

Әдебиеттер

1. Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайберген С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы (получение, применение, свойства) // Под ред. Б.А.Жубанова. Семипалатинск: Семипалат.гос.ун-т, 2003 – с. 285.
2. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованных комплексами. М: Наука, 1991 – с. 448.
3. Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т., Сугралина Л.М., Жапарова Л.Ж. Гидрогели сополимеров β -винилоксиэтиламида акриловой кислоты с ненасыщенными карбоновыми кислотами // Высокомолекулярные соединения, 2007, Т.А49, №11, С.1999-2003.
4. Инновационный патент на изобретение № 2009/0560.1. Способ получения полимер-металлических комплексов для каталитических систем. Заявка от 22.04.2009. С08F 4/44 Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т., Тусупбекова Г.К., Галиева А.Р.
5. Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т., Галиева А.Р. Исследование возможностей получения ультрамелких частиц никеля с помощью полимерной матрицы // Физика и химия наноматериалов: Сборник материалов II Международной школы-конф.молод.ученых (12-16 октября 2009г, Томск) – Томск: Изд-во «ТМЛ-Пресс», 2009 – с. 528.
6. Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т. Полимер – металлические композиции сополимера β -винилоксиэтиламида акриловой кислоты и акриловой кислоты с никелем // III Международная научно-практическая конференция «Теоретическая и экспериментальная химия» - Караганда: Изд-во КарГУ, 2006 – с.254-256

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЫСВОБОЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ
НИКЕЛЯ ИЗ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ
 β – ВИНИЛОКСИЭТИЛАМИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

А.Р. Галиева, Г.К. Кудайберген, Е.М. Тажбаев, М.Ж. Буркеев, Т.С. Жумагалиева, А.Т. Кажмуратова

В статье рассмотрено влияние pH среды и температуры на высвобождение ионов никеля из полимерной матрицы. Установлено, что, изменяя внешние условия можно регулировать высвобождение металла из полимера в окружающую среду. Это делает возможным контролировать содержание никеля в среде, где он может быть использован в качестве катализатора.

**INVESTIGATION OF INFLUENCE DIFFERENT FACTORS ON LIBERATION NICKEL
NANOPARTICLES INTO THE HYDROGELS BASED ON COPOLYMERS
 β -VYNILOXYETHYLAMIDE OF ACRYLIC ACID WITH ACRYLIC ACID.**

A.R. Galieva, G.K. Kudaibergen, E.M. Tazhbaev, M.Zh. Burkeev, T.S. Zhumagalieva, A.T. Kazhmuratova.

The article considers the influence of pH and temperature on the release of nickel ions from the polymer matrix. It is established that release of metal from the polymer to the environment may be controlled by changing the external conditions. This makes possible to control the content of nickel in the environment where it can be used as a catalyst.

УДК 547.362:37

**СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ**

Е.Г. Гиладжов, А.И. Абилхайров

**Атырауский институт нефти и газа, г. Атырау, Республика Казахстан,
E-mail: aing-atr@nusat.kz**

Статья посвящена синтезу новых мономеров на основе циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов. Новые мономеры получены путем взаимодействия хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими спиртами. Синтезированы метакриловые эфиры циклических и O,S,N-содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов, определены их физико-химические свойства, установлена структура методами ИК-, ПМР-спектроскопии. Благодаря наличию нескольких реакционноспособных центров (двойные, тройные связи) и содержанию циклогексановой, пирановой, тиопирановой, пиперидиновой группировок, эти соединения могут быть важными объектами исследования химических превращений и получения на их основе целого ряда перспективных веществ.

Из литературы известно что, непредельные сложные эфиры ацетиленовых спиртов являлись объектом исследования ряда ученых за последние годы. Однако этот класс соединений изучен только на основе соединений пропаргилового спирта и непредельных кислот (малеиновой, кротоновой, сорбиновой, акриловой и метакриловой) как ацилирующих агентов. Определенный интерес в этом направлении исследований могут иметь непредельные сложные эфиры циклических и O,S,N – содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов. Производные ацетиленовых спиртов, в зависимости от строения, обладают весьма ценными свойствами. Известно их применение в качестве лекарственных и биологических активных веществ /1/, как эффективных ингибиторов коррозии /2, 3/. В настоящее время наблюдается тенденция в развитии исследований по созданию лекарственных, биологических активных и других направленного действия соединений с пролангированными свойствами, путем введения активных групп в полимерную цепь /4/.

Благодаря наличию нескольких реакционноспособных центров (двойные, тройные связи) и содержанию циклогексановой, пирановой, тиопирановой, пиперидиновой группировок, эти соединения могут быть доступными объектами исследования химических превращений и получения на их основе целого ряда перспективных веществ.

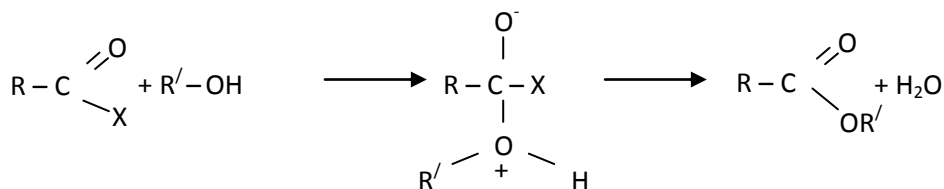
Общеизвестными методами синтеза сложных эфиров являются: 1) взаимодействие кислот со спиртами, 2) взаимодействие хлорангидридов или ангидридов кислот со спиртами, 3) реакция переэтерификации /5, 6/.

Нуклеофильная сила соединений (спиртов) общей формулы R-OH зависит от электронной плотности на атоме кислорода. В случае спиртов алифатического ряда алкильные группы, связанные с гидроксилем, увеличивают электронную плотность на атоме кислорода вследствие положительного индуктивного эффекта. Напротив, в фенолах электронная плотность на атоме кислорода понижена из-за взаимодействия неподеленной электронной пары атома кислорода с π -электронным облаком бензольного кольца. Поэтому спирты ацилируются значительно легче, чем фенолы. Применение ангидридов и хлорангидридов кислот в качестве ацилирующего средства особенно важно в тех случаях, когда проводят реакцию с мало реакционноспособными третичными спиртами и фенолами. Хлорангидриды и ангидриды кислот являются более сильными ацилирующими агентами, чем кислоты. Это объясняется тем, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы и этих соединений больше, чем в карбоновой кислоте, причем у хлорангидридов кислот больше, чем у ангидридов кислот. Следует заметить, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы у сложного эфира меньше, чем у соответствующей кислоты.

В связи с этим производные кислот, по увеличению величины положительного заряда на углеводородном атоме карбонильной группы, могут быть расположены в следующий ряд:



Механизм ацилирования спиртов хлорангидридами кислот выражается следующей схемой:



Экспериментальная часть

Масс-спектры получены на приборе MX-1303 при энергии ионизации 50 эВ с прямым вводом образца в источник ионов. Масс-1330 при энергии ионизации 70 эВ. Спектры ПМР записаны на приборе РЯ-2310 (60 мгц), внешний эталон ГМДС, растворитель CCl_4 . ИК-спектры получены на приборе UR-20 в тонком слое.

1-Метакрилоилокси-1-этинилциклогексан (V). 12,4г (0,1 моль) 1-этинилциклогексан-1-ола и 0,1г ингибитора гидрохинона растворяли в 50 мл пиридина. При перемешивании, при комнатной температуре прикапывали 12,54г (0,12 моль) свежеперегнанного с т.кип. 95°C хлорангидрида

метакриловой кислоты в течение 40 мин. Смесь нагревали до 80°C и выдержали при этой температуре 3 ч. Затем охлаждали и экстрагировали эфиром, эфирный экстракт несколько раз промывали дистиллированной водой, сушили хлористым кальцием, эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 16,3г (85% от теоретического) 1-метакрилоилокси-1-этинилциклогексана с т. кип. 95°C при 4-5 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4775, d_4^{20} 0,9947, MR выч. 54,60; MR найд. 54,66, $R_f=0,89$ (Al_2O_3 для хроматографии, II степени интенсивности, бензол). Найдено, %: С 75,17; Н 16,59; $C_{12}H_{16}O_2$ Вычислено, %: С 75,00; Н 16,67. ИК-спектр, cm^{-1} : 2110 ($-C\equiv C-$), 1637 ($-C=C-$), 1720 ($C=O$), 3300 ($-C\equiv CH$). ПМР-спектр, м.д.: 5,48-5,98 ($H_2C=C-$), 2,52 ($HC\equiv C-$), 1,24-2,22 ($-CH_2-$), 1,68 (CH_3). Масс-спектр, m/z (%): 136 (8), 135 (6), 124 (6), 123 (22), 122 (9), 121 (24), 120 (5), 111 (5), 105 (15), 91 (33), 81 (6), 79 (24), 78 (9), 77 (6), 70 (6), 69 (100), 67 (13), 55(8), 43(5), 41(25), 39(6). Пик M^+ отсутствует.

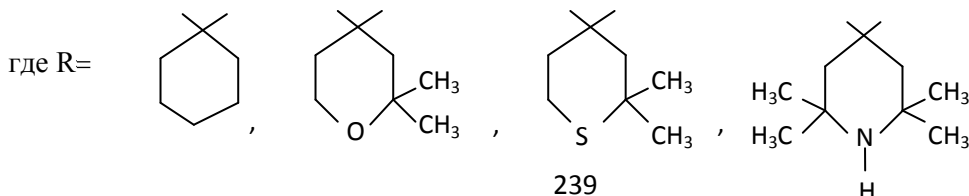
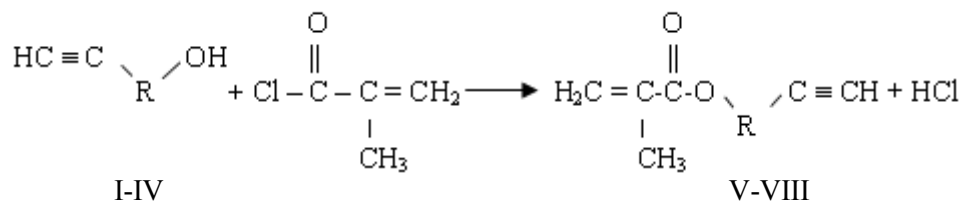
4-Метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран (VI). В вышеуказанных условиях 15,4г (0,1 моля) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола подвергали взаимодействию с 12,54г (0,12 молями) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получали при этом 15,9г (72% от теоретического) 4-Метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана с т. кип. 96°C при 2 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 1,0470, MR выч. 60,86; MR найд. 59,88; $R_f=0,84$. Найдено, %: С 70,30; Н 8,9; $C_{13}H_{18}O_3$ Вычислено, %: С 70,27; Н 8,11. ИК-спектр, cm^{-1} : 2118 ($-C\equiv C-$), 1640 ($H_2C=C-$), 1730 ($C=O$), 3300 ($-C\equiv CH$). ПМР-спектр, м.д.: 5,96-5,50 ($H_2C=C-$), 2,68 ($HC\equiv C-$), 0,84-1,8 (CH_3). Масс-спектр, m/z (%): 165 (11), 164 (71), 153 (11), 151 (11), 149 (11), 139 (71), 137 (59), 136 (71), 135 (41), 123 (17), 122 (95), 121 (100), 108 (11), 107 (29), 97 (17), 96 (23), 95 (23), 94(11), 93(41), 91(53), 83(17), 82 (17), 81 (47), 80 (23), 79 (24), 78 (24), 77(23), 70(29), 69(55), 68 (23), 67 (29), 65(23), 59(26), 56(35), 54(11), 53(10), 43(26), 42(29), 39(8). Пик M^+ отсутствует.

4-Метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран (VII). В аналогичных условиях 17,0г (0,1 моля) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран-4-ола подвергали взаимодействию с 12,54г (0,12 молями) хлорангидрида метакриловой кислоты. При этом получали 15,4г (65% от теоретического) 4-метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопирана с т. кип. 135°C при 4 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5110, d_4^{20} 1,0470, MR выч. 67,18; MR найд. 68,32; Найдено, %: С 65,52; Н 7,58; S 13,43 $C_{13}H_{18}O_2S$ Вычислено, %: С 65,55; Н 7,56; S 13,44. ИК-спектр, cm^{-1} : 2116 ($-C\equiv C-$), 1637 ($H_2C=C-$), 1728 ($C=O$), 3300 ($-C\equiv CH$). ПМР-спектр, м.д.: 5,94-6,20 ($H_2C=C-$), 2,57 ($HC\equiv C-$), 1,22 (CH_3).

4-Метакрилоилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин (VIII). В аналогичных условиях 18,10г (0,1 моля) 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола подвергали взаимодействию с 12,54г (0,12 молями) хлорангидрида метакриловой кислоты. По охлаждении добавляли 100 мл воды, экстрагировали бензолом. После выпаривания бензола вещество перекристаллизовывали из смеси этилового спирта с бензолом при соотношении 1:3 и получали 13,19г (53% от теоретического) 4-Метакрилоилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидина с т. пл. 135°C. Найдено, %: С 72,27; Н 9,25; N 5,60 $C_{15}H_{23}O_2N$ Вычислено, %: С 72,29; Н 9,24; N 5,62. ИК-спектр, cm^{-1} : 2110 ($-C\equiv C-$), 1620 ($H_2C=C-$), 1712 ($C=O$), 3250 ($-C\equiv CH$). ПМР-спектр, м.д.: 5,92-6,30 ($H_2C=C-$), 2,60 ($HC\equiv C-$), 1,23 (CH_3).

Результаты и их обсуждение

Синтез метакриловых эфиров циклических и O,S,N – содержащих гетероциклических третичных ацетиленовых спиртов мы осуществляли взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими третичными ацетиленовыми спиртами по схеме:



Непредельные сложные эфиры ацетиленовых спиртов 1-метакрилоилокси-1-этинилциклогексан (V), 4-метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинитетрагидропиран (VI), 4-метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинитетрагидротииопиран (VII), 4-метакрилоилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин (VIII) синтезировали при соотношении ацетиленовых спиртов I-IV и хлорангидрида метакриловой кислоты 1:1,2. Физико-химические характеристики и выходы метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов даны в таблице 1.

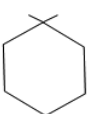
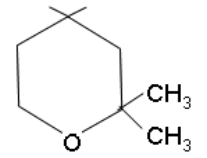
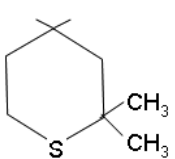
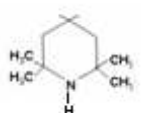
Таблица 1- Физико-химические характеристики и выходы метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов

№ соединений	T _{кип} , °C, мм рт. ст.	T _{пл} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Выход, %
V	95(4)	–	1,4775	0,9947	85
VI	96(2)	–	1,4750	1,0470	72
VII	130(4)	–	1,5110	1,0450	65
VIII	–	135	–	1,3961	58

Реакцию проводили путем нагревания при 80-95°C в среде безводного пиридина в присутствии ингибитора полимеризации ирганокса в течение 3-4 часов. Соединения XI – XIII представляли собой бесцветные жидкости, соединение XIV твердое вещество.

Строение синтезированных сложных непредельных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов подтверждено ИК- и ПМР-спектрами (таблица 2).

Таблица 2 - ИК- и ПМР- спектры метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} - \text{R} - \text{C} \equiv \text{CH}$

	R	Химические сдвиги, б м.д.				ИК – спектры, см ⁻¹			
		H ₂ C=C	HC≡C-	-CH ₂ -	-CH ₃	C=C	C=O	C≡C	-C≡CH
		5,48 - 5,98	2,52	1,24-2,22	1,68	1637	1720	2110	3300
I		5,50 - 5,96	2,68	0,84-2,3	1,08-1,8	1640	1730	2118	3300
II		5,94-6,20	2,57	1,92	1,22	1637	1728	2116	3300
III		5,92-6,30	2,60	1,89	1,23	1620	1712	2110	3250

Данные ИК-спектроскопии показали, что в спектрах сложных эфиров отсутствует характеристическая частота валентных колебаний – ОН группы в области 3330-3295 см⁻¹, которая присутствует в ИК-спектрах третичных ацетиленовых спиртов I – IV.

Спектры всех синтезированных соединений имеют частоты поглощения, характерные для валентных колебаний концевой ацетилена и однозамещенного алкина в области 3300, 2110 - 2118 см⁻¹. Появляются новые полосы поглощения, соответствующие частотам валентных колебаний у C=O и C=C связи в областях 1728, 1730, 1720, 1712, 1640, 1637, 1620 соответственно к соединениям V – VIII.

В спектрах ПМР соединений V и VI сигналы протона этиновой группы проявляются синглетом в области 2,52 и 2,68 м.д., метильной группы для V, синглетом при 1,68 м.д., а на VI в виде мультиплета при 1,08-1,8 м.д., метиленовой группы в области 1,24-2,22 и 0,84-2,3 м.д. м.д., сигнал протона двойной связи выходит дублетом 5,48-5,98 м.д. и 5,50 - 5,96 м.д.

Таким образом, взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими спиртами синтезированы метакриловые эфиры циклических и O,S,N- содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов, определены их физико-химические свойства, установлена структура методами ИК-, ПМР- спектроскопии.

Литература

1. Азербайев И.Н. Химия производных ацетилена. Избранные труды. Алма-Ата, «Наука», Каз. ССР, 1976, 352 с.
2. Караев С.Ф., Гараева Ш.В. Пропаргиловые эфиры. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 9, -С. 1775-1800.
3. Иванов Е.С. Ацетиленовые эфиры - эффективные ингибиторы коррозии стали. Тезисы докладов VI Всесоюзной научной конференции по химии ацетилена. Баку, изд-во Азинефтехим. 1979, -С. 19.
4. Исэ Н. и Табуси И. Полимеры специального назначения. Перевод с японского, под редакцией док. хим. наук В.А.Розенберга М.: «Мир», 1983, 204.
5. G.F.D'aleluo and R.C.Evers Linear polymers of acrylyc monomers containing a acetylenic moiety. J.Polym. Sci., 1967, part A-I, v. 5, p. 818-832.
6. G.F.D'aleluo and R.C.Evers Linear polymers of some vinyl monomers containing atrminal acetylenic group. J.Polym. Sci., 1967, part A-I, v. 5, p. 999-1014.

ЦИКЛДІ ЖӘНЕ ГЕТЕРОЦИКЛДІ АЦЕТИЛЕН СПИРТТЕРІ НЕГІЗІНДЕ МОНОМЕРЛЕР СИНТЕЗІ

Е.Ғ. Ғилазов, А.И. Әбілхайров

Мақала циклді және гетероциклді ацетиленді спирттер негізінде жаңа мономерлер синтездеуге арналады. Жаңа мономерлер сәйкес спирттерді метакрил қышқылының хлорангидімен әрекеттестіру жолымен алынған. Синтезделген циклді және құрамында O,S,N-бар гетероциклді ацетилен спирттерінің метакрил эфирлерінің физика-химиялық қасиеттері анықталып, құрылысы ИК-, ПМР-спектроскопия әдістерімен дәлелденген. Құрамында бірнеше реакцияға қабілетті орталықтардың (екі, үш байланыстардың) және циклогексан, пиран, тиопиран, пиперидин топтарының болуы, бұл қосылыстардың химиялық өзгерістерді зерттеудің ыңғайлы объектісі болады және олардың негізінде маңызды заттардың тұтас қатары алынуы мүмкін.

SYNTHESIS OF MONOMERS ON THE BASIS OF CYCLIC AND HETEROCYCLIC ACETYLENE ALCOHOLS

T.G. Gilazhov, A.I. Abilkhairov

The article is devoted to the synthesis of new monomers on the basis of cyclic and heterocyclic acetylene alcohols. New monomers obtained by interaction chloride of metacrylic acid with the corresponding alcohols. Synthesized methacrylic esters of cyclic and O,S,N- containing heterocyclic acetylene alcohols, are defined by their physical-chemical properties, set the structure of the methods of IR, the DMR-spectroscopy. Thanks to the presence of several reactive centers (double, triple) communications and content of cyclohexane, piran, thiopiran, piperidino groups, these connections can be important convenient objects of study of chemical transformations and obtaining on their basis of a number of promising substances.