

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 34

1992

№ 6

УДК 541.64:542.954

© 1992 г. Н. Г. Медзмарашвили, Л. И. Кирмелашвили,
Д. П. Харадзе, Ц. А. Гогуадзе, Р. Д. Кацарава

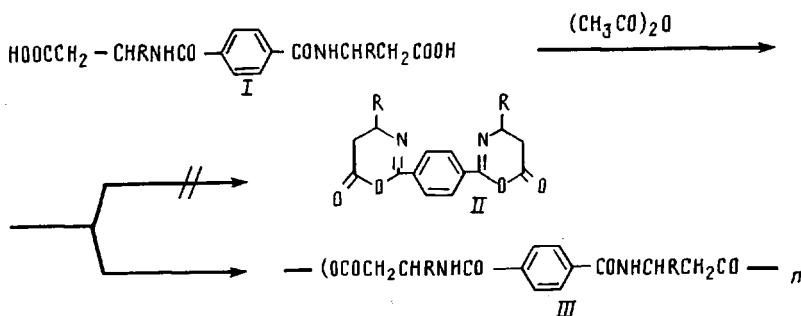
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИАНГИДРИДОВ

Получены линейные полiamидоангидриды в процессе обработки N,N-терефталоил-бис-β-аминокислоты кипящим уксусным ангидридом. Отсутствие циклизации (т. е. образование бисазлактонов) подтверждено ИК-спектрами.

В последние годы полiamидоангидриды привлекают внимание в качестве биосовместимых полимеров медицинского назначения, способных подвергаться неспецифическому гидролизу с контролируемой скоростью [1–3].

Большинство полiamидоангидридов, предназначенных для указанных целей, получены на основе «нефизиологических» мономеров. Это обстоятельство стимулировало синтез полiamидоангидридов на основе аминокислот глицина и β-аланина путем ангидридизации их N,N-диацильных (пиromеллитимидных, тримеллитимидных) бифункциональных производных [4].

Мы установили, что подходящими мономерами для синтеза полiamидоангидридов являются N-ацильные производные β-аминокислот, в случае которых нет необходимости в полной блокировке аминогрупп для предотвращения процессов циклодегидратации. Так, например, при обработке кипящим уксусным ангидридом N,N-терефталоил-бис-β-аминокислоты (I) в отличие от соответствующих производных α-аминокислот [5] не претерпевают циклизацию до бисазлактонов (II) и, вместо них, образуют линейные полiamидоангидриды (III) с $\eta_{sp} \leq 0.19$ дL/g (гексаметапол., $c=0.5$ г/dL):



где $R=H, C_6H_5$.

Об образовании соединений (III) свидетельствует сохранение в ИК-спектрах полос валентных колебаний NH (3350 см^{-1}) и C=O (1660 – 1680 см^{-1}) амида, исчезновение полосы 1710 см^{-1} (COOH) и появление

ангидридных полос в области 1800–1810 см⁻¹ (с) и 1740–1750 см⁻¹ (ср). ($\Delta\nu=60$ см⁻¹ и соотношение интенсивностей полос соответствуют лит. данным [6].) Образование соединения (III) было подтверждено на модельных реакциях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leong K. W., Simonte V., Langer R. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 4. P. 705.
2. Albertsson A. C., Lundmark S. // Polymer Med. Devices. 1989. V. 18. № 3. P. 135.
3. Hartmann M., Schulz V., Pinther P. Пат. 270080 ГДР. 1989 // РЖХим. 1990. 5C609 II.
4. Staubli A., Ron E., Langer R. // 197th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet. Dallas. Washington (D. C.), 1989. P. 876.
5. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Кирмелашивили Л. И., Заалишвили М. М. // Acta Polymérica. 1985. В. 36. № 1. С. 29.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.

Институт молекулярной биологии
в биохимической физики

Поступила в редакцию
15.05.91

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. А. И. Тарасов, А. М. Афанасьев, М. А. Власова,
В. А. Новожилов

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ РЕДКОСШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Методом потенциометрического титрования изучено влияние концентрации этанола на конформационные переходы макромолекул редкосшитого полиэлектролита – сополимера акриловой кислоты и тетрааллилпентаэритрита, диспергированного в бинарных водно-этанольных смесях. Зависимости pH от $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$ или pK_a от α (α – степень

нейтрализации полимера, pK_a – константа диссоциации COOH-групп) характеризуются наличием двух плато, границы которых по мере роста концентрации спирта постепенно сближаются. Плато I, расположенное в области невысоких значений α , объясняется двумя конкурирующими процессами: сжатием сферической макромолекулы в результате ухудшения термодинамического качества растворителя, усиливающимся с ростом содержания спирта, и расширением сферы под действием электростатического отталкивания ионизированных групп полимера. Плато II, расположенное в области высоких значений α , обусловлено эффектом конденсации противоионов. Изменения конформации макромолекул полимера в изученных системах связаны также с особенностями структуры водно-спиртовых смесей, изменяющейся в зависимости от состава среды.

Известно [1], что в водных растворах линейных полиэлектролитов конформация макромолекул зависит от наличия гидрофобных групп в полимерной цепи и от степени ионизации α кислотных групп макромолекул. Так, в водных растворах полиметакриловой кислоты (ПМАК) в неионизованном и слабоионизованном состояниях возникает вторичная структура, связанная прежде всего с наличием метильных заместителей. При более высоких значениях α , достигаемых путем дальнейшего добавления нейтрализующего агента, наблюдается конформационный переход, который проявляется в аномальном ходе кривых титрования ПМАК [1].