



UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 12(78)

Декабрь 2020

Часть 1

**Москва
2020**

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ
ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ПОЛИАКРИЛАМИДА****Харитидулова Севара Мусимовна***ст. преп., канд. хим. наук,
Ташкентский фармацевтический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sevava.kharitidulova.83@mail.ru***Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич***д-р хим. наук, профессор химического факультета
Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sevava.kharitidulova.83@mail.ru***Чулпанов Камилжан***канд. хим. наук, доцент фармацевтического факультета
Ташкентского фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sevava.kharitidulova.83@mail.ru***Зокирова Недира Турсуновна***канд. хим. наук, доцент фармацевтического факультета
Ташкентского фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sevava.kharitidulova.83@mail.ru***SYNTHESIS OF POLYMERIC DERIVATIVES OF LACTIC ACID BY CHEMICAL
TRANSFORMATIONS OF POLYACRYLAMIDE****Sevava M. Kharitidulova***Senior Lecturer, Candidate of Chemical Sciences,
Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Mukhtarjan G. Mubhamediev***Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Chemistry Department
of the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Kamiljan Chalpanov***Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences of the Pharmaceutical Faculty
of the Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Nedira T. Zokirova***Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences of the Pharmaceutical Faculty
of the Tashkent Pharmaceutical Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

DOI: 10.32743/UniChem.2020.78.12-1.68-74

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новые мономеры: акриламид-N-метилмолочная кислота и акриламид-N-метил-γ-аминомолочная кислота, химическая структура определена физико-химическими методами. На основе этих мономеров получены водорастворимые полимеры.

ABSTRACT

New monomers: acryl amide – N- methylene lactic acid and acrylamide-N-methylene citric acid was synthesized and it's chemical structure was determined by physico-chemical methods. Water-soluble polymers on the base of this monomers were obtained.

Ключевые слова: AA-N-MLK -акриламидо-N-метиллактимной кислота, AA-N-MMK -акриламидо-N-метилмалолевой кислота, полимер.

Keywords: AA-N-MCA-acrylamide-N-methylene citric acid, AA-N-MLA-akrilamid-N-methylenelactic acid, polymer.

Введение

В последние годы особый интерес представляет водорастворимые и водонабухающие полимеры, поведение которых в водных средах существенно зависит от природы растворителя, pH среды, присутствия различных веществ, температуры и других факторов. Такие полимеры перспективны для применения в медицине, биотехнологии, электронике (для создания датчиков и сенсоров), для решения экологических задач и т.д.[1-3].

Одним из методов получения таких полимеров является радикальная полимеризация мономеров содержащих в боковой цепи различные функциональные группы [4].

В данной работе приведены результаты исследования по синтезу нового мономера на основе молочной кислоты - акриламидо- N-молочной кислоты (AA-N-MK). Выбор данного объекта исследования обусловлен тем, что полимеры и сополимеры, полученные поликонденсацией молочной кислот, из-за своей безвредности находят широкое применение в биотехнологии и медицине [5].

К тому же, ранее проведенных исследований по синтезу мономеров и карбоксильных полимеров на основе другой природной оксикислоты – гликолевой, известны их перспективность. Полимеры, синтезированные на основе естественных производных гликолевой кислоты проявляют pH – чувствительные свойства и обладают малой токсичностью и были не аллергены [6].

Экспериментальная часть

Акриламид N-молочной кислоты (AA-N-MK). В двухгорлую колбу с магнитной помехой 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 9г (0,1 моль) молочной кислоты и 0,03 гр (0,002 моль) гидроксида. Смесь перемешивали при температуре 333К 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 333К. Целевой продукт очищали от непрореагировавших компонентов последовательной экстракцией тетрагидрофураном и хлороформом. Выход продукта составил 77%.

Акриламид N-гликолевой кислоты (AA-N-ГК). В двухгорлую колбу с магнитной помехой 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 7,6 г (0,1 моль) гликолевой кислоты и 0,03 г (0,002 моль) гидроксида. Смесь перемешивали при температуре 333К 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 333К. Для удаления непрореагировавших исходных веществ продукт промывали сначала тетрагидрофураном углеродом затем хлороформом. Продукт представляет

собой светло-желтое кристаллическое вещество, без запаха. Выход продукта составил 68%.

д) Модификация ПМА молочной кислотой

Для получения сополимера к 5 мл 4% 0,02 молярному раствору полимера добавили 2 мл 80% 0,02 моль молочной кислоты. Реакцию проводили в течение 3 часов с добавлением 5 мл воды при температуре 40°C, при постоянном перемешивании. Полученные сополимеры были выпарены осадителем в диоксане и подвергались сушке под вакуумом.

Обсужденные результаты

С целью получения акриламидных производных природных оксикислот были синтезированы мономеры - акриламидо-N-гликолевой и молочной кислоты (AA- N -ГК, AA- N -МК). Синтез мономеров проводили по методике приведенной в работе [7]. Синтез мономера проводили в водной среде взаимодействием акриламида с соответствующими природными оксикислотами. Для исключения взаимодействия акриламида с карбоксильной группой оксикислот среду подкислили до pH=8 добавляем карбоната натрия. Реагирующие компоненты смешивали при эквимолярном соотношении мономеров. Реакцию проводили в течение 3-10 часов при температуре 40-45°C. Затем реакционную смесь подкисляли соляной кислотой и оставляли охлаждаться в холодильнике. Полученные мономеры выпадали в виде белых кристаллов. Их отфильтровывали, сушили в вакууме. Для получения чистых мономеров использовали метод колоночной хроматографии. Стеклокиную колоночку заполняли Al_2O_3 .



В качестве элюирующей системы использовали смесь растворителей этилацетат спирт в соотношении 7:3. Выделенные фракции выделяли методом тонкослойной хроматографии на силикагеле. Значения $R_f=0,783$ для AA-N-MMK, $R_f=0,79$ для AA-N-MГК.

Химическое строение синтезированных мономеров идентифицировали с помощью ИК-спектров, определяем кислотного числа методом потенциометрического титрования. ИК -спектры AA-N-MK приведены на рис.1. Как видно на рис.1 в ИК -спектре AA-N-MK наблюдаются полосы поглощения в области 1396 см⁻¹, соответствующие двойной связи и 1677см⁻¹ коллективным колебаниям -CONH- группы

мономера. Интенсивная полоса поглощения в области 1354 см⁻¹ соответствует -OH карбоксильной группы, а 1717 см⁻¹ карбонилу карбоксильной группы оксикислоты. При 3753 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения соответствующая гидроксильным группам связанным водородными связями, которая свидетельствует о димеризованном состоянии мономера.

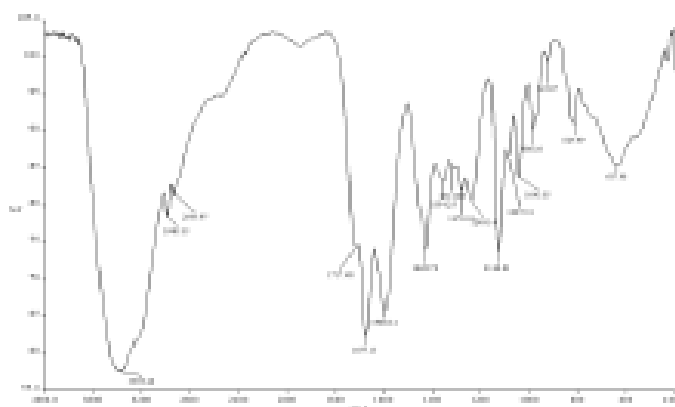


Рисунок 1. ИК-спектр акриламида-N-малонной кислоты

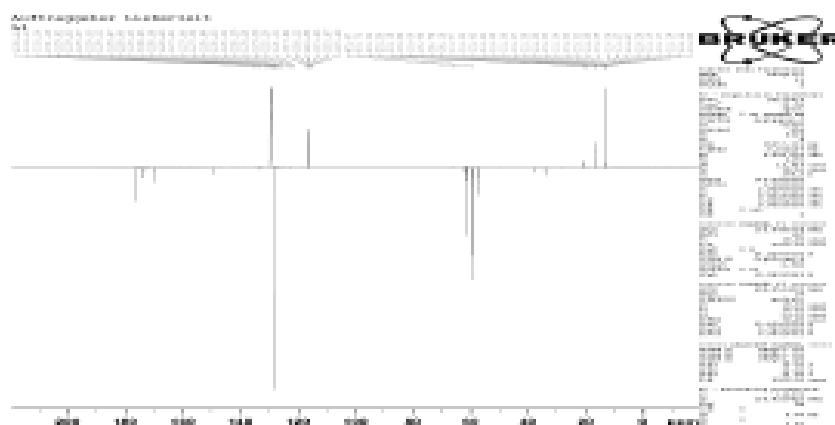
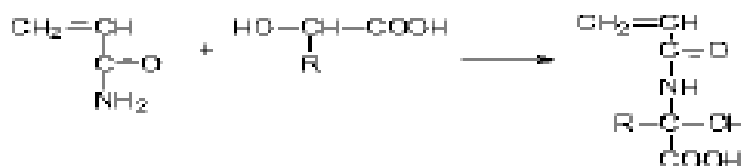


Рисунок 2. ЯМР-спектр акриламида -N-малонной кислоты

Строение полученных мономеров доказывали так же методами ЯМР-спектроскопии. В спектрах ПМР (рис.2 и 3) имеются сигналы протонов двойной связи 6,2-6,5 м.д., сигналы протонов CH₂ и CH групп с различными заместителями (углерод, азот, кислород) в интервале 3,5-4,5 м.д. В ЯМР¹³С соединений (рис.4 и 5) 20 м.д. сигналы атомов углерода метильной группы, 60 м.д. сигналы атомов углерода гидроксильной группы, 100-110 м.д. сигналы атомов углерода двойной связи. Сигналы атомов углерода

карбоксильной группы при 180 м.д. Наличие карбоксильных групп в мономерах так же подтвердили потенциометрическим титрованием. Исходя из литературных данных, ЯМР - спектроскопии и потенциометрического титрования реакцию взаимодействия акриламида с оксикислотами можно представить следующей схемой: где R=H – для производного гликолевой, R=CH₃ – для производного молочной кислот



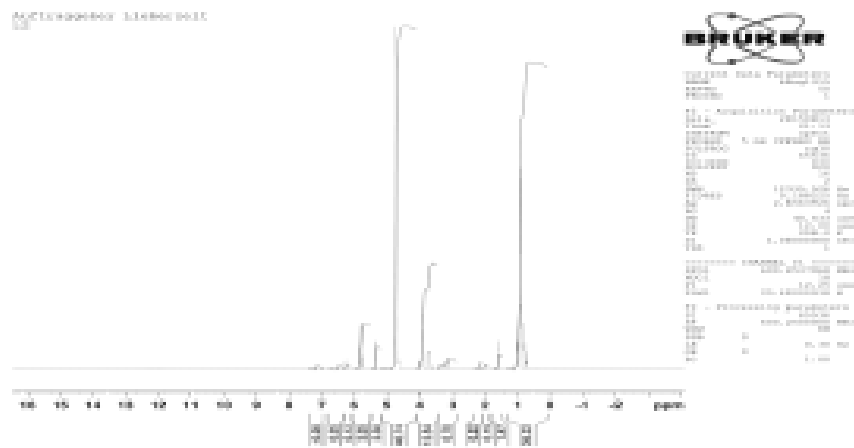


Рисунок 3. ^1H -спектр акриламида-N-малеиновой кислоты

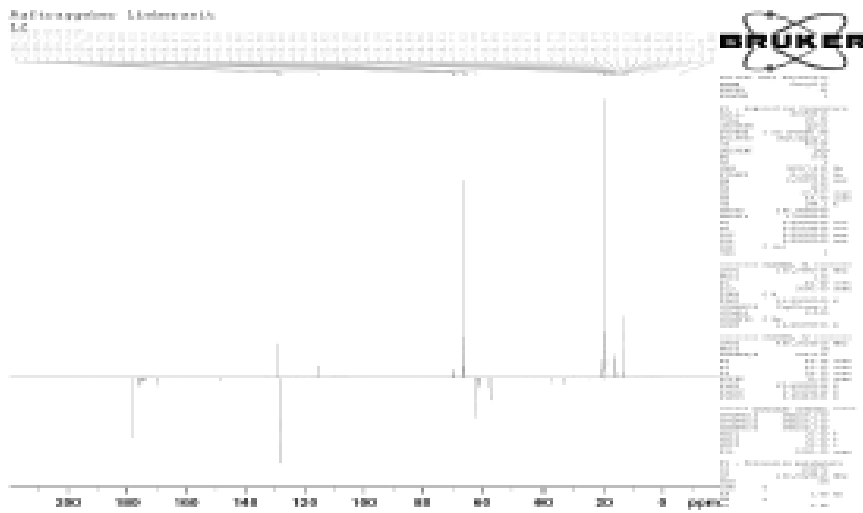


Рисунок 4. ^{13}C -спектр акриламида-N-малеиновой кислоты

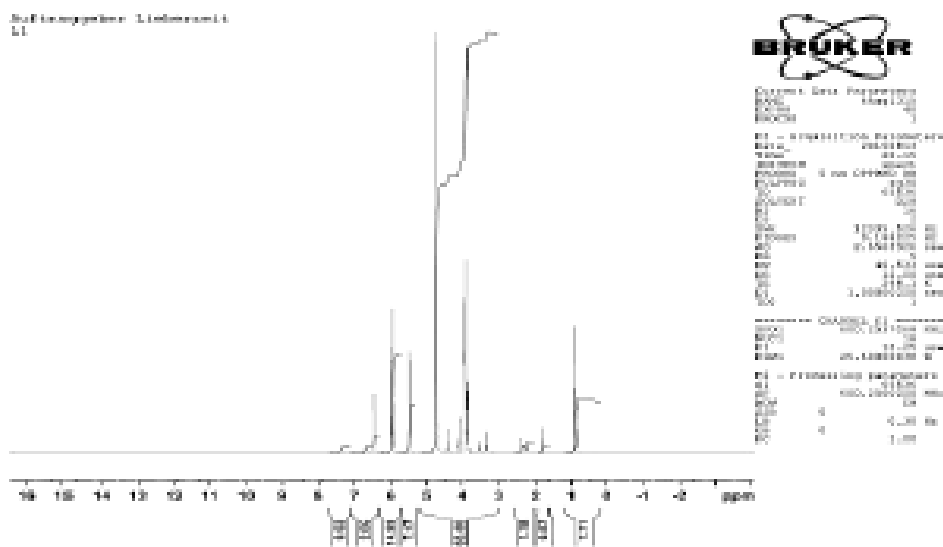


Рисунок 5. ^{13}C -спектр акриламида-N-малеиновой кислоты

Строение полученных мономеров и их молекулярную массу определяли так же с помощью хромато-масс-спектрологии. На рис. 6 приводятся хромато-масс-спектры из которых наблюдаются сигналы 185,200 соответствующий массе фрагмента $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2^+$ - $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{COONa}$, 163,200 соответствующий массе вышеуказанного фрагмента без иона Na^+ . При удалении OH^+ группы образуется фрагмент с массой 145,200; отрыв $\text{CH}_2=\text{CH}$ группы приводит к образованию фрагмента с массой 119,200. В спектре так же наблюдаются сигналы при 72- соответствующая молекулярной массе акриламида

и 91 – соответствующий молекулярной массе молочной кислоты, 18,300- молекулы воды. Таким образом хромато-масс-спектрологические исследования полностью доказывают структуру полученного мономера.

Для получения полимеров полученные мономеры подвергали радикальной полимеризации в водной среде. В качестве инициатора использовали персульфат калия. Полученные полимеры выщелачивали осаживая в изопропаноловый спирт и сушили в вакууме. Полимеры оксикислот представляют собой белые порошкообразные вещества растворимые в воде.

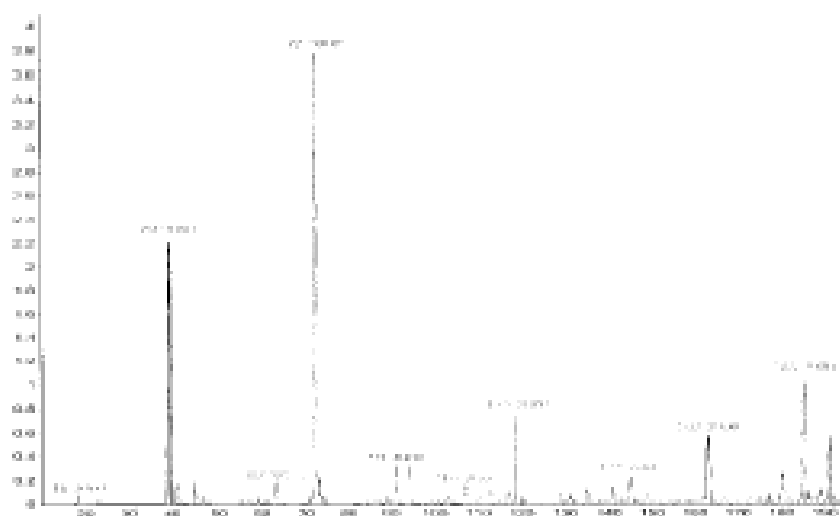
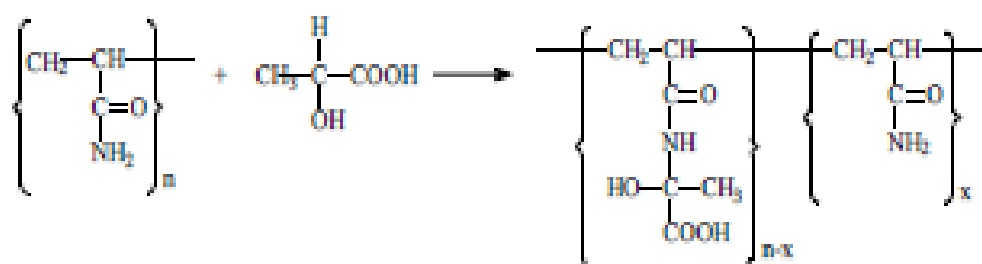


Рисунок 6. Хромато-масс- спектр акриламида- N-молочной кислоты

Как уже было отмечено в обзоре литературы производные ПАА с карбоксильными группами находят широкое применение в различных отраслях науки, экономики и социальных сфер.

В связи с этим с целью получения производных ПАА содержащих в боковой цепи карбоксильные группы было изучено взаимодействие ПАА с молочной кислотой. Данную реакцию можно представить следующей схемой:



Полиакриламид (ПАА) получают радикальной полимеризацией акриламида в водной среде в присутствии персульфата калия (Реакция получения приведена в обзоре литературы с.9). Как видно из схемы в результате реакции образуется полимер, содержащий карбоксильные группы, поэтому степень превращения акриламидных групп в карбоксилсодержащие определяют потенциометрическим методом.

Строение полученного полимера идентифицировали методом ИК спектроскопии (Рис. 7). В ИК спектре продукта модификации наблюдаются 1730 cm^{-1} наблюдается новая полоса поглощения соответствующая карбонилу карбоксильной группы молочной кислоты. При этом наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1660 cm^{-1} соответствующей карбонилу амидной группы полиакриламида.

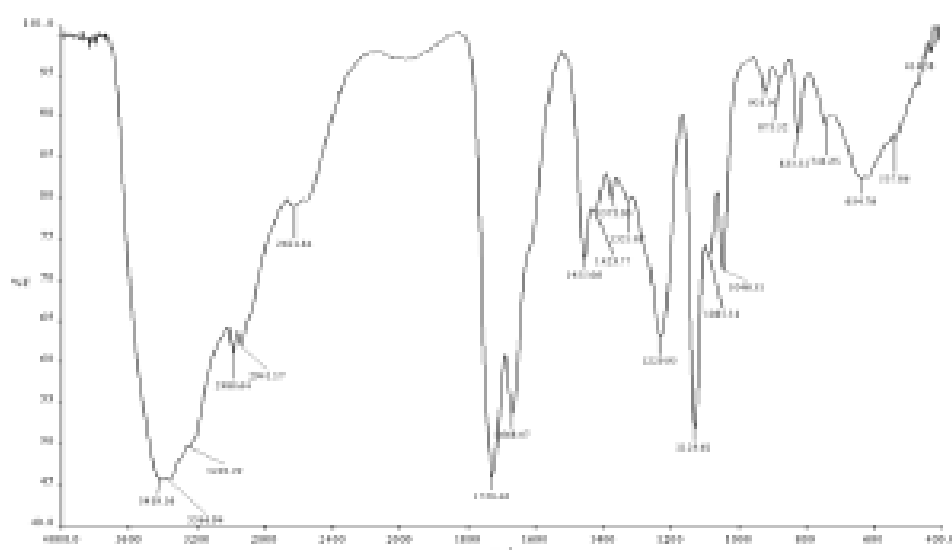


Рисунок 7. ИК спектр продукта взаимодействия ПАА с молочной кислотой

На рис. 8 представлены зависимость превращения азидных групп полимера в азидидомолочные группы от продолжительности реакции.

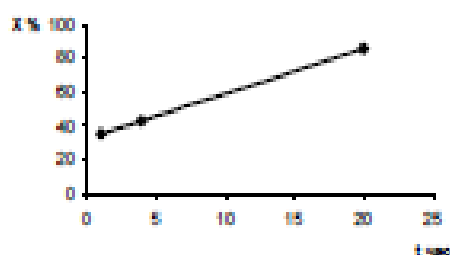


Рисунок 8. Зависимость степени превращения АА групп в АА-Н-МК от продолжительности реакции $T=333$; $[ПАА-N-МК]=1,5 \text{ моль/л}$; $[МК]=3,086 \text{ моль/л}$

Видно, что с увеличением продолжительности реакции степень превращения АА групп полимера в АА-Н-МК группы возрастает, и максимальное азидиде достигается за 22 часа.

С целью определения температурной зависимости и суммарной энергии активации процесса были изучены реакция превращения АА групп полимера в АА-Н-МК группы при температурах 323, 333 и 343 К.

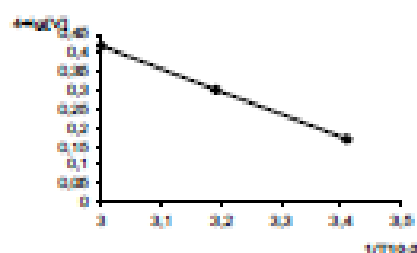


Рисунок 9. Логарифмическая зависимость степени превращения АА групп в АА-Н-МК от обратной температуры реакции (продолжительность реакции 10 часов). Соотношение $[АА]:[МК]=1$; $[ПАА-N-МК]=1,5 \text{ моль/л}$; $[МК]=3,086 \text{ моль/л}$

Как видно из рис. 9 скорость изучаемой реакции значительно возрастает с увеличением температуры.

Таблица 1.

Скорость реакции и энергия активации процесса модификации полиакриламида молочной кислотой

T, K	$V \times 10^4 \text{ моль/л} \times \text{с}$		$E, \text{ кДж/моль}$	
	ПАА-Н-МК	ПАА-Н-ГК	АА-Н-МК	АА-Н-ГК
323	1,48	0,9	18,1	19,0
333	1,78	1,2		
343	2,6	1,9		

На зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры было вычислено значение суммарной энергии активации процесса. Найденные значения E_a для изучаемой системы и взятой для

сравнения ПАА - гликолевая кислота приведены в табл. 1. Видно, что значения энергии активации данных реакций очень малы, что свидетельствует о малой зависимости скорости реакции от температуры.

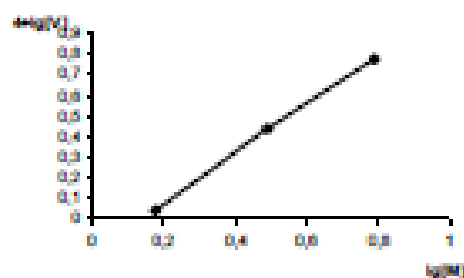


Рисунок 10. Логарифмическая зависимость скорости реакции взаимодействия полиакриламида с молочной кислотой. Концентрации оксалиновой [ММ] = 3,086; 1,543; 0,79 моль/л соответственно. $T=333$

Для выявления кинетических закономерностей процесса

На рис.10 представлена логарифмическая зависимость скорости превращения АА групп в АА-N-МК при различных концентрациях оксалиновой. На рис. 11 представлена логарифмическая зависимость скорости образования ПАА-N-МК от концентрации АА групп полимера.

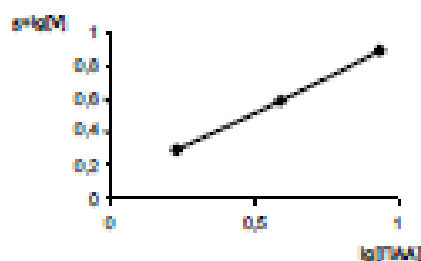


Рисунок 11. Концентрация полимера [ПАА] = 0,195; 0,391; 0,782 моль/л соответственно. $T=333$

Список литературы:

1. Aguilar M.R., Roman J.S., editors. Smart polymers and their applications. Oxford: Elsevier Ltd.; 2014. 552 pp.
2. Roy D, Cambre JN, Sumerlin BS. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. // Prog Polym Sci. - 2010.-35.-P. 278-301.
3. Jiang S, Cao Z. Ultralow-fouling, functionalizable, and hydrolyzable zwitterionic materials and their derivatives for biological applications. //Adv Mater. - 2010.-22.-9.-P.920-932.
4. Huiyu Tian, Zhaohui Tang, Xiuli Zhuang, Xuesi Chen, Xiabin Jing Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and Biomedical application //Progress in Polymer Science. - 2012.- 37.- P.257- 280.
5. Onidian H, Park K. Introduction to Hydrogels. In: Ottewill R.M, Park K, Okano T, editors. Biomedical applications of hydrogels handbook. New York, Heidelberg, London: Springer, 2010. p. 1-16.
6. Lin Chu, Chengbin Lin, Guiyin Zhou, Rui Xu, Yanhong Tang, Zebing Zeng, Shanglian Luo. A double network gel at low cost and easy recycle adsorbent: Highly Efficient removal of Cd(II) and Pb(II) pollutants from wastewater // Journal of Hazardous Materials. - 2013.-300.-P. 153-160.
7. Браттер М.А., Белогородская К.В., Рассказов И.И. Синтез флокулянтов на основе высокомолекулярной полиакриловой кислоты // Тез. докл. IV-Всесоюз. конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». - Иркутск, 1991.-С. 17.

Из представленных данных видно, что скорость реакции в водном растворе увеличивается с возрастанием концентрации оксалиновой и полимера.

Порядки реакции по оксалиновой и амидным группам полимера, определяемых из оснований данных рис. 10 и 11 составляют 1,1 и 1,2 соответственно. Таким образом общее уравнение скорости реакции модификации ПАА молочной кислотой имеет следующий вид:

$$V = k[ПАА]^{1,2} \times [M]^{1,1}$$

Видно, что данная реакция подчиняется закономерностям, характерным для гомогенных реакций, т.е. скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих компонентов в первой степени, а общий порядок равен двум.

Таким образом, кинетическим превращением полиакриламида под воздействием молочной кислоты получены новые водорастворимые полимеры с карбоксильными группами в боковой цепи.

Заключение

1. Впервые на основе природных оксалиновой синтезированы акриламида-N- гликолевая, акриламида-N- молочная кислоты. Анализ ИК-, ЯМР-, элементного спектров позволяет доказать структуру полученных мономеров.

2. Модифицицией полиакриламида молочной кислотой получен сополимер акриламида-N- молочной кислоты с акриламином. Структура полученного полимера подтверждена методами ИК спектроскопии и потенциометрическим титрованием. Порядок данной реакции по молочной кислоте и амидным группам полимера, энергии активации подтверждают подчинение кинетики реакции закономерностям гомогенных реакций второго порядка.