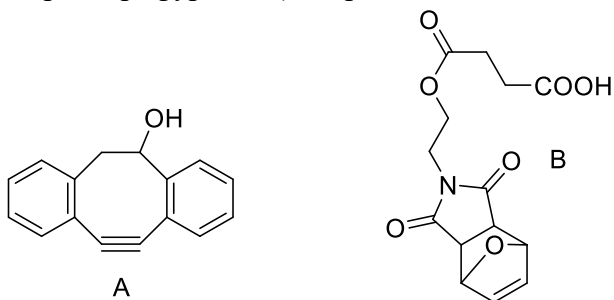


Задача 7. Синтез и модификация полимера (6 баллов)

Вопрос №	1	2	3	4	Всего
Очки	5	3	1.5	1.5	11
Оценка					

Полимер **P** был получен по следующей методике. К раствору 9-хлорметилантрацена (0.25 г), 2-этил-2-оксазолина (1.203 г) и 2-(дец-9-енил)-2-оксазолина (0.461 г) в 3.15 г дихлорметана прибавили 0.165 г иодида натрия. Реакционную смесь нагревали до 140°C в микроволновой печи в течение 20 мин. После охлаждения добавили пятикратный мольный избыток (по отношению к инициатору) азидата натрия и перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Полученный белый осадок был отделен фильтрованием, а раствор полимера промыт водой и высушен над MgSO₄. После упаривания растворителя при пониженном давлении полимерный продукт был высажен ледяным диэтиловым эфиром.

После выделения полимер **P** был последовательно модифицирован тремя способами: а) перемешивание с дибензоциклооктинолом (**A**) в хлороформе при комнатной температуре, б) облучение (356 нм) в смеси с тиолом (RSH) и 2,2-диметокси-2-фенилацетофеноном в тетрагидрофуране, в) нагревание с малеимидом (**B**) в диметилформамиде (120°C, 48 ч).



1. Считая все протекающие реакции количественными, изобразите структуру полимера **P**, включая концевые группы. Укажите тип распределения звеньев в цепи полимера.

Расчет

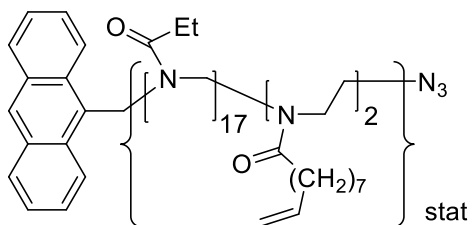
Реакция инициирована 9-хлорметилантраценом. Эквивалентное инициатору количество иодида натрия – соинициатор, ускоряющий реакцию (в структуре полимера не появится). В качестве терминатора использован избыток азидата.

Так как реакция протекает по живому механизму (быстрое инициирование и медленный рост цепи при практически полном отсутствии реакций обрыва и передачи), то на одном конце образующейся макромолекулы будет находиться остаток инициатора (9-метилантрацен), а на другом – остаток терминатора (азидная группа). Для определения длины полимерной цепи и соотношения мономерных звеньев определим количества веществ, введенных в реакцию. Инициатор (9-хлорметилантрацен) – 0.25 г / 226.7 г/моль = 1.1 ммоль, мономер 1 (2-этил-2-оксазолин) – 1.203 г / 99.13 г/моль = 12.1 ммоль, мономер 2 (2-(дец-9-енил)-2-оксазолин) – 0.461 г / 209.33 г/моль = 2.2 ммоль.

Фамилия

Таким образом, макромолекула **P** в среднем содержит 11 звеньев мономера 1 и 2 звена мономера 2, распределенных по цепи статистически (т.к. в условии не сказано о существенно различной реакционной способности мономеров).

Структура полимера

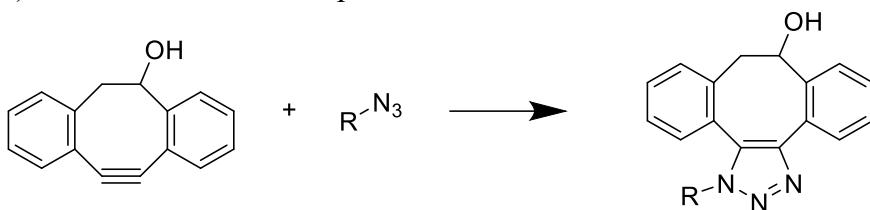


Тип распределения:

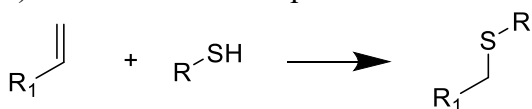
статистическое (случайное)

2. Приведите схемы реакций модификации (допустимо не перерисовывать сохраняющиеся неизменными фрагменты молекул).

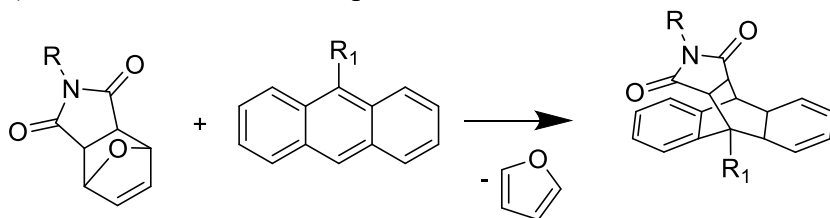
а) Азид-алкиновая клик-реакция



б) Тиол-еновая клик-реакция:



в) Реакция Дильса–Альдера



Фамилия _____

3. Укажите, в каком порядке оптимально осуществлять перечисленные в условии модификации полимера **Р**. Ответ мотивируйте.

Ответ и объяснение

В первую очередь выгодно провести клик-реакцию с участием азидной группы. Во-первых, она протекает в наиболее мягких условиях, а во-вторых, азидная группа может мешать протеканию остальных реакций. Второй оптимально провести реакцию Дильса–Альдера. Она не требует введения дополнительного реагента; кроме того, под действием УФ-облучения может протекать межмолекулярная реакция Дильса–Альдера между концевыми группами пары макромолекул. Наконец, тиол-еновую реакцию, требующую введения дополнительного реагента и облучения, оптимально проводить в последнюю очередь. (Для общего развития: было показано, что эти модификации можно проводить в режиме *single-pot*, без выделения продукта на каждой стадии). (Принимается также вариант с проведением тиол-еновой модификации перед реакцией Дильса–Альдера, исходя из опасения побочной реакции Дильса–Альдера между антраценовым фрагментом и двойной связью деценильного фрагмента).

4. Приведите примеры заместителей **R** в структуре тиола, использованного для модификации, позволяющих затем включить в структуру модифицированного полимера меченые атомы а) калия, б) иода, в) меди.

а) Например, калий можно ввести в структуру полимера, используя тиол, заместитель **R** которого содержит подходящий краун-эфирный фрагмент (вариант с простыми кислотными группами (карбоксильной или сульфонатной) не так удачен из-за легкого ионного обмена в биологических жидкостях и, соответственно, перераспределения метки).

б) Иод проще всего ввести путем модификации полимера фенолсодержащим тиолом и последующим действием иодидом натрия в присутствии хлорамина Т (замещение иодом в бензольное кольцо в орто-положение к гидроксильной группе). Другие методы иодирования менее удачны из-за возможности побочных реакций по антраценовому кольцу или алифатическим группам мономера 2.

в) Медь можно включить через тиол, фрагмент **R** которого содержит либо несколько аминокрупп (хелатное комплексообразование), либо несколько карбоксильных групп (хелатное образование соли). Возможно также использование фрагмента **R** на основе углевода (по реакции меди с 1,2-диолами).