

**СИНТЕЗ ПОЛИАМФОЛИТА, СОДЕРЖАЩЕГО АЛКАЛОИД
ЛУПИНИН, И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Ким А. А., Байахмедова Д. Э., Мусаев У. Н.

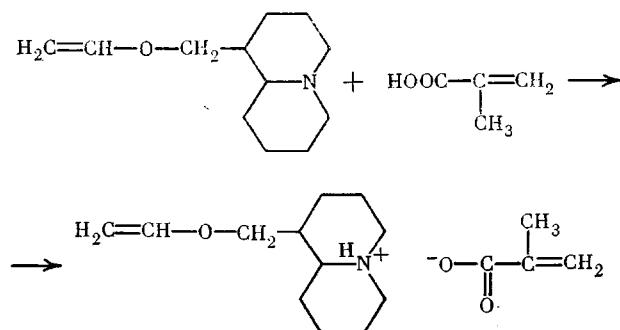
В ряде работ [1, 2] изучали взаимодействие синтетических полиэлектролитов с белками, ферментами и т. п. Показано, что такие взаимодействия приводят к модифицированию свойств последних за счет комплексообразования.

В литературе имеется сравнительно мало сведений относительно синтеза и свойств полиамфолитов, содержащих в своей структуре одновременно звенья природного и синтетического происхождения. По-видимому, полиамфолиты такой природы будут интересны при моделировании взаимодействий природных макромолекул.

В этой связи определенный интерес представляет сополимеризация простого винилового эфира алкалоида лупинина (ВЭЛ) с метакриловой кислотой (МАК), так как ранее было установлено, что полимеры, содержащие лупинин, обладают выраженной фармакологической активностью [3], которая, вероятно, есть следствие интерполимерных взаимодействий с макромолекулами природного происхождения.

Низкая реакционная способность простых виниловых эфиров в процессах радикальной гомополимеризации, а также наличие *транс*-хинолизидинового цикла в ВЭЛ делает это соединение весьма интересным объектом для синтеза полиамфолитов с изолированно расположенными основными группами при сополимеризации с МАК.

Взаимодействие ВЭЛ с МАК в среде этанола может происходить путем солеобразования



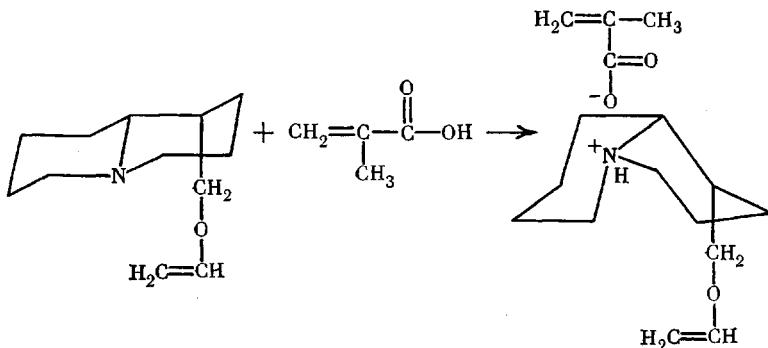
Отсутствие сигналов ЭПР у продукта взаимодействия ВЭЛ с МАК позволяет исключить образование комплекса с переносом заряда от атома азота хинолизидинового цикла. Подтверждением протекания реакции солеобразования служат ЯМР- и ИК-спектры, величины удельный электропроводности.

В ЯМР-спектре (рис. 1) имеются сигналы двух типов винильных протонов, принадлежащих ВЭЛ и МАК соответственно. Однако сигналы протонов винильной группы сдвигаются на $\sim 0,5$ м. д. в результате взаимодействия МАК с ВЭЛ. Кроме этого, сопряжение π -электронов с неподеленной парой электронов атома азота и карбонильной группой обуславливает появление полосы поглощения в области 420 нм.

Особенно информативны при исследовании хинолизидиновых алкалоидов ИК-спектры [4]. Так, в спектре эквимольной смеси МАК с ВЭЛ (рис. 2) заметно снижается интенсивность полосы в области 2700–2800 cm^{-1} , которая приписывается *транс*-сочлененному хинолизидиновому

цикlu. Вместе с этим в спектре смеси обнаруживаются полосы поглощения карбоксилат-иона при 1550 см^{-1} , а также полоса поглощения свободных гидроксильных групп МАК при 3400 см^{-1} [5].

ЯМР- и ИК-спектры, а также величины удельной электропроводности (рис. 3) позволяют представить реакцию солеобразования следующим образом:



Инверсия хинолизидинового цикла требует затраты энергии $\sim 15 \text{ кДж/моль}$ [4]. Таким образом, сополимеризации ВЭЛ с МАК предшествует солевое взаимодействие мономеров с образованием бифункционального комплекса.

Как показали кинетические измерения (рис. 4), скорость сополимеризации практически уменьшается до нуля при увеличении количества ВЭЛ

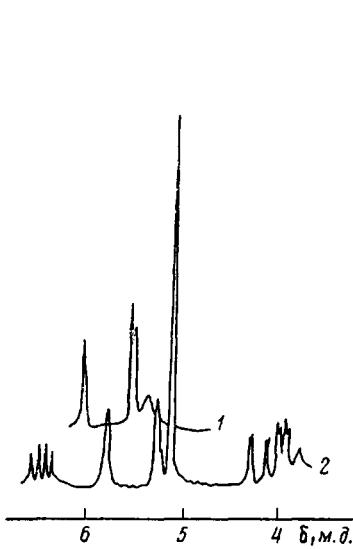


Рис. 1

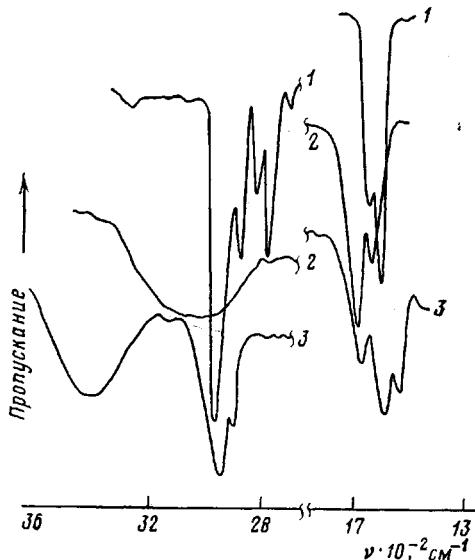


Рис. 2

Рис. 1. ЯМР-спектры МАК (1) и эквимольной смеси МАК с ВЭЛ (2). Растворы в CD_3OD

Рис. 2. ИК-спектры ВЭЛ (1), МАК (2) и эквимольной смеси МАК с ВЭЛ (3)

в смеси. Характер кинетических кривых, а также гетерофазность процесса, наступающая через определенное время после начала реакции (моменты появления новой фазы отмечены на графике стрелками), свидетельствуют о сложности наблюдаемого явления.

При исследовании составов продуктов сополимеризации, выделенных при конверсиях не более 10%, было обнаружено, что содержание ВЭЛ в сополимерах не превышало 25 мол. %, хотя в исходных смесях его

содержалось значительно больше. По-видимому, в начале процесса происходит медленная сополимеризация бифункционального мономерного комплекса с МАК. Затем по мере его расходования и возрастания относительного содержания МАК в смеси скорость реакции увеличивается. Представление о таком ходе процесса подтверждается возрастающими

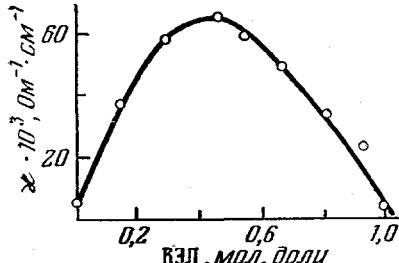


Рис. 3

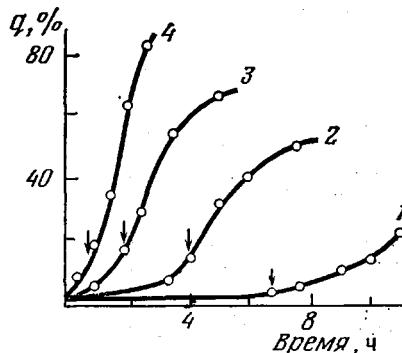


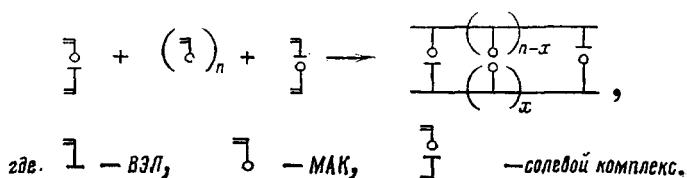
Рис. 4

Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности растворов смесей МАК с ВЭЛ в этаноле от мольной доли ВЭЛ. Общая концентрация мономеров 0,1 моль/л; 25°

Рис. 4. Зависимость выхода q сополимера ВЭЛ с МАК от соотношения мономеров и температуры: 1 - 0,3 : 0,7 при 60°, 2 - 0,1 : 0,9 при 60°, 3 и 4 - 0,1 : 0,9 при 65 и 70° соответственно. Растворы в этаноле. Пояснения в тексте

величинами кислотных чисел продуктов сополимеризации, выделенных при больших конверсиях.

На основании полученных результатов можно предложить схему взаимодействия бифункционального (две ненасыщенные связи) солевого комплекса ВЭЛ-МАК с МАК с образованием прочного интерполимерного комплекса



Продукт сополимеризации представляет собой белый порошок с желтоватым оттенком, нерастворимый в органических растворителях, но растворимый в водных растворах минеральных кислот и щелочей, а также в водных растворах мочевины при различных рН. Растворимость сополимеров полиамфолитной природы, как и белков, в водных растворах мочевины связана с разрушением внутри- и межмакромолекулярных солевых и водородных связей [6].

Амфотерная природа сополимера, содержащего карбоксильные и хинолизидиновые группы, подтверждается наличием изоэлектрической точки в области $\text{pH} < 7$, а также характером зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора сополимера в воде.

ВЭЛ имел следующие характеристики: т. кип. 120–122°/3 мм, n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 0,987 г/см³; МАК: т. кип. 60°/12 мм, d_4^{20} 1,015 г/см³.

УФ-спектры снимали в растворе в этаноле на спектрофотометре «Specord UV-VIS». ИК-спектры мономеров и их смесей снимали на спектрофотометре «Specord IR-75». Образцы готовили путем сдавливания капли между двумя пластинами КВр.

ЯМР-спектры образцов, растворенных в CD_3OD , снимали на спектрометре XL-100 «Varian». Электропроводность растворов смесей и чистых ВЭЛ и МАК в этаноле измеряли с помощью моста переменного тока Р-5010 при 25°.

Сополимеризацию проводили в ампулах. Растворы мономеров перед полимеризацией дегазировали в вакууме путем повторения цикла замораживание – размораживание. Осадок сополимеров многократно промывали этанолом и сушили до постоянного веса в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мустафаев М. И., Царева Е. А., Еедаков В. П.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2226.
2. *Москевичев Б. В.* В кн.: Тез. I Всесоюз. науч. конф. «Интерполимерные комплексы». М.: Издательство, 1984, с. 73.
3. *Мусаев У. Н., Каримов А., Иргашева Н. Х., Азимов А. А., Хамидов С. С., Тиллаев Р. С.* Некоторые аспекты синтеза полимеров медицинского назначения. Ташкент: Фан, 1978, с. 8.
4. *Садыков А. С., Асланов Х. А., Кушмуратов Ю. К.* Алкалоиды хинолизидинового ряда. М.: Наука, 1975, с. 193.
5. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 54.
6. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976, с. 255.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10.I.1985.

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРЕТНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Магеррамов А. М., Багиров М. А., Никольский В. Г.,
Малин В. П., Мехтиев А. А.

Метод электретно-термического анализа (ЭТА), заключающийся в снятии температурной зависимости термодеполяризационного тока электретов, может быть использован для изучения молекулярной подвижности полимеров, ее особенностей в зависимости от строения и структуры макромолекул [1, 2]. Преимущества ЭТА – простота используемой аппаратуры и малое время проведения измерения. Обычно данный метод применяется для исследования электретных свойств полимеров и для изучения механизма поляризации. Структуру и молекулярную подвижность исследовали, используя метод ЭТА в основном для пленок из ПЭТФ, поликарбоната и ПВФ [1, 2], однако при этом роли надмолекулярной структуры полимеров внимания не уделялось.

В настоящей работе исследована возможность применения метода ЭТА для обнаружения структурных переходов в ПЭ в областях температур >293 К и изучения влияния на них надмолекулярной структуры.

Электреты из пленок ПЭВП марки 204-07К получали с помощью действия униполярного коронного разряда в воздухе в течение 3 мин. На коронирующие электроды в виде игл диаметром 0,4 мм подавали напряжение 7 кВ отрицательной полярности. Расстояние от электрода до образца полимерной пленки, помещенного на заземленную стальную пластину, составляло 2 мм. При таких условиях, согласно работе [3], достигается оптимальный режим зарядки. Термодеполяризационные токи разрядки кореноэлектрета снимали со скоростью 4 град/мин, используя пикоамперметр ЕК6-11. Методом ступенчатого разогрева определяли энергию активации E_a процессов.

Пленки ПЭ толщиной 55–60 мкм с различной надмолекулярной структурой получали из гранул ($T_{пл}=400$ К) прессованием при 443 К и давлении 10 МПа, при различных режимах кристаллизации и отжига полимера в вакууме. Расплавленную пленку закаливали при 273 К в смеси льда с водой, а также при 77 К в жидком азоте. Часть закаленных пленок подвергали отжигу при 390 К.