УДК 541.64+547.46(8+47)

Д. Ә. ҚАСЫМБЕКОВА, Г. МЕЙІРОВА, М. Б. ӨМІРЗАҚОВА, Б. А. ЖҰБАНОВ

СТИРОЛ МЕН МАЛЕИН АНГИДРИДІ СОПОЛИМЕРІНІҢ 1,4-БИС(1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4ОКСИПИПЕРИДИЛ-4)БУТАДИИН-1,3 ДИГИДРОХЛОРИДІМЕН ТҮРЛЕНУІ

1,4-бис(1,2,5-триметил-4оксипиперидил-4)бутадиин-1,3 дигидрохлоридінің стирол мен малеин ангидридінің сополимеріне иммобилдеу реакциясының заңдылықтары зерттелген.

Бізде жасалған ерекше әдіс пиперидол туындылары негізіндегі биологиялық белсенді заттарды (ББЗ) малеин ангидриді сополимеріне химиялық иммобилдеу арқылы фитобелсенді полимерлер қатарын алуға мүмкіндік берді, олар әртүрлі көкөніс дақылдарынан бастап аридты шөптерге дейін сыналып, жақсы нәтижелер көрсетті.

Алынған заттарды қолданудағы басты күрделілік – пиперидинді циклдерді енгізгенде гидрофобтығы күшейетін полимерлердің судағы

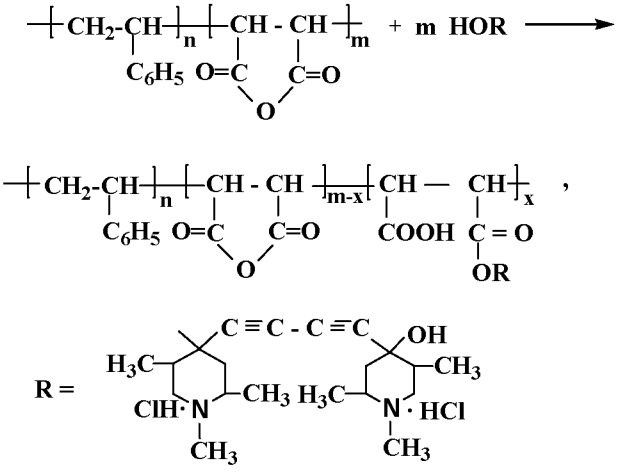
ерітінділерін алудың қиындығы.

Суда ерігіш полимерлер алу үшін тасымалдағыш ретінде гидрофильді полимерлерді қолдану және алынған фитобелсенді полимерлерді тұз түріне көшіру тәжірибелері жүргізілді [1]. Өндірісте шығарылатын тасымалдағыш стирол және малеин ангидриді (С-МА) сополимерін акрил қышқылы мен малеин ангидридіне (АҚ-МА) сополимеріне (және т.б.суда еритін сополимерлер) алмастыру кезінде синтезге қосымша саты қосылады, ол синтез жағдайының күрделенуіне және соңғы өнімнің қымбаттауына әкеледі. Екінші жағдайда иммобилденген С-МА сополимерінің малеин қышқылының екінші карбоксил тобы бойынша тұзды түріне ауыстыру үшін алынған полимерді тұнбаға түсіру кезінде иммобилдену дәрежесі белгісіз болатындықтан, КОН-тың керекті мөлшерін дәл есептеу қиынға түседі. КОН-тың артық мөлшерін қосу қайта этерификация процесі жүруінен полимердегі ББЗ-нің азаюына әкелуі мүмкін.

Бұл жұмыста өндірісте шығарылған С-МА сополимеріне акпинолдың суда ерігіш дигидрохлоридті тұз (АЕ) түрін иммобилдеу бойынша жүргізілген тәжірибелердің нәтижелері келтірілген.

Алынған полимер суда ериді, реакция жағдайына тәуелді иммобилдену дәрежесі 58-ден 91 мол%. Пиперидолдың сополимермен әрекеттесуі күрделі эфир байланысының түзілуі арқылы өтетіндігі ИҚ-спектроскопиялық жолмен анықталған. Әрекеттесу үлгісін келесі түрде көрсетуге болады:

АЕ-ні С-МА-не иммобилдену заңдылықтарын зерттеу келесі ерекшеліктерді көрсетті: реакция уақыты 2 сағатқа дейін қысқарған, АЕ-нің байла-

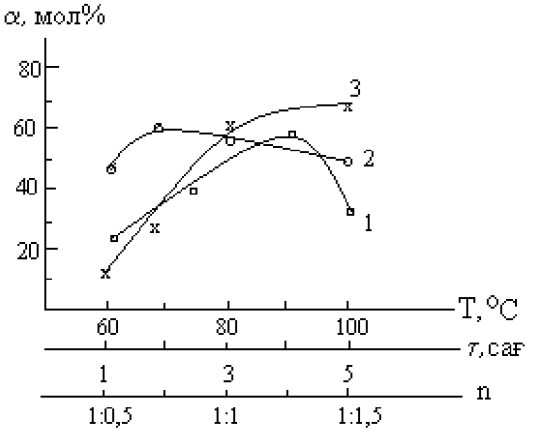


нысуы катализатор (ТЭА) қатысуынсыз да жақсы өтеді.

Дәстүрлі катализаторлар үшіншілік аминдерді қолдану байланысқан АЕ-ң мөлшеріне көп әсер етпейді, ТЭА қатысуынсыз және қатысуымен алынған полимерлердің иммобилдену дәрежесі жақын. Реакцияны катализатор қатысуымен жүргізгенде полимердегі пиперидолдың мөлшері төмендейді. Мысалы эквимольді арақатынаста, 90 °С, реакцияның ұзақтылығы 3 сағатта ТЭА қатысуында иммобилдену дәрежесі 58,6, қатысуынсыз 59,7 мол%. Оның себебі ангидрид циклін нуклефильді шабуыл кезінде КЗК-нің түзілуіне үшіншілік аминнің және пиперидил циклінің азот атомдарының бәсекелестік қатысуы.

Иммобилдену дәрежесінің температураға, реакция жүру ұзақтылығына, сонымен бірге әрекеттесетін заттардың арақатынасына тәуелділігі суретте көрсетілген. Суретте көріп отырғанымыздай (*1*-қисық) АЕ-нің иммобилдену дәрежесі реакциялық ортаның температурасына күшті тәуелді, температураны әр 15 °С-қа көтеру (60–75 және 75–90 °С) ББЗ-нің мөлшері 2 есеге дейін өсуіне әкеледі. Иммобилдену дәрежесінің ең жоғарғы мәні 90 °С 59,7 мол% құрайды. Ары қарай 100 °С дейін көтергенде АЕ-нің мөлшері бірден азайып кетеді, иммобилдену дәрежесі 27,5 мол%-ға дейін төмендейді. Мұндай төтенше сипаттаманы өте жоғары температурада күрделі эфир байланысын түзуге қатысатын КЗК-нің көп мөлшерінің бұзылуымен түсіндіруге болады [2].

Иммобилдену дәрежесі мәнінің процестің жүру ұзақтығына тәуелділігін зерттеу (*2*-қисық) пиперидолдың басқа да туындылары үшін табыл-ған заңдылықтары растайды [3], яғни әрекет-тесудегі тепетеңдік күйге жететін оңтайлы уақыттан (2–3 сағат) асқанда иммобилденген ББЗ-нің мөлшерінің төмендеуі. Әрекеттесетін заттардың арақатынасының иммобилдену дәрежесіне әсері *3*-қисықта



Сурет. Иммобилдену дәрежесінің (а) температураға (*1*), реакция жүру ұзақтылығына (*2*), әрекеттесетін заттардың арақатынасына (*3*, n) тәуелділігі.

Кесте. **АЕ және С-МА негізіндегі синтезделген биологиялық белсенді полимердің еркек шөп тұқымының жануына әсері***

Сынақ нұсқалары	Ерітіндінің концентрациясы, мас%	Өсу энергиясы, %	Шығымы, %	Тұқымның класы
бақылау (су)	-	59	66	2
янтарь қышқылы	0,002%	61	68	2
АЕ және С-МА негізіндегі биополимер	0,01%	67	74	2
	0,001%	74	80	1
	0,0001%	68	77	2

* – кестеде 2005 жылғы тұқымдарға төртреттік зертханалық сынақтың орташа мәліметтері келтірілген. Сынақ 2006 жылы «Мал шаруашылығы және ветеринария» ғылыми-өндірістік орталығының генофонд және жем-шөп өсімдіктердің селекциясы секторында жүргізілді.

келтірілген, бұл жерде көрсетілгендей, реакцияға қабілеттілеу пиперидол болып табылатыны анықталды. АЕ-нің мөлшерін әрбір 0,25 мольге көбейту оның полимердегі мөлшерінің 2,5 есе жоғарылауына әкеледі. Эквимольдік құрамға жеткеннен кейін полимердегі акпинолдың мөлшерінің өсуі біраз баяулайды. Мысалы: соп:АЕ=1:1 арақатынасында иммобилдену дәрежесі 59,7, ал 1:1,5 болғанда 68 мол%.

Ары қарай реакциялық заттардың концентрациясының әсерін зерттеуде қызықты заңдылықтар анықталды, бастапқы қосылыстардың мөлшерін 15-тен 20 мас%-ға өсіргенде полимердегі АЕ-нің мөлшері 59,7-ден 96,5 мол%-ға жоғарылайды.

Біздің болжауымыз бойынша мұндай жылдам өсу бірнеше себептерге байланысты: біріншіден, тепе-теңдіктің эфирлік байланыс түзілу жағына қарай ығысуы (Ле-Шателье принципі); екіншіден, реакциялық ортаның тұтқырлығының азаюы, себебі азот атомында полярлық байланысы бар пиперидолдың дигидрохлоридінің қатысуы және байланысуы кезінде макромолекулалардың конформациялық өзгеріске ұшырап жайылуы; үшіншіден, АЕ-нің артық мөлшерінің малеин ангидридінің карбоксильдік көміртегімен донорлы-акцепторлық байланыс түзуі [4].

Бұған дәлел потенциометриялық титрлеу мен элементтік талдау нәтижелерін салыстырғанда соңғы жағдайда иммобилдену дәрежесін СІ мөлшері бойынша анықтағанда ол титрлеу әдісімен есептегенге қарағанда әлдеқайда жоғары.

Алынған препарат бүкіл Қазақстан бойынша кең таралған дақыл және аридты шөптердің ішіндегі құнды жем-шөп өсімдік еркек шөп тұқымына сынағанда өсу стимуляторлық белсенділік көрсетті (кесте).

Кестеде көрсетілгендей оңтайлы концентрацияны (0,001 мас%) қолданғанда өсу энергиясы 74 % құрайды, шығымы 80 %. Бақылаумен салыстырғанда (су) ол көрсеткіштер сәйкесінше 25,4 және 21,2 % жоғарылау. Тұқымның сапасы бірінші класқа дейін көтеріледі.

Осылайша анықталғандай дигидрохлоридті тұз түріндегі акпинолдың С-МА сополимеріне иммобилденуі катализатор қатысуынсыз белсенді өтеді. Синтездің оңтайлы жағдайлары табылды: температура 90 °С, реакцияның жүру ұзақтығы 2–3 сағат, концентрация 20 мас%; арақатынасы соп:ББЗ=1:1. Ең жоғарғы өсу стимуляторлық белсенділік әсер беретін ерітінді бір литр суға 1 мг препарат еріту арқылы алынған.

ӘДЕБИЕТ

1. *Мейірова Г., Бойко Г.И., Жубанов Б.А.* Биоактивные полиэфиры полиакриловой кислоты и закономерности их образования // Изв. НАН РК. Сер. хим. 1997. № 5. С. 99–105.

2. *Жубанов Б. А., Бойко Г.И., Шайхутдинов Е. М., Маймаков Т.П.* Катализ поликонденсационных процессов. Алматы, 1999. 258 с.

3. *Мейірова Г.* Водорастворимые полимерные регуляторы роста и развития растений на основе производных пиперидола: Автореф. дис... канд. хим. наук. Алматы, 1997. 25 с.

4. *Мейірова Г., Жубанов Б.А., Бойко Г.И., Рухина Л.Б.* О механизме образования биоактивных полимерных эфиров // Изв. НАН РК. Сер. хим. 1995. № 4. С. 49–53.

Резюме

Изучены закономерности иммобилизации дигидрохлорида 1,4-бис(1,2,5-триметил-4оксипиперидил-4)бутадиина-1,3 на сополимер стирола и малеинового ангидрида. Приведены результаты лабораторных исследований рострегулирующих свойств полученных биологически активных полимеров на семенах житняка.

ҚР БҒМ Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты, Алматы қаласы

Поступила 03.06.2006 г.