

УДК 541.64:547.29

ВОДОРАСТВОРIMЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭФИРЫ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ

© 1995 г. М. И. Штильман*, М. Б. Саркисян*, А. М. Тсатсакис**, И. М. Шашкова*,
Е. Михалодимитракис**, Ф. Даис**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Кретский университет
Греция, 71110 Ираклион

Поступила в редакцию 13.01.94 г.

Получены полимерные эфиры карбоксилсодержащих регуляторов роста и развития растений – 3-индолилуксусной, 3-индолилмасляной, 1-нафтилуксусной, 2-нафтилтиоуксусной и 2,4-дихлорфеноксикусной кислот – путем взаимодействия их калиевых солей с сополимером акриламида и винил-2-хлорэтилового эфира в ДМСО. Показано, что реакционная способность соли повышается с уменьшением силы кислоты.

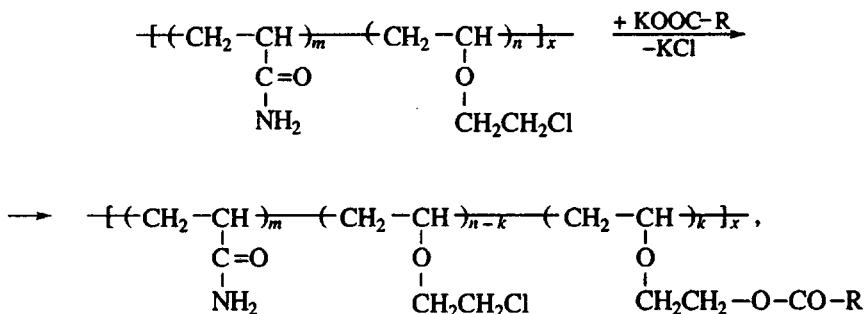
Полимерные производные регуляторов роста и развития растений (фитоактивные полимеры) привлекают внимание как основа новых эффективных химических средств для растениеводства [1, 2]. Наиболее исследованными из этих биологически активных высокомолекулярных соединений являются производные арилалкан- и ариолкисалканкарбоновых кислот, относящихся к регуляторам группы ауксинов, в частности стимулирующих корне- и каллусообразование.

К настоящему времени разработаны различные методы синтеза полимерных форм ауксинов (главным образом полимерных эфиров), которые, однако, или являются достаточно сложными, или не позволяют получать полимеры с требуемыми свойствами, например растворимостью в воде [1, 2].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса полимерных эфиров ряда карбоновых кислот ауксиновой группы – 3-индолилуксусной (гетероауксина), 3-индолилмасляной, 1-нафтилуксусной, 2-нафтилтиоуксусной, 2-нафтилтиоуксусной и 2,4-дихлорфеноксикусной – с сополимером акриламида и винил-2-хлорэтилового эфира (ВХЭЭ).

Наличие в этом сополимере активированных хлорэтильных групп [3] и растворимость в ДМСО позволяли эффективно проводить его реакцию с солями кислот, также растворимыми ДМСО, с получением водорастворимых полимерных эфиров с достаточно высоким содержанием активного вещества, что определяет возможность их практического использования.

Общая схема синтеза полимерных эфиров может быть представлена следующим образом:



где $m \approx 90$ мол. %, $n \approx 10$ мол. %;

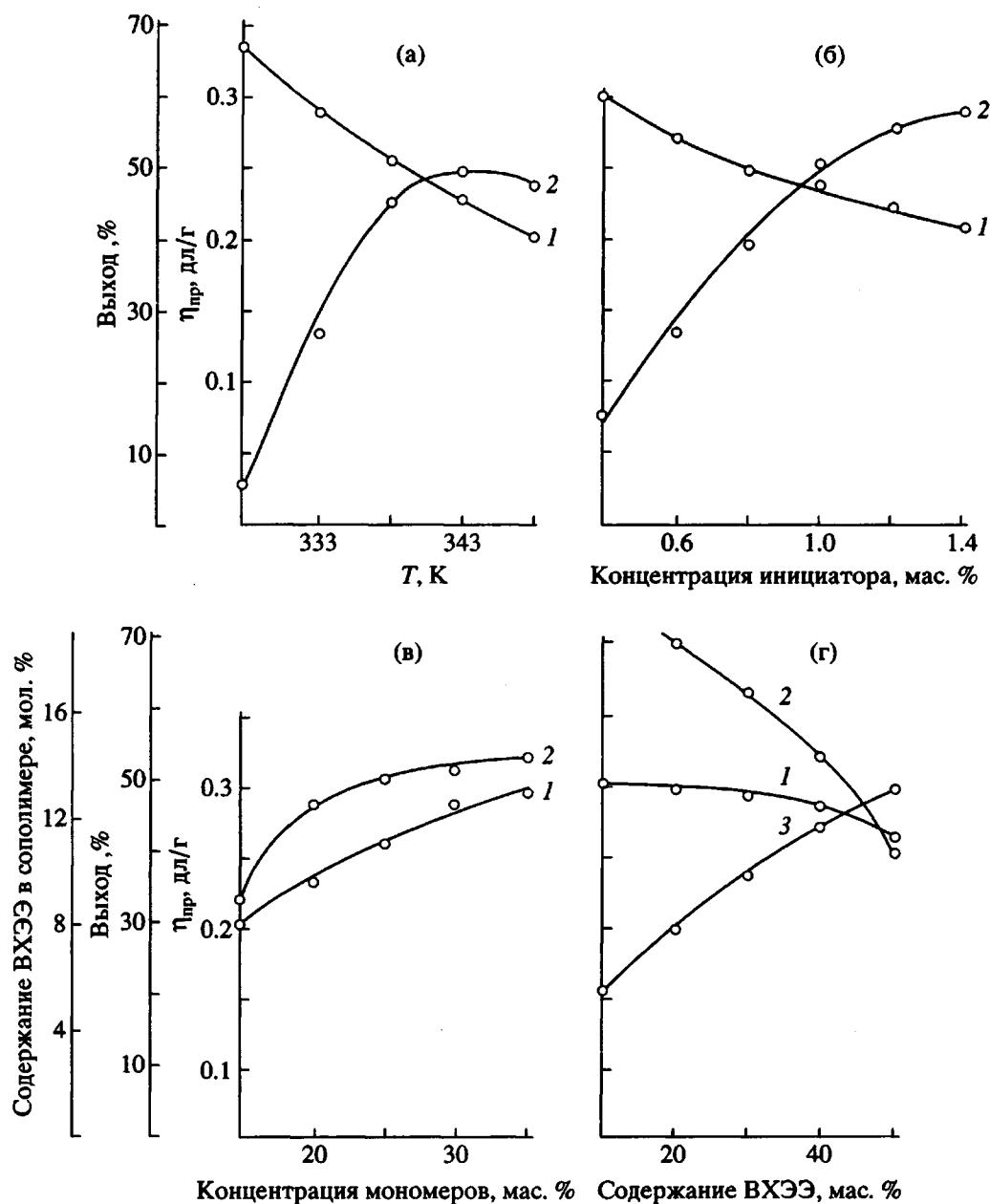
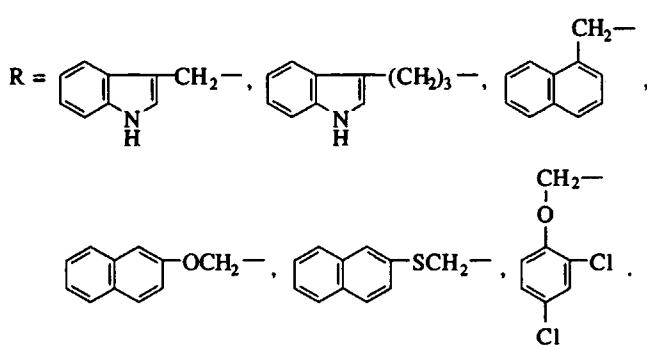


Рис. 1. Зависимости приведенной вязкости (1), выхода (2) и состава сополимера (3) от температуры реакции (а), количества инициатора (б), суммарной концентрации мономеров (в) и количества BXEE в смеси мономеров (г). Условия реакции: время 1 ч, суммарная концентрация мономеров 30 мас. %, количество инициатора 1 мас. %, температура 343 К, акриламид : BXEE = 6 : 4 моль/моль, растворитель изопропанол.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер акриламид–BXEE (стандартная методика) [4]

42.6 г (0.6 моля) акриламида, 42.6 г (0.4 моля) винил-2-хлорэтилового эфира и 0.85 г азодиизобутиронитрила в 200 г изопропанола нагревали в течение 60 мин при 343 К и интенсивном перемешивании. Выпавший осадок сополимера отфильтровывали, промывали изопропанолом и сушили в вакууме. Выход 48.6 г (57%), содержание хлора

4.67%, что соответствовало содержанию в сополимере 9.8 мол. % звеньев винил-2-хлорэтилового эфира.

Полученный сополимер представлял собой белый мелкодисперсный порошок, растворимый в воде, ДМСО, формамиде и нерастворимый в спиртах, кетонах, ДМФА, ДМАА. Приведенная вязкость 0.24 дL/g (ДМСО, 298 K, 0.5 g/dL). Форма кривой турбидиметрического титрования в системе ДМСО–изопропанол свидетельствовала о монодисперсности сополимера.

Взаимодействие сополимера акриламид–ВХЭЭ с солями кислот (общая методика)

Требуемые количества сополимера и ДМСО нагревали при 323–328 K до полного растворения сополимера, затем к полученному раствору добавляли калиевую соль кислоты. По окончании реакции (при требуемых температуре, концентрации и соотношении реагентов и времени) полученный полимерный эфир осаждали в метанол, отфильтровывали, экстрагировали метанолом при кипении и сушили в вакууме. Содержание звеньев со сложноэфирными группами *k* определяли УФ-спектрофотометрически ("Specord UV-VIS").

Исследование кинетики реакции солей карбоновых кислот с сополимером акриламид–ВХЭЭ и этиленхлоргидрином (общая методика)

Навеску соли растворяли в 20 мл ДМСО (очищенного выдерживанием в течение 12 ч с последующей перегонкой при 2–3 мм рт. ст. над гранулированным NaOH и сохраняемого над молекулярными ситами 4A), нагревали при температуре 323 K и после полного растворения объем раствора доводили до объема, соответствующего концентрации 0.1 моль/л. Аналогично готовили растворы этиленхлоргидрина и высущенного в вакууме сополимера акриламид–ВХЭЭ, проводя в последнем случае расчет с учетом количества звеньев ВХЭЭ.

По 10 мл приготовленных растворов переносили в реакционную колбу, помещенную в терmostat. Реакцию проводили при постоянной температуре в токе аргона. Контроль за ходом реакции осуществляли методом потенциометрического титрования непрореагированной соли карбоновой кислоты в аликовой доле реакционной смеси водной 0.01 N HCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение полимерного носителя с оптимальными характеристиками потребовало предварительного исследования условий его синтеза. Реакцию проводили в среде изопропанола в присут-

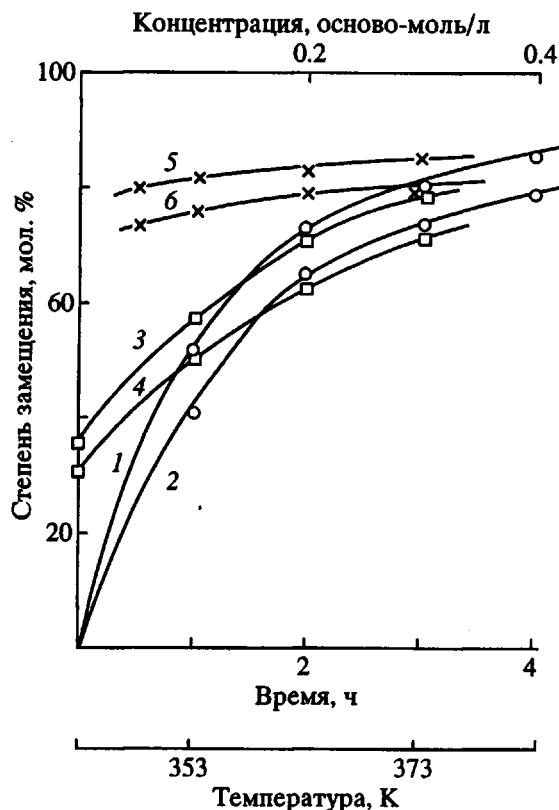


Рис. 2. Зависимость степени замещения хлорэтильных групп от продолжительности реакции (1, 2), температуры (3, 4), концентрации хлорэтильных групп (5, 6) при взаимодействии сополимера с калиевыми солями 3-индолилуксусной (1, 3, 5) и 1-нафтилуксусной кислот (2, 4, 6). Условия реакции: время 4 ч, концентрация хлорэтильных групп 0.05 осново-моль/л, температура 373 K, соотношение соль : ВХЭЭ = 1 : 1 моль/осново-моль, растворитель ДМСО.

ствии ДАК. Образовавшийся в ходе реакции сополимер выпадал в виде бесцветного мелкодисперсного осадка. Было показано, что повышение количества винилового эфира в смеси мономеров приводило к снижению выхода и вязкости сополимера. Влияние на выход и характеристики сополимера температуры и продолжительности реакции, концентрации и соотношения мономеров, количества инициатора показано на рис. 1.

Эти исследования позволили выявить условия, дающие возможность получения сополимера акриламид–ВХЭЭ, содержащего около 10 мол. % реакционноспособных звеньев ВХЭЭ, что обеспечивает возможность введения достаточного количества остатков регулятора, и около 90 мол. % звеньев акриламида, определяющих растворимость всей полимерной системы в воде. В дальнейшем для синтеза носителя, используемого для получения полимерных эфиров, сополимеризацию проводили в условиях, приведенных в экспериментальной части.

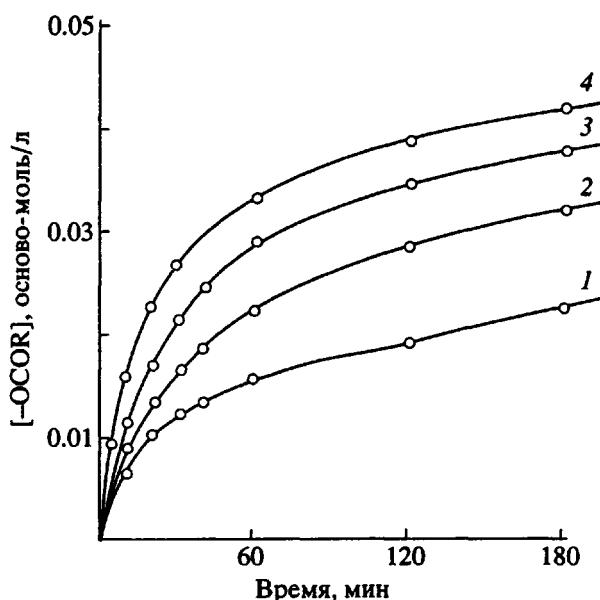


Рис. 3. Кинетические кривые реакции сополимера акриламид-ВХЭ (0.902 : 0.098 осново-моль/осново-моль) с калиевой солью 3-индолилуксусной кислоты при 347 (1), 353 (2), 363 (3) и 373 К (4); $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}] = 0.0500$ осново-моль/л; $[\text{KOOCR}] = 0.04933$ моль/л; растворитель ДМСО.

Исследование особенностей образования полимерных эфиров было проведено при варьировании условий реакции на примере синтеза полимерных эфиров 3-индолилуксусной и 1-нафтилуксусной кислот. Количество звеньев, содержащих остатки кислот в выделенном продукте, определяли УФ-спектрофотометрически. Параллельное определение состава продуктов по количеству непрореагировавшей соли кислоты в

конце реакции потенциометрическим методом показало хорошее совпадение.

Полученные результаты приведены на рис. 2. Как видно, наиболее существенное влияние на процесс оказывали температура и продолжительность реакции, изменение концентрации полимера сказывалось в меньшей степени. В дальнейшем реакцию во всех случаях проводили при 373 К, концентрации полимера 0.05 осново-моль/л (по реакционноспособным звеньям) при 10%-ном молярном избытке солей в течение 5 ч. Некоторые характеристики полимерных эфиров, полученных в этих условиях, представлены в таблице.

С целью выяснения реакционной способности использовавшихся солей в данном процессе была исследована кинетика их реакции с сополимером акриламида-ВХЭ. При этом было учтено, что при сополимеризации простых виниловых эфиров, не обладающих склонностью к радикальной гомополимеризации, при невысоких содержаниях звеньев винилового эфира образуются продукты с низкой блочностью по этим звеньям [4]. Таким образом, в данном случае на начальных стадиях процесса можно было пренебречь влиянием на протекание реакции соседних трансформирующихся звеньев.

Предварительно была рассмотрена роль возможных побочных процессов. Для выявления степени возможного декарбоксилирования соли карбоновой кислоты при повышенной температуре [5] было исследовано изменение содержания соли в реакционной системе в отсутствие хлорсодержащего реагента на примере калиевой соли 3-индолилуксусной кислоты. Так, в среде ДМСО при 373 К за 12 ч снижение количества соли, контролируемое титрованием 0.01 N HCl, не превы-

Характеристики полимерных эфиров

Кислота	Поглощение в УФ-области, нм	Степень замещения хлорэтильных групп*, мол. %		Содержание остатков кислоты, мас. %		T^{**} размягч., К
		а	б	а	б	
3-индолилуксусная	281	86.1	41.2	17.1	9.6	316
3-индолилмасляная	281	89.8	36.1	20.1	8.9	320
1-нафтилуксусная	282	85.2	40.4	17.9	9.2	315
2-нафтоксикусная	282, 326	79.2	37.3	18.0	9.2	-
2-нафтилтиоуксусная	252	84.3	37.5	20.1	9.9	-
2,4-дихлорфеноксикусская	284	76.1	35.6	20.0	10.3	324

Примечание. Все полимеры не растворялись в растворителях с низкой склонностью к образованию водородной связи и растворялись в растворителях со средней способностью к образованию водородной связи, имеющих параметр растворимости $26.4 - 39.3 (\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$ (ДМСО-формамид). В растворителях с высокой способностью к образованию водородной связи полимеры с высоким содержанием остатков кислот (а) не растворялись, а полимеры с низким содержанием остатков кислот (б) из растворителей этой группы растворялись в воде (параметр растворимости $48.01 (\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$).

* Содержание звеньев ВХЭ в сополимере 9.8 мол. %.

** Определена на консистометре Хеплера.

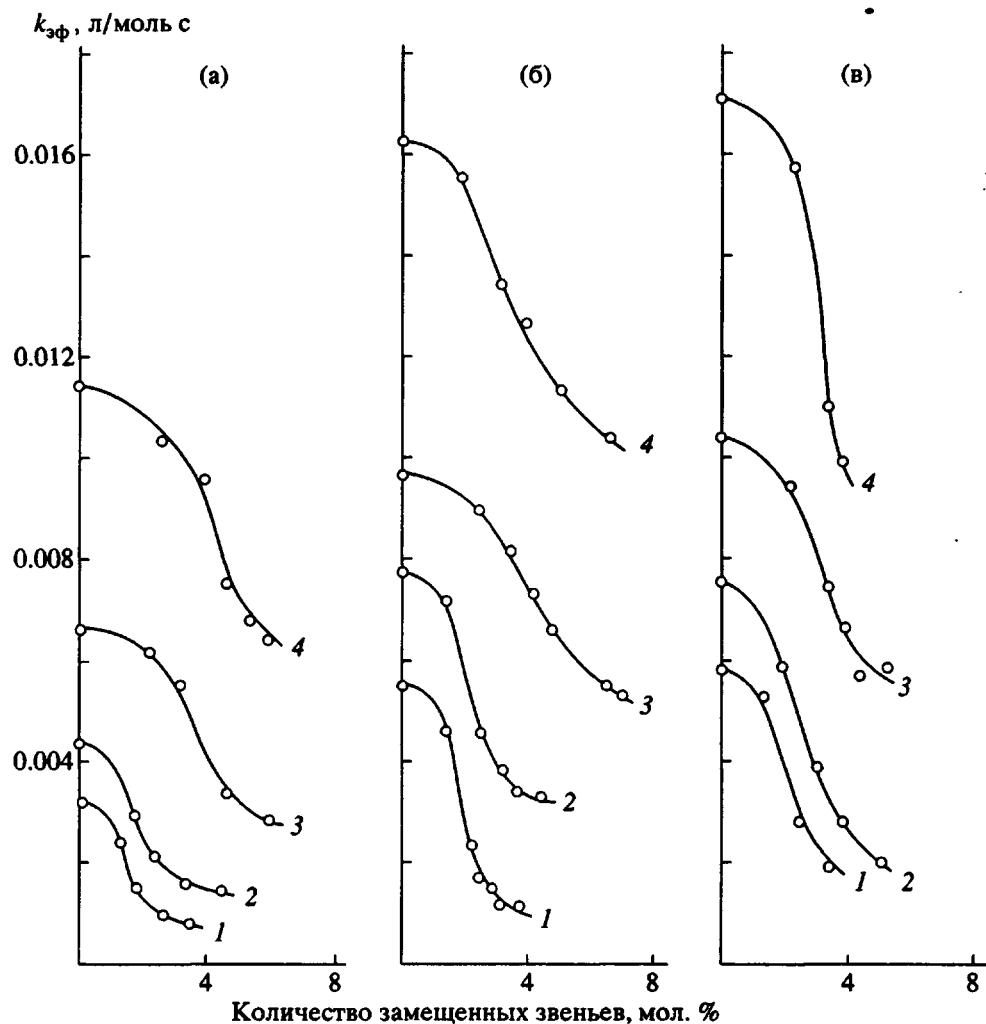


Рис. 4. Текущие значения эффективных констант скорости реакции при различных содержаниях замещенных групп сополимера акриламид-ВХЭ (0.902 : 0.098 осново-моль/осново-моль) с калиевыми солями 1-нафтилкуссной (а), 3-индолилкуссной (б), 3-индолилмасляной кислот (в) при 347 (1), 353 (2), 363 (3) и 373 К (4); $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}] = 0.0500$ осново-моль/л; $[\text{KOOCR}] = 0.04933$ моль/л; растворитель ДМСО.

шало 0.5%. При 383 К степень декарбоксилирования достигала уже 3.3%.

На протекание реакции в выбранных условиях также могло оказывать влияние побочное взаимодействие хлорэтильной группы с ДМСО с образованием сульфониевой соли, которое описано для ряда активированных галоидалкильных групп [6]. Как было показано потенциометрическим титрованием раствора сополимера в этом растворителе, в течение 5 ч при 373 К в заметной мере образования сульфониевой соли не происходит, по-видимому, вследствие низкой реакционной способности хлорэтильной группы.

Кинетические исследования проводились на примере реакции сополимера с солями 3-индолилкуссной, 1-нафтилкуссной и 2,4-дихлорфеноксикуссной кислот в диапазоне температур 343 - 373 К. Расчет текущих констант скорости реакции, соответствующих различным стадиям про-

цесса $k_{\text{эф}}$, проводили по уравнению реакции второго порядка $k_{\text{эф}} = w / [-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}][\text{KOOCR}]$ [3].

Типичный вид кинетических кривых и зависимости $k_{\text{эф}}$ на начальных стадиях реакции от глубины процесса на примере реакции с участием соли 1-нафтилкуссной кислоты показан на рис. 3.

Зависимости $k_{\text{эф}}$ реакции сополимера с солями различных кислот от степени замещения хлорэтильных групп по мере протекания процесса приведены на рис. 4.

Начальные значения констант скорости повышаются со снижением силы кислоты, что соответствует механизму этой реакции, исследованному на примере низкомолекулярных соединений и включающему стадию атаки анионом кислоты углерода группы CH_2 при атоме хлора [7].

Как было обнаружено, во всех этих случаях значения $k_{\text{эф}}$ уменьшались уже на начальных

стадиях процесса. Следует отметить, что это явление типично для случая введения объемных лиофобных групп (в данном случае – неполярных остатков кислот) в лиофильную по отношению к растворителю полимерную цепь (полярный сополимер акриламид–ВХЭЭ в ДМСО), сопровождающегося известным процессом уплотнения макромолекулярного клубка. Это было подтверждено ранее путем исследования вискозиметрических характеристик [8] и флюоресценции растворов полимерных эфиров нафтилуксусной кислоты [9] и нафталин- и пирензамещенных полимеров полизопропилакриламида [10].

Обращает на себя внимание тот факт, что заметное снижение значений $k_{\text{эф}}$ начинается с содержания в полимере замещенных групп более 1 - 2 мол. %, т.е. выше обычно вводимого в полимеры количества невозмущающих меток. Снижение величин $k_{\text{эф}}$ наблюдается лишь до значений, соответствующих 3 - 6 мол. % замещенных звеньев, и прекращается при достижении значений констант тем более высоких, чем выше температура реакции. Этот экспериментальный факт, возможно, объясняется наличием определенных пределов уплотнения макромолекулярного клубка при его конкретном лиофильно-лиофобном балансе с учетом повышения сегментарной подвижности макромолекулярного клубка в растворе при увеличении температуры реакции.

Таким образом, полученные результаты позволили найти условия синтеза новой группы полимерных производных основных представите-

лей карбоксилсодержащих регуляторов роста растений ауксинового ряда взаимодействием их калиевых солей с галоидалкилсодержащим полимерным носителем и выявить ряд факторов, влияющих на этот процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shtil'man M.I. // Immobilization on Polymers.* VSP: Utrecht-Tokyo, 1993.
2. *Shtil'man M.I., Tsatsakis A.M. Plant Morphogenesis. Molecular Approaches / Ed. by Roubelakis-Angelakis K.A., K. Tran Thahn Van. London; New York: Plenum Publ. Co., 1993. P. 255.*
3. *Поконова Ю.В. Галоидэфиры. М.; Л.: Химия: 1966.*
4. *Hort E.V., Gasman R.C. // Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. 3rd Ed. 1983. V. 23. P. 937.*
5. *Коршак В.В., Штильман М.И., Восканян П.С., Денисова Л.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 367.*
6. *Князев Д.А., Чистозвонова О.С., Клинский Г.Д., Просянов Н.Н. М., 1984. 16 с. - Деп. в ВИНТИ, № 22ХП-Д84.*
7. *Тсатсакис А.М., Штильман М.И., Саркисян М.Б., Скуратова Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 1. С. 42.*
8. *Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Бестужева Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 734.*
9. *McCormick C.L., Hoyle C.E., Clark M.D. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3124.*
10. *Ringsdorf H., Simon J., Winnik F.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5353.*

Water-Soluble Polymeric Esters of Carboxyl-Containing Plant Growth Regulators

M. I. Shtil'man*, M. B. Sarkisyan*, A. M. Tsatsakis**, I. M. Shashkova*,
E. Mikhalodimitrakis**, and F. Dais**

* Mendeleev University of Chemical Engineering,

* Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

University of Kret,
Iraklion, 71110 Greece

Abstract – Polymeric esters of carboxyl-containing regulators of plant growth, 3-indolyl acetic, 3-indolyl butyric, 1-naphthyl acetic, 1-naphthoxy acetic, 2-naphthyl thioacetic, and 2,4-dichloro phenoxyacetic acids, were prepared by the reaction of their potassium salts with the copolymer of acrylamide and vinyl-2-chloroethyl ether in DMSO. The reactivity of the salt increases with a decrease in the strength of the acid.