

Циклопропанирование поливинилового спирта Cyclopropanation of polyvinyl alcohol

К.Г. ГУЛИЕВ, В.Э. ВАХАБОВА

K.G. GULIYEV, V.E. VAKHABOVA

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Сумгайыт, Азербайджан
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait, Azerbaijan
vusalavahabova@gmail.com; ipoma@science.az

Исследована реакция этерификации поливинилового спирта с хлорангидридом пара-аминофенилциклопропана карбоновой кислоты с целью получения разноразветвленного полимера, содержащего в боковых звеньях фрагменты поливинилового спирта и группы, amino- и циклопропановые кольца, а также другие фрагменты. В результате исследования был синтезирован новый полимер и определены его состав и структура на основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. Изучены свойства синтезированного полимера и установлено, что модифицированный полимер обладает высокими антимикробными свойствами, что позволяет использовать его в качестве антимикробного вещества в медицине.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, этерификация, хлорангидрид пара-аминофенилциклопропановой кислоты, антимикробные свойства

The esterification reaction of polyvinyl alcohol with para-aminophenylcyclopropane carboxylic acyl chloride has been studied in order to obtain a diversified polymer containing fragments of polyvinyl alcohol and groups, amino and cyclopropane rings, as well as other fragments in the side links of the macromolecule. As a result of the study, a new polymer was synthesized and its composition and structure were determined on the basis of IR and NMR spectroscopy data. The properties of the synthesized polymer have been studied and it has been established that the modified polymer has high antimicrobial properties, which makes it possible to use it as an antimicrobial substance in medicine.

Keywords: polyvinyl alcohol, esterification, chloroanhydride of para-aminophenylcyclopropane acid, antimicrobial properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-3-4-28-29

Введение

Полимерные производные с антимикробными свойствами в последние годы привлекают большое внимание [1–8]. При этом большинство опубликованных работ связано с синтезом полимерных эфиров карбоксисодержащих биоцидов, как правило, путем модифицирования хлорангидридами биологически активных низкомолекулярных соединений синтетических или природных гидроксилсодержащих полимеров. Весьма перспективными в плане создания новых антимикробных полимерных материалов являются функционально-замещенные полимеры.

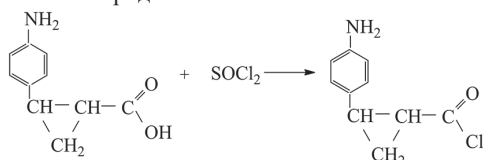
Модификация ПВС в растворе привлекает в последнее время все большее внимание, однако, за исключением небольшого числа работ [9–11], сведения, касающиеся этого метода получения сложных поливиниловых эфиров, носят патентный характер.

Экспериментальная часть

Материалы. Взаимодействие поливинилового спирта (ПВС) с хлорангидридом пара-аминофенилциклопропил карбоновой кислоты сопровождается образованием разноразветвленного полимера, содержащего в боковых звеньях фрагменты винилового спирта и циклопропанового кольца в сочетании с карбонильными и фениламинофрагментами.

В работе использовали ПВС, полученный щелочным омылением с остаточным молярным содержанием ацетатных групп 0,72% и молекулярной массой 56000.

Хлорангидрид аминофенилциклопропан карбоновой кислоты синтезировали взаимодействием соответствующей кислоты с избытком тионилхлорида.

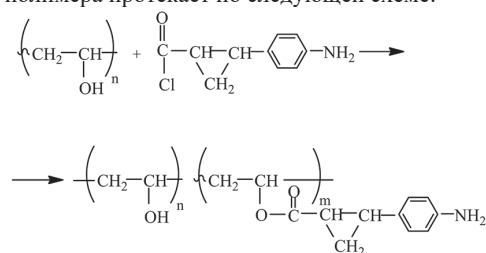


Спектры модифицированного полимера регистрировали на спектрометре Spekord M. 80, спектры ЯМР – на спектрометре BS-487 В Tesla (80 МГц) в растворе дейтерированного хлороформа.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе мы изучили антимикробные свойства синтезированных полимеров, содержащих в макромолекуле циклопропановые, карбонильные фениламинные фрагменты. Задача включала систематическое исследование антимикробности полимера, содержащего разные заместители у циклопропанового кольца. С этой целью был синтезирован поливинилциклопропан и исследованы его антимикробные свойства. Как и ранее [12, 13], в качестве растворителя использовали диметилацетамид, позволяющий получить достаточно концентрированные растворы ПВС при 30–40°C. Растворение полимера проводили в течение нескольких минут при 120°C в атмосфере инертного газа (азота). Контрольные опыты показали, что в этих условиях модификации ПВС молекулами растворителя не происходит. Это подтверждается и литературными данными [14]. Для удаления влаги и других примесей растворитель выдерживали над P₂O₅ и перегоняли в вакууме. Попытки использовать в качестве растворителя диметилформамид показали, что он обладает худшей растворяющей способностью по отношению к ПВС и позволяет получить концентрированные растворы последнего только при более высоких температурах.

Синтез полимера протекает по следующей схеме:



Структура полученного модифицированного ПВС была установлена на основе ИК-спектроскопии и элементного анализом. В ИК-спектре полученного модифицированного ПВС были обнаружены полосы поглощения, характерные для циклопропановой группы (1030–1035 см⁻¹). Наличие в спектре полосы поглощения в области 1710 см⁻¹ характеризует валентные колебания карбонильных групп,

присутствующих в синтезированном полимере, а полосы поглощения в области 3500–3600 см⁻¹ относятся к гидроксильным группам.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают структуру модифицированного полимера. Образование такой структуры подтверждается и данными ЯМР-спектроскопии. Установлено, что спектры ЯМР содержат резонансные сигналы для протонов бензольного кольца ($\delta = 6,85\text{--}7,25$ м.д.) и циклопропановые фрагменты ($\delta = 0,75\text{--}1,75$ м.д.).

Показано, что при высоких температурах степень замещения постепенно понижается, вероятно, из-за побочного взаимодействия растворителя и хлорангидрида [15].

При исследовании реакции в растворе выявлено, что процесс практически закончивается через 1 час, степень замещения существенно зависит от температуры реакции, а также концентрации и соотношения реагентов.

Из рис. 1 видно, что зависимость степени замещения от температуры при реакции ПВС и хлорангидрида аминофенилциклопропанкарбоновой кислоты в растворе диметилацетамида имеет экстремальный характер с максимумом при 60°C.

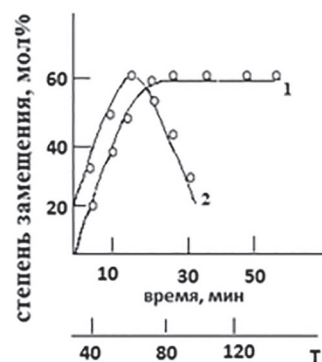


Рис. 1. Зависимость степени замещения от времени (1) и температуры реакции (2) концентрации 0,65 М и 60° (1), время 1 час (2).

Экстремальный характер имеет также и зависимость степени замещения от концентрации исходных реагентов. В этом случае возрастание степени замещения с увеличением концентрации определяется повышением скорости основной реакции. Понижение степени замещения при дальнейшем увеличении концентрации, вероятно, связано с трудностью перехода в раствор большого количества ПВС. Показано, что при высоких концентрациях часть ПВС переходит в раствор даже при достаточно длительном выдерживании в диметилацетамиде при 130°C.

Известно, что поливиниловые эфиры некоторых кислот, хлорангидриды которых обладают повышенной устойчивостью к гидролизу, можно получить при взаимодействии хлорангидрида с ПВС в условиях реакции Шоттен-Баумана [16, 17]. Мы также использовали эту реакцию в настоящей работе.

Полученные результаты представлены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость степени замещения от времени этерификации на границе раздела фаз. Органическая фаза бензол, хлорангидрид: ПВС=1 моль; 1 основно-моль, концентрация 0,5 М, температура 30°C, количество NaOH – 1 моль/моль хлорангидрида.

Как видно из рис. 2, взаимодействие хлорангидрида пара-аминофенилциклопропанкарбоновой кислоты и ПВС в указанных условиях протекает достаточно быстро, заканчивается за 35 минут. Повышение температуры реакции через 35 минут приводит к возрастанию степени замещения. Вероятно, на этом участке увеличение скорости основной реакции сказывается в большей степени, чем увеличение скорости гидролиза хлорангидрида.

Наличие в боковой цепи полимера ПВС фрагментов аминофенилциклопропанового кольца в сочетании с карбонильной группой должно способствовать улучшению антимикробных свойств. Выявлено, что антимикробные свойства зависят от замещения аминофенилциклопропанкарбоновой кислоты, при увеличении её количества в составе полимера ПВС увеличиваются его антимикробные свойства, и водорастворимость модифицированных ПВС также зависит от степени замещения гидроксильных групп.

Показано, что при степени замещения ПВС ~20% получаемый полимер не только показывает хорошие антимикробные свойства, но и сохраняет водорастворимость.

Выводы

Синтезирован новый полимер и показано, что полученные сополимеры проявляют высокую антимикробную активность по отношению к стафилококку и кишечной палочке.

Также реакцией этерификации поливинилового спирта с хлорангидридом пара-аминофенилциклопропанкарбоновой кислоты синтезирован полифункциональный полимер, содержащий в макроцепи гидроксильную, карбонильную, пара-аминофенилциклопропановую группы, и установлены его состав и структура.

Результаты исследования можно рассматривать как путь для создания новых материалов медицинского назначения, обладающих антимикробными свойствами.

Выявлено, что при ацилировании поливинилового спирта в растворе с хлорангидридом пара-аминофенилциклопропанкарбоновой кислоты степень замещения в оптимальных условиях достигает достаточно высоких значений, приближаясь в конце реакции к почти полному.

Показано, что при степени замещения ПВС ~20% получаемый полимер не только показывает хорошие антимикробные свойства, но и сохраняет водорастворимость.

Литература

1. A. Munoz-Banilla, M. Fernandez-Garcia. Polymeric materials with antimicrobial activity // Progress Polym. Sci. 2012 V.37. p. 281–339.
2. Донцова Э.П., Жарненкова О.А., Снежко А.Г., Узденский В.Б. Полимерные материалы с антимикробными свойствами // Пластик, 2014, Т. 131, №1–2, с. 30–35.
3. Ивашев М.Н., Круглая А.А., Савенко И.А. Усманский Ю.В., Сергиенко А.В., Лысенко Т.А., Куянцева А.М., Арлыт А.В., Зацепина Е.Е., Ефремова М.П., Шемонаева М.В., Масликова Г.В., Сампиева К.Т., Струговщик Ю.С., Врубель М.Е., Алиева М.У. Биологическая активность соединений, полученных синтетическим путем, Фундаментальные исследования №7, 2012, с. 441–444.
4. Tatsuo Tashiroa, Antibacterial and Bacterium Adsorbing Macromolecules, Macromol. Mater. Eng. 2001, 286, p. 63–87.
5. El-Refaie Kenawy, S. D. Worley, and Roy Broughton The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review, Biomacromolecules, Vol. 8, No. 5, 2007 p. 1359–1384
6. Salaun J. Cyclopropane derivatives and their diverse biological activities. Topics in current chemistry: ring compounds in organic synthesis VI, 2000, pp. 1–67.
7. Бардасов И.Н., Голубев Р.В., Алексеева А.Ю. и др. Синтез и биологическая активность оксиранов и циклопропанов на основе арилиденпроизводных димера малонитрила. Вестник Казанского технологического университета, 2010, №9, с. 116–119.
8. Wei Ke, Na-Bo Sun, d Hong-Ke Wu. Synthesis, Crystal Structure and Biological Activity of 4-Cyclopropyl-3-[(3-fluorobenzyl)thio]-5-methyl-4H-1,2,4-triazole Monohydrate. Asian J. Chem, 2013, Vol. 25, N. 15, pp. 8723–8726.
9. A. Carpov, D. Dragan, Angew, Macromolec. Chemie, 24, 101, 1972.
10. F.W. Harris, L.K. Post, Polymer Preprints, 16, 622, 1975.
11. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Овчаров К.Е., Авт. Свид. 426495, 1974.
12. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В. Высокомолекулярные соединения, В19, 234, 1977.
13. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В. Высокомолекулярные соединения, В18, 856, 1976.
14. A. Carpov, S. Maxim, M.Dima, Rev. Roumania chimie, 21, 1097, 1976.
15. В.М. Савинов, Л.Б. Соколов. Высокомолекулярные соединения 7, 2156, 1965.
16. M.Tsuda, Macromolec.chem. 72, 174. 1964.
17. Шермергорн И.М., Камардин Ю.Б., Магдеев И.М. Высокомолек. Соед., Б9 419, 1967.