

УДК 541.64+547.46(8+47)

Г. МЕЙИРОВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И МОНО-ЭФИРА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИГИДРОХЛОРИДОМ 1,4-БИС(1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ГИДРОКСИПИРЕТИДИЛ-4)БУТАДИНА-1,3

Проведен поиск оптимальных условий синтеза моноэфира дигидрохлорида 1,4-бис(1,2,5-триметил-4-гидроксипиридилил-4-)бутадиона-1,3 с сополимера стирола и малеинового ангидрида. Показано его влияние на рост и развитие аридных культур.

Изучение полимеров содержащих биоактивные пиперидиновые циклы проявляющие биологическую активность проводятся в ИХН более 20 лет. Как следует из литературы [1-3] синтез фитоактивных полимеров осуществляют введением в полимерную матрицу пиперидолов в виде оснований. В то же время известные пиперидолы, используемые в качестве регуляторов роста и развития растений - «акпинол» и «фоспинол», применяются в солевой форме – гидрохлоридных солей, что придает препарату растворимость в воде [4].

При создании широкого ряда полимеров, содержащих различные производные моно- и бис-пиперидолов, по разработанному методу полимераналогичных превращений с использованием сополимеров малеинового ангидрида [5,6] особенно, где в качестве полимерной матрицы взят промышленно выпускаемый сополимер стирол – малеиновый ангидрид, происходит увеличение их гидрофобности с введением в их состав громоздких биоактивных гетероциклов. Для придания таким фитоактивным полимерам водорастворимости их в момент осаждения обычно переводят в K- или Na-соль по свободным карбоксильным группам. Используя в качестве полимера-носителя сополимер малеинового ангидрида с гидрофильтрной акриловой кислотой возможно получение водорастворимого биополимера в ходе синтеза.

Каждый из этих путей имеют свои недостатки. В первом случае добавляется дополнитель-

ная стадия для получения солевой формы. Во втором – требуется проведение предварительного этапа синтеза полимера-носителя, что приводит к усложнению технологии синтеза и, в обоих случаях, удешевлению конечного продукта.

Поэтому разработка метода иммобилизации дигидрохлорида 1,4-бис(1,2,5-триметил-4-гидроксипиридилил-4-)бутадиона-1,3 на промышленно выпускаемый сополимер стирола и малеинового ангидрида имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

Результаты предварительных экспериментов показали возможность иммобилизации солевой формы с сохранением гидрохлоридного фрагмента, присутствие хлора подтверждено результатами элементного анализа, приведенными в таблице.

Для подтверждения предполагаемой структуры фитополимера на основе АЕ были записаны и проанализированы ИК-спектры исходных биспиперидола и СтМА, а также продукта их взаимодействия. В ИК-спектре АЕ в отличие от основной формы появились интенсивный дублет в области 2588,7 и 2480,8 cm^{-1} , ответственный за валентные колебания двух $^{\pm}\text{NR}_2\text{H}$ -групп биспиперидола. Также в спектре присутствует высоконапряженная полоса 3223,5 cm^{-1} , соответствующая двум OH-группам.

Сравнение спектров исходного сополимера и модифицированного показывает на сильное уменьшение интенсивности сигналов карбонила ангидридного цикла, и усиление довольно широкой полосы в области 3415,2 cm^{-1} , характеризую-

Таблица. Данные элементного анализа полимера на основе СтМА и АЕ

Вычислено, масс %				Найдено, масс %			
C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
67,22	6,59	4,61	11,73	63,78	6,74	3,35	10,45

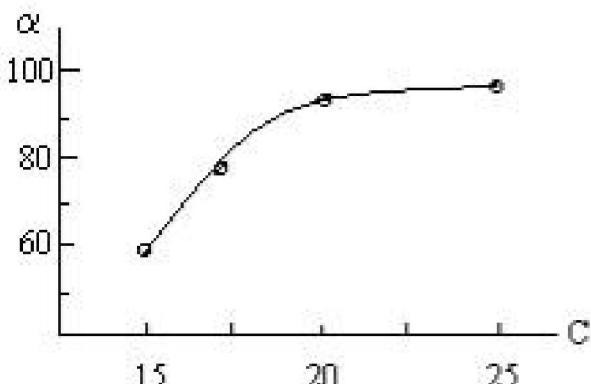
щей валентные колебания OH-группы карбоксила, связанной водородной связью. В спектре иммобилизованного сополимера появилась новая интенсивная полоса в области 1715,6 cm^{-1} , характерная для карбонила сложной эфирной группы. Присутствуют также сопоставимая по интенсивности с новой полосой дублет валентных колебаний C=O-связи ангидрида цикла 1854,0 и 1778,0 cm^{-1} , и ответственные за валентные колебания двух $^{\text{NR}_2}\text{H}$ -групп биспиперидола пики, свидетельствующие о том, что часть ангидридных групп и солевая форма БАВ сохранились.

Реакцию ацилирования пиперидола проводили в среде аprotонного биполярного основного растворителя ДМСО в присутствии и отсутствие ТЭА. При температуре реакционной среды 90°C, концентраций 15 масс %, связывание АЕ с СтМА происходит в течение 2–3 часов. Степень иммобилизации полимера синтезированного в отсутствие ТЭА составляет 59,7 мол %, а в присутствии катализатора – 58,6 мол %, т.е. сопоставима с вышеуказанной. Поэтому дальнейшее исследование взаимодействия АЕ с СтМА проводились без катализатора.

Наиболее распространенными и эффективными катализаторами в реакциях ацилирования являются третичные амины [7]. При катализе третичными аминами возможны два вида механизма реакции: нуклеофильный и общеосновной. В реакциях иммобилизации различных производных пиперидолов сополимерами малеинового ангидрида в среде аprotонного растворителя ДМСО предпочтительным является нуклеофильный механизм. В частности, как ранее установлено, в реакциях пиперидолов с сополимерами малеинового ангидрида большую активность проявляет ТЭА [8].

Как свидетельствуют результаты опытов, в случае ацилирования АЕ, дигидрохлоридной соли биспиперидола, ТЭА не проявляет своей катализической активности, причиной, как мы предполагаем, может быть его взаимодействие с галогеноводородом, приводящее к блокированию третичного амина и выводу его из зоны реакции.

С целью разработки метода позволяющего получить модифицированный полимер с большим содержанием БАВ и определения оптимальных условий изучаемого процесса, были проведены комплексные исследования иммобилизации АЕ на СтМА при различных параметрах реакции.



Зависимость степени иммобилизации α (мол. %) АЕ на СтМА от исходной концентрации компонентов С (масс. %) в растворе ДМСО

Влияние температуры исследовалось в интервале от 60 до 100°C, наибольшее количество АЕ вводится в состав полимера при температуре 90°C, степень иммобилизации составляет 59,7 мол %.

Интервал температур, при котором АЕ вводится в состав полимера в количестве выше 50 мол %, узкий – в пределах 83–93°C. Такое резкое повышение степени иммобилизации при незначительном увеличении температуры свидетельствует, о том, что энергия активации реакции ацилирования данного пиперидола низкая.

Из изучаемых факторов, как видно из рисунка, большое влияние оказывает изменение концентрации реагирующих веществ. При концентрации 15 масс %, при которой ставились предварительные эксперименты, иммобилизация происходит на достаточно высоком уровне 59,7 мол %. Дальнейшее повышение концентрации на 5% приводит к увеличению степени иммобилизации до максимального значения. Самый высокий показатель, 96,5 мол %, достигается при значении концентрации раствора 20 масс %, температуры 90°C и эквимольном соотношении АЕ и СтМА. Дальнейшее повышение концентрации до 25 масс % увеличивает степень иммобилизации незначительно, т.е. достигается некоторое предельное состояние при данных условиях реакции. Исходя из этого, за оптимальную принимаем концентрацию исходных веществ равную 20 масс %.

Проведенные испытания синтезированного препарата на аридной культуре (житняке) показали, что высокую ростстимулирующую активность проявляет водный раствор вещества концентрации 10 мг/л, всхожесть семян составляет 80%, энергия прорастания 74%, увеличение по

сравнению с контролем (вода) на 14 и 15% соответственно.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что иммобилизацию дигидрохлорида 1,4-бис(1,2,5-триметил-4-оксипиридилил-4)бутадиона-1,3 на сополимер стирола и малеинового ангидрида можно количественно проводить в отсутствие третичных аминов. Определены оптимальные значения параметров процесса: концентрация реагирующих веществ 20 масс %, соотношение Сополимер:БАВ=1:1, температура 90°C, продолжительность 2–3 часа. В результате скрининга полученного полимера подтверждено, что данное вещество концентрации 0,001масс% проявляет ростстимулирующее свойство на аридных культурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штильман М.И., Кусков А.Н., Артюхов А.А., Тасақис А.М. Полимеры медико-биологического назначения и биоматериалы на их основе: проблемы и перспективы // Полимеры и медицина. 2005. №1. С. 25-30.
2. Мейирова Г. Полимерные регуляторы роста и развития растений// Хим. журн. Казахстана. 2006. №3. С.170-184.
3. Предпатент РК №16663. 2005. Бюлл. №11.
4. Джилембаев Б.Ж. а-Окси и а-аминофосфонаты шестичленных (N,O,S,Se) гетероциклов. – Алматы.,2003. 234с.
5. Мейирова Г., Касымбекова Д., Умерзакова М.Б., Жубанов Б.А. Новые полимеры, содержащие фитоактивные моно- и биспиперидолы // Труды межд.науч.конф. «Химия, химическая технология, биотехнология на рубеже тысячелетий». Томск.11 – 12 сент. 2006. Т.2. С. 399-401.
6. Жубанов Б.А., Мейирова Г., Умерзакова М.Б., Ержанов К.Б., Курманкулов Н.Б., Исмаилов Б.А., Касымбекова Д., Кабыл А. Получение фитоактивных полимеров на основе моно- и биспиперидолов с рострегулирующими свойствами // Журн. прикл. хим. 2006. Т. 79. вып. 11. С. 1896-1899.
7. Жубанов Б.А., Бойко Г.И., Шайхуддинов Е.М., Маймаков Т.П. Катализ поликонденсационных процессов. Алматы. 1999. 258с.
8. Мейирова Г., Курманкулов Н.Б., Умерзакова М.Б., Ю В.К., Пралиев К.Д., Жубанов Б.А. Катализитическое ацилирование пиперидиловых спиртов сополимерами малеинового ангидрида // Изв. НТО «КАХАХ». 2007. №1. С. 47-50.

Резюме

1,4-бис(1,2,5-триметил-4-гидрооксипиридилил-4)бутадиона-1,3 дигидрохлоридінің стирол мен малеин ангидридінің сополимерімен моноэфирін алудың оңтайлы жағдайлары анықталған. Оның аридтық өсімдіктердің өсуі мен дамуына әсері көрсетілген.

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

Поступила 2.03.07