

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

И. Н. Опейкин

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, igor.opeykin@gmail.com

5-Норборнен-2,3-дикарбоновая кислота и ее производные, представляют собой важные промежуточные соединения при производстве биологически активных и фармацевтических веществ. Полимеры на основе норборнена обладают множеством практически важных свойства, среди которых можно выделить такие как прозрачность, механическая прочность, твердость и стойкость к агрессивным средам и ультрафиолетовому облучению. Сейчас полимеры полученные из норборнена и его производных обширно применяются качестве клеев, в оптической промышленности, в производстве имплантов для стоматологии, а также конструкционных пластиков.

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза и получение мономера на основе 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и олигомеров молочной кислоты, с последующим изучением его свойств.

На сегодняшний день известно несколько путей синтеза подобных мономеров. В данной работе рассмотрено два из них: прямой синтез мономера из 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и олигомера молочной кислоты и двухстадийный синтез.

В первом случае схожая реакция молочной кислоты с уксусным ангидридом проводилась по следующей методике. К перемешиваемому раствору DL-молочной кислоты в пиридине добавляли уксусный ангидрид, и полученную

смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов. Реакционную смесь разбавляли этилацетатом и 10 % раствором HCl, органическую фазу отделяли, водную смесь экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу и экстракты объединяли, сушили над Na_2SO_4 и концентрировали в вакууме, получая ацетат, который использовали для следующей реакции без дополнительной очистки. К перемешиваемому раствору ацетата в CH_2Cl_2 добавляли карбонилдимидазол, и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа. После этого к полученной смеси добавляли анилин и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. Реакционную смесь разбавляли этилацетатом и 10 % водным раствором HCl. Органическую фазу отделяли, водную смесь экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу и экстракты объединяли, сушили над Na_2SO_4 и концентрировали в вакууме. Таким образом, первый возможный вариант – это прямой синтез мономера из 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты и олигомера молочной кислоты по аналогичной методике.

Второй вариант – получение подобных мономеров в две стадии. Первая стадия представляет собой реакцию между малеиновой кислотой и олигомером молочной кислоты (рисунок 1). Данную реакцию, согласно справочным данным, следует проводить среде пиридина при

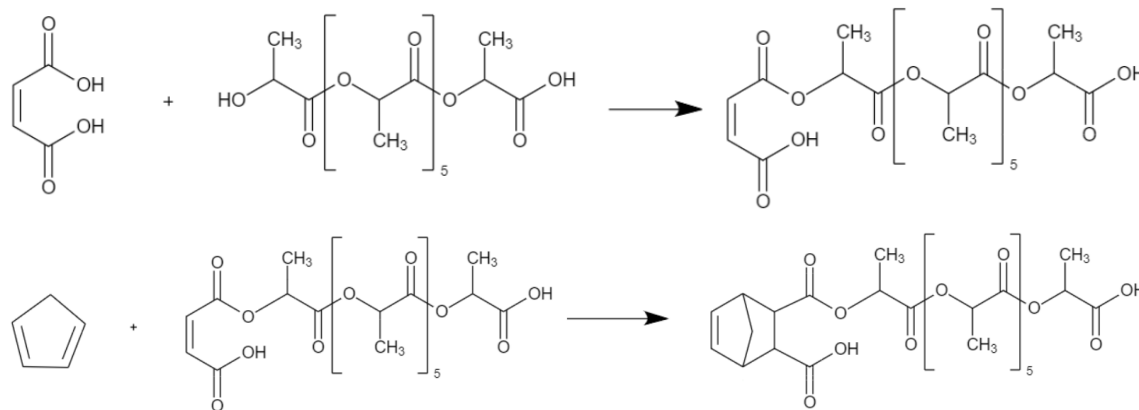


Рис. 1. Схема двухстадийного процесса

20 °С в течение 16 часов [1]. Методика проведения реакции совпадает с методикой, описанной в методе прямого синтеза.

Вторая стадия включает в себя присоединение молекулы цикlopentадиена к образовав-

шейся макромолекуле. Данную реакцию, согласно справочным данным, следует проводить в водной среде при 20 °С [2].

Список литературы

1. Takahara S., Nakagawa K., Uchiyama T., Yoshida T., Matsumoto K., Kawasumi Y., Mizuguchi M., Obita T., Watanabe Y., Hayakawa D., Gouda H., Mori H., Toyooka N. // – *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2018. – Vol. 28. – Iss. 3. – P. 441–445.
2. Schneider, Hans-Joerg; Sangwan, Naresh K. // *Angewandte Chemie*, 1987. – Vol. 99. № 9. – P. 924–925.

ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ ГЛИКОЛИДА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ

Н. А. Пономарева, А. В. Шмелева, А. Ф. Ишмухаметова
 Научный руководитель – к.х.н., доцент кафедры ТСК КНИТУ Р. Р. Спиридонова
 Казанский национальный исследовательский технологический университет
 420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса 72, nadya68ponomareva@gmail.com

Создание полимерных медицинских изделий является сегодня одним из основных направлений в развитии мировой фармацевтической и химической промышленности. Особое место в этой индустрии занимают разработка лечебных материалов (хирургических нитей, искусственных тканей и органов для трансплантологии, материалов для стоматологии и т. д.) на основе биополимеров. Основными требованиями к биополимерам являются биосовместимость (способность материала усваиваться организмом человека) и экологичность (способность материала не оказывать пагубное воздействие на окружающую среду и организм человека). Этим требованиям отвечает полигликолид – полимер на основе оксикислоты [1–2].

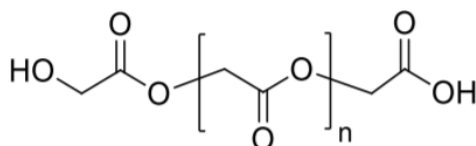


Схема 1.

Наиболее эффективным методом получения полигликолида с высоким содержанием молекулярной массы является полимеризация гликолида с раскрытием цикла в присутствии различных катализаторов [3–6].

В данной работе очистка гликолида осуществлялась методом перекристаллизации в этилацетате. Оценивались образцы мономера после 1-ой, 2-ой и 3-ей перекристаллизации.

По данным ИК-спектроскопии в работе определяли степень чистоты гликолида. Выяснено, что в ИК-спектре гликолида присутствуют полосы поглощения в области 1225–1240 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям С–О или деформационным колебаниям ОН, что говорит о присутствии гликолевой кислоты. Полное исчезновение данных полос поглощения после 3-ей перекристаллизации гликолида говорит о его чистоте.

К таким же выводам приводят данные метода хромато-масс-спектрометрии, который использовался для количественного и качественного анализа отдельных компонентов. По мере очистки гликолида содержание гликолевой кислоты снижается от 23,65 до 0,32 %.

При оценке кинетических кривых полимеризации было выявлено, что при увеличении кратности перекристаллизации скорость индукционного периода увеличивается, реакция идет быстрее с образованием большего выхода полимера.

Гликолид является нестабильным веществом, при его хранении даже в инертной атмосфере и при пониженной температуре количество