

УДК 541.13+541.14:547(583+565)

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНДИАМИДОДИСУЛЬФИМИДА
ДИСАХАРИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
ФОТОЭЛЕКТРОХИМИИ**

Э.М.Кулиев, Н.Р.Бекташи, Т.А.Асланов

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана
AZ 5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124; e-mail: ipoma@science.az*

Методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии изучено молекулярно-массовое распределение продуктов процесса фотоэлектрохимической олигомеризации этилендиамидодисульфимида дисахаринкарбонической кислоты. Показано, что в зависимости от освещенности света процесс сопровождается образованием олигомерных макромолекул, молекулярная масса которых колеблется в интервале 1340-3068 (M_w) и 950-1850 (M_n). Отмечается, что разработанные условия позволяют синтезировать олигомеры с регулируемыми параметрами молекулярно-массового распределения.

Ключевые слова: фотоэлектрохимия, эксклюзионная хроматография, молекулярно-массовое распределение.

Ранее в работах [1-6] нами были представлены результаты эксклюзионно-хроматографических (ЭХ) исследований по молекулярно-массовому распределению (ММР) продуктов олигомеризации ряда соединений, синтезированных в условиях фотоэлектрохимического (ФЭХ) инициирования. Были выявлены некоторые особенности процесса олигомеризации, связанные с особенностями самого процесса ФЭХ инициирования. Работы [1-4] посвящены изучению ФЭХ олигомеризации метакриловой кислоты. Показано, что при уменьшении, а также увеличении мощности электроламп можно синтезировать олигомеры с молекулярной массой (ММ), колеблющейся в диапазоне 870-9800 (M_w) и 700-9300 (M_n). На основе полученных результатов по ЭХ выявлены ФЭХ условия, позволяющие синтезировать олигометакрилаты с различными параметрами ММР, вплоть до полного получения монодисперсного продукта.

Работа [4] посвящена ЭХ исследованию процесса ФЭХ синтеза олигохлорметакрилатов магния. Отмечается, что, регулируя состав олигомеров по ММ, можно получить материалы с различными антикоррозионными свойствами. В работе [5]

приведены исследования молекулярно-массовых характеристик полифункциональных полимерных комплексов на основе полиаминов и тиокарбамида, содержащих в макроцепи эписульфидные гетероциклы, нитрильные, аминные и амидные группы, а также фрагменты четвертичных аминов и хлора. В работе [6] исследована реакция окислительной ФЭХ поликонденсации имида 4-сульфоизофталевой кислоты методом электролиза в водном растворе серной кислоты при облучении реакционной зоны видимым светом. По результатам исследования при различных значениях освещенности разработаны условия синтеза олигомеров имида 4-сульфоизофталевой кислоты в диапазоне ММ 2000-5000, характеризующихся низкими степенями полидисперсности. Изучены антикоррозионные свойства полученных олигомеров. Таким образом, проведенные нами исследования по ЭХ показывают, что независимо от природы применяемого мономера, изменением тех или иных параметров реакции (мощность электроламп, освещенность света, плотность тока, температура и т.д.) в условиях ФЭХ инициирования можно синтезировать олигомеры с регулируемыми параметрами

ММР и свойствами, которые, в свою очередь, позволяют получить полимерные материалы с заранее заданными свойствами.

Продолжая исследования в этом направлении, в настоящей работе было осуществлено исследование процесса ФЭХ

олигомеризации этилендиамидодисульфимида дисахаринкарбоновой кислоты и выявлены параметры ММР синтезированных продуктов в зависимости от условий, в частности от освещенности света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олигомеризация этилендиамидодисульфимида дисахаринкарбоновой кислоты осуществлена по методике [6] при электролизе в водном растворе серной кислоты.

ММР осуществлено методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе "Kovo" (Чехия) с рефрактометрическим детектором. Использованы две колонки размерами 1.3-150 мм. Неподвижная фаза Separon SGX с размером частиц 7

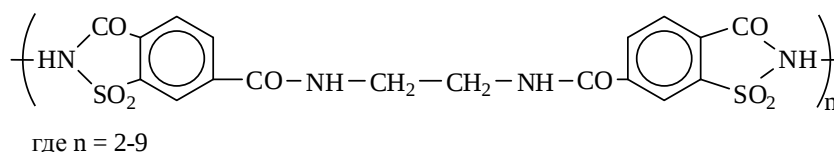
мкм, пористостью 100 Å. Элюент – диметилформамид (ДМФА), скорость его подачи – 0.3 мл/мин. Температура колонки 20-25°C.

Калибровочную зависимость $\lg M$ от V_R в диапазоне $M = (1.5 \times 100) \cdot 10^2$ построили с использованием полиэтиленгликолевых стандартов по методике [6]. Она описывается уравнением $V_R = C_1 - C_2 \lg M$, где $C_1 = 24.4$, $C_2 = 4.0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты эксклюзионно-хроматографических исследований продуктов олигомеризации этилендиамидодисульфимида дисахаринкарбоновой кислоты показали, что в зависимости от условий, в частности

от освещенности света, ФЭХ инициирование указанного мономера сопровождается образованием олигомеров со следующей структурой и суммарными ММ, колеблющимися в интервале 1340-3068 (M_w) и 950-1850 (M_n) (табл., образцы 1-3):



Молекулярно-массовое распределение продуктов реакции олигомеризации этилендиамидодисульфимида дисахаринкарбоновой кислоты в условиях фотоэлектрохимического инициирования

№ п.п.	Освещенность света, $\text{Lk} \cdot 10^{-3}$	Содержание фракции, %	ММР*			ММ $V_{R(\max)}$	Выход, %
			M_w	M_n	M_w/M_n		
1	20	28	1340	950	1.41	11.0 (2240) 12.5 (950)	32
		72	2036	1656	1.23		
			1070	1010	1.06		
2	25	57	2035	1351	1.51	10.5 (3000) 12.5 (950)	46
		43	2776	2056	1.35		
			1054	995	1.05		
3	30	70	3068	1850	1.66	9.9 (4220) 12.5 (950)	78
		30	3920	2840	1.38		
			1030	980	1.05		

* Жирные цифры по столбцам соответствуют суммарным значениям параметров ММР.

Установлено, что при этом наблюдается заметная тенденция к повышению всех параметров ММР, в том числе степени превращения мономера. Из представленных в таблице данных видно, что превращение исходного мономера в значительной степени зависит от освещенности света и наименьший выход реакционных продуктов наблюдается при ее значении в $20 \cdot 10^{-3}$ Лк. При этом выход продуктов олигомеризации или степень превращения исходного мономера составляла 32%. Дальнейший рост освещенности приводит к повышению выхода до 78%.

Повышение наблюдалось также в значениях ММ продуктов олигомеризации ($M_w = 2036, 2776, 3920$, $M_n = 1656, 2056, 2840$, образцы 1, 2 и 3, соответственно). Суммарные параметры ММР в первом случае соответствуют примерно тримеру и димеру ($M_n = 950$), а с повышением освещен-

ности увеличиваются и приобретают более высокие значения: сначала $M_w = 2035$ (~тетрамер) и $M_n = 1351$ (~тример) ($25 \cdot 10^{-3}$ Лк), далее $M_w = 3068$ (~гексамер) и $M_n = 1850$ (~тетрамер) ($30 \cdot 10^{-3}$ Лк). Следует отметить, что при этом степень полидисперсности M_w/M_n ВМФ, а также суммарного продукта меняется в пределах 1.23-1.38 и 1.41-1.66, когда как идентичные параметры низкомолекулярной фракции почти не меняются (1.025-1.06) и практически является димером.

Более наглядную картину о влиянии освещенности света на ММР можно увидеть из характерных эксклюзионных хроматограмм соответствующих продуктов. Как следует из хроматограммы, представленной на рис. 1, при всех условиях продукты реакции олигомеризации обладают бимодальностью (кривые 1-3).

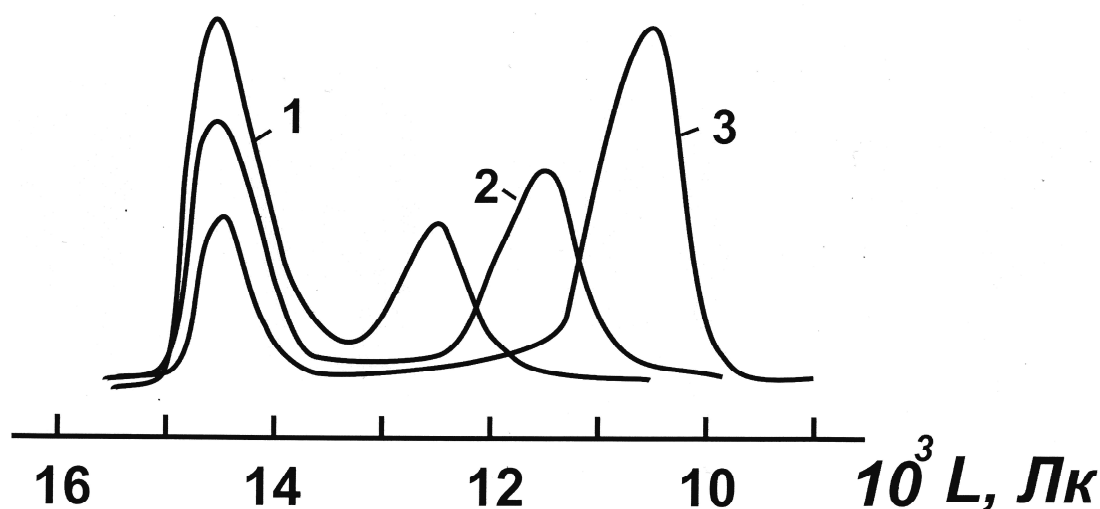


Рис. 1. Эксклюзионные кривые динамики изменения ММР в зависимости от освещенности света. Освещенность света: 20 (1), 25 (2) и 30 (3) $\text{Лк} \cdot 10^{-3}$. $Q = 8 \text{ А} \cdot \text{ч}$, $T = 60-70^\circ\text{C}$. Колонки 1.3-150 мм, адсорбент "Separon SGX", $D = 100 \text{ \AA}$. Элюент – ДМФА – 0.3 мл/мин., $T = 20-25^\circ\text{C}$, детектор рефрактометрический.

Так, первая модальность на их хроматограмме, фиксируемая при $V_R = 12.5$, соответствует димеру, количество которого понижается с ростом освещенности с 72 до 30% (табл.). Вторая модальность, соответствующая ВМФ, при тех же условиях смещается в сторону низких значений V_R от 11.0 до 9.90, т.е. растет их ММ, а также со-

держание от 28 до 70%, как указано в таблице. Интересно отметить, что ВМФ продуктов в точках максимума ($V_{R_{\max}}$) характеризуются более высокими ММ и растут в пределах $M_n = 2240-4220$ (от пентамера до нонамера). Это показывает возможность синтеза в указанной системе ФЭХ иницирования более однородного олигомера с

указанными параметрами. Таким образом, бимодальность кривых, безусловно, связана с возникновением в акте инициирования этилендиамидодисульфимида дисахарин-карбоновой кислоты двух активных центров, участвующих в образовании в составе реакционных продуктов димера и олигомера (ВМФ) с разными содержаниями.

Аналогичные закономерности также получаются из характера кривых, представленных на рис. 2 и изображающих ди-

намику изменения ММ в зависимости от условий ФЭХ олигомеризации (кривые 1-5). Линейный характер кривых и синхронность изменения M_w и M_n , как указывалось в наших предыдущих исследованиях, показывают, что порядок роста цепи при формировании макромолекул носит упорядоченный характер. Эти факторы благоприятствуют изучению кинетических закономерностей процесса, а также позволяют синтезировать олигомеры с регулируемой ММ.

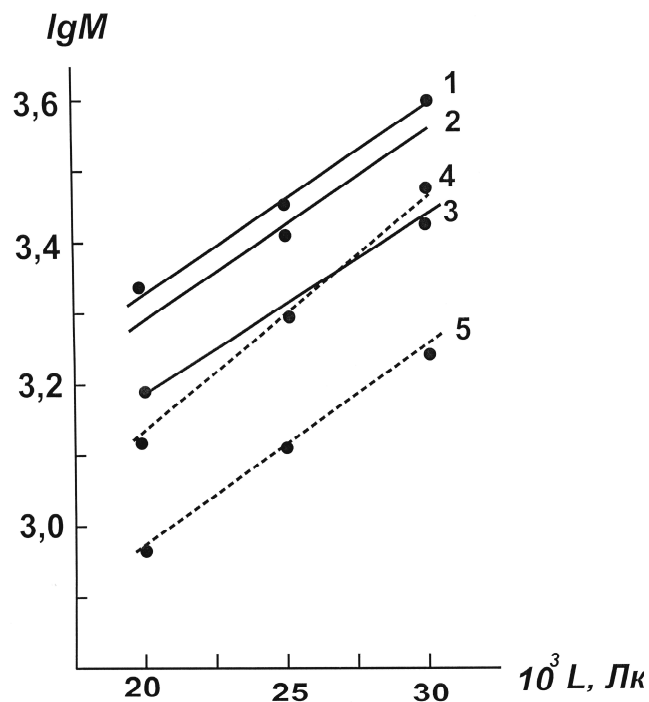


Рис.2. Зависимость $\lg M$ от освещенности света. 1: M_n в точках максимума, 2, 3 и 4, 5 M_w и M_n ВМФ и суммарных продуктов, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- Бекташи Н.Р., Кулиев Э.М., Алиева Д.Н. и др. / V Бакинская междуна. конф. по нефтехимии. 2002. С. 258.
Bekdashi N.R., Kuliiev E.M., Aliieva D.N. et al. / V Bakinskaya mezhdu. konf. po neftekhemii. 2002. S. 258.
- Кулиев Э.М., Бекташи Н.Р. / Научная конф., посвященная 95-летию акад. М.Ф.Нагиева. Баку. 2003. С. 195.
Kuliiev E.M., Bekdashi N.R. / Nauchnaya konf., posveshchennaya 95-letiyu akad. M.F.Nagiyeva. Baku. 2003. S. 195.
- Bekdashi N.R., Kuliiev E.M., Bekdashi S.A. et al. // Azerbaijan chemical journal. 2007. № 1. P.69-71.
- Кулиев Э.М., Бекташи Н.Р., Гусейнов И.А. и др. / Современные проблемы химии мономеров и полимеров. Сумгайыт. 2009. С. 112.
Kuliiev E.M., Bekdashi N.R., Guseynov I.A. et al. / Sovremennyye problemy khimii monomerov i polimerov. Sumgayit. 2009. S. 112.
- Бекташи Н.Р., Джафаров В.А. Высокоэффективная эксклюзионная хроматография полифункциональных эписульфидсодержащих олигомеров. // Высокомолек. соед. 2004. А. Т.

46. № 12. С. 2028.

Бекташи Н.Р., Джафаров В.А. Високоеф- фективнауа ексклюзионнауа хро- мато- графияуа полифункционалних еписулфидсодер- жасщикх олигоме- ров. // Высокомолек. соедин. 2004. А. Т.

46. № 12. С. 2028.

6. Kuliev E.M., Bektashi N.R., Aslanov T.A. et al. Electrochemical oxidative polycondensation of *p*-xylolsulfoamide in the aqueous solutions of sulphur acid. // Azerbaijan chemical journal. 2013. №2. P. 75-78.

**FOTOELEKTROKİMYƏVİ METODLA SİNTEZ OLUNMUŞ
ETİLENDİAMİNODİSULFİMİD DİSAXARİNKARBON TURŞUSUNUN
OLİQOMERLƏŞMƏ MƏHSULLARININ MOLEKUL-KÜTLƏ PAYLANMASI**

E.M.Quliyev, N.R.Bektaş, T.A.Aslanov

Yüksək effektivli eksklyuzion maye xromatoqrafiyası metodu ilə etilendiamidodisulfimid disaxarinkarbon turşusunun oliqomerləşməsi öyrənilmişdir. Işıqlanmadan asılı olaraq makromolekullu oliqomerlərin molekul kütlələrinin 1340-3068 (M_w) u 950-1850 (M_n) intervalında dəyişməsi göstərilmişdir. Qeyd olunur ki, öyrənilmiş şərait molekul kütləsi parametrləri idarə olunan oliqomerləri sintez etməyə imkan verir.

Açar sözlər: fotoelektrokimya, eksklyuzion xromatoqrafiya, molekul-kütlə paylanması.

**STUDY INTO MASS-MOLECULAR DISTRIBUTION OF REACTION PRODUCTS OF
OLIGOMERIZATION OF ETHYLENEDIAMIDOSULFIMIDE OF DISACCHARIN
CARBON ACID SYNTHESIZED BY PHOTHOELEKTROCHEMICAL METHODS**

E.M.Kuliev, N.R.Bektashi, T.A.Aslanov

Using methods of high effective exclusion chromatography, the authors have analyzed the molecular-mass distribution of products of photo-electrochemical oligomerization of etilendiamidosulfimid of disaccharin carbon acid. It revealed that depending upon illuminance the process is accompanied by formation of oligomer macromolecules with masses ranging between 1340-3068 (M_w) and 950-1850 (M_n). Conditions obtained make it possible to synthesize oligomers with regulated parameters of molecular-mass distribution.

Keywords: photo-electrochemistry, exclusion chromatography, molecular-weight distribution.

Поступила в редакцию 29.01.2014.