



УДК: 541.64:678.01: 547.47:542.592

Сеvara ХАЗРАТКУЛОВА,
Доцент Ташкентский фармацевтический институт, к.х.н
E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru
Нодира ЗОКИРОВА,
Доцент Ташкентский фармацевтический институт, к.х.н
E-mail: sevara.hazratqulova.83@mail.ru

Рецензент доцент НУУЗ, к.ф.н., Рахмонова Д.А.

AKRILAMID-N-METILEN SUT VA GLIKOLIK KISLOTALARINI POLIMERIZATSIYASI

Аннотация

Yangi polimerlar sintez qilindi: poliakrilamido-N-metilen-sut kislotasi va poliakrilamido-N-metilen-glikol kislotasi kimyoviy tuzilishi fizik-kimyoviy usullar bilan aniqlangan. Ularning radikal polimerlanish mexanizmi o'rganildi.

Kalit so'zlar: PAA-poliakrilamid, PAA-N-LA-poltakrilamid-N-laktik kislota, polimer.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДО-N-МЕТИЛЕН МОЛОЧНОЙ, ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДЫ

Аннотация

Синтезированы новые полимеры: физико-химическими методами определена химическая структура полиакриламидо-N-метиленимолочной кислоты и полиакриламидо-N-метиленигликолевой кислоты. Изучен механизм их радикальной полимеризации.

Ключевые слова: PAA-полиакриламид, PAA-N-MK -полтакриламидо-N-молочной кислота, полимер.

POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE-N-METHYLENE LACTIC, GLYCOLIC ACID AND ACRYLAMIDE

Annotation

New polymers were synthesized: the chemical structure of polyacrylamido-N-methylene-lactic acid and polyacrylamido-N-methylene glycolic acid was determined by physicochemical methods. The mechanism of their radical polymerization has been studied.

Key words: PAA-polyacrylamide, PAA-N-MK -Poltecrylamido-N-lactic acid, polymer.

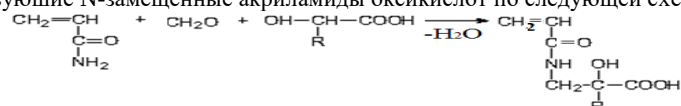
Введение. В последние годы в связи с расширением сфер применения и использования синтетических полиэлектролитов на основе N – замещённых амидов с ионогенными группами в разнообразных отраслях науки и техники, биологии и медицины значительно возрос интерес к проблеме синтеза и механизма образования данного класса полимеров. Радикальная полимеризация и сополимеризация ионогенных мономеров является распространённым и доступным путем получения подобных полиэлектролитов. Исследование особенностей радикальной полимеризации новых ионогенных мономеров представляет интерес не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения, так как управление процессами радикальной полимеризации и сополимеризации таких мономеров позволяет регулировать состав, строение и молекулярную массу полимеров [6].

Экспериментальная часть

Синтез полимеров

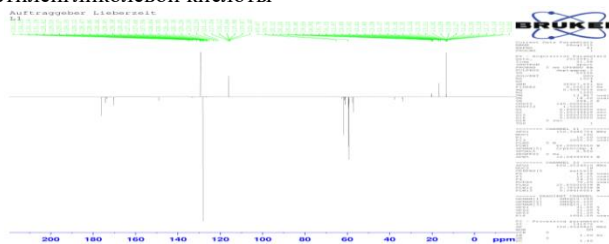
Полимеризацию полученных мономеров проводили в водном растворе в стеклянных ампулах. После загрузки ампул необходимым количеством исходных реактивов, ампулы дегазировали в вакууме до остаточного давления 10^{-3} мм.рт.ст., отпаивали и полимеризовали в термостате при температуре 333К. Концентрация мономера составляла 5%, а концентрация инициатора 1%. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты. Полученные полимеры были выделены осаждением в изопропиловом спирте и подвергались сушке под вакуумом на эксикаторе до постоянного веса.

Обсуждение результатов. Выбор молочной кислот в качестве объекта получения из них мономерного соединения обусловлено тем, что полимеры этих соединений обладают полиэлектролитными свойствами, не токсичны и не иммуногенны и в результате метаболических превращений в организме образуют CO_2 и H_2O . Поэтому они широко используются в медицине для изготовления шовных хирургических нитей и получения пролонгированных лекарственных форм. При синтезе акриламидо-N-метиленимолочной кислоты (AA-N-ММК) нами использована реакция Манниха. В данной реакции происходит взаимодействие акриламида с формальдегидом в результате которого образуется метилоакриламид, далее последний взаимодействует с природной оксикислотой и в результате выделения воды образуется соответствующие N-замещённые акриламиды оксикислот по следующей схеме:



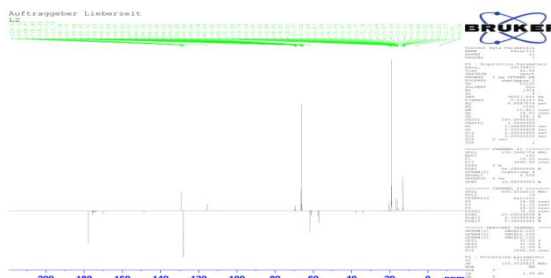
где $R=CH_3$ – для производного молочной кислот. AA-N-ММК представляет собой красноватую густую жидкость. Они растворяются в воде, спирте, эфире, диоксане и т.д., но не растворяются в неполярных растворителях и углеводородах. При изучении зависимости выхода мономеров от соотношения исходных реагентов установлено, что наибольший выход (до 62%-75%) мономеров наблюдается при эквимольных соотношения исходных компонентов. Наиболее приемлемым условием синтеза мономеров является одновременная загрузка исходных компонентов и нагревание реакционной смеси при 60 °С в течении 3 часов при постоянном перемешивании.

ПМР-спектр акриламино-N-метиленгликолевой кислоты



Строение полученных мономеров доказывали так же методами ЯМР-спектроскопии. В спектрах ПМР (рис.2.2.2 и 2.2.4) имеются сигналы протонов двойной связи 6,2-6,5 м.д., сигналы протонов CH_2 и CH групп с различными заместителями (углерод, азот, кислород) в интервале 3,5-4,5 м.д. В ЯМР – спектрах ^{13}C соединений (рис. 2.2.3 и 2.2.5) 20 м.д. сигналы атома 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.

ПМР-спектр акриламино-N-метилен-молочной кислоты



Радикальную полимеризацию вновь синтезированных мономеров: AA-N-ММК и AA-N-МГК изучали методом химического инициирования, используя в качестве инициатора — персульфат калия (ПСК) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) в водном растворе dilatометрическим методом, при 60°С. При кинетических измерениях глубина конверсии была в пределах 10%. Контракцию мономеров рассчитывали из данных по выходу полимера и сокращению объема в реакционной системе в гомополимеризации и по плотностям полимерных и мономерных растворов, значение которой составил AA-N-ММК-0,160 и AA-N-МГК- 0,0676. Предварительными опытами было установлено, что в данных условиях спонтанная полимеризация мономеров не происходит. При изучении кинетики полимеризации концентрацию инициатора ДАК для AA-N-ММК варьировали от $2,4 \times 10^{-3}$ до 6×10^{-3} моль/л, AA-N-МГК варьировали от $0,73 \times 10^{-3}$ до $2,9 \times 10^{-3}$ моль/л, а концентрацию мономера в пределах 0,15-0,6 моль/л.

На основании логарифмической зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора для каждого мономера определены порядки реакции по инициатору. Полученные данные показывают, что для всех изучаемых мономеров скорость полимеризации в водном растворе пропорциональна концентрации инициатора в степени $0,5 \pm 0,05$. Это свидетельствует от том, что в исследованных условиях полимеризация мономеров в водном растворе протекает в гомогенных условиях и сопровождается бимолекулярным обрывом растущих цепей. Из представленных данных видно, что скорость полимеризации AA-N-МГК и AA-N-ММК в водном растворе увеличивается с возрастанием концентрации мономеров. Отличие порядка реакции по мономеру от теоретического первого, при полимеризации AA-N-МГК и AA-N-ММК, свидетельствует об ассоциированности данных мономеров, характерной для карбоновых кислот. На основании изучения кинетики радикальной полимеризации AA-N-МГК и AA-N-ММК в водных растворах, при температуре 333К, получены следующие общие уравнения скорости полимеризации:

$$\begin{aligned} \text{для AA-N-МГК } V_n &= K_m \times [I]^{0,5} \times [M]^{1,86} \\ \text{для AA-N-ММК } V_n &= K_m \times [I]^{0,5} \times [M]^{1,37} \end{aligned}$$

Полученные значения m и n показывают, что полимеризация AA-N-МГК и AA-N-ММК в водных растворах, в присутствии ДАК в качестве инициатора, подчиняется обычным закономерностям, наблюдаемым при радикальной полимеризации акриламидов в растворе. Отличие порядка по мономеру от теоретического первого при полимеризации мономеров, как уже было отмечено при полимеризации акрилоилгликолевой кислоты [10] объясняется ассоциированностью данных мономеров характерной для карбоновых кислот. При одинаковых условиях в радикальной полимеризации мономеров можно расположить в следующий ряд AA-N-МГК > AA-N-ММК, что по видимому, обусловлено увеличением объема заместителей у мономеров. С целью определения температурной зависимости и суммарной энергии активации процесса полимеризации AA-N-МГК и AA-N-ММК была изучена полимеризация этих мономеров при температурах 323, 333 и 343 К. Возрастание температуры приводит к увеличению выхода полимера, как в случае AA-N-ММК так и, в случае AA-N-МГК. Найденные значения E_a для AA-N-ММК и AA-N-МГК приведены в табл. 1 соответственно. Видно, что они соответствуют обычным значениям этой величины наблюдаемой при радикальной полимеризации виниловых мономеров [12]. Результаты изучения влияния температуры на скорость полимеризации AA-N-ММК и AA-N-МГК позволили рассчитать значение суммарной энергии активации, которое составляет около 70 кДж/моль (таб. 1), что свидетельствует о радикальном механизме реакции полимеризации



АГК

СХЕМА 4 Модель молекул полученных мономеров

Вывод. Таким образом, из представленных выше данных следует, что с целью получения новых реакционноспособных полимеров со стимулчувствительными свойствами впервые изучена кинетика радикальной полимеризации акриламидо- N-метилена- молочной и гликолевой кислот. Установлено, что процесс их радикальной полимеризации подчиняется обычным закономерностям наблюдаемым для виниловых мономеров, а реакционная способность мономеров возрастает в ряду АГК>АА-N-МГК>АА-N-ММК Такой ряд активности обусловлен во первых возрастанием объёма заместителя у винильной группы мономера, во вторых различием природы связи между винильной группой и заместителем.. Наличие в мономерах ионогенных групп приводит к тому, что природа реакционной среды оказывает существенное влияние на реакционную способность этих мономеров. При этом скорость их радикальной полимеризации в кислой и щелочной средах выше, чем в нейтральной. Добавление нейтральной соли в их водный раствор так же приводит к возрастанию скорости полимеризации. Наблюдаемые эффекты увеличения скорости радикальной полимеризации обусловлены возрастанием значения $K_p/K_t^{0.5}$, что свидетельствует об изменении реакционной способности мономеров в соответствующих средах и подчинению процесса полимеризации этих мономеров теории ионных пар Кабанова и Топчиева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ҳазраткулова С.М., Зулярова Н, Махкамova Л Synthesis of polymeric derivatives of lactic acid by chemical transformations of polyacrylamide. Journal of International Pharmaceutical Research | Jan - Mar 2020 | Vol 12 | Issue 1.
2. Ҳазраткулова С.М., Мухамедиев М.Г. Зокирова Н.Т. Чўлпонов К.А Синтез полимерных производных молочной кислоты Universum “Химия и биология” научный электронный журнал. Россия, Москва. 2020.-№ 12(78). С. 68-75.
3. Khazratkulova S.M., Mukhamediyev M.G., Zokirova N.T., Rakhmonova D.A., Rasulov A.Kh. Annals of R.S.C.B., ISSN:1583-6258, Vol. 25, Issue 3, 2021, P Synthesis of Polymers based on Milk and Lemon Oxyacids at Covid-19 Conditions ages. 4769 - 4773 Received 16 February 2021; Accepted 08 March 2021.
4. Ҳазраткулова С.М., Зокирова.Н.Т., Қосимова М.Б., Азимова Б.А., Алиқулова Х.А Синтез полимеров на основе природных оксикислоты. O'zMU xabarlari Tashkent. 3/2/1 2021.
5. Ҳазраткулова С.М Зокирова Н.Т.Синтез полимеров на основе природных оксикислоты. Вестник НУУз. -Ташкент, 2018. -№3/1 . С.16-20.
6. Ҳазраткулова С.М., Аминов С.Н., Тухтаев Х.Р., Чулпонов К.А. Синтез мономеров на основе природных оксикислоты. “East European science journal” Warsaw, Poland, 2019 № 1 10(50) C41-46.
7. Ҳазраткулова С.М. Зокирова Н.Т Влияние сополимера диметиламиноэтилметакрилата с акриламидом на электрокинетический потенциал натрийкарбоксиметилцеллюлозы. Universum “Химия и биология” научный электронный журнал. Россия, Москва. 2021.-№ 1(79). С. 20-28.
8. Khazratkulova S., Mukhamediyev M., Rakhmonova D., Chulponov K. Influence of polymeric lactic acid derivatives on seed similarity and vegetative growth of wheat seedlings. Has been accepted provisionally and considered for publication in AIP Conference Proceedings. 2021. 10-11 июнь. ICPPMS-2021.
9. Khazratkulova S.M., Mukhamediyev M.G., Zokirova N.T., Rakhmonova D.A., Rasulov A.Kh. Synthesis of polymers based on milk and lemon oxyacids at covid-19 conditions International journal of abu ali ibn sino (volume-1 issue-1) 2021.
10. Ҳазраткулова С.М., Мухамедиев М.Г., Зокирова.Н.Т., Қосимова М.Б.
11. Синтез полимерных производных молочной кислоты химическими превращениями полиакриламида. O'zMU xabarlari Tashkent. 3/1/1 2022.
12. Ҳазраткулова С.М., Зокирова.Н.Т., Қосимова М.Б. Синтез четвертичной аммонийный соли никотинамида и изучение её свойств.
13. Universum “Химия и биология” научный электронный журнал. Россия, Москва Выпуск: 11(101) Ноябрь 2022 Часть 3 стр 4-7
14. Рахматуллаева М.М., Файзиева З.Т., Мухамедова Б.И. Ҳазраткулова С.М. Получение Фармацевтической композиции лейкопемума-стимулятора лейкопоза. Фармацевтика журналы. 2022 Том 31. №2.