

Г. МЕЙРОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРА НА ОСНОВЕ ПИПЕРИДОЛА И СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Методом УФ-спектроскопии исследованы растворы биологически активного полимера на основе 1-аллил-4-диметилфосфониперидола-4 и сополимера стирола и малеинового ангидрида в воде, диметилсульфоксиде и их смеси.

Полимеры дифильного строения в водных растворах при низких степенях ионизации обладают компактной глобулярной структурой [1,2]. В ходе исследований свойств различных полисолов сополимера стирола и малеиновой кислоты (С-МК) установлено, что в водных и водно-солевых растворах соли щелочных металлов находятся в конформации развернутого клубка. Уменьшение степени ионизации вызывает переход клубок – глобула. Сжатие макромолекулы С-МК вызвано стремлением фенильных радикалов, обладающих гидрофобностью, изолироваться в водной среде [1,3].

При иммобилизации пиперидолов на сополимер стирола и малеинового ангидрида (С-МА) образуются сложный эфир и карбоксильная группа, которая при высаживании в спиртовый раствор KOH переходит в солевую форму. В водном растворе данный биологически активный сополимер в соответствии с данными [1–3] должен на-

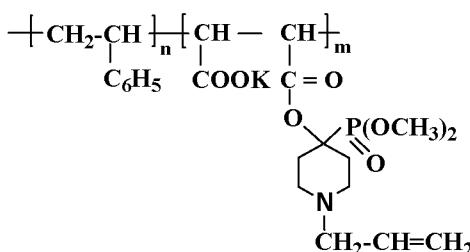
ходиться в конформации развернутого клубка, однако в сравнении с С-МК возрастает гидрофобность за счет пиперидильного цикла БАВ, приводящего к уплотнению клубка.

В настоящей работе методом УФ-спектроскопии исследованы растворы биологически активного полимера. Для синтеза биоактивного полимера использовали промышленно выпускаемый нефракционированный С-МА с молекулярной массой 275 000, определенной согласно методике [4] по характеристической вязкости аммонийной соли С-МК в воде ($[\eta] = 6,4 \text{ дл/г}$). В качестве низкомолекулярного компонента, вводимого в С-МА методом полимераналогичного превращения, был взят 1-аллил-4-диметилфосфониперидол-4 (5-Ж), обладающий ростстимулирующей активностью [5].

Синтез данного полимера осуществлен аналогично описанному в работе [6]. Однако для увеличения выхода и степени иммобилизации

5-Ж изменено соотношение исходных веществ – сополимер : биоактивное вещество (БАВ) = 3:1. В результате мы добились практически количественного выхода полимера (85–95 мас. %), содержание активного начала повысилось в 2 раза и составило 63,3 мол. %. Остальные параметры синтеза остались без изменения. Для получения водорастворимой формы полимера карбоксильные группы малеиновой кислоты переводили в калиевую соль, осаждая синтезированный биополимер из реакционной смеси в ДМСО в 2 мас. % раствор KOH в изопропиловом спирте. Его строение подтверждено методом ИК-спектроскопии, а количество БАВ определено потенциометрическим титрованием.

Сопоставление ИК-спектров биоактивного полимера и исходных веществ показывает, что интенсивные полосы поглощения в области 1850 и 1790 cm^{-1} , отвечающие симметричным и асимметричным колебаниям связи C–O, 1230 и 1090 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связи C–O–C ангидридного цикла С-МА, в спектре синтезированного полимера отсутствуют. Появление в спектре иммобилизованного полимера новых интенсивных полос, характерных для карбоксилат-аниона (1655 и 1615 cm^{-1}), свидетельствует о полном раскрытии ангидридной связи. Присутствие интенсивного пика в области 1710 cm^{-1} подтверждает наличие сложной эфирной связи, с образованием которой происходит иммобилизация БАВ. Кроме того, обнаружены плоскостные и внеплоскостные колебания аллильной группы 5-Ж в областях 1420 и 985 cm^{-1} соответственно [7]. На основании этого можно предположить, что синтезированный полимер имеет следующее строение:



В настоящей работе методом УФ-спектроскопии исследованы растворы 5-Ж и K-соли биоактивного полимера. В качестве растворителей использовали воду, диметилсульфоксид (ДМСО) и их смесь, концентрация растворов низкомоле-

кулярного вещества составляла 10^{-1} , высокомолекулярного – 10^{-3} моль/ л.

Как известно, в водных растворах гидрофильные группы макромолекул сольватируются молекулами H_2O ; в данном случае это карбоксильные группы и карбоксилат анионы малеиновой кислоты сополимера. Гидрофобные фенильные и пиперидильные циклы привитого сополимера изолируются с образованием ядра глобулы. В общем макромолекула имеет конформацию клубка с гидрофобным ядром и гидрофильной «опушкой». Перевод полимера в солевую форму усиливает ионизацию макромолекулы, отталкивание образовавшихся COO^- -групп в водных растворах приводит к разворачиванию макромолекулы.

Анализ УФ-спектров водного раствора 5-Ж свидетельствует о присутствии пика в области 228,5 нм, отнесенной к поглощению P=O пиперидола. В спектре биополимера имелся широкий пик с максимумом поглощения в области 244 нм, по-видимому, относящийся к фенильному радикалу, находящемуся внутри гидрофобного ядра клубка. Появление одной широкой полосы, вероятно, связано с влиянием также находящегося внутри ядра пиперидола, приводящим к исчезновению тонких структур фенильному радикала. Пик, характерный для пиперидола, отсутствовал, что могло быть обусловлено его перекрыванием более интенсивными полосами полимерной основы. Спектр полимера, снятый через сутки, оставался без изменения. Через семь дней в нем появились два небольших пика – 254,5 и 258,5 нм, а также плечо 262 нм, соответствующие фенильному радикалу. Возможно, произошло изменение конформации макромолекулы биополимера в результате гидролиза сложноэфирной связи, сопровождающегося отщеплением 5-Ж от полимерной основы и уменьшением гидрофобности макромолекул, приведшим к появлению полос тонких структур. В спектре раствора из внешнего сосуда диализатора были обнаружены пики в области 228,5 нм, характерные для пиперидола.

В дальнейшем были изучены УФ-спектры этого же полимера в ДМСО, где макромолекула находится в конформации более сжатого клубка, так как в органическом растворителе сольватируются органофильные группы, а гидрофильные полярные группы будут находиться внутри сжатого клубка в недиссоциированном виде.

В спектре полимера присутствовал тройной пик, соответствующий двойным связям фенила: ярко выраженный пик в области 258 нм и менее интенсивные – 254,5 и 262,5 нм. Однако в растворе ДМСО не шел процесс гидролиза сложноэфирной связи. Поэтому в дальнейшем для работы использовали бинарную смесь ДМСО – вода состава 1:1 (по объему), позволяющую одновременную сольватацию гидрофильных и гидрофобных частей, за счет чего дифильные макромолекулы принимают наиболее развернутую конформацию. В УФ-спектре был хорошо виден тройной пик фенильного радикала сополимера в областях 251,0, 253,3 и 256,0 нм. Гипсохромный сдвиг всех характерных полос поглощения мог быть обусловлен максимальным развертыванием макромолекул биополимера в смеси ДМСО – вода.

Таким образом, рассматриваемая нами структура сополимера представляет собой сложную систему. Введение в состав сополимера БАВ, а также высвобождение последнего из биоактивного полимера в результате гидролиза меняют состояние системы, вследствие чего происходит процесс самоорганизации макромолекулы в виде конформационной перестройки в локальной области или по всей длине цепи. Метод УФ-спектроскопии может быть использован для качественного установления процесса гидролиза биологически активного полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Демченко П.А., Бойко В.П. Исследование конформационных изменений макромолекул сополимера стирола и малеиновой кислоты при ионизации в водных растворах // Высокомолек. соед. 1973. Т. 15, №10. С.2320-2325.
2. Бектуров Е.А., Бакауова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворе. Алма-Ата: Наука, 1981. 248 с.
3. Поп Г.С., Паховчшин С.В., Манк В.В. и др. Строение сополимеров стирола с аммонийными солями малеиновой кислоты и колloidно-химические свойства их водных растворов // Коллоид. журн. 1981. №4. С.780-784.
4. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологиям высокомолекулярных соединений. Л., 1972. 251с.
5. Джисембаев Б.Ж. а-Окси и а-аминофосфонаты шестичленных (N,O,S,Se) гетероциклов. Алматы, 2003. 234 с.
6. Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Мейрова Г., Кабыл А., Манапкызы А. Новый биоактивный биоактивный полимер на основе сополимера малеинового ангидрида с акриловой кислотой и его влияние на рост и развитие аридных культур // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. № 6. С.86–93.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 542 с.

Резюме

УФ-спектроскопия әдісімен 1-аллил-4-диметилфосфонипиперидол-4 және стирол мен малеин ангидриди сополимері негізіндең биobelсенді полимердің судагы, диметилсульфоксидтегі, олардың қоспасындағы ерітінділері зерттелген.

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

Поступила 22.05.2006 г.