

4. Литвиненко Г.С., Хлуднева К.И., Яловенко Е.Г., Пралиев К.Д. и др. Местноанестезирующая активность и токсичность 10 новых производных декагидрохинолина и октагидропиридина //Вопросы фармации. Мин. здравоохранения КазССР. - 1988. - С. 83.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1,2-ДИМЕТИЛ-4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-4-ОКСИ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

М.А. Оспанов, Р.И. Баскумбаев, Н. Келжанова, Ж.А. Абилов, М.Ж. Турмуханова

Установлено строение индивидуальных эпимеров новых производных N-CH₃-замещенных фенилацетиленовых транс-декагидрохинолинов.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF DERIVATIVES OF 1,2-DIMETHYL-4-PHENYLYETHYNYL-4-OXY-TRANS-DECAHYDROQUINOLINE

M.A. Ospanov, R.I. Baskumbayev, N. Kelzhanova, Zh.A. Abilov, M.Zh. Turmukhanova

Establish the structure of the individual epimers of new derivatives of N-CH₃-substituted trans-phenylacetylene decahydroquinoline

УДК 541.64

ВИНИЛБУТИЛ ЭФИРИ МЕН МАЛЕИН АНГИДРИДІ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРДІҢ КАТИОНДЫ ПОЛИМЕРМЕН ФАЗААРАЛЫҚ ШЕКАРАДАҒЫ КОМПЛЕКС ТҮЗУІ

С.Н. Рахадилова, Ж.К. Жатқанбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, ҚР
saniyarn@mail.ru

Алғашқы рет ерітіндіде және екі араласпайтын сұйықтықтардың фазааралық шекарасында винилбутил эфирі мен малеин ангидридi (ВБЭ-МА) негізіндегі сополимердің катионды полиэлектролит ретінде полидиметиламиноэтилметакрилатпен (ПДАЭМА) бірге интерполимерлік реакциялары зерттелген.

Сулы ерітінділердегі және фазалардың бөліну шекарасында түзілген полиэлектролитті комплекстердің құрамы анықталды. Полиэлектролитті комплекстің түзілуіне төменгі молекулалық тұздардың әсері ешқандай кедергі жасамайды, керісінше олар тұрақтанады деп дәлелденген. Сонымен қатар ВБЭ-МА сополимердің бутанол ерітіндісі және ПДАЭМА-тың сулы ерітіндісімен жанасқан кезде фазалардың бөліну шекарасында үлдір түзілетіні көрсетілген.

Полиэлектролиттер мен полиэлектролитті комплекстердің қатысуымен кооперативті ионды байланыстар негізінде алынған интерполимерлік реакция өнімдері бастапқы макромолекулалардың қасиеттеріне қарағанда аса бағалы, олар ерекше физика – химиялық, механикалық қасиеттерге ие болады. Қазіргі уақытта полиэлектролитті комплекстердің түзілуімен жүретін интерполимерлік реакциялардың ерекшеліктері, мәселелері, зерттеулері көптеген мақалаларда, әдебиеттерде жазылған. Өндірістік үрдістер, жаңа медициналық дәрілердің полимерлік түрлерін алу, күрделі биохимиялық процестерді моделдеу және тағы басқа салалар үшін осындай жүйелерді зерттеу, құру аса қажетті екенін дәлелдейді. Сондықтан интерполимерлік реакцияларды практикалық, теориялық жағынан зерттеу үшін жаңа полиэлектролитті комплекстерді ашу, пайдалану тиімді және өзекті болып табылады [1-3].

Мақалада бірінші рет ерітіндіде, винилбутил эфирі мен малеин ангидридi (ВБЭ-МА) негізіндегі сополимердің катионды полимермен - полидиметиламиноэтилметакрилатпен (ПДАЭМА) бірге фазааралық бөліну шекарасындағы интерполимерлік реакциялары қарастырылған.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Винилбутил эфирі мен малеин ангидридiнің сополимерленуі (радикалды сополимерлену) арнайы молибденнен жасалған таза ампулаларда, 60°C температурасы жағдайында жүргізілді, этилацетат ерітіндісінде және инициатор ретінде азо-бис-изомай қышқылының динитрилы (ДАҚ) қолданылды. Ампуладағы реакциялық қоспаны 5-7 минут бойы аргонмен үрлеп және ампуланы бітеп, оны термостатқа орнаттық. Реакциялық қоспамыздың аққыштығы төмендеген кезде, яғни

қоюлғанда ампуланы термостаттан шығарып суытамыз, содан кейін алынған сополимерлерді гександа бірнеше рет тұндырып, әрекеттеспеген мономерлерден тазаладық.

Суда еритін сополимерлерді алу үшін алынған сополимерлердің үлгілерін 4М NaOH спирттік ерітіндісінде ерітіп, сілтілік гидролизге ұшыраттық. Суда еритін сополимерлерді гексан–этилацетат (1:1) аралас ерітіндісінде тұндырып бөлдік.

Катионды полиэлектролитті диметиламиноэтилметакрилаттың (ПДАЭМА) радикалды полимерлену әдісі арқылы алдық. Синтез бөлме температурасында, сулы ерітіндіде және инициатор ретінде персульфат аммонийдің қатысуымен жүргізілді.

Барлық синтезделген заттарды бөліп, тазалағаннан кейін тұрақты массаға дейін кептіргіш-вакуум шкафта кептірдік.

Синтезделген полимерлердің фазааралық бөліну шекарасындағы комплекстері 1М ВБЭ-МА сополимерінің бутанол ерітіндісі 1М ПДАЭМА сулы ерітіндісімен жанасу нәтижесінде алынды.

Синтезделген заттардың құрамының анықтауын ИҚ-спектроскопиясының мәліметтері бойынша жүргіздік (ИҚ-спектрофотометр «Specord M-80» (Германия).

Полиэлектролитті комплекстердің құрамын потенциометриялық, турбидиметриялық және вискозиметриялық әдістері арқылы анықтадық.

Сополимер ерітінділерінің потенциометриялық титрлеуін тұрақты температурасы жағдайында «Ion Meter 3345» («Jenway», Германия) иономерде жүргіздік.

(Со)полимер ерітінділердің келтірілген тұтқырлығын $\eta_{\text{кел}}$ Уббелодде вискозиметр арқылы өлшедік, жүргізілген өлшеулердің мәліметтері бойынша оны келесі формуласымен есептедік:

$$\eta_{\text{кел}} = \eta_{\text{мен}} / C,$$

мұндағы $\eta_{\text{мен}} = (\tau - \tau_0) / \tau_0$, τ_0 – таза еріткіштің ағу уақыты, сек., τ – ерітіндінің ағу уақыты, сек. C – полимердің концентрациясы, моль/л.

Сополимер мен поликатионды полимердің ерітінділерінің және олардың комплекстерінің турбидиметриялық зерттеуін «UV-2401-PC Shimadzu» (Германия) спектрофотометрінде толқын ұзындығы 400нм өлшедік.

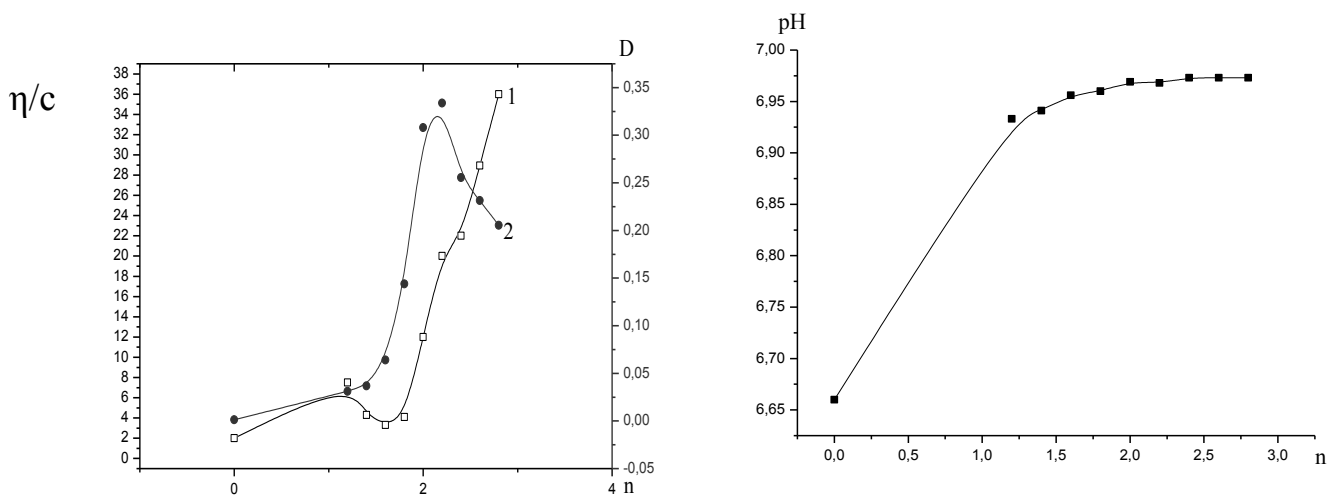
ВБЭ-МА сополимері мен ПДАЭМА-тың фазааралық шекарадағы реакциясы нәтижесінде алынған үлдірдің морфологиясын қарастыру үшін атомды-күшті немесе атомды–зондты микроскопты (Ntegra therma, Россия 100:100 μm , 3D) қолдандық.

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

Винилбутил эфирі мен малеин ангидридінің сополимері мен катионды полимердің сулы ерітінділерінде және екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында алынған полиэлектролитті комплекстерін (ПЭК) зерттеу үшін турбидиметриялық, вискозиметриялық, потенциометриялық әдістері пайдаланылды. Осы зерттеулердің мәліметтері 1-суретте келтірілген. Турбидиметриялық титрлеу қисығындағы максимум вискозиметриялық титрлеу қисығындағы минимумға сәйкес келді. Себебі екі полимердің өзара әрекеттесуінің нәтижесінде комплекс түзіледі, оның құрылымы бастапқы компоненттердің құрылымына қарағанда тығыз болғандықтан тұнбаға түседі. Сонымен вискозиметриялық өлшеумен алынатын тұтқырлықтың мәні төмендейді, ал турбидиметриялық әдісте-оптикалық тығыздықтың мәні жоғарлайды, яғни ерітіндіде лайлану пайда болады. Осы екі әдіспен алынған мәліметтер бойынша түзілген полиэлектролитті комплекстің (ПЭК) құрылымы тығыз екенін дәлелденді және оның құрамы $[\text{ПДАЭМА}]/[\text{ВБЭ-МА}] = 2:1$ екенін көрсетілді.

ВБЭ-МА негізіндегі сополимердің ерітіндісіне ПДАЭМА ерітіндісін қосқан кезде ортаның рН өседі, содан кейін рН-тың өзгерісі байқалған жоқ, ол да жүйеде комплекстің түзілгенін көрсетеді (1-сурет). Потенциометриялық мәліметтер вискозиметриялық, турбидиметриялық титрлеу нәтижелерімен сәйкес жүреді және поликомплексің құрамы стехиометриялық емес екенін көрсетеді. ВБЭ-МА сополимердің макромолекуласының тығыз құрылымы бұзылуы жүргендіктен, стехиометриядан ауытқуы пайда болады. Мұнда ионогенді малеин қышқылының тізбектері ВБЭ гидрофобты тізбектерімен қатаң алмасады.

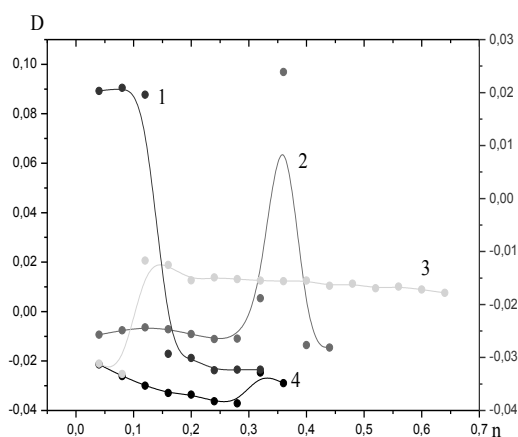
Сонымен сулы ерітінділерінде винилбутил эфирі мен малеин ангидриді негізіндегі сополимердің (ВБЭ-МА) және катионды полимердің интерполиэлектролитті реакциясында полиэлектролитті комплекстің сыйымды бөлшектері стехиометриялық емес құрамымен құралады.



1-сурет. ВБЭ - МА негізіндегі сополимер мен ПДАЭМА-тың судағы ерітінділердің титрлеу қисықтары. 1 – вискозиметриялық титрлеу; 2 – турбидиметриялық титрлеу; 3 – потенциометриялық титрлеу. Бастапқы мономерлік қоспа [ВБЭ]:[МА] = 60:40 мол.%. [ВБЭ-МА]=0,01 моль/л. [ПДАЭМА]= 0,01 моль/л.

Полиэлектролитті комплекстердің түзілу үрдісіне ерітінділердің иондық күші сияқты әсердің ықтимал екенін белгілі. Егер иондық күш өссе, онда олардың тұрақтылығы төмендейді және иондық күштің белгілі мәнінде полиэлектролитті комплекстер бұзылады. Алайда полимерлердің сулы ерітіндісіне төменгі молекулалық тұздарды қосқанда, гидрофобты жүйелер күшейеді, осының нәтижесінде түзілген ПЭК тұрақтанады [1,3].

2-суреттен көрсетілгендей ерітінділердің иондық күші 0,01 - 0,5 моль/л аймағында тек қана 0,05, 0,5 моль/л ерітінділердің иондық күші аймағында, белгілі мәнге дейін реакциялық қоспалардың лайлығы өсті. Ал басқа аймақтарында ПЭК-тің түзілуі байқалған жоқ. Демек полимерлердің сулы ерітінділеріне белгілі мөлшерде төменгі молекулалық тұздардың енуі комплекс түзу реакциясына ешқандай кедергі жасамайды, керісінше түзілген комплекс тұрақтанады. Себебі зерттелетін жүйедегі ВБЭ-МА сополимерінің құрамында винилалкил эфирінің тізбектерінің мөлшері жоғары болғандықтан, макромолекулалар арасында гидрофобтық байланыстар күшейеді. Сонымен қатар олар ортада төменгі молекулалық тұздар болған кезде күшейеді және түзілген ПЭК тұрақтанады.



2-сурет. Винилбутил эфирі мен малеин ангидридінің (ВБЭ-МА) сополимері және катионды полимердің сулы ерітіндіде әр түрлі иондық күштің ортасындағы турбидиметриялық титрлеудің қисықтары. Бастапқы мономерлік қоспа [ВБЭ]:[МА] = 60:40 мол.%. [ВБЭ-МА] = 0,01 моль/л., [ПДАЭМА] = 0,01 моль/л. 1 – $\mu = 0,5$; 2 - $\mu = 0,01$; 3 – $\mu = 0,05$; 4 – $\mu = 0,1$.

Екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында интерполимерлік реакциясын қарастырған кезде суда ерімейтін ВБЭ-МА сополимерін қолдандық және екі араласпайтын сұйықтықтардың концентрациялары бір-біріне эквимолды болу қажет екенін анықтадық. Бутанол сумен араласпайды және ВБЭ-МА сополимері бутанолда, ал ПДАЭМА суда жақсы ерігендіктен, сәйкесінше олардың бутанол мен сулы ерітінділері дайындалды. Су бутанолдан ауыр болғандықтан, ПДАЭМА-тың сулы ерітіндісіне абайлап, стакан қабырғасының бойымен сополимердің бутанолдағы ерітіндісін құйдық. Осы зерттеулерді әрекеттесетін полимерлер ерітінділерінің бірнеше концентрацияларымен жүргіздік. Нәтижесінде тек қана 1М және одан жоғары концентрациялы ВБЭ-МА бутанол ерітіндісі мен ПДАЭМА сулы ерітіндісі жанасқан кезде бөліну шекарасында фазааралық үлдір түзілді. Алынған үлдірлер дистилденген сумен жуылып, тұрақты массаға дейін вакуум астында кептірілді.

Екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында пайда болған полиэлектролитті комплексті ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы талдадық. ВБЭ-МА сополимердің және ПДАЭМА-тың негізінде алынған үлдірдің тербелмелі спектрлері ВБЭ-МА сополимерге сәйкес және ПДАЭМА-қа сәйкес ауытқуларды көрсетті.

Спектрде винил эфир тізбектерінің жай эфир байланыстың жұтылу ұзындықтары бар, яғни $1185,1\text{ см}^{-1} \nu_a(\text{COC})$.

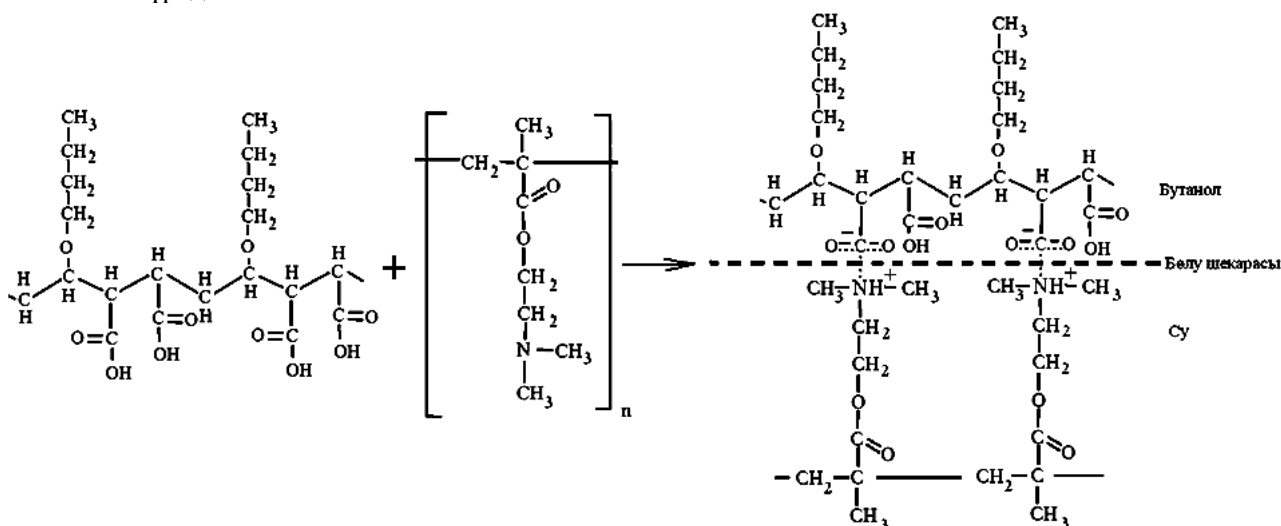
Үш максимумдардың ауытқулары $3562,2$; $3366,4$; $2088,6\text{ см}^{-1}$ әр түрлі күшті сутектік байланыстармен бірге ОН тобының валенттік ауытқуларына жатады.

$3562,2\text{ см}^{-1}$ ұзындығы әлсіз әрекеттесуіне, $3366,4\text{ см}^{-1}$ орташа, $2088,6\text{ см}^{-1}$ күшті әрекеттесуіне сай келеді.

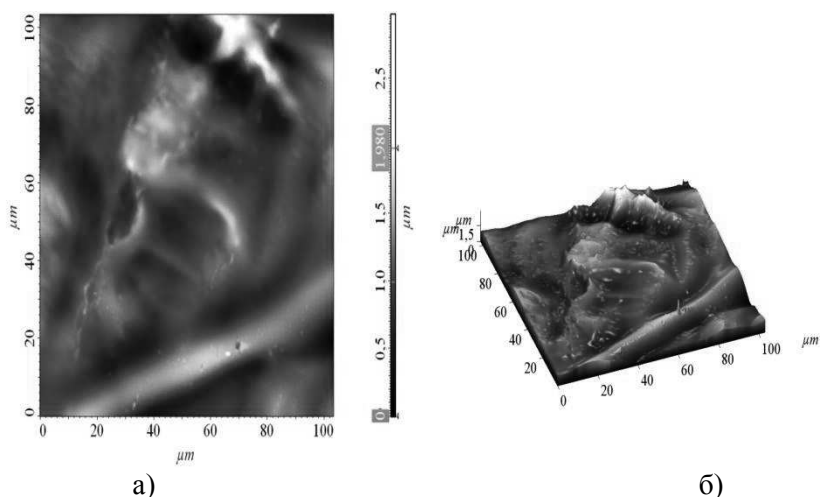
$\text{C}=\text{O}$ байланыстың валенттік ауытқулардың аймағында мынадай әрекеттесуіне $1639,3\text{ см}^{-1}$ ұзындығы жауап береді.

Валенттік ассиметриялық, симметриялық амин топтардың ауытқулары - $3431,1\text{ см}^{-1} \nu_a(\text{NH})$, $3408,2\text{ см}^{-1} \nu_s(\text{NH})$ және деформациялық CH_2 тобының ауытқулары - $1468,4$, $1401,8\text{ см}^{-1} \delta(\text{CH}_2)$ бар.

Сонымен екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында пайда болған полиэлектролитті комплекс электростатикалық байланыстар арқылы құрылды, яғни карбоксил-амин топтардың (анион-катион топтары) әрекеттесу нәтижесінде құралады. Осы реакция келесі сызба бойынша жүреді:



Алынған үлдірдің морфологиясын қарастыру үшін оны атомды-күшті немесе атомды-зондты микроскопта түсірдік. Осы суреттер «жартылай жанасу» режимінде түсірілді.



3-сурет. Екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында әрекеттесуден пайда болған үлдірдің беттік аймағының суреттері.

(а) – тұрақты амплитуда режимінде алынған беттің рельефі.

(б) – фазалық контрастың сәйкес таралуы

Сонымен ерітіндіде, екі араласпайтын сұйықтықтың бөліну шекарасында ВБЭ-МА негізіндегі сополимердің және ПДАЭМА-тың жанасу нәтижесінде құрылған ПЭК электростатикалық күштермен тұрақтанады. Түзілген полиэлектролиттік комплексті флокулянт, полимерлі мембрана және дәрілік заттардың тасымалдаушысы ретінде қолдануға болады.

Әдебиет

1. Кабанов В.А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектролитных комплексов // В.А. Кабанов. Избранные труды.- М.: Наука, 2010. С.196-220.
2. Торчилин В.П. Иммуноконъюгаты на основе комплексообразующих полимеров: новые агенты для диагностики (обзор) //Высокомолек. соед., 1994. Т. 36, № 2. С. 279-297.
3. Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology (Eds. Dubin, J. Bock, R. M. Davies, D. N. Schulz, C. Thies). Springer – Verlag, Berlin, 1994.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ВИНИБУТИЛОГО ЭФИРА И МАЛЕИНОГО АНГИДРИДА С ПОЛИМЕРОМ КАТИОННОГО ТИПА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ

С.Н. Рахадилова, Ж.К. Жатқанбаева

Впервые изучены интерполиэлектролитные реакции сополимеров винилбутилового эфира – малеинового ангидрида (ВБЭ-МА) с полимером катионного типа - полидиметиламиноэтилметакрилатом (ПДАЭМА) в водном растворе и на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей.

Установлен состав полиэлектролитных комплексов (ПЭК), образующихся в водных растворах и на границе раздела фаз. Показано, что ПЭК устойчивы к воздействию ионной силы. Также установлено, что при контакте растворов ВБЭ-МА в бутаноле с водными растворами ПДАЭМА на границе раздела фаз образовывается пленка.

COMPLEX FORMATION ON THE BASIS OF COPOLYMERS OF AN ALTERNATING STRUCTURE VINYL BUTYL ETHER AND MALEIN ANHYDRIDE WITH THE POLYMER OF CATIONIC TYPE ON INTERPHASE BORDER

S.N. Rahadilova, Z.K. Zhatkanbaeva

For the first time are studied interpolyelectrolyte reactions of copolymers of an alternating structure butyl vinyl ether – malein anhydride with the polymer of cationic type – polydimethylaminoethylmethacrylate in a water solution and on interphase border of two immiscible liquids.

The structure of the polyelectrolyte complexes, formed in water solutions and on border of section of phases is established, is shown that the polyelectrolyte complexes are steady against influence of ionic force. Also it is established

that at contact of solutions of butyl vinyl ether – malein anhydride in butanol with water solutions of polydimethylaminoethylmethacrylate on border of section of phases to form a film.

ӘОЖ 541.64

ПОЛИМЕРЛІ ГИДРОГЕЛЬДІҢ ТЕРМОСЕЗІМТАЛ ҚАСИЕТТЕРІНЕ КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ӘСЕРІ

Р.К. ¹Рахметуллаева, Ү. ¹Нақан, Е.В. ²Ан, А.С. ²Жарқимбаев, Е.М. ¹Шайхутдинов

**¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті;
²«№90 лицей» мемлекеттік мекемесі**

Жұмыста алғаш рет құрамында күміс нанобөлшектері бар жаңа термосезімтал N-изопропилакриламид (НИПААМ) және 2-гидроксиэтилакрилаттың (ГЭА) полимерлі гидрогельдері алынды. Құрамында күміс нанобөлшектері бар және күміссіз НИПААМ-ГЭА сополимерлері гидрогельдеріне температураның әсері зерттеліп, оларға термоиндуцирленген коллапстың тән екендігі айқындалды.

Қазіргі заманғы нанотехнологияның қарқынды дамуы жаңа наноқұрылымдық гибридік материалдарды жасауды ынталандырады және оның негізін наноөлшемді бөлшектер мен нанокластерлер құрайды. Заманның сұранысына сай нанобөлшектерді табиғаты әр түрлі полимерлермен тұрақтандыру актуалды болып отыр. Бұл нанобөлшектердің сирек кездесетін оптикалық, магниттік, электрлік, катализдік және де басқа қасиеттеріне негізделген және оларды іс жүзінде катализаторлық, магниттік, сенсорлық, биомедициналық материалдар есебінде қолдану мүмкіндігі қарастырылуда /1/.

Ұсынылған жұмыста бұрын соңды алынған /2/ полимерлі гидрогельдер N-изопропилакриламид (НИПААМ) және 2-гидроксиэтилакрилаттың (ГЭА) үшөлшемді сополимерлерінің термосезімталдық қасиеттерін зерттеу мақсатында құрамына күміс иондарын енгізу арқылы жаңа суда ісінетін полимерлі гидрогельдер алынды. Тігуші агент (ТА) ретінде бисакриламид (БАА) қолданылды.

/2/ айтылып келгендей полимердің термосезімталдық қасиетіне гелді алу шарттарының жағдайының маңызы өте зор. Сондықтан жұмыста құрамында күміс нанобөлшектері бар және күміссіз жаңа сополимерлерді алу шартын таңдау мақсатында инициатордың әртүрлі концентрациясында және бастапқы мономердің үш түрлі құрамында ([НИПААМ]:[ГЭА] = 30:70; 50:50; 70:30 моль/л) гидрогельдер алынды. Алынған гидрогельдердің термосезімталдық қасиеттері зерттелді. Ол үшін суда бірқалыпты ісінген полимерлі гидрогельдің үлгілерін суға салып, олардың ісіну қатынастарының шамаларының (V/V_0) температура бойынша өзгеруі бақыланды. НИПААМ-ГЭА сополимерлерінің полимерлі гидрогельдеріне термоиндуцирленген коллапс – температураның жоғарылауымен ісіну қатынастарының күрт өзгеруі тән екендігі айқындалды.

Құрамында күміссіз НИПААМ-ГЭА сополимерлері гидрогельдерінің (1 қисық) және күміс нанобөлшектері бар полимермен (2 қисық) салыстырғанда температураның артуы жағдайында алынған ісіну қасиеттері (1-сурет) көрсетілген. Суретте көрсетілгендей күміссіз гидрогельдерге қарағанда құрамында күміс нанобөлшектері бар полимерлердің термосезімталдық қасиеттері жоғары температура аймағына, яғни күміссіз НИПААМ-ГЭА сополимерінің гидрогельдерінің коллапсы немесе температураның өсуіне байланысты көлемінің азаюы 30-40⁰С аймағында болса, күміс нанобөлшектері бар сополимерлерде ол 30-60⁰С аралығында өтеді. Бұл гидрофобты әрекеттесудің үдеуіне полимер құрамындағы күміс нанобөлшектерінің әсерімен түсіндіріледі.

Құрамында күміс нанобөлшектері бар НИПААМ-ГЭА сополимерлерінің гидрогельдеріне ортаның иондық күшінің әсері зерттелді. Бастапқы мономер құрамында НИПААМ буыны 70% болғанда полимер триггерлік қасиет көрсетеді, яғни бастапқы 1 сағат аралығында полимерлі тор көлемін дискретті түрде кішірейтіп, сосын ұлғайтады да, қайта көлемін азайтады. Сонымен қатар ортаның иондық күшінің концентрациясы артқан сайын полимерлі гидрогельдің көлемінің жиырылу қабілетінің ұлғаятыны және жиырылу амплитудасы біршама азаятыны анықталды. Мұны гидрогельді қоршаған ортаның гидродинамикалық сапасының төмендеуінің салдарынан деп ойлаймыз.