

## **ПОЛИМЕРНЫЕ СИЛАТРАНЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

**Истратов Владислав Викторович**

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. института элементоорганических соединений РАН, РФ, г. Москва

**Андреева Елена Валерьевна**

студент Российского технологического университета, института тонких химических технологий, РФ, г. Москва

**Васнев Валерий Александрович**

д-р хим. наук, вед. науч. сотр. института элементоорганических соединений РАН, РФ, г. Москва

### **Polymeric silatranes and their biological activity**

**Vladislav Istratov**

*PhD (Chemistry), senior researcher, A.N. Nesmeyanov Institute of organoelement compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

**Elena Andreeva**

*Student, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University, Moscow, Russia*

**Valery Vasnev**

*Dr.Sci. (Chemistry), professor, head of laboratory, A.N. Nesmeyanov Institute of organoelement compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*Авторы выражают благодарность центру исследования строения молекул ИНЭОС РАН Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант № 17-03-01089).*

**Аннотация.** Впервые получены и охарактеризованы с помощью методов ГПХ, ИК- и ЯМР спектроскопии новые линейные и разветвлённые силатран-содержащие полимеры; Используя

полимерные и низкомолекулярные силатраны, проведены лабораторные испытания их биологической активности по отношению к пшенице сорта «Яровая Харьковская 46». Установлено, что все исследованные полимеры положительно влияют на онтогенез растений.

**Abstract.** For the first time, new linear and branched silatrane-containing polymers have been obtained and characterized using GPC, IR and NMR spectroscopy; Using polymeric and low molecular silatranes, laboratory tests of their biological activity with respect to wheat "Yarovaya Kharkovskaya 46" were carried out. It was established that all studied polymers have a positive effect on the ontogenesis of plants.

**Ключевые слова:** сополимеры; силатраны; биологическая активность.

**Keywords:** copolymers; silatranes; biological activity.

Одной из ключевых задач, стоящих перед современной элементоорганической химией, является создание уникальных материалов, средств защиты растений, лекарственных средств и других инновационных продуктов, обладающих высокой и избирательной биологической активностью.

Весьма перспективным направлением получения подобных веществ является исследование силатранов – внутрикомплексных кремнийорганических эфиров, начатое ещё в середине прошлого века академиком М.Г. Воронковым [1]. В настоящее время получен широкий спектр низкомолекулярных силатранов, однако до стадии промышленного производства дошли лишь отдельные представители силатранов, такие как хлорметилсилатран («мивал»), 1-этоксисилатран («мигуген»), 1-этил- и 1-винилсилатраны [2, 3].

Вместе с тем, современная агротехника требует новых высокоэффективных регуляторов роста и развития растений.

В свете этого особый интерес представляют биологически активные кремнийорганические вещества, показывающие высокую эффективность в малых дозах (0,1-10 г/га) [4].

К сожалению, в настоящее время практически отсутствуют публикации, посвященные силатрансодержащим полимерам; В то же время известно, что иммобилизация биологически активных соединений на полимерах позволяет существенно расширить область их применения.

Нам представлялось важным оценить влияние иммобилизации силатранов на полимерах на их биологическую активность.

С этой целью был синтезирован и исследован ряд полимеров, содержащих боковые силатрановые фрагменты.

**Экспериментальная часть.** (3-аминопропил) триэтоксисилан (98 %, "ABCR"), триэтаноламин (ТЭА, "ч", "Химмед") и 1,1'- карбонилдиимидазол (97 %, "ACROS"), янтарный ангидрид (98 %, "ACROS"), семена пшеницы сорта «Яровая Харьковская 46» (ООО группа компаний "Гавриш") использовали без дополнительной обработки; Метиленхлорид, бензол, триэтиламин, ("ч", "Химмед") очищали в соответствии со стандартными методиками [5].

Синтез полимеров проводили в соответствии со схемами, изображёнными на рис. 1 и 2, при этом у полимеров варьировались количество силатрановых заместителей.

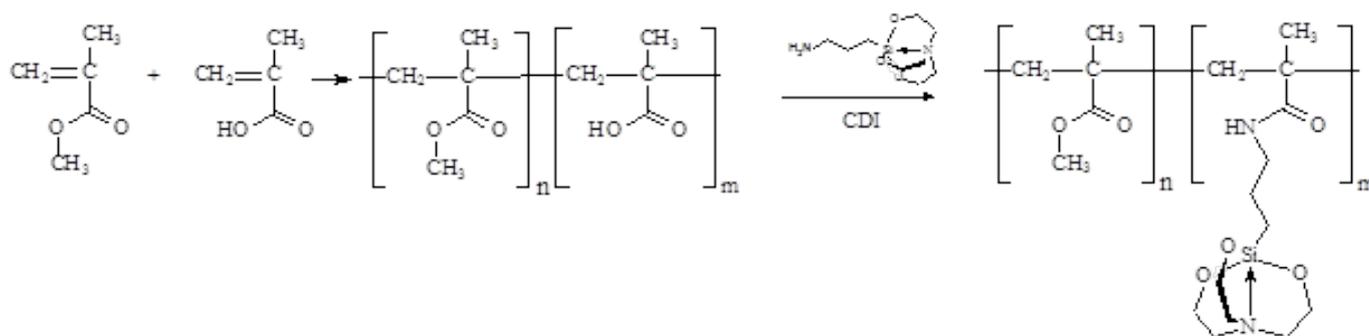
Предварительно нами были получены: линейные карбоксил-содержащие полиметакрилаты в соответствии с методикой [6], содержащие 10 % ( $M_w = 11800$  Da,  $M_w/M_n = 1.34$ ), 20 % ( $M_w = 10500$  Da,  $M_w/M_n = 1.47$ ), и 30 % ( $M_w = 14600$  Da,  $M_w/M_n = 1.56$ ) звеньев со свободными карбоксильными группами, а также сверхразветвлённый полиглицерин анионной

полимеризацией глицидола в соответствии с методикой [7] ( $M_w = 9800\text{Da}$ ,  $M_w/M_n = 1.23$ ), на основе которого по изображённой на рис. 2 схеме были синтезированы полиглицерол-сукцинаты со степенью замещения 10, 20 и 30 %.

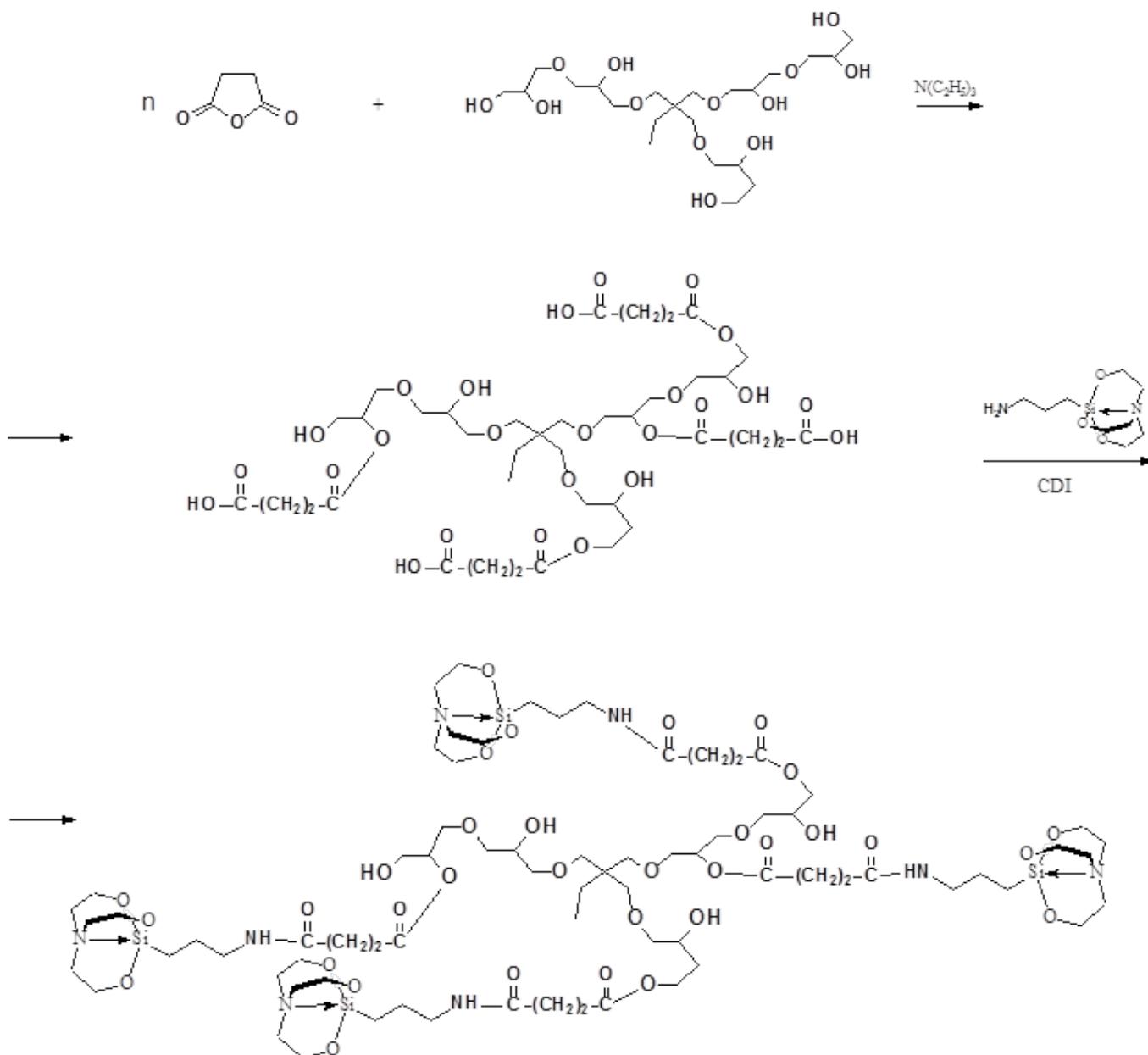
Синтез проводили в присутствии каталитических количеств триэтиламина, в течение 2 часов, при температуре  $130^\circ\text{C}$ , и постоянном перемешивании. Отдельно получали низкомолекулярный 3 - аминопропилсилатран вариацией описанной в [8] методике: к смеси триэтанолamina (15.0 мл, 16.8 г, 0.11 моль) с бензолом (30 мл) добавляли каталитическое количество (5 мг) металлического натрия, после чего смесь нагревали при  $80^\circ$  в течение 1 часа.

Затем к реакционной смеси добавляли раствор эквивалентного количества (27.3 г, 0.11 моль) 3 - аминопропилтриэтоксисилана в бензоле (20 мл), и проводили синтез силатрана в течение 18 часов азеотропной отгонкой смеси бензола и этанола, одновременно прибавляя к реакционной смеси аналогичное отогнанному количеству сухого бензола.

После окончания реакции силатран не выделяли, а использовали полученный после проведения синтеза раствор.



**Рисунок 1. Схема синтеза линейных сополимеров**



**Рисунок 2. Схема синтеза разветвлённых сополимеров**

На следующей стадии проводили амидирование карбоксил-содержащих сополимеров 3-аминопропилсилатраном, используя в качестве промотора реакции 1,1'-карбонилдиимдазол. При этом были получены линейные образцы 1 - 3 с содержанием силатрановых фрагментов 9.5 - 29.5 % на основе линейных сополиметакрилатов, содержащих 10 - 30 карбоксильных групп, соответственно.

Кроме этого, на основе сверхразветвлённых полиглицеринов, замещённых янтарным ангидридом на 10, 20 и 30 % были получены силатран-содержащие сополимеры с 9 - 27 % силатрановых фрагментов, соответственно.

Синтез проводили в мягких условиях, в среде метилхлорида при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 24 часов. В коническую колбу объемом 25 мл, загружали расчетное количество карбоксил-содержащего блок-сополимера, 1,1'-карбонилдиимдазола - активатора карбоксильной группы, и 3-аминопропилсилатрана. Схема синтеза представлена на Рис. 1 и 2.

Полученные силатран-содержащие сополимеры были очищены диализом из раствора в ТГФ

(мембрана Spectra/Por 6, MWCO 1000 Da) и осушены в вакууме 40 Па при температуре 25°C в течение 24 часов.

ИК-спектры были получены для растворов сополимеров в  $\text{CHCl}_3$  на ИК-спектрофотометре "Specord M 80".

ЯМР-спектры были получены для 10 %-ных растворов сополимеров в  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре "Брукер" с рабочей частотой для  $^1\text{H}$  – 600.22 МГц и для  $^{13}\text{C}$  – 150.94 МГц (внутренний стандарт – тетраметилсилан) в лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова.

Гель-проникающая хроматография сополимеров была выполнена на хроматографе "Waters 150", (элюент – ТГФ (1мл/мин), колонка – PL-GEL 5u MIXC (300x7.5 mm))

Влияние синтезированных соединений и композиций на энергию прорастания пшеницы сорта «Яровая Харьковская 46» проводили согласно ГОСТ 12038-84 [9].

В большие чашки Петри на нескольких слоях фильтровальной бумаги, увлажненной дистиллированной водой (контроль) или водным раствором исследуемых полимеров, помещали по 20 семян. Проращивание семян проводили в климат камере при температуре 25°C и тусклом свете в дневное время, повторность опытов – пятикратная.

На пятый день определяли энергию прорастания и длину корневой системы проростков.

**Результаты и их обсуждение.** В данной работе были синтезированы серии амфифильных сополимеров, отличающихся природой и архитектурой основной полимерной цепи, а также содержанием силатрановых блоков в сополимере. Следует отметить, что в линейных сополимерах содержание карбоксильных групп составляло 48.5 % (на рис. 1 (n : m) = 0.515 : 0.485), а в разветвлённых – соотношение гидроксильных и свободных карбоксильных групп составляло 50 : 50 %. Все сополимеры были получены в виде твердых белых материалов, растворимых в хлороформе, этаноле и воде. Для полимеров был определён выход, а также они были охарактеризованы методами ГПХ, ИК- и ЯМР- спектроскопии. Замещение свободных карбоксильных групп контролировали по  $^1\text{H}$  и количественной  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, на основании интегральных интенсивностей сигналов в ЯМР спектрах, характерных для этих незамещённых и замещённых силатранами полимеров. Полученные результаты приведены в табл. 1.

### Таблица 1.

#### Строение синтезированных полимеров

Полимер	Выход, %	Количество функциональных групп, замещённых силатранами, %		Молекулярная масса $M_n$ , г/моль	Полидисперсность
		Расчётное	Экспериментальное *		
1	97	10	9.5	12900	1.38
2	92	20	18.0	10800	1.62
3	95	30	29.5	15600	1.71
4	98	10	9	12300	1.26
5	96	20	19	15000	1.31
6	93	30	27	16300	1.37

\* - Определенное по данным ЯМР-спектроскопии

Видно, что все соединения были получены с выходом не менее 92 %, что предполагает

полноту протекания реакции. Расчётные и экспериментально определённые количества карбоксильных групп, замещённых силатранами, близки, что свидетельствует о соответствии полученных структур расчётным.

Сравнивая характеристики полимеров, представленных в табл. 1, видно, что молекулярная масса линейных и разветвлённых сополимеров была сопоставимой, и находилась в диапазоне 12300-16300 г/моль. Для всех линейных сополимеров полидисперсность была выше, чем у разветвлённых полимеров, при этом она заметно увеличивалась с увеличением содержания силатрановых блоков. Вероятно, это связано со стерическими затруднениями доступа к карбоксильным группам на макромолекулярной цепи, окруженной присоединившимися объёмными силатрановыми блоками.

Было проведено исследование влияния синтезированных сополимеров на прорастание пшеницы яровой; полученные данные приведены в табл.2.

### **Таблица 2.**

#### **Влияние полимеров на прорастание семян яровой пшеницы**

<b>Полимер</b>	<b>Энергия прорастания, %</b>	<b>Длина корней, см</b>	<b>Прирост, %</b>
Контроль (вода)	89	5.2	100
Аминопропилсилатран	96	5.1	98
1	87	4.8	92
2	90	4.7	90
3	94	4.6	90
4	91	4.8	92
5	97	5.3	102
6	96	5.6	108

При этом было установлено, что энергия прорастания семян в присутствии полимерных силатранов была выше контроля, и увеличивалась с увеличением содержания силатрана в полимере. В то же время, энергия прорастания семян в присутствии низкомолекулярного силатрана практически во всех случаях была выше, чем в присутствии связанных с полимером силатранов. Интересно, что низкомолекулярный силатран практически не влиял на длину корней по сравнению с контролем. В присутствии линейных сополимеров длина корней пшеницы слегка уменьшается; с увеличением количества силатранов в полимере длина корней уменьшается. В присутствии разветвлённых силатранов наблюдается противоположная картина: с увеличением количества силатранов в полимере длина корней пшеницы увеличивается, превышая значения контроля для образцов с наивысшим содержанием силатрановых блоков.

**Выводы.** Таким образом, нами впервые получены и охарактеризованы силатран-содержащие полимеры; Новые полимеры идентифицированы с помощью методов ГПХ, ИК- и ЯМР спектроскопии. Используя полимерные и низкомолекулярные силатраны, проведены лабораторные испытания их биологической активности по отношению к пшенице сорта «Яровая Харьковская 46». Установлено, что все исследованные полимеры положительно влияют на онтогенез растений.

### **Список литературы:**

1. Voronkov M.G. Biological Activity of Silatranes. – Topics in Current Chem., 1979, v. 84, p. 77-135.
2. Puri J.K., Singh R., Chahal V.K. Silatranes: a review on their synthesis, structure, reactivity and applications // Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 1791-1840.

3. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. Кремний в живой природе. – Новосибирск: Наука, 1984 – 155 с.
4. Шаповал О.А. Влияние новых форм кремнийорганических соединений на продуктивность льна-долгунца / О.А. Шаповал, С.В. Логинов, В.В. Вакуленко // Плодородие. – 2010. – Вып. 2. – С. 16-18.
5. Armarego W.L. E., Perrin D.D. Purification of Laboratory Chemicals. // Buttleworth-Heinemann, 1998.
6. E.S.RufinoE.E.C.Monteiro Infrared study on methyl methacrylate-methacrylic acid copolymers and their sodium salts // Polymer 2003, V 44 (23), P. 7189-7198.
7. Istratov V.V., Krupina T.V., Gomzyak V.I., Vasnev V.A. Development and characterization of bioresorbable polyglycerol esters and drug-loaded microparticles// High Performance Polymers, 2017, V. 29(6), p.708-715.
8. Dumitriu A.-M.-C., Cazacu M., Shova S., Turta C., Simionescu B.C. Synthesis and structural characterization of 1-(3-aminopropyl)silatrane and some new derivatives //Polyhedron, 2012, 33, p. 119-126.
9. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести (1984) / Госстандарт СССР, М.: Стандартинформ.