

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
X Международной конференция студентов и молодых ученых

РОССИЯ, ТОМСК, 23–26 апреля 2013 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

X INTERNATIONAL CONFERENCE OF STUDENTS AND YOUNG SCIENTISTS

RUSSIA, TOMSK, April 23–26, 2013

Томск 2013

бензольном положении, 2 формаза из них не встречались в литературе и синтезированы впервые.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 12-03-31594 мол_а.

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

1. Zollinger H. Diazo Chemistry // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo, 1994. – 436;
2. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Manas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // Chem. Rev. – 2006. – 106. – P. 4622–4643.
3. Trusova M.E., Krasnokutskaya E.A., Postnikov P.S., Choi Y., Chi K.-W., Filimonov V.D. A Green Procedure for the Diazotization–Iodination of Aromatic Amines under Aqueous, Strong-Acid-Free Conditions // Synthesis. – 2011. – №. 13 – P. 2154–2158.
4. Zollinger H. Chemie der Azofarbstoffe // Birkhauser Verlag Basel und Stuttgart, 1958. – 345 p.
5. Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Chi K.-W. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability // Organic letters. – 2008. – 10. - 18. – P. 3961–3964.
6. Chaturbhuj G.U., Akamanchi K.G. Copper catalyzed Gomberg–Buchmann–Hey reaction using aryldiazonium tosylate // Tetrahedron Letters. – 2011. – 52. – P. 4950–4953.
7. J. B. Gilroy, P.O. Otieno, M.J. Ferguson, R. McDonald, R.G. Hicks Synthesis and Characterization of 3-Cyano- and 3-Nitroformazans, Nitrogen-Rich Analogues of β -Diketimine Ligands //Inorg. Chem. – 2008 – V. 47 – P1279–1286.

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛАКТИДА И ГЛИКОЛИДА

М.А. Поздняков¹, Д.Н. Лыткина¹, Е. В. Зенкова², В. В. Ботвин¹

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А. Г. Филимошкин^{1,2}

¹Томский государственный университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: mks123@yandex.ru

SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF LACTIDE AND GLYCOLIDE

M. A. Pozdnyakov¹, D. N. Lytkina¹, E. V. Zenkova², V. V. Botvin¹

Scientific advisor: Prof., Dr., A. G. Philimoshkin^{1,2}

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mks123@yandex.ru

Polymers and copolymers of oxyacids are unique biodegradable and biocompatible materials. They are widely used in medicine and technique nowadays. However high-molecular-weight polymers of glycolic and lactic acids can not be obtained by direct polycondensation of the corresponding oxycarboxylic acids. Therefore polyglycolide and polylactide are synthesized by ring-opening polymerization of corresponding cyclic diesters i.e. glycolide and lactide. Cyclic diesters were synthesized by thermal depolymerisation of corresponding oligomers in the presence of SnCl₄.

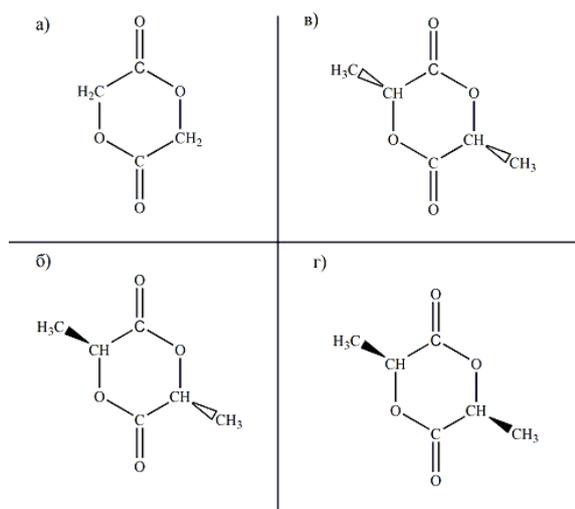


Рис. 1. Стереизомеры циклических диэфиров: а) гликолид; б) DL-лактид; в) L-лактид; г) D-лактид

При этом с учётом постоянного роста цен на ископаемое сырьё (нефть, газ, уголь), одним из наиболее перспективных и экономически выгодных направлений считается создание производств биоразлагаемых полимерных материалов с использованием возобновляемых биологических ресурсов, в частности, растительного сырья [1].

Биоразлагаемые полиэферы, такие как полилактид и полигликолид, в литературе часто обозначают как полимолочная и полигликолевая кислоты соответственно. Однако получить полимеры с высокой молекулярной массой прямой поликонденсацией соответствующих кислот невозможно из-за обратимости реакции поликонденсации. Поэтому, полимеры получают полимеризацией с раскрытием цикла соответствующих циклических диэфиров – гликолида и лактида. Поскольку атомы углерода в лактиде с метильными группами хиральны, то лактид может существовать в трёх диастереомерных формах: L-лактид, D-лактид и DL-лактид [3]. Целью работы является синтез, выделение и идентификация циклических диэфиров – лактида и гликолида, являющихся исходными мономерами для синтеза полимеров медицинского назначения.

Синтез циклических диэфиров проводили в несколько этапов – каталитической олигомеризации соответствующих оксикислот с последующей деполимеризацией полученных олигомеров и отгонкой продуктов. В качестве исходных веществ для синтеза диэфиров служили олигомеры гликолевой и молочной кислот со степенью полимеризации около 10.

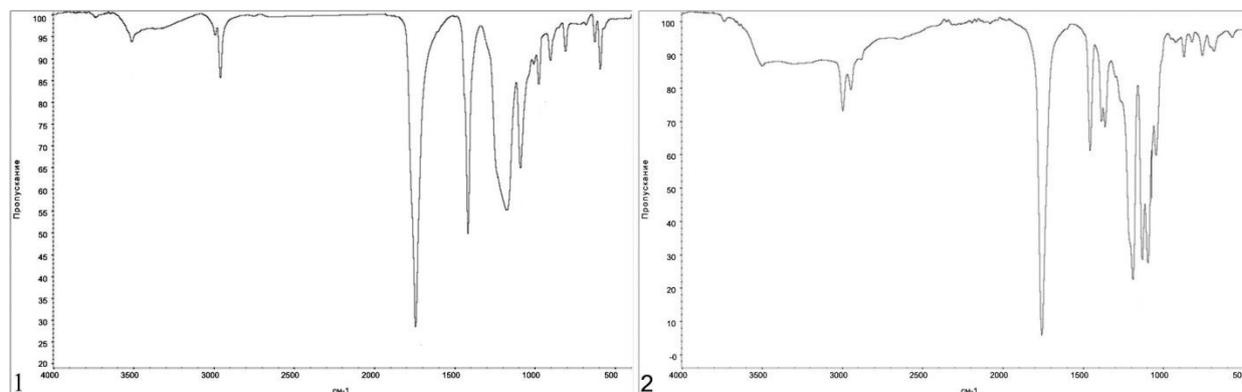


Рис. 2. ИК-спектры олигомеров гликолевой (1) и молочной (2) кислот.

Для конверсии олигомеров в циклические диэфиры, в трёхгорлую колбу (1), снабжённую капилляром для азота (2), термометром (3) и насадкой Вюрца (4) с холодильником (5), охлаждаемой колбой-

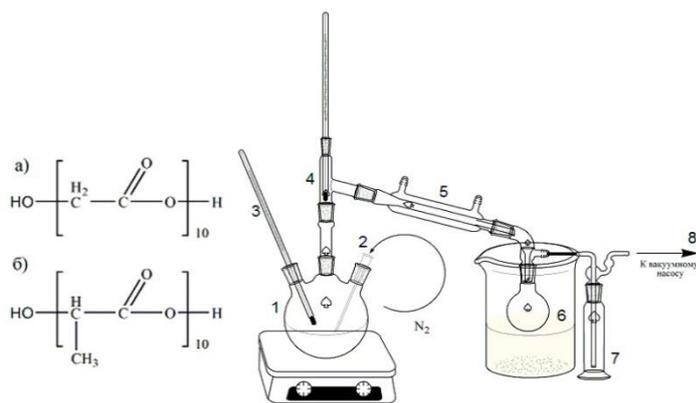


Рис. 3. Установка для синтеза циклических диэфиров из а) олигогликолевой и б) олигомолочной кислот

приёмником (6), ловушкой (7) и вакуумным насосом (8), загружали порошок олигомера, 2 масс% катализатора – хлорида олова (IV). Продували установку азотом, понижали давление до 10–15 мм.рт.ст, подавали в рубашку холодильника воду с температурой 90 °С и включали нагрев. Систему выдерживали при 270-280 °С и 10 - 15 мм.рт.ст в течение 2 часов. Перемешивание смеси в колбе

осуществляли током сухого, дополнительно очищенного от атмосферного кислорода, азота из центральной магистрали. Образующиеся циклические диэфиры выносятся током азота и накапливаются в охлаждаемой льдом колбе-приёмнике. Выход лактида составляет 80%, гликолида – 73%. Для предотвращения выноса продукта в вакуумную магистраль, использовали охлаждаемую льдом ловушку.

Очистку циклических диэфиров проводили перекристаллизацией из сухого нагретого до 65 °С этилацетата [2]. Осадок отфильтровывали и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 30 °С. Идентификацию продуктов проводили методом ИК-спектроскопии.

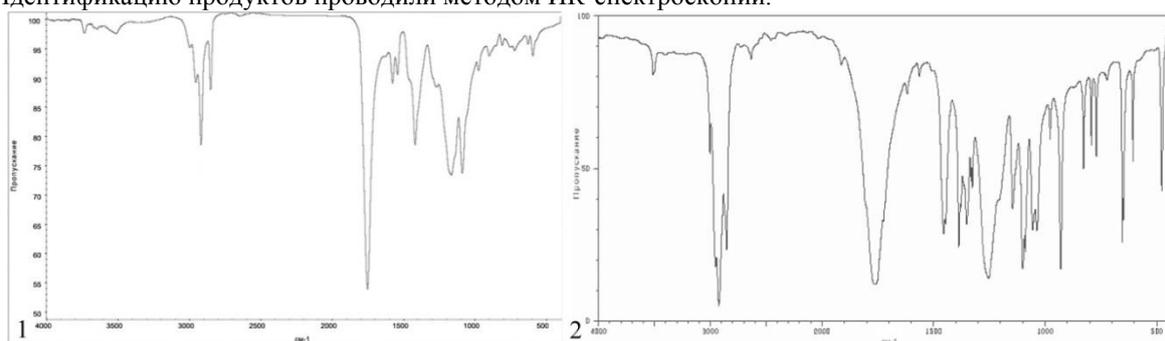


Рис. 4. ИК-спектры гликолида (1) и лактида (2).

Таким образом, проведен многократный синтез диэфиров с отработкой операций и приемов, а также идентификация двух циклических мономеров (гликолида и лактида), которые получают с выходами 73–80%. Предварительные опыты показали, что, будучи продуктами высокой степени чистоты, они количественно превращаются в соответствующие полимеры под действием октоата олова в качестве катализатора катионной полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Donald Garlotta. A literature review of Poly(Lactic acid)// Journal of Polymers and the Environment. – 2001. – V.9. – No2. – P. 63 – 64.
2. F.E. Kohn, J. G. van Ommen and J. Feijen. The mechanism of the ring-opening polymerization of lactide and glycolide// Eur.Polym.J. – 1983. – V.19. – №12. – P. 1081 – 1088.
3. M. Vert Biodegradable polymers and plastics. – Amsterdam.: CRC Press Taylor & Francis Group, 1997. – 510 p.