

*Г. МЕЙРОВА, Д. А. КАСЫМБЕКОВА, Н. Б. КУРМАНКУЛОВ,  
М. Б. УМЕРЗАКОВА, Б. А. ЖУБАНОВ*

## **НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОАКТИВНОГО ПОЛИМЕРА, СОДЕРЖАЩЕГО РОСТСТИМУЛЯТОРЫ**

Изучено влияние концентрации, соотношения исходных веществ и катализатора на степень совместной иммобилизации 1,2,5-триметил-4-диметилфосфонпиперида-4 и 1,4-бис-(1,2,5-триметил-4-оксипиперида-4)бу-тадина-1,3 на сополимер стирола и малеинового ангидрида.

В Казахстане около 70 % площади земель подвержены опустыниванию. Вследствие этого в последние годы проводятся интенсивные работы по борьбе с опустыниванием и составляется карта пустынных земель республики [1]. Самым экологичным методом считается восстановление растительного покрова с использованием фитомелиорации [2].

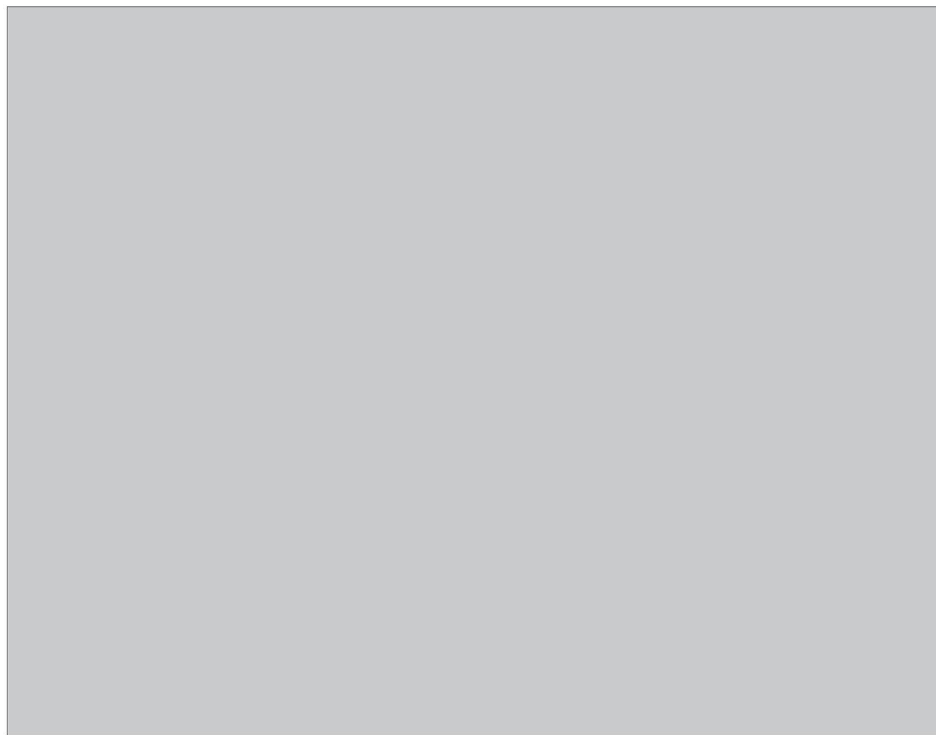
Проведенные ранее исследования показали эффективность воздействия различных пиперидолов и их полимерных форм на всхожесть и энергию прорастания семян аридных культур, всхожесть которых в природных условиях очень низкая. В качестве объектов исследования были выбраны наиболее изученные виды: из трав – житняк, из кустарников – саксаул [3].

В условиях полупустыни (короткая весна и долгое засушливое лето) требуется быстрое укоренение семян, при этом более эффективен подзимний сев аридных культур. Известно, что применение рострегуляторов способствует их скорому прорастанию, поэтому использование полимерных ростстиму-

ляторов, обладающих рядом преимуществ в сравнении с традиционными, является предпочтительным.

В связи с этим нами был проведен синтез биоактивного полимера, содержащего два взаимодополняющих друг друга производных пиперида: фоспинол (АСА), больше влияющий на рост зеленой массы, и акпинол (АЕ), усиливающий корнеобразование. В качестве полимераносителя использовали промышленно выпускаемый сополимер стирола и малеинового ангидрида (СТМА).

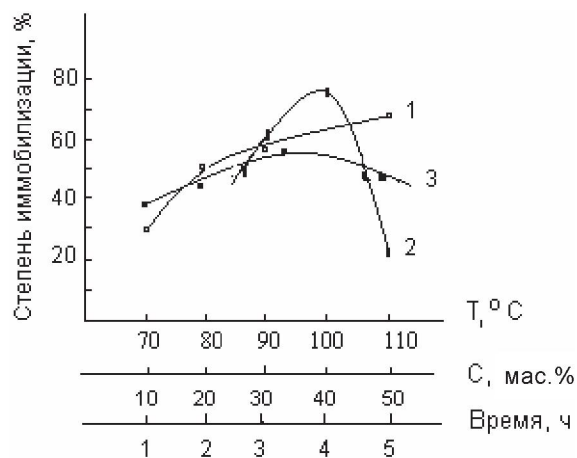
Взаимодействие сополимера с биологическими активными веществами проводили в растворе диметилсульфоксида согласно приведенной далее схеме реакции. Соотношение реагирующих веществ рассчитано на моль элементного звена, содержащего ангидридный цикл: сополимер : АСА : АЕ = 1,0 : 0,5 : 0,5. Реакция проведена в присутствии ТЭА в качестве катализатора. Анализ ИК-спектра показал образование сложноэфирной связи, результаты элементного анализа – присутствие фосфора и азота.



В целях установления оптимальных условий синтеза исследовано влияние различных факторов на степень иммобилизации биологически активных веществ (БАВ) на сополимер.

На рис. 1 приведены зависимости степени иммобилизации АСА и АЕ на СТМА от температуры, продолжительности реакции и концентрации исходных веществ.

Изучение влияния концентрации реакционного раствора (кривая 1) показало, что изменение



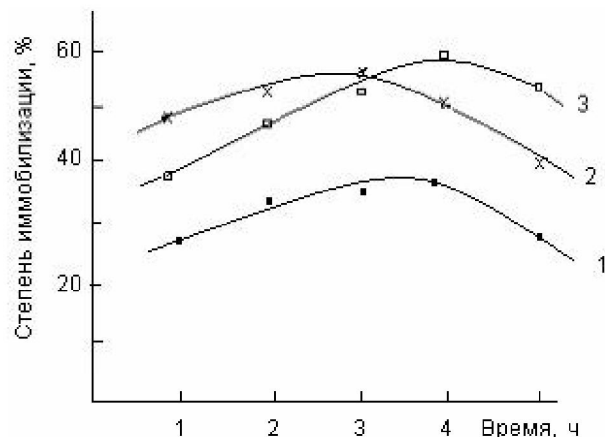
**Рис. 1.** Зависимость степени иммобилизации БАВ на сополимер от температуры (2), концентрации реагирующих веществ (1) и продолжительности реакции (3)

количества реагирующих веществ от 10 до 15 % повышает степень иммобилизации в 1,8 раза. При дальнейшем повышении концентрации до 25 % содержание БАВ меняется незначительно и составляет 56 мол.%. Следующее увеличение степени иммобилизации до 67,4 мол.% происходит при концентрации реагирующих веществ 30 мас.%. Однако при этом увеличивается вязкость реакционной среды, что мешает полному удалению непрореагировавших исходных веществ, т. е. качественному проведению процесса, поэтому рекомендуемая рабочая концентрация 20–25 мас.%.

Как видно из кривой 2 (см. рис. 1), температурная зависимость идет через максимум, причем эта точка смещена в область более высоких температур по сравнению с опытами иммобилизации каждого БАВ по отдельности [4,5]. Наибольшее значение степени иммобилизации достигается при 100 °С и составляет 77,1 мол.%.

Увеличение продолжительности реакции (см. рис. 1, кривая 3) приводит к постепенному повышению содержания БАВ. При проведении взаимодействия в течение 4 ч достигается наиболее высокая степень иммобилизации – 57,3 мол.%. В дальнейшем количество иммобилизованного БАВ снижается до 49,3 мол.%.

Результаты, полученные при более деталь-



**Рис. 2.** Зависимость степени иммобилизации от продолжительности реакции при температуре 75 (1) и 90 (2,3) °C в отсутствии (1, 2) и присутствии (3) катализатора

ном изучении зависимости степени иммобилизации фитохватных веществ от продолжительности реакции в присутствии и отсутствии катализатора, а также при разных температурах, представлены на рис. 2. Молярное соотношение реагирующих веществ сополимер : БАВ : кат = 1 : 1 : 1, концентрация 15 мас.%, температура 75 и 90 °C. При температуре 75 °C (кривая 1, без катализатора) максимальное значение степени иммобилизации 35,6 % достигается через 4 ч взаимодействия. Увеличение температуры до 90 °C приводит к повышению степени иммобилизации до 51,3 % и одновременно сокращает эффективное время связывания БАВ до 3 ч.

Введение при 90 °C ТЭА в качестве катализатора (рис. 1, кривая 3) повышает степень иммобилизации БАВ до 57,3 % в течение 4 ч. Разница количества БАВ в отсутствии и присутствии ТЭА небольшая, что подтверждает определенную нами ранее способность пиперидолов (в частности, АСА) [6] к автокатализу.

Как видно из приведенных рисунков, зависимость степени иммобилизации БАВ от температуры имеет экстремальный характер. Снижение количества иммобилизованного БАВ с повышением температуры выше оптимальной связано с тем, что процесс этерификации является равновесным и при достижении максимальной степени завершенности реакции начинает преобладать обратный процесс.

На следующем этапе были определены степень иммобилизации АСА и АЕ по отдельности

при последовательной иммобилизации на сополимер стирола и малеинового ангидрида в одном объеме. Результаты приведены в таблице. Были выявлено, что присутствие ТЭА увеличивает связывание первого компонента, АСА почти полностью вступает в реакцию в течение 4 ч степень иммобилизации составляет 48,3 мол.%, при этом содержание АЕ всего 9,0 мол.%.  
 В отсутствии ТЭА, как следует из таблицы, максимальное количество АСА в полимере снизилось до 31,5 %, но при этом увеличилась степень иммобилизации АЕ до 19,8 мол.%. При температурах 75 и 90 °C в отсутствии катализатора наблюдается одинаковая закономерность: в начальный период, в течение 1–2 ч, содержание обоих БАВ сравнимо, но в дальнейшем с повышением количества связанного АСА снижается содержание АЕ.

при последовательной иммобилизации на сополимер стирола и малеинового ангидрида в одном объеме. Результаты приведены в таблице. Были выявлено, что присутствие ТЭА увеличивает связывание первого компонента, АСА почти полностью вступает в реакцию в течение 4 ч степень иммобилизации составляет 48,3 мол.%, при этом содержание АЕ всего 9,0 мол.%.  
 В отсутствии ТЭА, как следует из таблицы, максимальное количество АСА в полимере снизилось до 31,5 %, но при этом увеличилась степень иммобилизации АЕ до 19,8 мол.%. При температурах 75 и 90 °C в отсутствии катализатора наблюдается одинаковая закономерность: в начальный период, в течение 1–2 ч, содержание обоих БАВ сравнимо, но в дальнейшем с повышением количества связанного АСА снижается содержание АЕ.

**Влияние температуры и продолжительности реакции на степень иммобилизации БАВ**

Продолжительность, ч	Степень иммобилизации, мол.%			T, °C
	Фоспинол	Акпинол	Общая	
1	13,8	27,6	41,4	75
2	19,1	33,3	52,4	
3	20,7	34,6	55,3	
4	25,3	35,6	60,9	
5	15	28,9	43,9	
1	21,4	47,1	68,5	90
2	30,6	50,5	81,1	
3	31,5	51,3	82,8	
4	28,9	47,9	76,8	
5	22,2	40,0	62,2	
1	38,4	39,3	77,7	90 (в присутствии ТЭА)
2	43,8	42,3	86,1	
3	48,5	48,6	97,1	
4	56,0	49,3	105,3	

Таким образом, меняя условие реакции, можно регулировать соотношение БАВ в составе биоактивного полимера. Исходя из найденных нами закономерностей можно считать возможной иммобилизацию двух данных производных пиперидолов в следующих оптимальных условиях: соотношение сополимер : БАВ-2 : БАВ-2 = 1 : 0,5 : 0,5; температура 90–100 °C; продолжительность реакции 3–4 ч в присутствии и в

отсутствии катализатора.

### Экспериментальная часть

Получение смешанного полимерного моноэфира 1,4-бис-[1,2,5-триметил-4-оксиперидил-4]-1,3-бутадина, 1,2,5-триметил-4-диметилфосфонпиперидола-4 и сополимера стирола с малеиновым ангидридом. Навеску 1,212 г (0,006 моля) стиромали растворяют в двухгорлой колбе, снабженной мешалкой, в 9,5 мл ДМСО при 60 °С в течение 5–10 мин. После полного растворения стиромали температуру поднимают до 90 °С и добавляют 0,7532 г (0,003 моля) фоспинола, 0,4 мл (0,003 моля) ТЭА. Через 2 ч добавляют 0,996 г (0,003 моля) акпинола, 9,1 мл ДМСО и 0,4 мл (0,003 моля) ТЭА. Концентрация реакционной смеси 15 мас.%, суммарная продолжительность реакции 4,5 ч. По истечении времени синтез останавливают, раствор полимера в горячем виде выливают тонкой струей в осадитель, состоящий из 150 мл ацетона, 30 мл изопропилового спирта (ИПС) и 20 мл 8 мас.% раствора КОН в ИПС. Через 15 мин осадок фильтруют через стеклянный фильтр № 4 при пониженном давлении, осадок промывают 15 мл ИПС, еще раз отфильтровывают и сушат на фильтре при пониженном давлении 15 мин. Нитевидный осадок полиэфира переносят на чашку Петри, оставляют сохнуть при комнатной температуре 5 ч, затем в вакуум-сушильном шкафу при температуре 35 °С до постоянной массы. Выход продукта 2,701 г. Степень иммобилизации, определенная потенциометрическим титрованием, 75 мол.%, содержание активного вещества 40 мол.%. Анализ ИК-спектра показывает, что химическое связывание осуществляется с образованием сложноэфирной связи, в спектре появляется полоса поглощения в области 1710 см<sup>-1</sup>, характерная для данной связи.

Сополимер стирола и малеинового ангидрида производства НПО «Каустик» с молекулярной массой 40 000 очищали от мономера пересаживанием из циклогексана в петролейный эфир, затем подвергали ангидридации в вакууме при 200 °С. ИК-спектр,  $n_{\max}^{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 1770-

1850, 1080-1220 (ангидридный цикл). Содержание ангидридных групп 39 %.

Акпинол и фоспинол предоставлены лабораторией химии физиологически активных соединений ИХН МОН РК и дополнительной очистке не подвергались. Физические константы соответствовали описанным в работе [6].

Триэтиламин перегоняли при температуре 88 °С,  $n_D^{20} = 1,400$ .

Диметилсульфоксид в течение суток сушили над гидридом кальция и перегоняли при пониженном давлении при температуре 100 °С/15 мм рт. ст.;  $n_D^{20} = 1,4776$ .

Количество ангидридных групп и степень иммобилизации определяли согласно методикам, описанным в работе [7].

ИК-спектры исходных и синтезированных соединений записывали на спектрометре Jasco IR-810 (Япония) в калий-бромидных таблетках в сравнении с чистой таблеткой KBr в области 4000–400 см<sup>-1</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Фаизов К.Ш., Рахимжанова М.М., Алимбеков Ж.С. Экология Мангышлак- Прикаспийского нефтегазоносного региона. Алматы, 2003. 237 с.
2. Исмаилов Б., Мейирова Г., Умерзакова М., Жубанов Б. // Промышленность Казахстана. 2005. №1. С. 58-60.
3. Мейирова Г., Исмаилов Б., Жубанов Б. // Промышленность Казахстана. 2004. №12. С. 52-54.
4. Мейирова Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алматы, 1997.
5. Мейирова Г., Жубанов Б.А., Бойко Г.И., Мухамедова Р.Ф. // Изв. АН РК. Сер. хим. 1995. № 5. С. 49-53.
6. Басымбеков М., Ержанов К. Өсімдік шығымын реттеуіштер. Алматы: Қайнар, 1993. 176 б.
7. Мейирова Г., Умерзакова М.Б., Мухамедова Р.Ф., Жубанов Б.А. // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2003. № 3(31). С. 231-234.

### Резюме

1,2,5-триметил-4-диметилфосфонпиперидол-4 және 1,4-бис-(1,2,5-триметил-4-оксиперидил-4)-бута-1,3-диинді стирол мен малеин ангидридінің сополимеріне бірауақытта енгізуге әрекеттесу жағдайының және бастапқы заттардың концентрациясы мен арақатынасының әсері зерттелді. Катализатордың және әрекеттесу температура-сының иммобилденген биобелсенді заттардың мөлшері мен арақатынастарына әсері зерттелді.

Институт химических наук  
им. А. Б. Бектурова ЦХТИ МОН РК,  
г. Алматы

Поступила 04.05.06г.