

поскольку аллильный радикал, стабилизированный сопряжением, может существовать в двух резонансных формах.

Таким образом, на основании ПМР-спектров гидрохлоридов гомополимера ДМЭМА и сополимера ДМЭМА:АГЭ установлен факт сополимеризации с присоединением молекулы АГЭ к растущему радикалу аминоалкилметакрилата с раскрытием двойной связи. Отмечена возможность обрыва растущих полимерных цепей по механизму ДПЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров М. А., Мухитдинова Н. А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент, 1977. С. 176.
2. Gaylord N. G., Kujawa F. M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. № 138. P. 495.
3. James D. G. L., Trouton G. E. // Chem. Commun. 1965. № 5. P. 94.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
5. Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П., Козлов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 8. С. 591.
6. Раев З. М., Байрамов М. Р., Алиев С. М., Мамедова С. Г., Ибрагимова М. Д., Джадаров Р. В., Алиева С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 89.

Институт химии и физики полимеров
Академии наук Узбекистана,
Ташкент

Поступила в редакцию
06.05.92

УДК 541(64+49):547.39

© 1992 г. Р. К. Разиков, В. А. Ли, К. Ульбрих, Д. Плоцова,
Дж. Зиямов

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ПРОИЗВОДНЫХ N-(2-ГИДРОКСИПРОПИЛ)МЕТАКРИЛАМИДА И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ.

Синтезированы сополимеры N-(2-гидроксипропил)метакриламида с метакриловой кислотой, а также ее глициновыми и β -аланиновыми производными. Получены металлокомплексы на основе этих сополимеров и металлов 3d-переходного ряда в среде органических растворителей. Установлено, что ионы металлов взаимодействуют с сополимерами преимущественно по карбоксильным группам.

Среди известных водорастворимых полимеров гомо- и сополимеры на основе N-(2-гидроксипропил)метакриламида (ГПМА) занимают особое место благодаря малой токсичности, физиологической активности и способности к образованию комплексов с низкомолекулярными веществами [1]. Они представляют интерес для создания на их основе полимерметаллокомплексов (ПМК) полифункционального действия.

Цель настоящей работы — синтез сополимеров на основе ГПМА и метакриловой кислоты (МАК), ее глициновых (МА-Гли-ОН) и β -аланиновых (МА-Ала-ОН) производных, а также их комплексов с металлами 3d-переходного ряда (Co, Cu, Ni, Zn, Mn).

ГПМА получали взаимодействием метакрилоилхлорида (МА-Cl) с 1-амино-2-пропанолом в ацетонитриле при 273 К; $T_{\text{пл}}=340$ К [2].

МА-Гли-OH и **МА-Ала-OH** получали реакцией МА-Cl с натриевой солью соответствующей аминокислоты при 263 К, выделяли путем экстрагирования этилацетатом и кристаллизации из смеси этилацетат — диэтиловый эфир. Выход 50%, $T_{\text{пл}}=377-378$ К и 333–334 К соответственно. Кристаллогидраты солей металлов $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации х. ч. и ч. д. а. использовали после перекристаллизации.

Структуру сополимеров и ПМК идентифицировали ИК-спектроскопически на спектрофотометре «IFS-113V-Bruker» с использованием таблеток из КВг. Содержание металла в комплексе определяли комплексонометрически [3]. Молекулярно-массовые характеристики определяли на высокоскоростном жидкостном хроматографе ХЖ-1304 при 297 К [4].

Сополимеры ГПМА — МАК, ГПМА — МА-гли-OH и ГПМА-МА-Ала-OH синтезировали сополимеризацией исходных сомономеров в молярном соотношении 90:10 в метаноле в присутствии ДАК. Реакцию проводили в ампулах, в токе азота при 323 К в течение 24 ч; сополимер очищали переосаждением из метанола в ацетон и сушили в вакууме до постоянной массы. В результате получены сополимеры с содержанием COOH-групп 3,5–13,7 мол. % и $M=(17,0-143) \cdot 10^3$ (табл. 1). Анализ ИК-спектров показывает, что по мере увеличения содержания МАК в сополимерах появляется плечо на фоне интенсивной полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы с максимумом в области 1700 cm^{-1} . Это характеризует наличие COOH-групп в сополимерах.

Хорошо известно, что карбоновые кислоты могут существовать в виде мономерных или димерных форм. Наличие последних обусловлено возможностью образования водородных связей между карбоксильными группами. При этом валентные колебания карбоксильных групп мономерных форм находятся в районе 1760 cm^{-1} , а димерных — $1700-1710 \text{ cm}^{-1}$ [5]. Следовательно, можно предположить, что в исходных сополимерах карбоксильные группы существуют в виде димерных форм.

Для синтеза ПМК была подобрана следующая методика. Раствор полимера в растворителе с концентрацией 1% вливали при перемешивании в насыщенный раствор соли металла (в осадителе). Выпавший хлопьевидный осадок отделяли на стеклянном фильтре, экстрагировали осадителем до отрицательной реакции на металл в экстрактах и сушили при 333 К до постоянной массы (табл. 2).

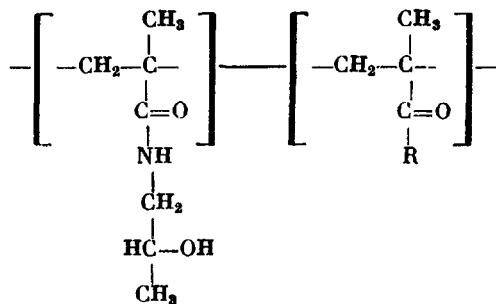
В качестве растворителя был выбран этиловый спирт, поскольку в нем хорошо растворяются как исходные сополимеры, так и их металлокомpleксы. Выбор пары растворитель — осадитель (этанол — ацетон) и их соотношение зависят от природы иона металла. Найденные условия позволяют достаточно легко выделять ПМК из растворов с выходом 82–97%. При этом образуются комплексы с содержанием ионов металлов в пределах 10–15 мас. %.

Оценка значений молекулярных масс сополимеров в процессе образования ПМК свидетельствует о том, что они не претерпевают существенных изменений (табл. 2). Скорее всего, ионы металлов связываются с сополимерами внутри одной макромолекулы.

Сравнение ИК-спектров ПМК с таковыми для сополимеров показало, что основные изменения наблюдаются в области $1700-1730 \text{ cm}^{-1}$. Так, полоса валентных колебаний COOH-группы перемещается из области 1700 cm^{-1} в область $1720-1730 \text{ cm}^{-1}$. Можно предположить, что в процессе комплексообразования идет распад карбоксильных димерных форм сополимеров вследствие разрушения водородных связей и образования ПМК.

Таблица 1

Характеристики сополимеров N-(2-гидроксипропил)метакриламида и метакриловой кислоты, ее аминокислотных производных



Сополимер	Содержание COOH-групп, мол. %	$M \cdot 10^{-3}$
ГПМА-МАК (R=OH)	3,5 9,7 * 13,7	27 143 29
ГПМА-МА-Гли-OH (R=-NHCH ₂ COOH)	7,7	26
ГПМА-МА-Ала-OH (R=-NHCH ₂ CH ₂ COOH)	5,4	17

* Синтез проведен в ацетоне.

Таблица 2

Условия синтеза металлокомплексов сополимеров N-(2-гидроксипропил)метакриламида и метакриловой кислоты

Металлокомплекс на основе металла *	Осадитель (объемное соотношение)	Содержание металла, %	Выход, %	$M^{**} \cdot 10^{-3}$
Co ²⁺	Ацетон	15,0	92	167
Cu ²⁺	»	12,6	96	166
Ni ²⁺	Ацетон—этанол (7:1)	9,7	95	127
Mn ²⁺	Ацетон—этанол (15:1)	13,2	97	132
Zn ²⁺	Ацетон—этанол (5:1)	12,5	82	—

* Молекулярная масса сополимера 143 000; содержание звеньев метакриловой кислоты 9,7 мол. %.

** Ошибка в определении ММ составляет 10%.

Изменения же в областях поглощения валентных колебаний других функциональных групп (C—N, N—H) незначительны и находятся в пределах ошибки эксперимента.

Следовательно, в среде органических растворителей сополимеры преимущественно взаимодействуют с ионами металлов по COOH-группам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копечек Й. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. С. 30. № 4. С. 372.
2. Коресек Ј., Bazilova H. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. P. 7.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970. С. 360.
4. Tennikova T. B., Horak D., Svec F., Kolar Y. // J. Chromatogr. 1988. V. 435. P. 357.
5. Дункан А., Горди В., Джонс Н., Матсен Ф., Сандорфи К., Вест В. Применение спектроскопии в химии. М., 1959. С. 660.

Институт химии и физики полимеров
Академии наук Узбекистана,
Ташкент

Поступила в редакцию
11.05.92

Институт макромолекулярной химии
Чехо-Словацкой Академии наук

УДК 541(64+14):542.954

© 1992 г. К. Ш. Ташрипов, А. Тоиров, Ю. Н. Сазанов

ТВЕРДОФАЗНАЯ ТЕРМОФОТОХИМИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ

Масс-спектрометрическим и ИК-спектроскопическим методами изучено влияние УФ-излучения на процесс твердофазной термической циклогидратации полиамидокислоты на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Найдены оптимальные условия для проведения фототермической циклогидратации полиамидокислоты, позволяющие понизить температуру имидизации путем оптического возбуждения функциональных групп, ответственных за циклизацию.

В последнее время появилось несколько работ [1–6], посвященных исследованию возможности управления реакциями поликонденсации путем использования светового излучения. Необходимо отметить, что, не-