10.2 Гц); 6.16 (д.д., 1Н, CH₂=CH, J_{цис} = 10.2 Гц, J_{транс} = 16.7 Гц); 6.34 (д, 1Н, CH₂=CH, J_{транс} = 16.7 Гц); 6.65 (д, 1Н, NH, J = 8 Гц).

Тетрагексил-N³-акрилоиласпартоил-N^{1,N²}-диаспаргинат (M6-2). Продукт перекристаллизовали из смеси хлороформ–гексан. Выход 62%. T_{пл} = 98°C.

Найдено, %: C 62.53; H 9.04; N 5.61.

Для C₃₉H₆₇N₃O₁₁
вычислено, %: C 62.13; H 8.96; N 5.57.

ПМР (CDCl₃); δ, м.д.: 0.90–1.00 (12Н, –CH₃); 1.19–1.46 (24Н, –(CH₂)₃–CH₃); 1.51–1.74 (м, 8Н, –CH₂–(CH₂)₃–); 2.61–3.04 (м, 6Н, CH₂); 4.05–4.15 (м, 8Н, O–CH₂), 4.79–4.89 (м, 3Н, CH); 5.70 (д, 1Н, CH₂=CH, J_{цис} = 10.2 Гц); 6.17 (д.д., 1Н, CH₂=CH, J_{цис} = 10.2 Гц, J_{транс} = 16.7 Гц); 6.34 (д, 1Н, CH₂=CH, J_{транс} = 16.7 Гц); 6.87 (д, 1Н, NH, J = 8.7 Гц); 7.37 (д, 1Н, NH, J = 8 Гц); 7.73 (д, 1Н, NH, J = 8.7 Гц).

Октагексил-N⁷-акрилоиласпартоил-N^{5,N⁶}-диаспартоил-N^{1,N²,N³,N⁴}-тетраспаргинат (M6-3). Про-

дукт перекристаллизовали из смеси хлороформ–гексан. Выход 28%. $T_{\text{пл}} = 188^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 60.94; H 8.78; N 6.28.
Для $\text{C}_{79}\text{H}_{135}\text{N}_7\text{O}_{23}$
вычислено, %: C 61.18; H 8.77; N 6.32.

ПМР (CDCl_3); δ , м.д.: 0.79–0.99 (24H, $-\text{CH}_3$); 1.18–1.42 (48H, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$); 1.50–1.71 (16H, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$); 2.59–3.00 (м, 14H, CH_2); 4.05–4.1 (м, 16H, O– CH_2), 4.68–4.92 (м, 7H, CH); 5.66 (д, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{цис}} = 9.3$ Гц); 6.20–6.36 (м, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 7.16 (д, 1H, NH, $J = 6.8$ Гц); 7.43 (д, 1H, NH, $J = 7.6$ Гц); 7.52–7.59 (м, 2H, NH); 7.70 (д, 1H, NH, $J = 8.4$ Гц); 7.83 (д, 1H, NH, $J = 7.6$ Гц).

*Синтез мономеров со спейсером
через пентафторфениловый эфир
N-акрилоиламино-4 бензойной кислоты [15]*

Дигексил-(4-*N*-акрилоиламино)бензоиласпрагинат (ІМ6-2). Продукт перекристаллизовали из смеси этилацетат–гексан (1 : 3). Выход 58%. $T_{\text{пл}} = 102$ –103°C.

Найдено, %: C 65.75; H 8.24; N 6.10.
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$
вычислено, %: C 65.80; H 8.07; N 5.90.

ПМР (CDCl_3); δ , м.д.: 0.75–0.98 (6H, $-\text{CH}_3$); 1.15–1.46 (12H, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$); 1.63–1.66 (м, 4H, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$); 2.98, 3.15 (оба д.д., 1H, CH_2 , $^2J = 17.4$ Гц, $^3J = 4.4$ Гц); 4.10, 4.19 (оба т, 4H, O– CH_2 , $J = 6.5$ Гц); 5.04 (м, 1H, CH); 5.82 (д, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{цис}} = 10.2$ Гц); 6.29 (д.д., 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{цис}} = 10.2$ Гц, $J_{\text{транс}} = 16.7$ Гц); 6.48 (д, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{транс}} = 16.7$ Гц); 7.21 (д, 1H, NH, $J = 8.0$ Гц); 7.69–7.80 (д.д., 4H, ArH; с, 1H NHCOCH=CH_2).²

Тетрагексил-[N^3 -(4-*N*-акрилоиламино)бензоил]аспартол- N^1,N^2 -диаспарагинат (ІІМ6-2). Продукт перекристаллизовали из этилацетата. Выход 52%. $T_{\text{пл}} = 146$ –147°C.

Найдено, %: C 63.10; H 8.45; N 6.55.
Для $\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_{12}$
вычислено, %: C 63.28; H 8.31; N 6.42.

ПМР (CDCl_3); δ , м.д.: 0.79–0.98 (12H, $-\text{CH}_3$); 1.28–1.41 (24H, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$); 1.55–1.62 (м, 8H, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$); 2.68–3.07 (м, 6H, CH_2); 4.00–4.17 (м, 8H, O– CH_2), 4.79–4.88 (м, 2H, CH); 5.00 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{NHCO(O)Ar}$); 5.83 (д, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{цис}} = 10.2$ Гц); 6.28 (д.д., 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{цис}} = 10.2$ Гц, $J_{\text{транс}} = 16.7$ Гц); 6.49 (д, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{транс}} = 16.7$ Гц); 6.91 (д, 1H, NH, $J = 8.7$ Гц); 7.60 (с, 1H, NHCO(O)CH=CH_2); 7.69, 7.84 (оба д, 2H, ArH, $J = 8.7$ Гц); 7.82 (д, 1H, NH)²; 8.09 (д, 1H, NH, $J = 7.3$ Гц).

Окtagексил- N^7 -(4-*N*-акрилоиламино)бензоил-аспартол- N^5,N^6 -диаспартол- $\text{N}^1,\text{N}^2,\text{N}^3,\text{N}^4$ -тетраспарагинат (ІІІМ6-3). Продукт перекристаллизовали из метанола. Выход 47%. $T_{\text{пл}} = 239$ –241°C.

Найдено, %: C 61.81; H 8.45; N 6.74.
Для $\text{C}_{86}\text{H}_{140}\text{N}_8\text{O}_{24}$
вычислено, %: C 61.85; H 8.45; N 6.71.

ПМР (CDCl_3); δ , м.д.: 0.80–1.0 (24H, $-\text{CH}_3$); 1.19–1.42 (48H, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$); 1.52–1.69 (м, 16H, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$); 2.68–2.98 (м, 14H, CH_2); 4.05–4.10 (м, 16H, O– CH_2), 4.83 (м, 6H, CH); 4.94 (м, 1H, $\text{CH}_2\text{NHCO(O)Ar}$); 5.83 (д, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{цис}} = 10.2$ Гц); 6.28 (д.д., 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{цис}} = 10.2$ Гц, $J_{\text{транс}} = 16.7$ Гц); 6.48 (д, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{транс}} = 16.7$ Гц); 7.16 (д, 1H, NH, $J = 7.3$ Гц); 7.23 (1H, NH)³; 7.53–8.05 (группа сигналов 4H, ArH, 6H, NH).

Общая методика синтеза мономеров ІІМ6-1 и ІІІМ6-2 хлорангидридным способом

К раствору 0.002 моля ААБК в 4 мл ДМФА добавляли 1.6 мл (0.004 моля) дициклогексиламина (ДЦГА). Через 15 мин выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали диэтиловым эфиром. Выход дициклогексиламмонийной соли составил 99.6%. 0.002 моля ДЦГА соли суспензировали в 3.5 мл сухого хлороформа и добавляли по каплям раствор 0.002 моля хлористого тионила в хлороформе. Смесь перемешивали в течение 40 мин при комнатной температуре. Выпавший гидрохлорид ДЦГА отфильтровали. Одновременно с этим 0.0022 моля гидрохлорида дендрона растворяли в 6 мл хлороформа и добавляли 0.0049 моля ТЭА, перемешивали на магнитной мешалке в течение 40 мин. Раствор охлаждали до –5°C и добавляли к нему по каплям раствор хлорангидрида

² Константа расщепления не приведена, поскольку сигнал группы NH сливаются с сигналом CDCl_3 .

³ Константа расщепления не приведена, поскольку сигнал группы NH сливаются с сигналом CDCl_3 .

ААБК. В качестве катализатора использовали 10 мол. % 4-N,N-диметиламинопиридина. Реакционной смеси давали постепенно нагреться до комнатной температуры, перемешивали в течение нескольких часов, отгоняли хлороформ и оставшуюся массу растирали в воде. После высушивания перекристаллизовали ²М6-1 из смеси этилацетат–гексан (1 : 3), выход 45%, $T_{\text{пл}} = 100^{\circ}\text{C}$; ²М6-2 перекристаллизовали из этилацетата, выход 29%, $T_{\text{пл}} = 144\text{--}146^{\circ}\text{C}$. (Основные сигналы в спектрах мономеров, полученных разными способами, совпадают, но спектр мономера, синтезированного через соль ДЦГА, содержит также сигнал воды, не исчезающий после дополнительного высушивания.)

Характеристики полимеров, полученных полимеризацией в ДМСО

Полимер ¹Р6-1.

Найдено, %: C 63.23; H 9.62; N 3.70.
Для $(\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NO}_5)_n$,
вычислено, %: C 64.20; H 9.35; N 3.94.

ПМР (CDCl_3); δ , м.д.: 0.78–1.02 (6H, $-\text{CH}_3$); 1.18–1.47 (12H, $(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$); 1.50–1.75 (4H, CH_2); 1.20–2.50 (3H, $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$); 2.53–3.40 (2H, CH_2); 3.59–4.40 (4H, $\text{O}-\text{CH}_2$); 4.42–5.21 (1H, CH); 7.82–8.19 (1H, NH) (все сигналы уширены).

Полимер ¹Р6-2.

Найдено, %: C 61.22; H 9.31; N 5.26.
Для $(\text{C}_{39}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_{11})_n$,
вычислено, %: C 62.13; H 8.96; N 5.57.

ПМР (CDCl_3); δ , м.д.: 0.80–1.02 (12H, $-\text{CH}_3$); 1.14–1.46 (24H, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$); 1.45–1.78 (8H, CH_2); 1.20–2.50 (3H, $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$); 2.42–3.31 (6H, CH_2); 3.59–4.50 (8H, $\text{O}-\text{CH}_2$); 4.52–5.39 (3H, CH); 6.87–9.21 (3H, NH) (все сигналы уширены).

Полимер ²Р6-1.

Найдено, %: C 67.23; H 8.62; N 5.30.
Для $(\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6)_n$,
вычислено, %: C 65.80; H 8.07; N 5.90.

ПМР (CDCl_3); δ , м.д.: 0.70–0.98 (6H, $-\text{CH}_3$); 0.99–1.43 (12H, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$); 1.45–1.86 (4H, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-$); 1.20–2.50 (3H, $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$); 2.52–3.41 (2H, CH_2); 3.63–4.61, 4H, $\text{O}-\text{CH}_2$; 4.71–5.47 (1H, CH); 6.56–8.62 (5H, NH, ArH) (все сигналы уширены).

Полимер ²Р6-2.

Найдено, %: C 62.03; H 8.21; N 6.46.
Для $(\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_{12})_n$,
вычислено, %: C 63.28; H 8.31; N 6.42.

ПМР (CDCl_3); δ , м.д.: 0.70–0.98 (12H, $-\text{CH}_3$); 1.00–1.46 (24H, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$); 1.48–1.86 (8H, CH_2); 1.20–2.50 (3H, $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$); 2.48–3.39 (4H, $-\text{CH}_2-$); 3.47–4.50 (8H, $\text{O}-\text{CH}_2$); 4.52–5.87 (3H, CH); 6.20–9.30 (6H, NH, ArH) (все сигналы уширены).

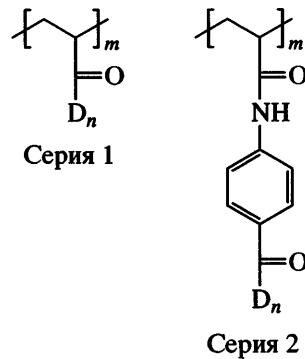
Полимер ²Р6-3.

Найдено, %: C 59.71; H 8.26; N 6.72.
Для $(\text{C}_{86}\text{H}_{140}\text{N}_8\text{O}_{24})_n$,
вычислено, %: C 61.85; H 8.45; N 6.71.

ПМР (CDCl_3); δ , м.д.: 0.71–1.00 (38H {24H}, $-\text{CH}_3$); 1.04–1.45 (69H {48H}, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$); 1.50–1.65; 1.20–2.20 (39H {16H}, $(-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3)-$; {3H}, $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$); 2.71–3.18 (14H, CH_2); 3.60–4.40 (16H, $\text{O}-\text{CH}_2$); 4.66–5.06 (7H, CH); 6.61–8.66 (7H {12H}, NH, ArH) (все сигналы уширены). Интенсивность сигналов протонов гексильных фрагментов завышена. В фигурных скобках приведены интенсивности сигналов после добавления ТФУК, соответствующие структуре полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения наиболее полной картины влияния жесткого спейсера и концевых групп дендронов на процесс полимеризации и свойства полимеров нами были получены акриловые мономеры, несущие дендроны первой–третьей генерации с концевыми гексилоксикарбонильными группами, присоединенными амидной связью как непосредственно к полимеризующейся группе (полимеры серии 1), так и через жесткий спейсер – остаток 4-амиnobензойной кислоты (полимеры серии 2).

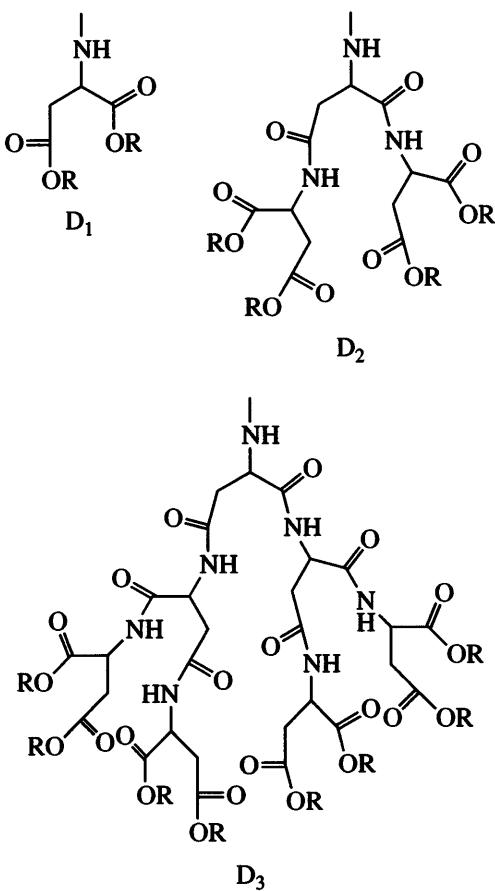


Здесь $n = 1\text{--}3$.

Таблица 1. Растворимость мономеров

Мономер	Растворимость								
	этилацетат	хлороформ	гексан	бензол	толуол	диоксан	ДМСО	ДМАА	декалин
¹ M6-1		++	Δ (↓)	+	+	+	+	+	Δ
¹ M6-2	+	++	кип. (↓)	+	+	+	+	+	-
¹ M6-3	кип. (↓)	++	-	о. гель		-	-	-	
² M6-1	+	++	-	Δ	Δ	Δ (↓)	Δ	+	-
² M6-2	кип. (↓)	++	-	и/о гель	-	и/о гель	Δ	Δ	-
² M6-3	кип.	++	-	-	-	-	Δ	Δ	-

Примечание. ++ – неограниченно растворяется, + – ограниченно растворяется, Δ – растворяется при нагревании до 40°C, кип. – растворяется при кипении, (↓) – выпадает из раствора при охлаждении, гель – образует обратимый или необратимый гель при охлаждении.



(R = C₆H₁₃, CH₃).

В дальнейшем полимеры обозначаются как ^xP_y-z, где x – номер серии, у – количество атомов углерода в концевых сложноэфирных группах, z – номер генерации дендрона. Следует отметить, что растворимость мономеров с концевыми гексильными группами дендронов (табл. 1) для первой серии не сильно отличалась от растворимости

аналогов с метильными концевыми группами. Однако мономер с дендроном третьей генерации был практически не растворим в ДМСО, но прекрасно растворялся в хлороформе. Мономеры второй серии в отличие от метильных аналогов (которые растворялись только в амидных растворителях) хорошо растворялись в хлороформе. Характерной особенностью мономеров второго ряда является способность к структурированию растворов. Так, в бензole и в диоксане мономеры с дендронами первой и второй генерации растворяются при нагревании, но при охлаждении мономеры с дендроном второй генерации образуют необратимый гель, не растворяющийся при повторном нагревании. Как и для метильных аналогов, наблюдалось общее понижение растворимости мономеров с повышением генерации дендронов, связанное с ростом разветвленных полиамидных структур. Это ограничивало выбор растворителей, отвечающих необходимым требованиям. Изучение полимеризации синтезированных мономеров проводили в условиях, отработанных ранее – при 60°C с использованием ДАК в качестве инициатора [14].

Полимеризация мономеров серии 1 (¹M6-1,2,3)

В табл. 2 приведены результаты полимеризации новых мономеров, а также, для сравнения, их метильных аналогов, полученных ранее. В связи с плохой растворимостью мономеров в ДМСО максимально достижимой даже при нагревании до 40°C была концентрация около 20 мас. %. В процессе синтеза полимеры выпадали из раствора. Характеристическая вязкость полученных в

Таблица 2. Результаты полимеризации мономеров серии 1

Полимер	Растворитель	% Выход,	[η] ²¹ , дл/г (в хлороформе)	Полимер	Растворитель	% Выход,	[η] ²⁵ , дл/г (в хлороформе) [14]				
¹ P6-1	ДМСО	80	0.82	¹ P1-1	ДМСО	76–90	1.3–1.7				
	Диоксан	61	0.08								
	Диоксан/ДМСО	83	0.46*								
¹ P6-2	ДМСО	64	0.12	¹ P1-2	ДМСО	42–83	0.16–0.29				
	Диоксан	55	0.04								
	Бензол	71	0.06								
¹ P6-3	Диоксан/ДМСО	43	0.10*	¹ P1-3	ДМСО ДМСО (радиационно)	Конверсия 20% 85	Конверсия 20% 0.02				
	Хлороформ	Конверсия 20%									
	Бензол (гель)	0	–								

* После фильтрования (образуют агрегаты).

ДМСО полимеров (¹P6-1, ¹P6-2) оказалась ниже вязкости аналогичных полимеров с метоксиарбонильными периферическими группами (¹P1-1, ¹P1-2). Для выявления влияния растворителя полимеризацию мономеров с дендронами первой и второй генераций проводили в различных растворителях при концентрации 20 мас. %.

Для повышения степени полимеризации необходимо, чтобы полимер не выпадал из раствора. При проведении процесса в диоксане полимеры остались в растворе, но (судя по значениям характеристической вязкости) степень их полимеризации оказалась значительно ниже, чем при проведении полимеризации в ДМСО. Использование смешанных растворителей – диоксан–ДМСО (1 : 1) улучшило растворимость мономеров – они растворились без нагревания, но не улучшило растворимости полимеров, которые все же выпали из растворов. Характеристическая вязкость полимеров была выше, чем при полимеризации в диоксане, но ниже, чем в ДМСО. Полученные в смеси растворителей полимеры не образовывали гомогенных растворов, а имели ярко выраженную склонность к агрегации. Природу агрегатов не исследовали. Вязкость измеряли после фильтрования.

Известно, что упорядочение мономеров в растворах зачастую способствует увеличению скорости реакций полимеризации [11]. Предполагая, что тиксотропное поведение может быть связано с каким-то относительно упорядоченным состоя-

нием мономеров в растворе, мы провели реакцию полимеризации мономера с дендроном третьей генерации в бензольном геле. Мономер вернулся в неизмененном виде. Поскольку мономер с дендроном третьей генерации хорошо растворим только в хлороформе, была предпринята попытка осуществить полимеризацию в минимальном количестве хлороформа с 5 мол. % ДАК. После 48 ч при 60°C в запаянной ампуле в атмосфере аргона конверсия мономера, по данным ПМР, составила менее 20%.

Таким образом, ДМСО оказался наиболее подходящим растворителем для проведения полимеризации. Тот факт, что при полимеризации мономеров первого ряда не удалось достичь таких высоких значений степеней полимеризации, как для их метильных аналогов, по-видимому, связан с некоторым увеличением экранированности двойной связи из-за общего роста объема заместителя. Вероятно, дополнительным фактором является плохая растворимость мономеров и нерастворимость полимеров.

Предварительные исследования растворов полимеров в неполярных растворителях и растворах ДХУК с хлористым литием показали, что вновь полученные полимеры с непосредственным присоединением дендронов к полимеризуемой группе ведут себя аналогично изученным ранее полимерам с метоксиарбонильными концевыми группами дендронов [16, 17]. Таким образом, можно утверждать, что длина концево-

Таблица 3. Результаты полимеризации мономеров с дендронами первой–третьей генерации серии 2

Полимер	Образец, №	Растворитель	Выход, %	$[\eta]^{21}$, дл/г (в бромоформе)	$[\eta]^{25}$, дл/г (в хлороформе)	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	P
² P6-1	1	ДМСО	63	1.04		3313	6990
	2	»	61	0.51		937	1977
	3	»	57	0.40		597	1260
	4	»	72	0.59		1099	2318
	5	Диоксан/ДМАА	49	0.13*		130	273
² P6-2	6	Диоксан/ДМСО	48	0.30*		390	822
	1	ДМСО	62	0.14		545	625
	2	»	62	0.14	0.21	764	876
	3	»	57	0.13		510	584
	4	»	80	0.17	0.26	1056	1211
² P6-3	5	Диоксан/ДМАА	55	0.05		21.1	24
	6	ДМАА	46	0.05		30.5	35
	7	Диоксан/ДМСО	57	0.08		89.4	102
	1	ДМСО	53		0.14	51	30
	2	»	57		0.11	34	20
² P1-1 [15]		ДМСО	65–70			500	1390
² P1-2 [15]		ДМСО	85–94			120–230	202–388
² P1-3 [15]		ДМСО	94			4.7	4

* После фильтрования (образуют агрегаты).

го фрагмента существенно не влияет на конформационные свойства полимеров.

Полимеризация мономеров серии 2 (²M6-1,2,3)

Результаты полимеризации мономеров, в которых полимеризуемая группа отделена от дендрона жестким ароматическим спейсером, приведены в табл. 3. Полимеризацию проводили в стандартных условиях: концентрация мономера 20 мас. %, инициатор ДАК, 60°C. Полимеры этого ряда оказались легко растворимы в хлороформе и бромоформе, что позволило измерить их характеристическую вязкость и определить ММ ($M_{D\eta}$) по экспериментальным значениям характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии D .

Для сравнения в табл. 3 представлены значения $M_{D\eta}$, определенные в о-толуидине, и рассчитанные из них степени полимеризации (P) для метильных аналогов этого ряда [15]. Мономеры серии 2 так же, как и серии 1, имели низкую растворимость в ДМСО, и максимальной оказалась концентрация 21% для первой генерации и

23% для второй. Полимеры этого ряда тоже оказались не растворимы в ДМСО (в отличие от метильных аналогов), и по мере увеличения ММ иногда уже через 1 ч начинали выпадать из раствора.

Однако, несмотря на это, полимеризация в ДМСО мономеров с дендронами первой и второй генерации давала более высокомолекулярные продукты, чем в случае метильных аналогов. Это следует из сравнения степеней полимеризации, рассчитанных из $M_{D\eta}$, для обеих серий (табл. 3). В чистом диоксане не удалось осуществить полимеризацию, поскольку мономеры необратимо выпадали из раствора в процессе охлаждения при дегазации ампул. Полимеризацию провели в смешанных растворителях с диоксаном, а также в ДМАА. Во всех опытах получались полимеры с меньшей ММ, хотя в ДМАА не выпали из раствора. Полимеры, полученные в смеси растворителей, как и полимеры серии 1, не давали гомогенных растворов, проявляя повышенную склонность к агрегации. Таким образом, несмотря на то, что полимеры выпадают из раствора, и для

этой серии полимеров ДМСО оказался лучшим растворителем для проведения полимеризации.

Мономер серии 2 с дендроном третьей генерации в отличие от аналога без спейсера оказался растворим в ДМСО. Его полимеризацию осуществляли в ДМСО в тех же условиях. Согласно ПМР-спектру, реакция прошла с конверсией, близкой к 100%. ММ полимеров составили $(30-50) \times 10^3$, что соответствует степени полимеризации 20–30. По сравнению с олигомерами, которые удалось получить ранее для метильных аналогов только радиационной полимеризацией, степень полимеризации возросла в 5–7 раз. Такие значения для гибкоцепного полимера с дендронами третьей генерации являются весьма высокими [1, 2]. Обращает на себя внимание тот факт, что характеристическая вязкость полимера в хлороформе составила 0.11–0.14 дL/g. Для полимеров с дендронами второй генерации с такой же приблизительно степенью полимеризации (табл. 3, ${}^2\text{P}_6\text{-}2$, образцы 5 и 6) значения вязкости были существенно ниже. Однако ранее было показано, что характеристическая вязкость для изученных нами полимеров уменьшается с ростом номера генерации дендрона при одной и той же степени полимеризации [18, 21].

Ранее для метильных аналогов было показано, что равновесная жесткость цепи значительно повышается при введении жесткого спейсера между дендроном и основной цепью. Так, корректное сравнение жесткости цепи для полимеров с дендроном второй генерации без спейсера и со спейсером в ДХУК с хлористым литием дает величины длины сегмента Куна 66 и 170 Å соответственно [15]. Для других дендронизированных полимеров методами малоуглового нейтронного рассеяния было установлено, что при низких генерациях (первой, второй) боковых дендритных заместителей равновесная жесткость цепи хотя и увеличивается, но длина сегмента Куна не превосходит 100 Å. При переходе к третьей генерации жесткость макромолекулы резко возрастает [22, 23].

В нашем случае для полученных ранее коротких олигомеров с дендронами третьей генерации невозможно было определить величину сегмента Куна. Но, по-видимому, увеличение объема бокового заместителя из-за присутствия концевых гексилоксикарбонильных групп привело к значительному дополнительному повышению жесткости

стии цепи. Этот факт облегчил реакцию полимеризации, позволив нам получить полимер с гораздо более высокой степенью полимеризации.

Исследование мономеров и полимеров методом ИК- и ПМР-спектроскопии

Мономеры обеих серий были изучены методом ИК-спектроскопии. Было обнаружено появление внутримолекулярного водородного связывания в мономерах с увеличением генерации дендронов (с более разветвленной структурой). Для мономеров серии 1 наблюдался сдвиг полосы валентных колебаний групп NH от 3428 cm^{-1} (для ${}^1\text{M}_6\text{-}1$) до 3420 и 3409 cm^{-1} (для ${}^1\text{M}_6\text{-}2$ и ${}^1\text{M}_6\text{-}3$ соответственно) и одновременное появление полосы групп NH, связанных водородными связями при частоте 3340 (для ${}^1\text{M}_6\text{-}2$) и 3344 cm^{-1} (для ${}^1\text{M}_6\text{-}3$). По спектру интенсивность полос валентных колебаний групп NH, связанных водородными связями, увеличивалась с 30% для ${}^1\text{M}_6\text{-}2$ до 60% для ${}^1\text{M}_6\text{-}3$ от общей интенсивности полосы поглощения групп NH. Для мономеров серии 2 сдвига полосы поглощения свободных групп NH не наблюдалось, но также появились полосы групп NH, связанных водородными связями при частоте 3330 cm^{-1} (для ${}^2\text{M}_6\text{-}2$) и 3350 cm^{-1} (для ${}^2\text{M}_6\text{-}3$).

Полученные полимеры серии 2 были изучены методом ИК-спектроскопии в разбавленных растворах (4 мг/мл) хлороформа, чтобы свести к минимуму возможность межмолекулярного водородного связывания. Для полимера с дендроном первой генерации было обнаружено помимо полосы поглощения свободных групп NH при 3425 cm^{-1} появление групп NH, связанных водородными связями при 3327 cm^{-1} . Для полимеров с дендронами второй и третьей генераций полоса поглощения полностью сместилась в область водородосвязанных групп NH (до 3317 для ${}^2\text{P}_6\text{-}2$ и 3300 cm^{-1} для ${}^2\text{P}_6\text{-}3$). Сравнение этих результатов с данными ИК-спектров для соответствующих мономеров позволяет предположить, что в молекулах полимеров существуют внутримолекулярные водородные связи как внутридендронные, так и между дендронами, причем степень этого связывания увеличивается с ростом генерации дендронов.

В спектре ПМР полимера второго ряда с дендроном третьей генерации, снятом в дейтерохлороформе, интенсивность сигналов протонов пе-

Таблица 4. Растворимость полимеров

Полимер	Растворимость						
	хлороформ	бензол	толуол	диоксан	ДМСО	ДМАА	декалин
¹ P1-1	++	+		++	++		
¹ P1-2	++			+	++		
¹ P1-3 (олигомер)	++	-		-	++		
¹ P6-1	++	о. гель	-	+	-		+
¹ P6-2	++	о. гель	-	Δ	-		+
² P1-1	-	-		-	++	+	-
² P1-2	-	-		-	++	+	-
² P6-1	++	-	-	+	-	+	Δ
² P6-2	++	Δ	Δ	Δ	-	+	-
² P6-3	++	-	-	-	-	Δ, о. гель	-

риферических гексильных групп сильно завышена (почти в 2 раза) по сравнению с интенсивностью сигналов внутренней сферы полимера – ароматических протонов и протонов амидных групп. Этот факт можно объяснить низкой сольватацией внутренней части полимера хлороформом. В хлороформе компактизуется внутренняя сфера за счет внутримолекулярного водородного связывания, в то время как сольватированные алифатические фрагменты создают "оболочку", препятствующую диффузии растворителя к внутренней сфере. При добавлении нескольких капель трифтормукусной кислоты к раствору полимера в дейтерохлороформе резко изменяется вид ПМР-спектра: интенсивность сигналов протонов внешней и внутренней сферы приходит в соответствие со структурой полимера, что обусловлено разрывом внутримолекулярных водородных связей.

Растворимость полимеров

Рассмотрим влияние различных составных частей макромолекул на растворимость и другие характеристики полимеров. Растворимость полимеров без спейсера мало отличается от растворимости метильных аналогов. Растворимость исследуемых полимеров со спейсером (табл. 4) при введении гексилоксикарбонильных периферических фрагментов изменилась по сравнению с аналогичными полимерами с метоксикарбонильными концевыми группами дендронов. Все полимеры хо-

рошо растворимы в хлороформе, при нагревании почти все растворимы в диоксане. Однако полимеры обоих рядов утратили растворимость в ДМСО.

Растворимость новых полимеров обеих серий имеет тенденцию к снижению с ростом номера генерации дендронов. По проведенным исследованиям можно предварительно сделать вывод, что на растворимость полимеров влияет главным образом жесткость цепи, определяющаяся наличием жесткого бензамида спейсера, с заторможенным вращением вокруг двух амидных связей, причем значительно возрастающая с увеличением генерации дендрона. Однако метильные аналоги со спейсером с близкой жесткостью цепи растворялись в ДМСО. По-видимому, жесткость цепи новых полимеров выше вследствие увеличения объема бокового заместителя и, кроме того, здесь начинает играть роль дифильная природа полимера, имеющего несольватирующиеся в ДМСО гексильные периферические группы.

Наличие разветвленной полиамидной внутренней сферы в структуре исследуемых полимеров обуславливает их необычное поведение в растворах. Для этих полимеров характерна способность к образованию структурированных растворов. Полимеры серии 1 с дендронами первой и второй генераций образуют обратимые гели в бензоле. Изученные ранее полимеры со спейсером с дендронами второй генерации с концевыми

метоксикарбонильными группами образовывали обратимые гели в амидных растворителях, таких как DMAA и N-метилпирролидон. Новый полимер серии 2 с дендронами второй и третьей генерации также образует обратимые гели в DMAA. Кроме того, в процессе выделения полимеров были обнаружены необычные свойства, связанные с их дифильной природой. Вследствие селективной сольватации либо амидной, либо алифатической части макромолекул полимеры со временем начинают растворяться в растворителях, из которых поначалу выпадали. Так, высажденный из хлороформа в петролейный эфир полимер с дендроном первой генерации со спейсером ($^2\text{Pb}-1$) через несколько часов растворился в осадителе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на нерастворимость полимеров обеих серий в ДМСО, он является наилучшим растворителем для проведения полимеризации.

Замена концевых фрагментов на гексильные ухудшила способность к полимеризации мономеров с непосредственным присоединением дендронов к полимеризующейся группе.

Введение жесткого спейсера, позволившего отодвинуть дендрон от реакционного центра, уменьшает экранированность двойной связи и значительно повышает жесткость полимерной цепи. Дополнительное увеличение жесткости цепи вследствие роста объема дендрона, а также возможность некого упорядочения при раздельной сольватации внутренней и наружной частей полимера привели к улучшению способности мономеров этого ряда к полимеризации по сравнению с метильными аналогами. Были получены не только более высокомолекулярные образцы полимеров с дендронами первой и второй генерации, но удалось значительно (от 4 до 20–30) повысить степень полимеризации для мономера с дендроном третьей генерации.

Жесткость спейсера в значительной мере определяет жесткость макромолекулы. Для полимеров серии 2, несмотря на увеличение количества гексильных фрагментов в расчете на мономерное звено с ростом генерации дендрона, не только не происходит увеличения растворимости в неполярных растворителях, но, напротив, повышение жесткости цепи приводит к ухудшению растворимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schlüter A.D., Rabe P.R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. № 5. P. 864.
2. Afang Zhang, Lijin Shu, Zhishan Bo, Schläuter A.D. // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 2. P. 328.
3. Yoshida M., Fresco Z.M., Ohnishi S., Fréchet J.M.J. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 2. P. 334.
4. Scrivanti A., Fasan S., Matteoli U., Seraglia R., Chessa G. // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 2. P. 326.
5. Chen Y.-M., Chen Ch.-F., Liu W.-H. // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1996. V. 17. № 6. P. 401.
6. Chen Y.-M., Liu W.-H., Cao J.-G., Chen Ch.-F., Xi F. // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. V. 200. № 10. P. 2240.
7. Shu L., Schläuter A.D. // *Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 2. P. 239.
8. Vetter S., Koch S., Schläuter A.D. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. № 11. P. 1940.
9. Jahromi S., Coussens B., Meijerink N., Braam A.W.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 38. P. 9753.
10. Neubert I., Amoulong-Kirstein E., Schläuter A.D. // *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* 1996. V. 17. № 8. P. 517.
11. Percec V., Ahn C.-H., Cho V.D., Jamieson A.M., Kim J., Leman T., Schmidt M., Gerle M., Möller M., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Cheng S.Z.D., Zhang A., Ungar G., Yerdley D.J.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 34. P. 8619.
12. Bo Zh., Schläuter A.D. // *Chem. Eur. J.* 2000. V. 6. № 17. P. 3235.
13. Niggemann M., Ritter H. // *Acta Polymerica.* 1996. B. 47. S. 351.
14. Гирбасова Н.В., Мигунова И.И., Распопова И.Р., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 550.
15. Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Билибин А.Ю., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1516.
16. 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.

17. Цветков Н.В., Иванова В.О., Ксенофонтов И.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 253.
18. Bilibin A.Y., Moukhina I.V., Girbasova N.V., Egorova G.G. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 8. P. 1660.
19. Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Бушина С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Мухина И.В., Гирбасова Н.В., Егорова Г.Г., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 815.
20. Matsuda F., Iton Sh., Hatfori N., Yanagiya M., Matsumoto T. // Tetrahedron. 1985. V. 41. № 18. P. 3625.
21. Билибин А.Ю., Егорова Г.Г., Гирбасова Н.В., Саратовский С.В., Мухина И.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 197.
22. Forster S., Neubert I., Schlüter A.D., Linder P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4043.
23. Quali N., Mery S., Skoulios A. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 6185.

Properties of Dendronized Acrylic Polymers: Effect of Composition and Structure of Peripheral Groups

A. Yu. Bilibin^a, N. V. Girbasova^a, A. V. Matsuk^a, I. I. Migunova^a, I. V. Mukhina^a, G. G. Egorova^a, V. P. Alyab'eva^a, L. N. Andreeva^b, and S. V. Bushin^b

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

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: girbasova@yandex.ru

Abstract—Two series of new acrylic polymers carrying *L*-aspartic acid-based dendrons in side chains with terminal hexyloxycarbonyl groups that are both directly and via a rigid spacer attached to polymer chains have been synthesized by the free-radical polymerization of monomers. The polymerization ability of the monomers has been studied. The properties of new polymers are compared with the properties of polymer analogs containing terminal methoxycarbonyl groups of dendrons. Upon incorporation of the rigid spacer, the shielding of reactive centers decreases and the polymerizability of the monomers increases. The replacement of terminal methyl groups in dendrons with hexyl groups in spacer-free polymers leads to a reduction in the degree of polymerization, while in the case of polymers containing spacers, high-molecular-mass products arise. This phenomenon is facilitated by the amphiphilic nature of the polymers and the additional enhancement in the rigidity of chains. A polymer carrying the third-generation dendron has been synthesized only for the latter series.