

Литература

- 1 Bohlmann F. Lupinen-Alkaloide, XIII. Stereochemie der 3-[Piperidyl-(2)]-chinolizidine; zugleich ein Beitrag zur Dehydrierung des Sparteins //Chem. Ber. - 1959. - № 92. - S. 1798.
- 2 Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов. ЯМР спектроскопия в органической химии. - М.: Наука, 1983. - 167 с.
- 3 Исакова Т. К. Исследование реакции ацетиленового синтеза и стереохимические превращения ацетиленовых спиртов: автореф. канд. хим. наук.: 02.00.03. - Алматы: ИХН, 1996. – 23 с.

1-КАРБЭТОКСИМЕТИЛ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ КЕҢІСТІКТЕГІ ҚҰРЫЛЫСЫ

М.Ж. Турмуханова, Ж.А. Абилов, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова,

1-Карбэтоксиметил-транс-декагидрохинолин туындыларының стереохимиялық зерттеу нәтижелері көрсетілген.

THE SPATIAL STRUCTURE OF DERIVATIVES OF 1-CARBETOXYMETHYL-TRANS- DECAHYDROQUINOLINE

M.Zh. Turmukhanova, Zh.A. Abilov, V.V. Chernykh, M.A. Ospanov, N. Kelzhanova

Represent data on stereochemical studies of derivatives of 1-carbetoxymethyl-trans-decahydroquinoline.

УДК 541.64

ДИФИЛЬДІ СОПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ ӨЗАРА ЕНЕТІН ТОРЛАРДЫҢ РАДИАЦИЯ-ХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗІ

П.И. Үркімбаева, А. Ақбаева, И.П. Табакаева, Ш.Р. Жетпісбаев, Ж.Ж. Қоңырбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Бірқатар артықшылықтарына байланысты полимерлерді радиация-химиялық синтездеу жеңіл және тиімді әдіс болып табылады. Мұндай әдіспен алынған полимерлердің тазалық дәрежесі жоғары, онда химиялық иницирлеу жолымен алынған полимерлердің құрамындағыдай инициатор, жанама қосылыстар болмайды. Соңғы жылдары ортаның қасиеттеріне адекватты жауап беретін стимулсезімтал сополимерлер аса зор қызығушылық танытып келеді. Құрамдарына күміс нанобөлшектерін енгізу арқылы олардың физика-химиялық қасиеттеріне оңтайлы әсер етіп, болашақта сенсорлар, квазибиологиялық негіздегі үш өлшемді экран жасауда пайдалануға болатын, медициналық диагностикада қолданатын жаңа нанокұрамды сополимерлер алуға болады. Ұсынылған жұмыста 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), метакрилат (МА) және поливинилпирролидон (ПВП) дифильді сополимерлері негізінде, тігуші агент ретінде N,N'- метилен-бисс-акриламид (БисА) қолдана отырып жаңа өзара енетін торлар радиация-химиялық әдіспен алынған және олардың термосезімтал қасиеттері жүйеге күміс нанобөлшектерін ендіру арқылы түрлендірілген.

Әдістемелік бөлім

Қажетті қатынаста ГЭА, МА және ПВП, тігуші агент ретінде БисА, ал еріткіш ретінде 50:50 көл.% қатынаста су-этил спирті қолданылып, берілген мөлшерде бастапқы қоспа дайындалып, полиэтиленнен жасалған қаптамаға құйылып, герметикалық жабылып ЭСВ-4 электрондар үдеткішінде радиациялық иницирлеу арқылы дифильді сополимерлер синтезі жүргізілген. Полимерленуден кейін алынған гель үлгілері әрекеттеспей қалған мономерден және еритін полимерден дистильденген суда 6-7 күн бойы жуылған. Тазартудан кейін, бірқалыпты ісінген үлгілер дистильденген суда сақталынған.

Жұмыстың келесі бөлімінде күміс нанобөлшектері бар сополимерлер алу үшін гелге әр түрлі 0,05, 0,1 және 0,3 моль/л концентрацияларында күміс нанобөлшектерін қосылған. Синтез жоғарыда келтірілген әдіспен жасалған.

Термоиндуцированный коллапс зерттеген кезде диаметрі 5-6 мм және қалыңдығы 2-3 мм болатын цилиндр қалпындағы гидрогельдер үлгілері ерітінділермен бірге термотұрақтындарғыш ұяшыққа орналастырылады. Температура 3 К қадамы бойынша үздіксіз өзгертіліп отырылған және берілген температура кезінде (288-343К) тепе-теңдіктегі ісіну дәрежесі қалыптасқанға дейін 0,3-0,4 сағат ұсталынған. Гельдің өзгеру көлемі В-630(Ресей) катетометрмен өлшенілген және V/V_0 қатынасымен бағаланған, мұндағы, V -берілген жағдайдағы тепе-тең ісінген және V_0 - синтез кезіндегі гидрогель үлгісінің көлемі.

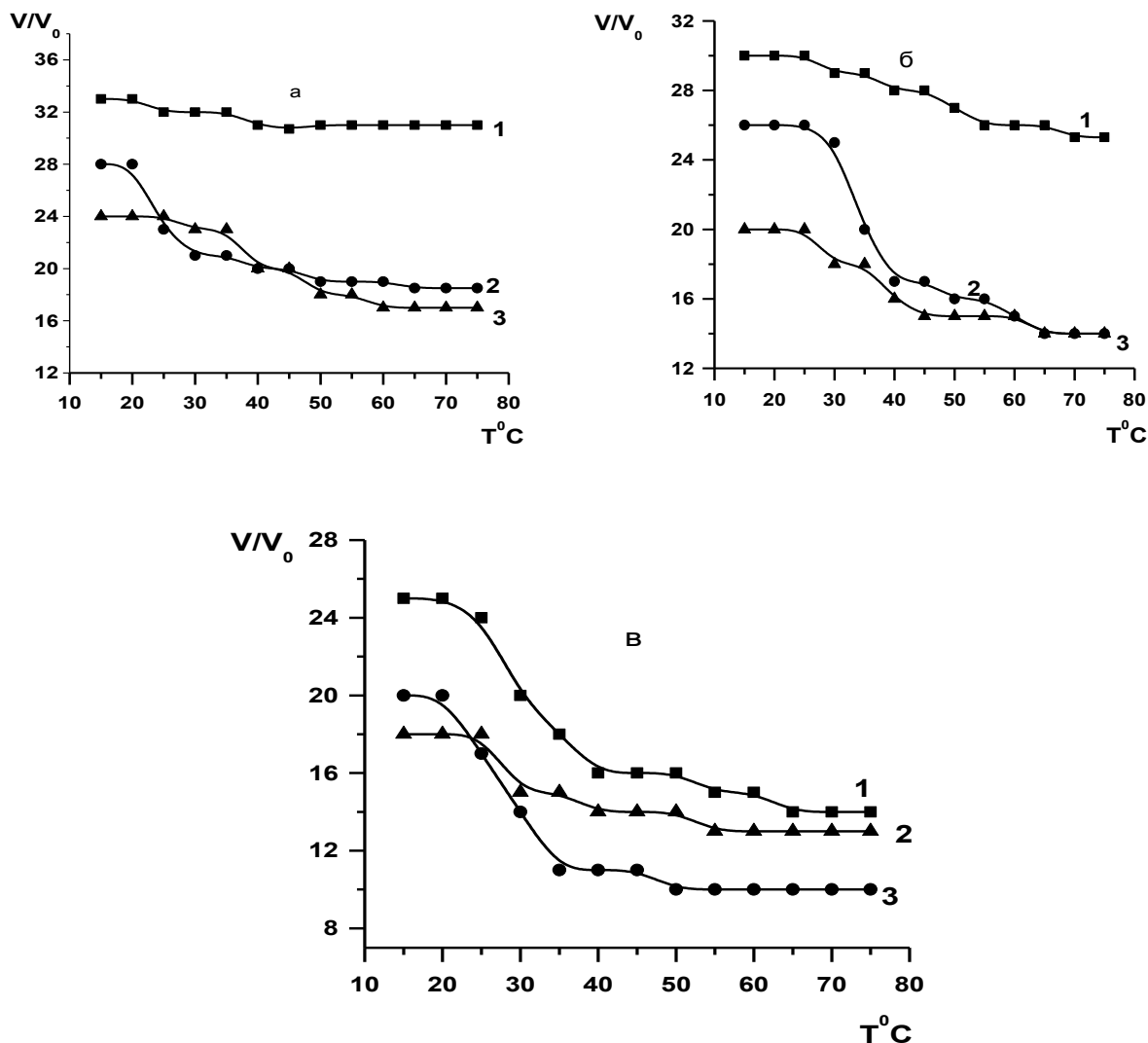
Ісіну кинетикасы USB MicroCature микроскобында анықталған.

Нәтижелер және оларды талқылау

Бұл жұмыста жаңа термосезімтал полимерлі гидрогель алу мақсатында ГЭА, МА және ПВП негізінде, тігуші агент бисАА қолдана отырып алғаш рет үш өлшемді радиациялық сополимерлену жүргізілді. Үш өлшемді сополимерленудің қасиеттері золь-гель талдау жүргізілу арқылы талданды. ГЭА-МА-ПВП сополимеріндегі ісіну дәрежесінің төмендеуін батапқы қоспада белсенді МА мономерінің концентрациясын арттырғандағы тігілу дәрежесінің жоғарылауымен түсіндіруге болады. ГЭА-МА және ГЭА-МА-ПВП сополимерлері гидрогельдерінің түзілу уақытына және ісіну параметрлеріне бастапқы қоспадағы дифильді мономерлердің қатынасының, сызықты полимердің молекулалық массасының әсері зерттелген. ГЭА-МА – ПВП композиттік материалдардың синтез заңдылықтары бастапқы жүйеде МА мөлшерін 10-нан 30 моль.%-ға арттыру тігілген үлгілердің 120-дан 50 минутта, ал сызықты макромолекуланың молекулалық массасын (ММ) 100 000-нан 360 000 көтеру 120-дан 70 минутта түзілуіне ықпал етеді. Сонымен, зерттеу нәтижелері, бірінші жағдайда МА тобының екінші мономерлік компонентпен салыстырған белсенділігінің жоғары екендігін көрсетеді. Екіншіде – бастапқы жүйеде ПВП ММ арттыру ортаның жалпы тұтқырлығының күрт артуына, ал бұл жағдай тігілу үрдісіне оңтайлы ықпал етеді.

ГЭА-МА - ПВП сополимерлері гидрогельдері негізіндегі ӨЕТ-дың морфологиясын анықтау мақсатында электронды-микроскопия әдісі қолданылды. Нәтижесінде ПВП-мен алынған сополимерлердің беті тегіс, саңылауларсыз болатыны анықталған. Бұл полимер компоненттері бір-бірімен үйлесімді байланысатынын көрсетеді. Әдебиет көздерінен полимерлер компоненттерінің бір – бірімен үйлесімдігі буындардағы функционалды топтар арасындағы байланысқа негізделеді.

Сызықты аналогтарына төменгі критикалық ері температурасы (ТКЕТ) тән гидрогельдер температура ТКЕТ-нан жоғары шамаға ауысқанда коллапсқа ұшырайтыны белгілі. Бұл құбылыс кері температуралық тәуелділік түрінде белгілі және полимер торында гидрофильді және гидрофобты торлардың болуына байланысты. Ұсынылған жұмыста қоршаған ортаның температурасының алынған өзара енетін торлардың (ӨЕТ) қасиеттеріне әсері зерттелген. 1-суретте бастапқы ГЭА-МА сополимерлері, оның құрамына әр түрлі массадағы ПВП қосқандағы пайда болатын сополимерлері гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне температураның әсерінің белгілі бір қатынаста алынып жеке-жеке көрсетілген. Контракцияға жауапты МА топтары салыстырмалы аз шамадағы (10 моль.%) СПЛ ортаның температура өзгерісіне сезімталдық көрсетпейді. Суреттен көріп тұрғанымыздай, жүйеде гидрофобты компонент шамасының артуымен коллапс амплитудасыда күрт өзгереді. ГЭА-МА жүйесіне $ММ=100000$ ПВП ендіру бастапқыда температуралық факторға жауап қатпайтын ГЭА-МА гидрогельдеріне термосезімталдылық береді. Егер қоршаған ортаның температурасын 70 °С-қа дейін жоғарылатып отырсақ, бастапқы ГЭА-МА полимерлі торында ПВП макромолекуласының болуы, сополимердің термосезімталдық қасиетінің түрленгенін көрсетеді. Бұл эффект гидрофобты МА тобының шамасы жоғары болған үлгілерде жақсы байқалады.



ӨЕТ алу жағдайлары: [ГЭА]:[МА] = 90:10(а), 80:20(б), 70:30 (в) моль.%. [ПВП] = 10 моль.%,
 ММ(ПВП) = 0 (1), 100 000 (2), 360 000 (3); $d=0,6$ мм.

1-сурет. ГЭА-МА - ПВП сополимерлері гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне температураның әсері

Жасалынған жұмыста иондық күшті өзгерту барысында полимердің ісіну кинетикасын зерттеу барысында төмен молекулалық әр түрлі концентрациядағы NaCl тұзы қолданылды. ММ 100 000-нан 360 000-ға ауысқанда натрий хлоридінің концентрациясының әсері контракция амплитудасын жоғарылатады. Сонымен қатар иондық күштің өсуі ісіну кинетикасын төмендететінін көруге болады. Бұл полимер торының тігілу түйіндері арасындағы макротізбек бөліктері ықшамдалуына, еріткіштің термодинамикалық сапасының төмендеуіне байланысты. Соның нәтижесінде гидрогель көлемі кішірейеді. Сонымен NaCl концентрациясының және ПВП ММ жоғарылауы контракция мәнін жоғарылатады. Иондық күштің әсерін анықтағаннан кейін сополимердің ісіну параметрлеріне қоршаған орта температурасына әсері зерттелінді. Екі жағдайда да 35°C-қа дейінгі температурада сополимер ісініп, ары қарай 70°-қа дейінгі температурада жиырылады. Иондық күшінің мәні аз шамаларда ортаның температурасының әеріне жауап беруі жақсы байқалмайды, ал төмен молекулалық тұз концентрациясын арттыру бұл құбылысты айқын бақыланады. Бұның себебі сызықты аналогтарына ТКЕТ тән гидрогельдер температура ТКЕТ-тан жоғары шамаға ауысқанда коллапсқа ұшырайтының көрінісі.

Көп қолданыстарына байланысты бұл жұмыста күміс нанобөлшектері қатысында ГЭА-МА-ПВП негізіндегі сополимерлер алынып, қасиеттері қарастырылған. Күміс нанобөлшектері бар

сополимерлердің синтезге кеткен уақыты бастапқы күміссіз алынған сополимерлерге қарағанда жылдам болды. Үлгіге күміс нанобөлшектерін қосу тігілген үлгілердің 10-15 минутта түзілуіне ықпал етеді. Бұл ПВП функционалды топтарының нанобөлшектердің беткі қабатымен белсенді әрекеттесуіне байланысты. Соның нәтижесінде гидрогельдің құрылымдануы тез басталады. Содан кейін әр түрлі концентрациялардағы күміс нанобөлшектері бар сополимерлердің ісіну дәрежесі анықталынды. Сополимерге күміс нанобөлшектері қосылғандағы сополимердің ісіну дәрежесінің мәні 1-кестеде көрсетілген. Кестеден көріп тұрғандай күміс нанобөлшектері бар сополимерлердің ісіну дәрежесінде өзгеріс байқалмайды.

3-кесте.

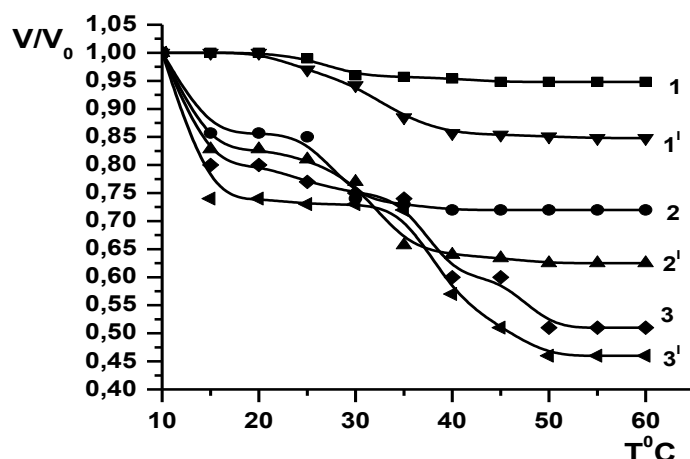
ГЭА-МА - ПВП сополимері гидрогелінің ісіну параметріне әр түрлі концентрациядағы күміс нанобөлшектерінің әсері

БМҚ құрамы:			Параметрлері	
[ГЭА]:[МА], мол. %	ММ (ПВП)	[Ag ⁺], моль/л	Синтез уақыты τ, мин	α, г/г
90:10	-	-	35	30
	100 000	-	120	28
	360 000	-	70	25
	100 000	0,05	10	27
	100 000	0,10	15	25
	100 000	0,30	10	24
	360 000	0,05	10	26
80:20	-	-	70	26
	100 000	-	90	20
	360 000	-	55	24
	100 000	0,05	10	23
	100 000	0,10	15	26
	100 000	0,30	20	25
	360 000	0,05	10	24
70:30	-	-	40	20
	100 000	-	51	18
	360 000	-	37	17
	100 000	0,05	10	23
	100 000	0,10	15	22
	100 000	0,30	10	21
	360 000	0,05	10	20

Жоғарыда атап өткендей күміс нанобөлшектері бар полимерлер түрлі салада қолданылуына байланысты жұмыста берілген күміс нанобөлшектері қатысындағы ГЭА-МА-ПВП сополимерлері негізіндегі ӨЕТ-дың ісіну кинетикасын анықтау маңызды болып табылады. Бұл жұмыста ісіну кинетикасы өте аз, яғни 20 секунд аралығында қарастырылды. Бұл жағдайда 15 °С температурада құрамында күміс нанобөлшектері бар сополимер ісінеді, ал 40 °С-та күміс нанобөлшектері қатысқан ГЭА-МА - ПВП сополимері жиырылады. Бұның себебі сополимерлер құрамында байланыстар үзіліп, гидрофобты әрекеттесу болмауына байланысты. Сонымен қатар құрамында сызықты ПВП макромолекуласының болуы, оның ТКЕТ-нан жоғары температурада коллапсқа ұшыратуына әкеледі.

Күміс нанобөлшектері қатысында алынған сополимерлердің температураға әсерін зерттеу арқылы оның термосезімтал қасиеті бағаланады. ГЭА-МА – ПВП сополимерінің температураға әсері жүкпен және жүксіз анықталынды. Бұл нәтижелердің мәліметтері салыстырмалы түрде 2-суретте көрсетілген. Суреттен көріп тұрғанымыздай жүк қатысында сополимерлердің температураға адекватты әсері жоғары және СПЛ-ның ТКЕТ-тына жуық температурада үлгілер контракцияға ұшырайды. Бұл күміс нанобөлшектері мен сополимер арасындағы микрогетерогенді тордың түзілуіне

байланысты, мұндай торлар коллапсқа тез ұшырайды, соның нәтижесінде күміс нанобөлшектері қатысындағы СПЛ температураға сезімталдығы жоғары деп жорамалдауға болады.



ӨЕТ алу жағдайлары: [ГЭА]:[МА] = 80:20 моль.%. Жүксіз (1,2,3); жүкпен (1',2',3'); $[Ag^+] = 0,05$ (1), 01 (2), 0,3 (3) моль/л;

2-сурет. ГЭА-МА–ПВП сополимерлері гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне күміс нанобөлшектері концентрациясының әсері

Сонымен, ұсынылған жұмыста ГЭА-МА – ПВП негізіндегі өзара енетін торлардың (ӨЕТ) синтезінің негізгі заңдылықтары зерттелінді. Электронды-микроскопия әдісімен ГЭА-МА тігілген сополимерлерінің поливинилпирролидонмен (ПВП) әрекеттесуі нәтижесінде алынған ӨЕТ-дың морфологиясы анықталынған. Гидрогельдердің ПВП-мен әрекеттесуі сополимердің бастапқы полимерлермен салыстырғанда құрылымы ықшам, ионды емес гель – ПВП жүйесінде пайда болатын полимерлі торлардың контракциясымен жүреді. ӨЕТ құрамына әртүрлі молекулалық массада ПВП енгізу СПЛ-дың термосезімтал қасиетін түрлендірген, сонымен қатар бұл жағдай СПЛ NaCl концентрациясына байланысты не ісінеді, не контракцияға ұшырайды, бұл құрамында сызықты ТКЕТ макромолекуласының болуың, торлардың бір бірімен байланысуымен түсіндіріледі. Стимулсезімтал иондық емес сополимерлердің күміс нанобөлшектеріне әсерін зерттеу олардың термосезімтал қасиеттерін модификациялаудың бір жолы болып табылатыны анықталды. Термоиндуцирленген контракцияның амплитудасының жоғарылағаны байқалады, сонымен бұл құбылысты ПВП функционалды топтарының нанобөлшектердің беткі қабатымен белсенді әрекеттесуіне байланысты.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

П.И. Уркимбаева, А. Акбаева, И.П. Табакаева, Ш.Р. Жетпісбаев, Ж.Ж. Конырбаева

Синтезированы новые взаимопроникающие сетки на основе термочувствительных гидрогелей 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА), метакрилата (МА) и поливинилпирролидона (ПВП), структурированные наночастицами металла, изучено их физико-химическое поведение.

RADIATIVE CHEMICAL SYNTHESIS OF INTERPENETRATING NETWORK ON BASIS OF OIL AND WATER SENSITIVE COPOLYMERS.

P.I. Urkimbayeva, A. Akbaeva, I.P. Tabakayeva, Sh.R. Zhetpiisbayev, Zh.Zh. Konyrbayeva

New interpenetrating network based on 2-hydroxyethyl acrylate (GEA), methacrylate (MA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) thermosensitive hydrogels structured by metal nanoparticles were synthesized and their physical and chemical behaviors were studied.