

*Д. КАСЫМБЕКОВА, Г. МЕЙИРОВА, М. Б. УМЕРЗАКОВА, Б. А. ЖУБАНОВ*

## **ПОЛИМЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-АЦЕТИНИЛПИПЕРИДОЛА-4**

Проведены комплексные исследования процесса иммобилизации  $\gamma$ - и  $\beta$ -изомеров 1,2,5-триметил-4-ацетинилпиперидола-4 на сополимер стирола и малеинового ангидрида. Определены оптимальные условия синтеза. Установлено, что  $\gamma$ -изомер в изучаемой реакции активнее, чем  $\beta$ -изомер.

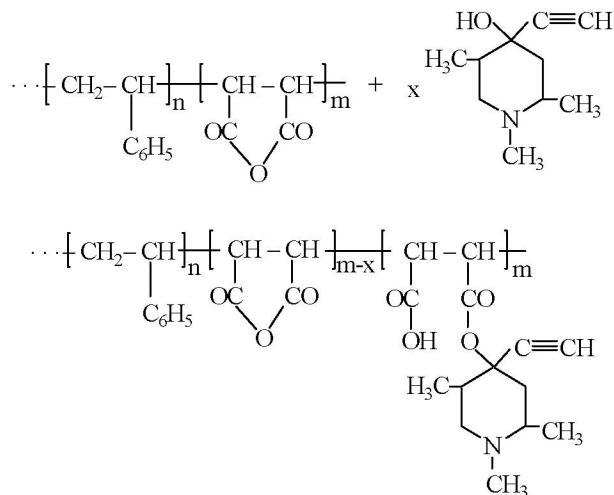
Пиперидиновое кольцо содержится в составе многих природных и синтетических биоактивных соединений, обладающих широким спектром биологического действия, начиная с психотропных, болеутоляющих лекарственных средств и заканчивая рострегулирующими препаратами для растений [1].

Из сельскохозяйственных препаратов полученных на основе пиперидина наиболее изучены

моно- и диацетинил производные пиперидолов. Многолетними исследованиями, проведенными под руководством И.Н. Азербаетова, К.Б. Ержанова, установлено влияние заместителей в кольце на реакционную способность и ростстимулирующие свойства пиперидолов [2, 3]. В частности, в работе [3] приведены данные о биоактивности стереоизомеров и рацематов моно- и диацетинилпиперидолов. Например, рацематы 1,2,5-триметил-

4-ацетинилпиперида-4 показали хорошие ростимулирующие свойства, из стереоизомеров более активными оказались правовращающие изомеры. Сильное воздействие на рост и развитие растений наблюдалось при использовании гамма-изомеров, причем его правовращающие стереоизомеры проявляли большее стимулирующее действие на растения в сравнении с левовращающими. Однако левовращающий бета-изомер 1,2,5-триметил-4-ацетинилпиперида-4 оказывал ингибирующее свойство.

В настоящей работе приведены результаты комплексного исследования влияния различных факторов на процесс иммобилизации  $\gamma$ - и  $\beta$ -изомеров 1,2,5-триметил-4-ацетинилпиперида-4 на сополимер малеинового ангидрида со стиролом (СтМА). Синтез проводили по аналогии с известной методикой [4]. Полученное вещество идентифицировали по данным ИК-спектроскопии, элементного анализа и потенциометрического титрования [5]. Взаимодействие между компонентами протекает согласно схеме:



На рис. 1 приведены кривые зависимости степени иммобилизации ( $\alpha$ ) гамма-изомера 1,2,5-триметил-4-ацетинилпиперида-4 на СтМА от температуры реакции ( $\tau$ ), соотношения исходных веществ ( $n$ ) и концентрации реакционной смеси ( $C$ ). В отличие от ранее проведенных исследований с диацетинил производными реакция проводилась без катализатора, но несмотря на это удалось ввести пиперидол в полимерную матрицу практически количественно. Степень иммобилизации составила 86–90 мол% в зависимости от параметров реакции.

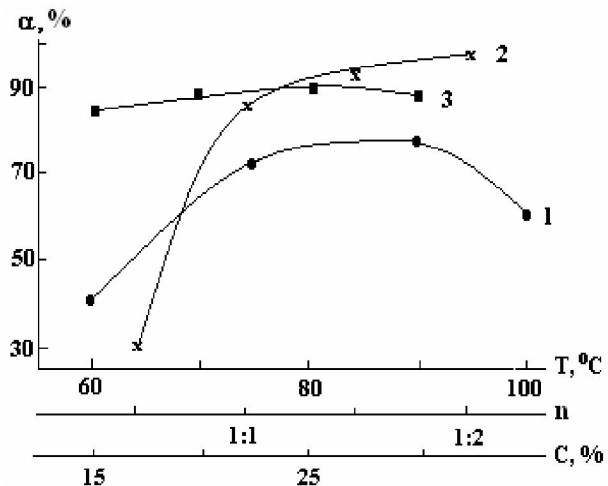


Рис. 1. Зависимость степени иммобилизации  $\gamma$ -изомера 1,2,5-триметил-4-ацетинилпиперида-4 на СтМА от температуры реакции (1), соотношения исходных веществ (2) и концентрации реакционной смеси (3)

При изучении влияния концентрации реакционной смеси на степень иммобилизации (рис. 1, кривая 3) выявлено, что значение степени иммобилизации практически не зависит от данного фактора и в интервале концентраций от 15 до 25 мас% составляет 87,3–88 мол%. Температура реакции 90 °C (кривая 1), продолжительность процесса 3 ч, соотношение реагирующих веществ эквимольное.

Результаты исследования зависимости степени иммобилизации изучаемого пиперида от соотношения исходных соединений приведены на рис. 1, кривая 2. Достаточно высокое значение 87,3 мол% достигается при эквимольном соотношении. Введение полуторного и двухкратного избытка пиперида повышает степень иммобилизации до 90 и 100 %. Считаем целесообразным выбрать в качестве оптимального эквимольное соотношение реагирующих веществ обеспечивающее высокое связывание пиперида, без затрат избытка дорогостоящего биологически активного компонента.

Влияние температуры процесса на изучаемую реакцию значительно и зависимость, как видно из кривой 3 рис. 1, имеет ярко выраженный экстремум. Наибольшая степень иммобилизации достигается в интервале температур 75–90 °C и составляет 70–87 мол% соответственно. При температурах ниже и выше указанной области значение степени иммобилизации резко падает. Это может быть связано с недостаточной скоростью

реакции и протеканием обратного этерификации процессу соответственно.

В дальнейшем аналогичное исследование проводилось с  $\beta$ -изомером. Данный изомер в изучаемой реакции полимераналогичного превращения менее активно, чем  $\gamma$ -изомер. В отсутствие катализатора степень иммобилизации составляет всего 24,7 %. Поэтому для активации процесса использовали триэтиламин (ТЭА) из расчета 1 моль катализатора на 1 моль ангидридной группы сополимера.

Результаты исследования влияния концентрации реакционной смеси и температуры реакции на степень иммобилизации  $\beta$ -изомера на СтМА приведены на рис. 2. Как видно из данного рисунка, увеличение концентрации раствора реагирующих веществ от 10 до 30 мас.% (кривая 2) повышает степень иммобилизации на 20 мол%. При этом обнаружено, что изменение соотношения компонентов реакции от эквимолярного до двухкратного избытка пиперида влияет незначительно, хотя при этом количество введенного вещества достаточно большое, степень иммобилизации составляет 69–70 мол%.

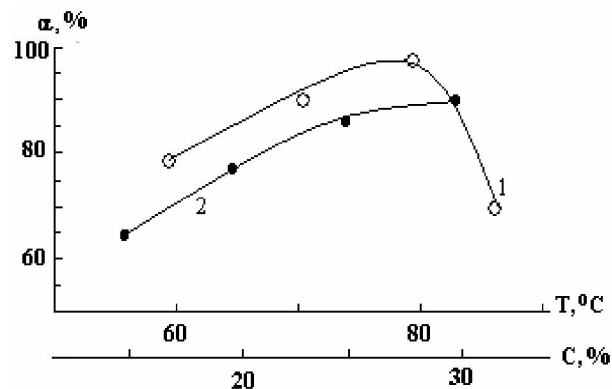


Рис. 2. Влияние температуры реакции (1) и концентрации реакционной смеси (2) на степень иммобилизации  $\beta$ -изомера на СтМА

Изучаемая реакция более чувствительна к изменению температуры (рис 2, кривая 1). Например, при температурах 75 и 80 °C значение степени иммобилизации составляет 89 и 97 % соответственно, а при повышении температуры еще на 10 градусов снижается до 69 мол%.

Из вышеприведенного следует, что, управляя температурой изучаемого процесса, можно увеличить количество привитого низкомолекулярного вещества до максимального значения при

наименьшей затрате исходных веществ, т.е. при концентрации 15 мас%, соотношении сополимер:БАВ = 1:1.

Изучение зависимости степени иммобилизации от продолжительности реакции свидетельствуют о более активном протекании изучаемого процесса связывания 1,2,5-триметил-4-ацетинилпиперида-4 сополимером малеинового ангидрида по сравнению с его бис-формой (акпинол) [4]. На рис. 3 показаны зависимости степени иммобилизации  $\gamma$ - и  $\beta$ -изомера монопиперида в присутствии и в отсутствие ТЭА.

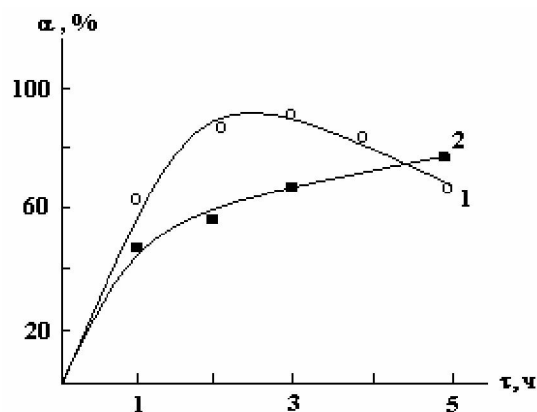


Рис. 3. Зависимость степени иммобилизации  $\gamma$ - (1) и  $\beta$ -изомера (2) 1,2,5-триметил-4-ацетинилпиперида-4 на СтМА в отсутствие (1) и в присутствии (2) ТЭА

В случае  $\beta$ -изомера (рис. 3, кривая 2) при температуре реакции 90 °C, эквимолярном соотношении компонентов, концентрации реагирующих веществ 15 мас% и в присутствии 1 моля ТЭА/1 моль ангидридной группы за 3 ч степень иммобилизации достигает 69 %, через 5 ч – 78,7 мол%.

Реакция ацилирования  $\gamma$ -изомера изучаемого вещества СтМА (рис. 3, кривая 1) происходит с более высокой скоростью, максимальная степень иммобилизации достигается за 2 ч и равна 87,3 мол%.

Таким образом, найдены оптимальные условия синтеза биологически активного полимера на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, иммобилизованного  $\gamma$ - и  $\beta$ -изомерами 1,2,5-триметил-4-ацетинилпиперида-4. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о более высокой реакционной способности  $\gamma$ -изомера в процессе иммобилизации на сополимер малеинового ангидрида и стирола по сравнению с  $\beta$ -изомером.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Прашев К.Д., Ю В.К.* Синтетические методы функционализации С- и N-замещенных 4-оксопиперидинов, новые фармакологически активные соединения // Хим. журн. Казахстана. 2005. № 4. С. 186-207.

2. *Азербайев И.Н.* Химия производных ацетилена. Алма-Ата: Наука, 1974. 224 с.

3. *Басымбеков М.Б., Ержанов К.Б.* Өсімдік өсуін реттеуіштер химиясы. Алматы: Қайнар, 1995. 208 б.

4. *Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Мейірова Г.* и др. Новый 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.

5. *Мейірова Г., Умерзакова М.Б., Мухамедова Р.Ф., Жубанов Б.А.* Определение степени иммобилизации биологически активных веществ на сополимеры малеинового ангидрида // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2003. № 3(31). С. 231-234.

Резюме

1,2,5-үшметил-4-ацетинилпиперидол-4-тің  $\gamma$ - және  $\beta$ -изомерлерінің стирол мен малеин ангидридi сополимеріне иммобилилдеу процесiнiң жүйелi зерттеуi жүргізілді. Синтездiң оңтайлы жағдайлары анықталды.  $\gamma$ -изомерi зерттелген реакцияда  $\beta$ -изомеріне қарағанда белсенді екені көрсетілді.

Summary

The complex investigation of the immobilization process of  $\gamma$ - and  $\beta$ -isomers 1,2,5-trimethyl-4-acetylnlpiperidole-4 at the copolymer of styrene and maleic anhydride have been carried out. The optimal conditions of synthesis were determined. It was established that  $\gamma$ -isomer in studied reaction is more active than  $\beta$ -isomer.

УДК 541.64+547.46(8+47)

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

*Поступила 3.03.07г.*