

2008-361

УДК 541.64.02+678

На правах рукописи

**КЕРИМКУЛОВА АЙГУЛЬ ЖАДРАЕВНА**

**Синтез и свойства новых гомо- и сополимеров на основе  
ацетил- и бензонлпроизводных 1,2,5-триметил-4-  
винилэтилпиперида-4 и их гидрохлоридов**

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Республика Казахстан  
Алматы, 2008

Работа выполнена в Казахском национальном техническом университете имени К.И.Сатпаева на кафедре химической технологии переработки нефти, газа и полимеров

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор **Ермаганбетов М.Е.**

Научный консультант: Академик НАН РК, доктор химических наук, профессор **Шайхутдинов Е.М.**

Официальные оппоненты: Доктор химических наук **Бектенов Н.А.**

Кандидат химических наук **Уркимбаева П.И.**

Ведущая организация: Алматинский технологический университет

Защита состоится «24» апреля 2008 г. в 16<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д14А.01.02 при Казахском национальном университете им. аль-Фараби по адресу: 050012, г. Алматы, ул. Карасай Батыра, 95, химический факультет, ЗЗУС.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КазНУ им. аль-Фараби по адресу: 050012, Алматы, ул. Масанчи, 39/47.

Автореферат разослан «24» марта 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д14А.01.02,  
доктор химических наук, профессор

Оспанова А.К.

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена синтезу новых гомо- и сополимеров с пиперидиновыми циклами в боковой цепи, установлению закономерностей полимеризации ионогенных мономеров на примере сложных эфиров 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 в молекулярной и протонированной форме (в виде свободных оснований и их гидрохлоридов), сравнительному изучению кинетики их гомо- и сополимеризации с некоторыми винильными мономерами а также определению основных физико-химических свойств образующихся полимеров.

**Актуальность проблемы.** Вопросы синтеза и исследования свойств полимеров на основе азотистых винилгетероциклов привлекают неизменный интерес исследователей в области химии высокомолекулярных соединений. Наличие вторичных и третичных аминогрупп в цикле придает им слабоосновные свойства. Их соли и четвертичные аммониевые производные являются сильными электролитами катионного типа. Подобные линейные и сшитые полимеры находят применение в качестве ионообменных и комплексообразующих сорбентов, как флокулянты и коагулянты, стабилизаторы эмульсий, как ингибиторы коррозии и многое другое.

Особое внимание привлекает биологическая и физиологическая активность гетероциклических поликатионов. Поскольку многие биополимеры живых организмов являются полианионами, их прямое взаимодействие с поликатионами протекает почти всегда и приводит к образованию поликомплексов, оказывающих различные физиологические эффекты. Часто полимерные комплексы используются для пролонгирования лечебного действия лекарств или контролирования их выхода в организме.

К числу сравнительно менее исследованных поливинилгетероциклов относятся поливинилпиперидолы. Вместе с тем некоторые низкомолекулярные аналоги обладают высокой биологической активностью, обезболивающим и анестезирующим действием, например, препараты «просидол», «казкаин», разработанные в Казахстане. Весьма перспективно введение подобных фрагментов в состав полимерной цепи.

Ранее исследования в этом направлении проводились Халиковым Д.Х., Бектуровым Е.А., Шаяхметовым Ш., академиком НАН РК Шайхутдиновым Е.М. с сотрудниками. Были установлены особенности кинетики гомо- и сополимеризации моно-, ди- и триметил-4-винилэтинилпиперидолов в виде неионизованных оснований и четвертичных солей; получен ряд полимеров, обладающих разнообразными полезными свойствами, установлены основные закономерности радикальной полимеризации и сополимеризации этих соединений (работы Курманалиева О.Ш., Алиева Н.У., Ермаганбетова М.Е.). Значительно менее исследованы гидрохлоридные соли винилэтинилпиперидолов. Они полимеризуются в форме катионов, которые ведут себя в этой реакции иначе, чем нейтральные молекулы. В ряду гетероциклических мономеров эти особенности, которые связывают с изменением механизма полимеризации, изучены недостаточно. Представляет также большой интерес вовлечение в реакцию полимеризации и других производных винилэтинилпиперидолов с функциональными группами,

способными повлиять на кинетику, механизм образования полимеров и их свойства.

Таким образом, изучение полимеризации катионных винильных мономеров, содержащих пиперидиновые циклы, является актуальным как с точки зрения фундаментальной науки, так и практики.

**Цель, объекты, предмет и задачи исследования.** Целью данной работы является установление закономерностей (со)полимеризации и реакционной способности молекулярных и ионизованных форм сложных эфиров 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4 в сравнении с соответствующим незамещенным пиперидолом и его гидрохлоридом, а также изучение свойств синтезированных гомо- и сополимеров.

В соответствии с научной целью работы были поставлены следующие задачи:

- оценить сравнительную реакционную активность винильной группы в ионогенных мономерах пиперидольного ряда и их гидрохлоридах;
- установить кинетические закономерности гомо- и сополимеризации сложных эфиров пиперидола мономеров, а также выявить влияние реакционной среды на кинетические параметры этих реакций;
- определить механизм реакции полимеризации протонированных форм мономеров;
- охарактеризовать синтезированные полимеры по основным физико-химическим свойствам.

**Предмет исследования:** особенности поведения в процессах гомо- и сополимеризации молекулярных и ионизованных форм сложных эфиров мономеров винилпиперидола, их сравнительная реакционная способность и влияние природы растворителя в этих реакциях, физико-химические свойства новых (со)полимеров.

**Объекты исследования:** в качестве мономеров использованы 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидол (ВП), его ацетил- и бензоилпроизводные (АВП и БВП), их гидрохлориды (ГХВП, ГХАВП, ГХБВП); в качестве сомономеров взяты метакриловая кислота (МАК), стиролсульфонат калия (КССК); исследованы также гомо- и сополимеры на основе указанных мономеров.

Работа выполнена в рамках Республиканской программы Ф.0298 фундаментальных исследований "Фундаментальные основы создания новых полимерных материалов, катализаторов и биологически активных веществ на базе продуктов переработки нефти, газа, растительного и минерального сырья Республики Казахстан" (2003-2005 гг., № госрегистрации 0103РК00069), а также по теме прикладных исследований "Разработка новых функциональных полимеров на основе сырьевых ресурсов Республики Казахстан" (2001-2003 гг., № госрегистрации 0101РК00693), также гранта по фундаментальным исследованиям Фонда науки МОН РК "Разработка научных основ синтеза полиэлектролитов линейного и сетчатого строения и получение на их основе новых полимерных материалов с комплексом ценных свойств" (2003-2005 гг., № 3. 657. Ф. 03).

**Научная новизна.** Впервые получены и охарактеризованы новые

ионогенные мономеры – ацетил- и бензоилпроизводные 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола – 4 и их гидрохлоридные соли.

Изучена кинетика полимеризации указанных мономеров в растворе органических растворителей. Найдены значения констант полимеризации. Установлено, что протонированные формы пиперидольных мономеров (гидрохлориды) менее активны, а их порядки реакции существенно завышены по сравнению со свободными основаниями. Добавление воды в реакционный раствор приводит к возрастанию констант скорости полимеризации сложных эфиров винилэтилпиперидолов.

Проведен квантово-химический расчет сравнительной реакционной способности транс-изомеров 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4 и его сложных эфиров с аксиальным и экваториальным расположением винилэтильной группы. По квантово-химическим параметрам установлено, что пиперидольные основания и их соли близки по активности, а гидрохлориды, как и свободные основания, полимеризуются по радикальному механизму. На основании найденных значений энергетических параметров сольватации мономеров установлено, что причиной замедления полимеризации гидрохлоридов является их гораздо более сильная сольватация, чем у свободных пиперидольных оснований.

Изучен состав сополимеров сложных эфиров винилэтилпиперидолов с обычными винильными мономерами – МАК и КССК, найдены константы сополимеризации. Установлено, что пиперидольные производные уступают по активности винильным мономерам и образуют чередующиеся или статистические сополимеры соответственно с КССК и МАК.

Впервые получены новые растворимые полимеры на основе сложных эфиров 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4 и их гидрохлоридных солей. Определены основные физико-химические свойства гомо- сополимеров, которые содержат в боковой цепи ионогенные группы, обладающие основностью (пиперидиновый цикл) или кислотностью (COOH, SO<sub>3</sub>H).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- полимеризация сложных эфиров 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4 в органических средах имеет характерные особенности, связанные с замедлением процесса и существенным увеличением значений порядков реакций по мономеру и инициатору в случае перехода от свободных оснований (молекулярной формы) к гидрохлоридным солям (ионизованной форме).

- полимеризация гидрохлоридов, протекает по радикальному механизму, при этом электрофильная активность их винильных связей сопоставима с активностью соответствующих им свободных оснований. Особенностью гидрохлоридов является способность к сильной сольватации в растворах органических растворителей, что затрудняет их полимеризацию. Добавление воды в органическую среду разрушает сольватные оболочки и ускоряет процесс.

- полимеры на основе сложных эфиров 1,2,4-триметил-4-винилэтилпиперидола являются полиэлектролитами, обладают поверхностно-активными и комплексобразующими свойствами.



**Теоретическая значимость исследования.** Установление кинетических особенностей полимеризации гидрохлоридных солей винилэтинилпиперидольных мономеров, связанных с их сильной сольватацией в растворе полярных органических растворителей, позволяет обоснованно подходить к выбору условий реакции для ионизирующихся мономеров. Вовлечение в реакцию полимеризации сложных эфиров пиперидольного ряда открывает возможность получения новых полимеров, содержащих в качестве элементарных звеньев цепи фрагменты молекул некоторых известных лекарственных веществ.

**Практическая значимость исследования.** Результаты кинетических исследований реакции гомо- и сополимеризации позволили выявить оптимальные условия синтеза новых полимеров с пиперидольными циклами в боковой цепи. Полученные гомо- и сополимеры могут быть использованы в качестве полимерных реагентов, способных к комплексообразованию с катионами переходных металлов ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ), а также как поверхностно-активные добавки к электролитам в процессах гальванического никелирования и оловянирования для улучшения внешнего вида и качества металлических покрытий.

**Апробация практических результатов работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Молодые ученые 10-летию независимости Казахстана». (г. Алматы, 2001), III Беримжановском съезде по химии и хим. технологии. (г. Усть-Каменогорск, 2001), 2-й Международной научно-практической конференций молодых ученых. (г. Алматы, 2001), Международной научно-технической конференций «Новые материалы и технологии». (г. Москва, 2002), Международном симпозиуме «Композиционные материалы и пути совершенствования профессионального образования» (г. Алматы, 2003), Международной конференций посвященной 70-летию КазНТУ им. К.И.Сатпаева «Инженерное образование и наука в XXI веке» (г. Алматы, 2004), Международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития нефтяной промышленности Казахстана» (г. Алматы, 2005), Международной научно-методической конференций «Совершенствование взаимосвязи образования и науки в XXI веке и актуальные проблемы повышения качества подготовки высококвалифицированных специалистов» (г. Шымкент, 2006).

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном выполнении экспериментальной части работы, анализе, обобщении и интерпретации полученных экспериментальных данных.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано в соавторстве 6 статей, а также 8 тезисов докладов на международных научных симпозиумах и конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 106 страницах машинописного текста и включает: введение, 3 раздела, заключение, 12 таблиц, 25 рисунков и список использованных источников из 170 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1 Обзор литературы

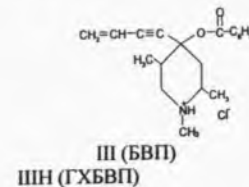
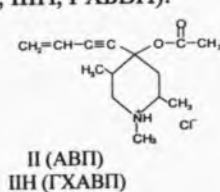
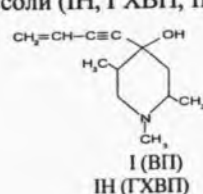
Обобщены сведения об основных свойствах и применении полимеров с различными азотистыми гетероциклами в боковой цепи, об особенностях их синтеза путем полимеризации соответствующих винилпроизводных, о влиянии пиперидинового цикла на их свойства.

### 2 Экспериментальная часть

В экспериментальной части диссертации приводятся данные об исходных соединениях и методах их идентификации. Описаны методики исследования кинетики полимеризации новых мономеров, оценки их реакционной способности по результатам квантово-химических расчетов а также свойств полимеров на их основе (молекулярной массы, способности к комплексообразованию, поверхностно-активных, вязкостных и других свойств). В работе использовались следующие физико-химические методы: ИК-спектроскопия, вискозиметрия, потенциометрическое титрование, сканирующая электронная микроскопия и другие.

### 3 Результаты и их обсуждение

Для синтеза и исследования новых карбоцепных полимеров с пиперидиновыми циклами в боковой цепи выбраны в качестве мономеров производные 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперида-4 (I, ВП), а именно его ацетил – (II, АВП) и бензоилпроизводные (III, БВП), а также их гидрохлоридные соли (IН, ГХВП; IIН ГХАВП; IIIН, ГХБВП):



### 3.1 Исследование кинетики гомополимеризации ацилпроизводных 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперида-4

Кинетика полимеризации указанных мономеров изучена нами в растворах метанола, ДМСО или в их смесях с водой (1:1) при различных концентрациях мономера и инициатора (ДАК) в интервале температур 60–70°C. Из кинетических кривых на начальных стадиях реакции вычисляли степень превращения, скорость, константу скорости, энергию активации и другие кинетические параметры. Одновременно определяли значения характеристической вязкости образующихся полимеров, а также рассчитывали их приблизительную молекулярную массу по уравнению Марка-Куна-Хаувинка с использованием значений индексов  $K$  и  $\alpha$ , найденных ранее (Бектуров А.Б с сотрудниками) для полимеров на основе 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперида-4 и его гидрохлорида.

Полученные результаты приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, при переходе от ацетильного (АВП) к бензоильному (БВП) производному скорость реакции несколько уменьшается, что связано, по видимому, со стерическими препятствиями, создаваемыми фенильным заместителем. В отличие от

свободных пиперидольных оснований их хлористоводородные соли полимеризуются заметно медленнее (примерно в 1,5-2 раза) по сравнению со свободными основаниями. Из таблицы видно также, что природа растворителя оказывает существенное влияние на скорость полимеризации гидрохлоридов. В метаноле скорости реакции сравнительно невелики. При переходе к ДМСО значения скорости несколько возрастают. Если же в качестве растворителя используется смесь органического растворителя с водой, то скорость реакции увеличивается примерно в 3-4 раза. Одной из возможных причин замедления скорости полимеризации при переходе к гидрохлоридам может явиться увеличение роли побочных реакций. Найденные нами по уравнению Фуосса – Штрауса значения констант побочной реакции передачи цепи на мономер для свободных оснований незамещенного пиперида и его ацильных производных примерно одинаковы. Однако, при переходе к гидрохлоридам эти константы возрастают почти в 3 раза. В то же время константы передачи цепи на растворитель сопоставимы по своим значениям для гидрохлоридов и свободных оснований.

Таблица 1 - Полимеризация ацильных производных 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперида-4 и их гидрохлоридов

Среда	$V \cdot 10^2$ , кмоль/м <sup>3</sup> ·с	$[\eta] \cdot 10$ , м <sup>3</sup> /кг	$M \cdot 10^{-4}$	$C_m \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^4$	Порядки реакции	
						по [M]	по [П]
Ацетилпиперидол – основание (АВП)							
Метанол	4,06 ± 0,01	1,30	5,18	12,8	9,5	1,14	0,52
Метанол: Н <sub>2</sub> О	7,80 ± 0,03	1,58					
Гидрохлорид ацетилпиперида (ГХАВП)							
Метанол	1,53 ± 0,02	1,26	2,35	35,9	11,9	1,82	0,87
Метанол: Н <sub>2</sub> О	5,20 ± 0,07	1,48					
ДМСО	2,25 ± 0,01	1,25				1,65	0,75
ДМСО:Н <sub>2</sub> О	9,23 ± 0,01	2,21				1,60	0,69
Бензоилпиперидол – основание (БВП)							
Метанол	2,14 ± 0,03	1,24	5,06	12,1	8,6	1,18	0,53
Метанол: Н <sub>2</sub> О	5,74 ± 0,02	1,36					
Гидрохлорид бензоилпиперида (ГХБВП)							
Метанол	1,35 ± 0,04	1,16	2,06	34,1	10,3	1,88	0,80
Метанол: Н <sub>2</sub> О	4,20 ± 0,04	1,29					
ДМСО	2,06 ± 0,02	1,24				1,65	0,77
ДМСО:Н <sub>2</sub> О	8,55 ± 0,01	2,05				1,55	0,70

Были определены также порядки реакции полимеризации по мономеру и инициатору. Для этого кинетические данные обрабатывали в билогарифмических координатах зависимости скорости реакции от концентрации мономера и инициатора. Как оказалось, порядки реакции по инициатору и мономеру в случае свободных оснований ацилпиперидолов близки к значениям 0,5 и 1,0 соответственно, что отвечает классическому уравнению радикальной полимеризации винильных мономеров. Переход к гидрохлоридам приводит к увеличению этих параметров до 0,70-0,87 по

инициатору и 1,60-1,88 по мономеру (таблица 1).

Установленные значения порядков реакции позволили рассчитать константы скорости полимеризации для разных условий реакций. При всех условиях значения констант снижаются при переходе от свободных оснований к солям. В то же время значения энергии активации мало изменяются в этом ряду мономеров и составляют около 30,0 кДж/моль, что сопоставимо с энергией активации для обычных винильных мономеров.

Выявленные особенности полимеризации гидрохлоридов пиперидольных производных могут свидетельствовать об изменении механизма полимеризации. Нейтральные азотистые винилгетероциклы полимеризуются обычно по радикальному механизму, тогда как для их ионизованных форм известны примеры ионной полимеризации.

### 3.2 Квантово-химический расчет реакционной способности мономеров в реакции полимеризации

Чтобы однозначно решить вопрос о механизме и оценить сравнительную реакционную способность полимеризации гидрохлоридов, мы привлекли квантово-химический метод. Для квантово-химического расчета были взяты молекулы свободного (неацилированного) пиперида (I), его эфиров (II и III) и их гидрохлоридных солей (IV, V, VI). При расчете мы предполагали, что пиперидиновый цикл в этих соединениях находится в своей наиболее устойчивой конфигурации – в форме кресла, а все метильные группы ориентированы в экваториальном положении. Реакционный центр, т.е. винилэтильная группа может принимать как экваториальное (e), так и аксиальное (a) положение. Поэтому рассчитывались обе эти формы для всех мономеров.

Квантово-химический расчет проводился по программе МОРЭК – 6 полуэмпирическим методом Хартри-Фока. Если реакция протекает по ионному механизму, то наиболее существенным параметром становится величина заряда на атомах реакционного центра и величина его доступной поверхности. С учетом этого мы рассчитали заряды на α- и β-атомах углерода винильной группы. Полученные результаты приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что отрицательные заряды на этих атомах ничтожны (менее одной сотой единицы) и мало изменяются при переходе от свободных оснований к гидрохлоридам, как и величины доступной поверхности реакционного центра. Это исключает возможность ионного механизма реакции, при котором заряд на растущем конце цепи должен быть близок к единице. Из этого следует, что полимеризация гидрохлоридов ацилпроизводных как и самого исходного пиперида, протекает исключительно по радикальному механизму.

При радикальной полимеризации за меру реакционной способности принимают тепловой эффект модельной реакции присоединения к мономеру этильного радикала. Эта реакция имитирует реакцию роста цепи при полимеризации. Тепловой эффект этой реакции рассчитывали как разность между значением полной энергий образующегося радикала и двух реагентов (мономера и этильного радикала). Полученные результаты для всех мономеров и их стереоизомерных форм сведены в таблице 2. Как видно из этой таблицы, тепловые эффекты полимеризации свободных оснований и их гидрохлоридных



солей примерно одинаковы. Максимальная разница в значениях тепловых эффектов не превышает 1 кДж/моль.

Таблица 2 - Квантово-химические параметры реакционной способности винильной связи 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперида-4 и его производных

Мономер		Параметр реакционной способности $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы				
Название	Индекс	Заряд на атоме С		Доступная поверхность, $\text{Å}^2$		$-\Delta E$ , кДж/моль
		$\text{C}^\alpha$	$\text{C}^\beta$	$\text{C}^\alpha$	$\text{C}^\beta$	
Свободные основания						
ВП	Ia	-0,007	-0,135	16,43	10,62	136,2
	Ie	-0,004	-0,139	16,74	10,46	135,7
АВП	IIa	-0,017	-0,127	16,59	10,93	135,8
	IIe	-0,003	-0,141	16,81	10,59	135,3
БВП	IIIa	-0,016	-0,127	16,62	10,87	135,8
	IIIe	-0,003	-0,142	16,99	10,81	142,4
Гидрохлоридные соли						
ГХВП	IaH	-0,074	-0,058	16,65	10,93	140,6
	IeH	-0,059	-0,075	16,77	10,81	136,2
ГХАВП	IIaH	-0,079	-0,054	16,56	10,93	135,8
	IIeH	-0,052	-0,085	16,71	10,46	136,6
ГХБВП	IIIaH	-0,077	-0,057	16,52	10,84	135,9
	IIIeH	-0,048	-0,091	17,09	10,87	145,7

Однако, при химических реакциях ионогенных молекул в тепловой эффект реакции существенный вклад вносит энергия сольватации мономера растворителем. Для расчета этого параметра мы использовали программу GAMESS (модель PCM), которая позволяет определить не только тепловой эффект сольватации ( $\Delta E_s$ ), но и основную его составляющую - энергию электростатического взаимодействия ( $E_s$ ). Эти величины ( $E_s$  и  $\Delta E_s$ ) определяют влияние растворителя на общий тепловой эффект реакции и изменение реакционной способности молекул в растворе.

Таблица 3 - Энергии сольватации ( $\Delta E_s$ ) и их кулоновские составляющие ( $E_s$ ) для молекул 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперида (Ia) и его гидрохлорида (IaH).

Мономеры		Параметры сольватации	
Название	Индекс	$E_s$ , кДж/моль	$\Delta E_s$ , кДж/моль
ВП	Ia	- 2,14	- 46,71
ГХВП	IaH	- 22,48	- 100,65

Поскольку этот расчет довольно сложен, мы провели его только для двух молекул: свободного основания пиперида ВП (Ia) и его гидрохлорида ГХВП (IaH). Полученные результаты показаны в таблице 3. Из таблицы видно, что

при переходе к заряженной форме мономера энергия сольватации увеличивается почти вдвое, а ее кулоновская составляющая возрастает на порядок. Значительное изменение этих параметров ( $E_s$  и  $\Delta E_s$ ) оказывает, по-видимому, решающее влияние на скорость реакции радикальной полимеризации при переходе от свободных оснований пиперидолов к их гидрохлоридным солям. Сильная сольватация гидрохлоридов с растворителем приводит к уменьшению скорости полимеризации мономеров за счет ограничения доступности его реакционных центров. Добавление воды в реакционную среду, по-видимому разрушает сольватные оболочки за счет того, что растворитель предпочтительнее образует водородные связи с водой, нежели с мономером.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов показывают, что существенное снижение скорости полимеризации гидрохлоридов по сравнению со свободными основаниями пиперидольных производных связано с гораздо более сильными сольватационными эффектами в случае солей.

### 3.3 Сополимеризация ацетил- и бензоилпроизводных 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперида

Наряду с гомополимеризацией ацилпроизводных винилэтинилпиперида нами исследована также и их сополимеризация. Целью этой части работы было сопоставление активности новых мономеров с обычными винильными и выявление возможности синтеза полиамфолитов с пиперидиновыми циклами в цепи. В качестве сомономеров выбраны стиролсульфонат калия (КССК) и метакриловая кислота (МАК), т.е. винильные мономеры кислотного типа.

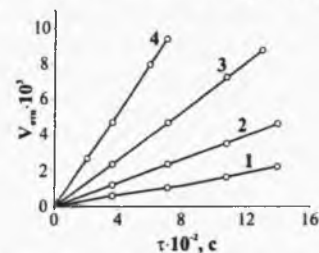


Рисунок 1 - Кинетические кривые сополимеризации ГХАВП с МАК при различном соотношении (мол.%) ГХАВП:МАК в метаноле при 60 °С. 1 - 90:10; 2 - 75:25; 3 - 50:50; 4 - 25:75.

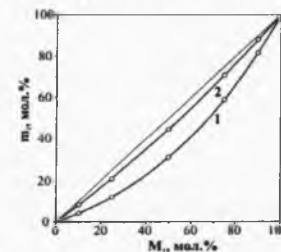


Рисунок 2 - Кривые состава сополимеров ГХАВП ( $M_1$ ) с МАК, полученных при 60 °С в метаноле (1) и в смеси метанол-вода (2)

Сополимеризацию проводили при 60 °С в растворе метанола или его смеси с водой при широком соотношении мономеров в исходной смеси. Кинетические кривые сополимеризации показывают, что увеличение доли кислотного мономера в смеси ускоряет процесс (рисунок 1). При этом относительная скорость в смеси метанол-вода выше, чем в чистом метаноле. Состав сополимеров для разных исходных соотношений сомономеров рассчитывали по элементному анализу на серу или азот. На основании этих данных были построены кривые состава сополимеров в зависимости от содержания

пиперидольного компонента (рисунок 2). Из приведенных графиков следует, что при всех соотношениях сомономеров количество пиперидольных звеньев в цепи ниже азеотропной прямой, т.е. сополимеры обогащены звеньями кислотных сомономеров (КССК и МАК).

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны параметры сополимеризации, приведенные в таблице 4. Из сравнения констант  $r_1$  с  $r_2$  видно, что кислотные сомомеры более активны ( $r_2 > 1$ ). Пиперидольные радикалы предпочтительнее взаимодействуют с чужими радикалами, чем со своими, поскольку отношение  $1/r_1$  больше единицы. Значения произведения  $r_1 \cdot r_2$  свидетельствует о том, что принцип сохранения последовательности чередования звеньев сомономеров соблюдается только для МАК. В случае КССК присоединение мономеров носит случайный характер.

Таблица 4 - Константы сополимеризации гидрохлоридов ацилпиперидолов ( $M_1$ ) с КССК или МАК ( $M_2$ )

Система $M_1$ - $M_2$	Среда	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$	$r_1 \cdot r_2$	$Q_1$	$e_1$
ГХАВП-КССК	Метанол	$0,57 \pm 0,03$	$2,95 \pm 0,14$	1,74	1,68	-0,34	-1,12
ГХБВП-КССК	Метанол	$0,33 \pm 0,02$	$1,82 \pm 0,09$	3,03	0,60	-0,55	-1,60
ГХАВП-КССК	Метанол:H <sub>2</sub> O	$0,65 \pm 0,04$	$1,54 \pm 0,07$	1,54	1,74	-0,37	0,55
ГХАВП-МАК	Метанол	$0,18 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,03$	5,55	0,10	4,0	-1,31
ГХБВП-МАК	Метанол	$0,16 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,04$	6,25	0,14	2,6	-1,38
ГХАВП-МАК	Метанол:H <sub>2</sub> O	$0,30 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,02$	3,33	0,19	4,9	-1,68

Из констант сополимеризации по схеме Альфрея Прайса были вычислены факторы активности  $Q$  и  $e$  характеризующие удельную активность пиперидольных мономеров, а также вероятность распределения различных структур ( $m_1$ - $m_1$ ) ( $m_1$ - $m_2$ ) ( $m_2$ - $m_2$ ) в сополимере (таблица 4). Совокупность полученных результатов позволяет утверждать, что по активности ацилпроизводные пиперидола существенно уступают кислотным сомономерам.

### 3.4 Исследование свойств гомо- и сополимеров ацетил- и бензилпроизводных 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4

Нами исследованы некоторые свойства синтезированных полимеров. Все полимеры представляют собой окрашенные в светло-коричневые цвета порошки, хорошо растворимые в воде и полярных растворителях. Их характеристическая вязкость колебалась в пределах от 0,002 до 0,03 м<sup>3</sup>/кг в зависимости от концентрации мономера и природы использованного при полимеризации растворителя, а значения молекулярной массы составляли от 7 до 50 тысяч. Химическая структура полученных полимеров была подтверждена на основе данных элементного анализа, потенциометрического титрования и ИК-спектров.

Для оценки кислотно-основных свойств синтезированных полимеров были определены константы диссоциации их функциональных групп. Для этого использовался метод потенциометрического титрования (рисунок 3а.) Обработка потенциометрических кривых, проводилась по уравнению Гендерсона-Гассельбаха (рисунок 3б). Найденные значения  $pK_a$  составляют для полимеров на основе АВП и БВП 8,25 и 7,98 соответственно.

Поскольку синтезированные полимеры участвуют в кислотно-основном взаимодействии с протонами, можно полагать, что они будут реагировать и с катионами металлов. Чтобы установить наличие таких взаимодействий, мы проводили потенциометрическое титрование синтезированных ацилпиперидольных полимеров в присутствии солей некоторых металлов, а именно,  $CuCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$ .



Рисунок 3 - Потенциометрические кривые титрования полимеров ГХАВП (1) и ГХБВП (2) 0,1 N раствором HCl (а) и их обработка по уравнению Гендерсона-Гассельбаха (б)

На рисунке 4 приведены полученные потенциометрические кривые титрования полимера на основе свободного основания ацетилпроизводного в присутствии хлорида меди. Титрантом являлся 0,01N раствор HCl. Из рисунка видно, что pH исходного раствора полимера значительно снижается при добавлении ионов меди, причем тем сильнее, чем выше концентрация добавляемой соли металла. Это указывает на появление в растворе избыточной концентрации ионов водорода за счет их вытеснения при комплексобразовании  $NH^+$ - групп пиперидинового цикла катионами металла.

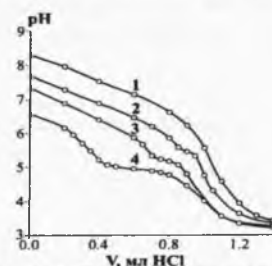


Рисунок 4 - Потенциометрические кривые титрования полимера АВП 0.01 M раствором HCl в отсутствии (1) и присутствии катионов  $Cu^{2+}$  различной концентрации:  $1 \times 10^{-3}$ (2);  $2.5 \times 10^{-3}$ (3);  $5 \times 10^{-3}$ (4) моль/л;  $[P] = 1 \times 10^{-2}$  моль/л

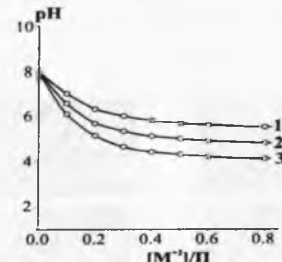


Рисунок 5 - Кривые потенциометрического титрования полимера АВП растворами хлоридов металлов:  $Cu^{2+}$  (1),  $Co^{2+}$  (2),  $Ni^{2+}$  (3).  $[M^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$  моль/л;  $[P] = 1 \times 10^{-2}$  моль/л

Увеличение концентрации катионов металла в исходном растворе смещает равновесие в сторону образования комплекса, что и приводит к снижению pH. Кроме того в присутствии катионов металла на потенциометрических кривых наблюдается два перегиба. Первый из них соответствует титрованию свободных (недиссоциированных) амино-групп пиперидинового цикла, а



второй – связан с разрушением комплексов в избытке протонов соляной кислоты.

Из потенциометрических кривых титрования было найдено оптимальное соотношение реагирующих при комплексообразовании компонентов. Для этого строили график зависимости рН раствора от отношения концентрации катиона металла  $[M^{+2}]$  к концентрации полимера. Пересечение касательных к прямолинейным участкам прямых определяет значение, соответствующее соотношению компонентов в комплексах. Из рисунка 5 видно, что для всех исследованных систем оптимальным мольным соотношением является 0,25. Это свидетельствует об образовании комплексов, состава 1:4, т.е. на один катион металла приходится 4 полимерных звена. Можно полагать, что комплекс образуется за счет возникновения связей между катионом металла и атомами азота четырех пиперидиновых циклов. При этом две связи являются ионными, а две другие координационными. Полученные результаты показывают возможность использования полученных нами полимеров в качестве комплексообразователей для связывания катионов переходных металлов в водных растворах.

Как известно, полиэлектролитная природа катионных полимеров определяет не только возможность комплексообразования с металлами, но и наличие поверхностно-активных свойств. Исходя из этого мы исследовали новые полимеры в качестве поверхностно-активных добавок при получении металлических покрытий методом электрохимического осаждения. Испытания проводили в заводских условиях на процессах гальванического никелирования и химического оловянирования латунных деталей с целью их антикоррозионной защиты.

Как следует из электронных микрофотографии на рисунке 6, без добавки поверхность покрытия является крупнозернистой, неоднородной. Покрытия, полученные с добавками, отличаются мелкокристаллической структурой, более высокой плотностью и блеском.

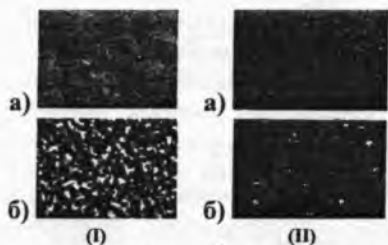


Рисунок 6 - Микрофотографии поверхности латуни, покрытой оловом (I) и никелем (II) в присутствии полимерной добавки ГХБВП (а) и без нее (б)

Таким образом, в результате проведенной работы нами получены новые гомо- и сополимеры на основе впервые синтезированных нами ацетил- и бензоилпроизводных 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4 и их гидрохлоридных солей, определены кинетические закономерности их полимеризации, реакционной способности, а также основные физико-химические свойства полученных полимеров.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования и полученные при этом научные результаты

позволяют сделать следующие выводы:

1 Синтезированы новые полимеризационные мономеры относящиеся к классу винилгетероциклов, а именно свободные основания и гидрохлоридные соли ацетил- и бензоилпроизводных 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола. На их основе радикальной гомо- и сополимеризацией с метакриловой кислотой и стиролсульфонатом калия в растворе, в различных растворителях получены новые полимеры, содержащие в цепи пиперидиновые, карбоксильные или сульфонатные группы.

2 На основании результатов сравнительного исследования кинетики гомополимеризации 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4, его ацильных производных и их гидрохлоридных солей в растворах метанола и ДМСО рассчитаны кинетические параметры, которые показывают, что реакция свободных оснований протекает в 1,5-2 раза быстрее, чем гидрохлоридов и описывается классическим уравнением радикальной полимеризации. Установлено, что в случае гидрохлоридных солей порядка реакции существенно отклоняются от обычных значений, составляя 0,80-0,87 по инициатору и 1,82-1,88 по мономеру. Показано, что в растворе смеси органического растворителя с водой (1:1) процесс полимеризации ускоряется и приводит к некоторому возрастанию характеристической вязкости полимеров.

3 Проведен квантово-химический расчет сравнительной активности пиперидольных мономеров в реакции полимеризации с использованием программы МОРАК-6 (метод РМ-3 Хартри-Фока). Показано, что такие параметры как заряды на атомах углерода винильной группы, ее пространственная доступность и тепловые эффекты полимеризации мало изменяются при переходе от свободных оснований к их гидрохлоридам, а также при замене в эфирной группе ацетильного радикала на бензоильный. На основании результатов расчета, проведенного по программе GAMESS (модель РСМ) установлено, что основной причиной пониженной активности гидрохлоридов является высокое значение энергии их сольватации растворителем: при переходе от свободного основания (молекулярной формы мономера) к соли (заряженной форме) тепловой эффект сольватации ( $\Delta E_s$ ) увеличивается почти вдвое, а его кулоновская составляющая ( $E_s$ ) возрастает на порядок.

4 Исследована кинетика сополимеризации ацильных производных 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4 с метакриловой кислотой и стиролсульфонатом калия в растворе метанола и его смеси с водой. Найдены значения относительных скоростей реакции, констант сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$ ) и факторов Альфрея-Прайса ( $Q_1$  и  $e$ ). Установлена пониженная активность пиперидольных мономеров, которые проявляют более высокую реакционную способность в реакциях перекрестного роста цепи, чем в элементарных процессах гомороста.

5 Определены основные характеристики и химическая структура синтезированных гомо- и сополимеров с пиперидиновыми циклами в боковой цепи. Найдены константы основности, установлен полиэлектролитный характер полимеров и их способность к комплексообразованию с катионами переходных металлов (Cu, Ni, Co). Показано, что гомополимеры на основе



ацилпроизводных 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4 могут использоваться в качестве эффективных поверхностно-активных добавок в процессах гальванического никелирования и химического оловянирования для улучшения внешнего вида и качества металлических покрытий, полученных в опытных испытаниях на производстве.

**Оценка полноты выполнения задач, поставленных в диссертации.** Поставленные в работе задачи решены полностью. В реакцию гомо- и сополимеризации вовлечены новые мономеры – сложные эфиры винилэтилпиперидолов, проведена оценка их реакционной способности по квантово-химическим и кинетическим параметрам. Выявлены особенности полимеризации ионизованных форм мономеров по сравнению со свободными основаниями. Получены новые полимерные электролиты с пиперидиновыми звеньями в цепи и определены их основные физико-химические свойства.

**Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов.** Основные практические рекомендации вытекают из установленных в работе свойств новых полимеров, а именно способности к комплексообразованию с металлами и поверхностной активности, что позволяет использовать их, в частности, в качестве полиэлектролитных добавок в процессах гальванической металлизации для улучшения внешнего вида и качества никелевых и оловянных покрытий.

**Оценка научного уровня работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.** Работа проведена в русле современных исследований по синтезу новых полимеров с ионогенными группами в цепи (основного и кислотного характера), обладающих потенциальной физиологической активностью и сорбционными свойствами. Найденная возможность введения в полимерную цепь фрагментов молекул таких лекарственных веществ, как анаболики и анестетики является новым подходом к созданию физиологически активных высокомолекулярных соединений; уровень выполнения работы отвечает международным стандартам.

#### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1 Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж., Керимкулова А.А., Курманалиев О.Ш., Шайхутдинов Е.М. Синтез полимеров на основе сложных эфиров винилацетиленовых пиперидолов // Известия МН и ВО РК, НАН РК. Сер. хим. – 2001. – № 6. – С.119-122.
- 2 Керимкулова А.Ж., Елигбаева Г.Ж. Исследование кинетики полимеризации сложных эфиров 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола в органических средах // Сб. науч. трудов аспирантов и магистрантов. – Алматы: КазНТУ, 2001. – С.170-173.
- 3 Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж., Керимкулова А.А. Синтез и исследование радикальной полимеризации сложных эфиров 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола в растворе // Тр. междунар. конф. «Молодые ученые 10-летию независимости Казахстана». – Алматы: КазНТУ, 2001. – Ч. 1. – С. 556-560.
- 4 Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж., Керимкулова А.Ж. Радикальная полимеризация гидрохлоридов сложных эфиров 1,2,5-триметил-4-

винилэтилпиперидола в спиртах // Мат. 3-го Беримжановского съезда по химии и хим. технологии. – Усть-Каменогорск: ВКГУ, 2001. – С. 164-167.

5 Керимкулова А.Ж., Кахарманова Г.К., Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж. Новые мономеры на основе винилацетиленовых спиртов // Тр. 2-й междунар. научно-практич. конф. молодых ученых КазНТУ. – Алматы, 2001. – С. 415-417.

6 Шайхутдинов Е.М., Ермаганбетов М.Е., Керимкулова А.Ж., Елигбаева Г.Ж. Синтетические полимеры направленного действия // Тр. междунар. научно-технич. конф. «Новые материалы и технологии». – Москва: МАТИ, 2002. – С.97-98.

7 Shaikhutdinov E., Yermaganbetov M., Kerimkulova A. Monomers and polymers synthesis based on the vinylacetylenic alcohols // Докл. НАН РК. – 2002. – № 4. – Р.65-70.

8 Керимкулова А.Ж., Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж. Синтез новых эфирных производных винилацетиленовых пиперидолов // Известия МОН РК, НАН РК. Сер. хим. – 2003. – № 1. – С.95-98.

9 Керимкулова А.Ж., Шайхутдинов Е.М., Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж. 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидол-4-тің курделі эфирлерінің метакрил қышқылымен радикалдық сополимерленуі // Вестн. КазНУ. Сер. хим. – 2003. – № 2. – С.363-365 бб.

10 Керимкулова А.Ж., Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж., Кахарманова Г. Радикальная сополимеризация бензойного и ацетиленового эфиров 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперидола-4 со стиролсульфонатом калия // Вестн. КазНУ. Сер. хим. – 2003. – № 2. – С. 216-220.

11 Shaikhutdinov E., Yermaganbetov M., Yeligbayeva G., Kerimkulova A. New polymers based on derivatives vinyl ethynyl piperidol // Тр. междунар. конф., «Инженерное образование и наука в XXI веке» посвященной 70-летию КазНТУ им. К.И.Сатпаева. – Алматы, 2004. – Т.1. – С. 369-375.

12 Ермаганбетов М.Е., Шайхутдинов Е.М., Елигбаева Г.Ж., Керимкулова А.Ж., Нурсултанов М.Е. Растворимые полиэлектролиты на основе винилгетероциклических соединений // Мат. междунар. научно-практ. конф. «Проблемы и перспективы развития нефтяной промышленности Казахстана». – Алматы, 2005. – С.394-398.

13 Керимкулова А.Ж., Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж. Сополимеризация сложных эфиров винилэтилпиперидола со стиролсульфонатом калия и метакриловой кислотой // Мат. междунар. научно-практ. конф. «Проблемы и перспективы развития нефтяной промышленности Казахстана». – Алматы, 2005. – С.435.

14 Керимкулова А.Ж., Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж. Синтетические полимеры на основе сложных эфиров винилэтилпиперидола со стиролсульфонатом калия // Тр. междунар. научно-методич. конф. «Совершенствование взаимосвязи образования и науки в XXI веке и актуальные проблемы повышения качества подготовки высококвалифицированных специалистов». – Шымкент, 2006. – С. 105-107.

*Выражаю искреннюю благодарность доктору химических наук, профессору Архитовой Иде Александровне и кандидату химических наук, доценту Елигбаевой Гулжахан Жакпаровне за ценные консультации, помощь при выполнении данной работы.*

**1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол-4-тің ацетил- және бензоилтуындысы әрі олардың гидрохлоридтері негізінде жаңа гомо- және сополимерлер алу мен олардың қасиеттері**

02.00.06 – жоғарымолекулалық қосылыстар мамандығы бойынша химия ғылымдарының кандидаты ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация авторефератына

**ТҮЙІН**

**Зерттеу нысандары:** Мономерлер ретінде 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол (ВП), оның ацетил- және бензоилтуындылары (АВП и БВП), гидрохлоридтері (ГХВП, ГХАВП, ГХБВП), метакрил қышқылы (МАК), калий стиролсульфонаты (КССК); сонымен бірге осы мономерлер негізіндегі гомо- және сополимерлер қолданылды.

**Жұмыстың мақсаты:** 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол-4-тің күрделі эфирлерінің молекулалық және иондалған түрінің реакциялық қабілетін алмаспаған пиперидол мен оның гидрохлоридімен салыстырғанда (со)полимерлену заңдылығын орнату, сонымен бірге алынған гомо- және сополимерлердің қасиетін зерттеу.

Ғылыми мақсатқа сай келесі міндеттер қойылды:

- Пиперидол қатары мен олардың гидрохлоридтеріндегі иондалған мономерлердегі винил топтарының реакциялық белсенділігін салыстырмалы бағалау;

- Көрсетілген мономерлердің гомо- және сополимерлену кинетикалық заңдылығын орнату, сонымен бірге осы реакциялардың кинетикалық параметрлеріне реакциялық орта әсерін анықтау;

- Мономерлердің протондалған түрінің полимерлену реакциясы механизмін анықтау;

- Алынған полимерлерді негізгі физико-химиялық қасиеттері бойынша сипаттау.

**Жұмысты жүргізу әдістері:** ИК-спектрлеу (Satellite FTIR Mattson, США), потенциометрия (Ion Meter 3345, Jenway Ltd., Ұлыбритания), вискозиметрлік (Уббелод Шотт Geräte вискозиметрі, Германия), дилатометрлік және квантты-химиялық есептеу әдістері.

**Жұмыстың нәтижесі.** Винилгетероцикл класына жататын жаңа полимерлік мономерлер алынды атап айтқанда 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол-4-тің ацетил- және бензоилтуындыларының гидрохлорид тұздары мен оның бос негіздері. Солардың негізінде радикалдық гомо- және сополимерлену жолымен ерітіндіде метакрил қышқылымен әрі калий стиролсульфонатымен әртүрлі еріткіштерде тізбегінде пиперидин, карбоксилді немесе сульфонатты топтары бар жаңа полимерлер алынды. Онда 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол-4-тің гомополимерленуін, оның ацил туындылары мен олардың гидрохлоридтерінің метанол ерітіндісі мен ДМСОдағы кинетикасын

салыстырмалы зерттеу нәтижелері негізінде бірқатар параметрлер анықталды, яғни бос негіз реакциясы гидрохлоридке қарағанда 1,5-2 есеге жылдам жүреді де классикалық радикалды полимерлену теңдеуімен суреттеледі. Гидрохлорид тұздары жағдайында реакция реті қалыпты мәннен ауытқып инициатор бойынша 0,80-0,87 және мономер бойынша 1,82-1,88 құрайтыны белгілі болды.

МОРПАК – 6 бағдарламасы бойынша Хартри-Фок әдісін қолдану арқылы (PM-3) полимерлену реакциясындағы пиперидол мономерлерінің салыстырмалы белсенділігіне кванттыхимиялық есептеулер жүргізілді. GAMESS (модель PCM) бағдарламасы бойынша жүргізілген есептеулер нәтижесінде белгілі болды, гидрохлоридтердің белсенділігі төмендеуінің негізгі себебі олардың еріткішпен сольваттану энергиясы мәнінің жоғары болуы болып табылады: бос негізден (мономердің молекулалық формасы) тұзға өткенде (зарядталған формасына) сольваттану жылу эффектісі ( $\Delta E_s$ ) екі есе ал оның кулондық құрамдасы ( $E_s$ ) біршама ретке өседі.

Метанол мен оның сумен қоспасы ерітіндісінде кали стиролсульфонаты мен метакрил қышқылы қатысында 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол-4 ацил туындыларының сополимерлену кинетикасы зерттелді. Реакцияның салыстырмалы жылдамдық мәндері, сополимерлену тұрақтылары ( $r_1$  мен  $r_2$ ) әрі Альфрей-Прайс ( $Q_1$  мен  $e$ ) факторлары табылды.

Бүйір тізбегінде пиперидин циклдері бар алынған гомо- және сополимерлердің химиялық құрылымы мен негізгі сипаттамалары анықталды. Негізділік тұрақтылары табылды, полимерлердің полиэлектролитті сипаты және олардың ауыспалы металл катиондарымен (Cu, Ni, Co) комплекстүзу қабілеті белгілі болды. 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидол-4 ацилтуындысы негізіндегі гомополимерлер өндірісте тәжірибелік зерттеуде алынған металл жабындысы ретінде және сыртқы түрін жақсарту үшін химиялық қалайылау мен гальваникалық никелдеу процесінде тиімді беттік-белсенді қоспа ретінде қолданыла алатыны белгілі болды.

Жасалған жұмыс нәтижелерінің арнаулы ғылыми басылымдарда 6 мақала түрінде сонымен бірге халықаралық және республикалық конференциялар мен симпозиумдардың 8 тезисі ретінде жарық көруі оның жоғары ғылыми деңгейін көрсетеді.

**Жұмыстың нәтижелерін енгізу жөніндегі ұсыныстар.** Винилпиперидол мономерлерінің гидрохлорид тұздарының полимерленуінің кинетикалық ерекшеліктерін орнату олардың полярлы органикалық еріткіш ерітіндісінде күшті сольватациясы иондалған мономерлердің реакция шартын таңдауда мақсатты қадам жасауға мүмкіндік береді.

Алынған гомо- және сополимерлер ауыспалы металл катиондарымен комплекстүзуге қабілетті полимерлік реагенттер ретінде қолданылуы мүмкін ( $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ), сонымен бірге гальванды қалайылау және никелдеу процесінде металл жабындысы сапасын жақсарту мен сыртқы түрін жақсартуға беттік белсенді қоспа ретінде қолданылады.

**Қолдану облысы.** Жоғарымолекулалық химия, химиялық физика, органикалық химия, металлургия.

**Экономикалық маңыздылығы.** Күтілетін экономикалық тиімділік - әлеуметтік.



of the Dissertation for the Scientific Degree of Candidate of Chemistry on the specialisation 02.00.06 – high-molecular compounds

**Kerimkulova Aigul Zhadraevna**

**Synthesis and properties of new homo- and copolymers based on acetyl- and benzyl derivatives of 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidol-4 and their hydrochlorides**

**The objects of investigation:** 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidol (VP), its acetyl- and benzyl derivatives (AVP and BVP), their hydrochlorides (HCVP, HCAVP, HCBVP), methyl acrylate (MA), potassium styrene sulphonate (PSS) are used as monomers; also their homo- and copolymers are researched.

**The aim of work:** to establish of laws of polymerization and reactionary ability molecular and ionized forms of esters 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidol in comparison with not replaced piperidol and its hydrochloride as well as studying of properties of synthesized homo- and copolymers.

According to the scientific purpose of work following tasks have been pointed:

- to estimate comparative reactionary activity of vinyl group into ionogenic monomers of series piperidol and their hydrochlorides;
- to establish of kinetic laws homo- and copolymerization pointed monomers, and also to reveal influence of the reactionary environment on kinetic parameters of these reactions;
- to define the mechanism of reaction of polymerization of protonized forms of monomers;
- to characterize the synthesized polymers on the basic physical and chemical properties.

**The methods of investigation:** Validity and reliability of the basic scientific results of dissertational work are based on application of a wide spectrum of modern physical and chemical methods of the analysis: IR-spectroscopy (Satellite FTIR Mattson, the USA), potentiometric (Ion Meter 3345, Jenway Ltd., the Great Britain), viscometric (Ubbelohd's viscometer, Shott Geräte, Germany), dilatometric methods and also a method of quantumchemical calculations.

**The results of work.** 1 New monomers for polymers belonging to a heterocycle class are synthesized, namely free bases and hydrochlorides salts of both acetyl- and benzyl derivatives of 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidol-4.

On their basis by radical homo- and copolymerization with methacryl acid and potassium styrene sulphonate in various solvents the new polymers are received which contained piperidol, carboxyl or sulphonate groups in their chain.

2 On the basis of results of comparative research of kinetic homopolymerization of 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidol-4, its acyl derivatives and their hydrochlorides salts kinetic parameters in methanol and DMSO are calculated and it was shown that reaction of the free bases proceeds in 1,5-2 times more quickly, than hydrochlorides and is described by the classical equation of radical polymerization. It is established that in case of hydrochlorides salts orders of reaction essentially deviate

shown, that in a mix solution of organic solvent with water polymerization process is accelerated and leads to increase of characteristic viscosity of polymers from 0,10 till 0,25 m<sup>3</sup>/kg in DMSO:H<sub>2</sub>O or methanol-water (1:1) mixes.

3 Quantumchemical calculations of comparative activity of piperidol monomers into polymerization reactions by using of Hartree-Fock method (PM - 3) under program MOPAK - 6. It is shown, that such parameters as charges on carbon atom of vinyl groups, its spatial availability and thermal polymerization effects little change under transition from the free bases form to their hydrochlorides as well as under replacement acetyl radical onto benzoil radical in ether group. On the basis of calculation results under GAMESS program (model PCM) it is established that a principal cause of the lowered activity of hydrochlorides is high value of their salvation energy: at transition from the free basis (the molecular form a monomer) to salt (the charged form) the thermal salvation effect ( $\Delta E_s$ ) increases almost twice, and its coulomb component ( $E_s$ ) increases to the order.

4 Kinetic of acyl derivatives of 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidol-4 copolymerization with methacrylic acid and potassium styrene sulphonate in methanol and its water mixes are researched. Values of relative speeds of reaction, a constant of copolymerization ( $r_1$  and  $r_2$ ) and factors of the Alfrey-Price ( $Q_1$  and  $e$ ) are found. The lowered activity piperidol monomers which make copolymers with another comonomers easier than with their own and form statistical or alternating block polymers with methacrylic acid and potassium styrene sulphonate is established.

5 The basic characteristics and chemical structure synthesized homo- and copolymers with piperidincycles in a lateral chain are certain. Constants of basicity are found; polyelectrolytic character of polymers and their ability to complexformed with transitive metals cations (Cu, Ni, Co) is established. It is shown, that homopolymers on the basis of acyl derivatives of 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidol-4 can be used as effective surface-active additives in processes of galvanic nickel plating and chemical tin plating for improvement of appearance and quality of the metal coverings received in skilled tests on manufacture.

**Recommendation for concrete application of investigation results.** The establishment of kinetic features of polymerization hydrochlorides salts of vinylethynylpiperidol monomers, connected with their strong salvation in a solution of polar organic solvents, allows well-founded to approach to a choice of conditions of reaction for ionized monomers. Involving in polymerization reaction of piperidol esters opens an opportunity of reception of the new polymers containing fragments of molecules of some known medicinal substances as elementary parts of a chain.

Results of kinetic researches of reaction homo- and copolymerization allow revealing optimum conditions of synthesis of new polymers with piperidol cycle in a lateral chain. Received homo- and copolymers can be used as the polymeric reagents capable to complexformed with transitive metals cation ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ), and also as surface-active additives to electrolytes in processes of galvanic nickel plating and tin plating for improvement of appearance and quality of metal coverings.

**Field of application.** Macromolecular Chemistry, physical chemistry, organical chemistry, metallurgy

**Economical significance.** The expected economic effect is a social one.