

УДК 541.64:581.19

ФИТОАКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ¹

© 1995 г. М. И. Штильман

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

Поступила в редакцию 20.06.94 г.

Рассмотрена новая группа биологически активных высокомолекулярных соединений – полимерные производные регуляторов роста и развития растений (фитоактивные полимеры). Приведены примеры синтеза этих полимеров полимеризацией и взаимодействием с реакционноспособными полимерными носителями. Показано влияние строения на гидролиз и биологическую активность фитоактивных полимеров и проанализированы некоторые возможности их применения.

Биологически активные полимеры различного назначения выделились в последнее время в отдельную область химии и технологии высокомолекулярных соединений, тесно связанную с другими областями. Среди таких полимеров в первую очередь следует отметить иммобилизованные биокатализаторы, полимерные биоциды, лекарственные полимеры, аффинные и иммуносорбенты и т.п. [1 - 3].

В частности, несомненный интерес представляют высокомолекулярные соединения, способные влиять на рост и развитие растений (так называемые фитоактивные полимеры) и обладающие существенными преимуществами перед известными низкомолекулярными регуляторами [1, 2, 4 - 11].

Как правило, они представляют собой полимерные производные регуляторов роста и развития растений, к которым относят природные низкомолекулярные биорегуляторы – фитогормоны и некоторые другие природные соединения, а также синтетические вещества, обладающие рострегулирующей активностью.

Биологическая активность фитоактивных полимеров проявляется в результате выделения из них при гидролизе низкомолекулярного регулятора. С этой точки зрения их можно отнести к типичным системам с контролируемым выделением активного вещества. Такие системы широко исследуют и применяют в различных областях [12, 13].

В определенной мере фитоактивные полимеры являются аналогами содержащихся в растениях депонированных форм фитогормонов, представляющих собой конъюгаты этих биологически активных веществ с природными высокомолекулярными соединениями (например, работа [14]).

Интерес к фитоактивным полимерам, в частности, определяется возможностью устранения при их применении таких типичных недостатков низкомолекулярных регуляторов роста и развития растений, как узкие диапазоны стимулирующих доз и концентраций, проявление фитотоксичности при превышении этих диапазонов, плохая растворимость в воде. Наконец, использование низкомолекулярного регулятора в полимерной форме обеспечивает его поступление в биологическую систему в течение определенного времени, что повышает эффективность препарата.

Исследование фитоактивных полимеров развивалось параллельно с изучением полимерных производных некоторых гербицидов, поскольку многие из этих биоцидов при низких концентрациях оказывают стимулирующее действие на рост растений и близки по строению к активным регуляторам.

СИНТЕЗ ФИТОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Возможность получения фитоактивных полимеров определяется наличием в молекулах большинства регуляторов роста и развития растений или их предшественников различных функциональных групп (например, карбоксильной, гидроксильной, аминной), позволяющих соединить регулятор с полимерной цепью химической связью, способной к гидролизу. При этом остаток регулятора может быть соединен с концевыми группами макромолекулы, введен непосредственно в цепь или связан с боковыми группами полимера. Наиболее перспективными оказались системы последнего типа, свойства которых достаточно легко регулировать на стадии синтеза [1, 2, 4, 5, 15 - 18].

Анализ литературы показывает, что гидролизуемая связь может иметь различный характер, хотя чаще всего используют ковалентное связывание с

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08372).

участием сложноэфирной, амидной, мочевиной, карбаматной групп.

Среди синтезированных полимерных производных регуляторов роста и развития растений описаны как не растворимые в воде, так и водорастворимые полимеры, в которые введены группы, обеспечивающие требуемый уровень лиофильности, чаще всего, гидроксильная, амидная, ионогенные группы.

При синтезе фитоактивных полимеров используют различные методы полимерообразования: гомо- и сополимеризацию ненасыщенных соединений низкомолекулярных регуляторов и взаимодействие последних с соответствующими реакционноспособными полимерными носителями. Процессы синтеза фитоактивных полимеров в принципе близки к реакциям синтеза полимерных производных некоторых других биологически активных высокомолекулярных соединений, например депонированных форм лекарственных веществ [1 - 3] и биоцидов [1, 2, 16, 17, 19 - 21].

К настоящему времени разработаны методы синтеза и описаны отдельные представители полимерных форм основных групп регуляторов. Ниже рассмотрены отдельные примеры получения таких полимеров.

Полимерные производные ауксинов

Ауксиноподобной активностью, проявляющейся, в частности, в стимулировании корнеобразования, обладают различные арил- и арилоксиалканкарбоновые кислоты.

В настоящее время получено значительное число полимерных производных регуляторов данной группы. Это связано с достаточно многочисленными попытками получения препаратов гербицидного действия на основе иммобилизованных галоидароксиалканкарбоновых кислот и разработкой на примере таких многотоннажных веществ доступных методов синтеза [16, 17, 19 - 21].

В то же время работ по синтезу полимерных форм собственно фитогормональных ауксинов — 3-индолилуксусной кислоты (гетероауксина) и фенилуксусной кислоты, а также их ближайших синтетических аналогов (3-индолилпропионовой, 3-индолилмасляной и 1-нафтилуксусной кислот) опубликовано относительно немного.

В отличие от ненасыщенных соединений арилоксиалканкарбоновых кислот (например, работы [21 - 25]), ненасыщенные производные указанных выше арилоксиалканкарбоновых кислот гомополимеризуются труднее, что показано на примере винилового эфира 2-нафтилуксусной кислоты [26]. С другой стороны, такие ненасыщенные соединения достаточно легко вступают в сополимеризацию [27, 28].

Ненасыщенные сложные эфиры кислот ауксиновой группы предложено получать перестери-

фикацией винилацетата [26], реакцией с ненасыщенными галоидалкилами [7], взаимодействием ненасыщенных спиртов, в частности гидроксикарбонатов и метакрилатов с самими кислотами в присутствии карбодиимидов [27] или олиго(оксиэтилен)метакрилатов с хлорангидами кислот [25].

Значительное количество работ посвящено связыванию карбоновых кислот ауксиновой группы или их производных с природными и синтетическими полимерными носителями, содержащими различные реакционноспособные группы.

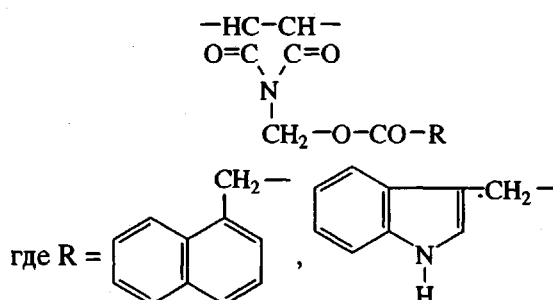
Поскольку непосредственная этерификация гидроксилсодержащих полимеров протекает только с наиболее реакционноспособными галоидфеноксиуксусными кислотами (например, этерификацией поливинилового спирта 2,4-дихлорфеноуксусной кислотой [30]), при получении полимерных эфиров ауксинов с использованием гидроксилсодержащих полимеров-носителей обычно используют активированные производные этих карбоновых кислот (чаще — хлорангидриды).

Эти реакции проводят в гетерогенной среде, в подходящем растворителе или на границе раздела фаз.

Например, в случае реакции хлорангидридов 1-нафтилуксусной и 3-индолилуксусной кислот с поливиниловым спиртом достаточно высокие степени превращения получены при проведении процесса в среде ДМАА [26, 31].

Поливиниловый спирт вступает в реакцию ацилирования и на границе раздела фаз при интенсивном перемешивании водно-щелочного раствора полимера и раствора хлорангидрида кислоты в подходящем органическом растворителе, как это показано на примере хлорангидрида 1-нафтилуксусной кислоты [26].

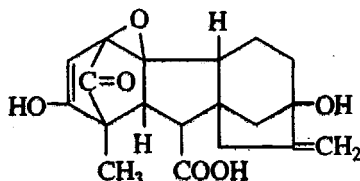
Из других синтетических гидроксилсодержащих полимеров, использованных в качестве носителей при реакции с хлорангидридами кислот ауксиновой группы можно отметить поли(N-гидроксиметил)малеимид [7]



Нерастворимые, водонабухающие полимерные эфиры получены с использованием гелей на основе сополимеров гидроксиэтилметакрилата, акриламида и метилен-бис-акриламида, которые обрабатывали хлорангидридами 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной

*Полимерные производные
гибберелловой кислоты*

Описан ряд примеров получения полимерных производных наиболее хорошо изученного представителя регуляторов роста и развития растений группы гиббереллинов – гибберелловой кислоты (гиббереллина A_3)



Полимерные производные этой кислоты получены ее реакцией с эпоксидсодержащими полимерами. При этом в зависимости от использованного полимера-носителя синтезированы нерастворимые (на основе полиглицидилметакрилата) или растворимые в воде (на основе сополимера N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира) полимеры гибберелловой кислоты [49].

Полимерные эфиры гибберелловой кислоты получены также взаимодействием ее соли с сополимером акриламида и винил-2-хлорэтилового эфира в среде ДМСО [50].

Гиббереллиноподобным действием обладают полимерные соли гибберелловой кислоты и поли-2-метил-5-винил-1-пиридинийметилентетраметилдисилоксана [45].

Следует отметить, что гибберелловая кислота привлекает внимание и как активный лиганд при получении аффинных сорбентов, когда в качестве носителя используют агарозу. Однако, в этом

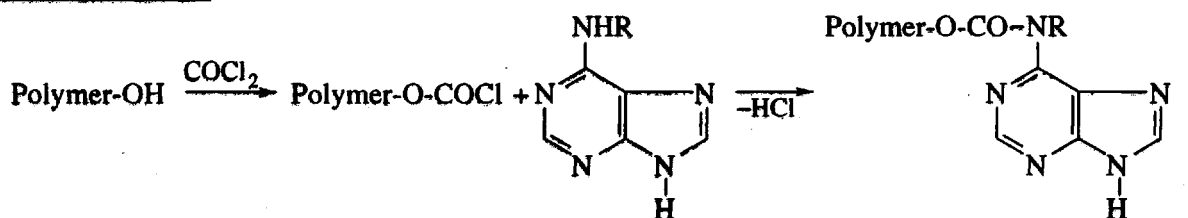
случае сорбенты содержали незначительное количество биологически активного соединения и были получены довольно сложными методами [51].

*Фитоактивные полимеры
с цитокининой активностью*

Известны полимерные производные регуляторов группы цитокининов. Цитокининовой активностью, проявляющейся, в частности, в способности стимулировать деление клеток растений, обладают главным образом N-6-замещенные аденины.

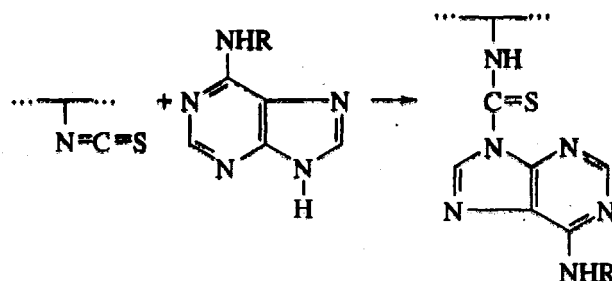
Примеры получения таких полимеров касаются только случая взаимодействия низкомолекулярных цитокининов с полимерными носителями, обладающими ацилирующими группами. Молекулы цитокининов содержат несколько реакционно-способных групп, по которым может протекать их взаимодействие с полимерными носителями. Однако эти реакции исследованы недостаточно.

Так, описана иммобилизация ряда N-6-замещенных аденинов на полисахаридах (целлюлозе и крахмале), в которые введены хлорформиатные группы. Активацию полисахаридных носителей проводят обработкой полимеров фосгеном в присутствии пиридина. Авторы полагают, что присоединение замещенных аденинов проходит по группе NH с положением 6 пуриновой системы, не приводя, однако, доказательств такого протекания процесса. В этом случае в качестве биологически активных лигандов использовали 6-(N-бензиламино)пурин, 6-[N-(2-фурил)метиламино]пурин, 6-[N-(3-метил-2-бутенил)амино]пурин [52, 53]



где $R = -CH_2-C_6H_5$, $-CH_2-C_4H_3O$, $-CH_2CH=C(CH_3)_2$.

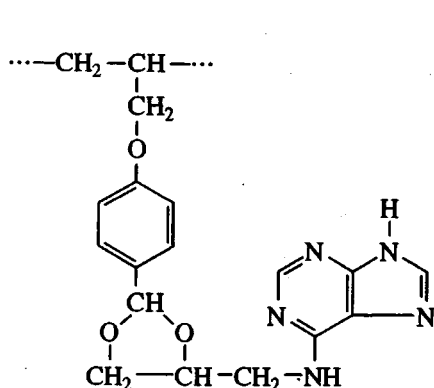
Однако в случае носителей, содержащих изотиоцианатные, ацилизотиоцианатные и некоторые другие ацилирующие группы, исследованием УФ-спектров низкомолекулярных модельных производных 6-N-замещенных аминопуринов показано, что присоединение протекало по положению 9 пуриновой системы [54]



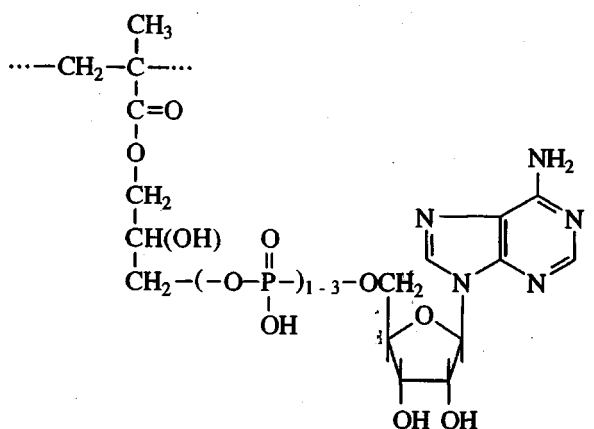
Из других полимеров, обладающих цитоки-

нинной активностью следует отметить полимерные производные 6-[N-(2,3-дигидроксипропил)-ами-

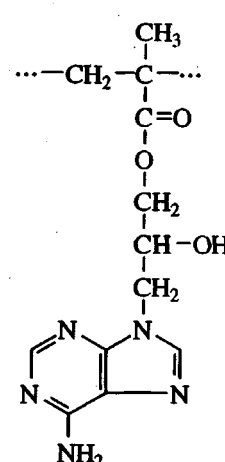
но]пурина (I), 5'-аденозинфосфатов (II), N⁹-(2,3-дигидроксипропил)аминопурина (III)



I



II



III

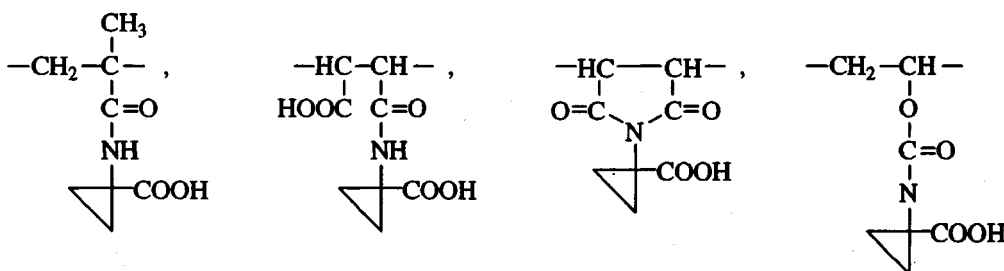
Соединение I синтезировано взаимодействием низкомолекулярного замещенного аденина с полимером, содержащим альдегидные группы. Полимеры II и III получены реакцией аденозинфосфатов или аденина с полиглицидилметакрилатом [55]. Причем то, что замещение полифункциональной молекулы аденозинфосфатов при взаимодействии с оксираном протекает главным образом именно по группе OH остатка фосфорной кислоты, подтверждено исследованием продуктов модельной реакции аденозин-5'-фосфата с глицидолом [56]. Реакция с аденином протекала по положению N⁹ [55].

Описаны полимерные производные ряда карбаматов, некоторые аспекты биологической активности которых приближают их к цитокининам [57].

Полимерные производные продуцентов этилена

Фитогормональный этилен играет важную роль в жизни растений. Его предшественником в растительных организмах является 1-аминоциклопропан-1-карбоновая кислота. Она может быть синтезирована различными методами и обладает аналогичным этилену действием [58 - 62].

Ряд полимерных производных этого регулятора, обладающих биологической активностью, получен сополимеризацией метакрилоильного производного кислоты или реакциями полимераналогичных превращений полимеров с ангидридными и гидроксильными группами [62].



Полимерная форма другого продуцента этилена - 2-хлорэтилфосфонової кислоты - получена ее взаимодействием с полимерами, содержащими основные группы [63].

Полимерные производные других регуляторов

Описаны попытки синтеза полимерных эфиров ряда других карбоновых кислот, которые в низкомолекулярной форме способны влиять на

рост растений, в частности поливиниловых эфиров янтарной [64] и сорбиновой [65] кислот.

Достаточно высокой активностью обладают поливиниловые эфиры витамина 3-пиридинкарбоновой (никотиновой) кислоты. Они получены реакцией кислоты или ее хлорангидрида с поливиниловым спиртом и полиглицидилметакрилатом [66, 67].

Описан синтез обладающих биологической активностью полимерных производных замещенных

ацетиленов и производных гамма-пиперида [68], сополимеров бис-триалкилстаннилмалеинатов [69], полимеров, содержащих остатки N,N-диметилгидразида янтарной кислоты [70], полимерных эфиров фузикокина [71].

Полимерные производные 5-этил-5-гидроксиметил-2-(фурил-2)-1,3-диоксана получены с применением в качестве носителей сополимеров малеинового ангидрида [72].

Полимерный комплекс препарата "ивин" (N-окиси алкалоида лутидина) с полиакриловой кислотой синтезировали фотоиницированной полимеризацией соответствующего мономерного комплекса [73].

В литературе не обнаружено сведений о синтезе полимеров фитогормона абсцизовой кислоты, предназначенных для регулирования роста растений. Однако, известно связывание ее с полимерными носителями с целью создания аффинных сорбентов [74].

Приведенные выше примеры показывают, что к настоящему времени разработаны методы синтеза полимерных производных большого числа регуляторов роста и развития растений. Однако в большинстве случаев полученные полимеры не обладают оптимальными характеристиками, требуемыми для их эффективного применения (например, высокое содержание активного вещества при сохранении растворимости в воде), что указывает на необходимость совершенствования подходов к созданию фитоактивных полимеров.

ГИДРОЛИЗ ФИТОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Важной характеристикой фитоактивных полимеров является их способность к гидролизу. Пока в этом направлении проведено ограниченное количество исследований, тем не менее уже имеющиеся данные позволяют сделать вывод о существенном влиянии на способность полимеров выделять биологически активное вещество химического строения высокомолекулярной системы.

Основными факторами, влияющими на скорость выделения активного вещества, являются тип гидролизующей группы между полимерной цепью и остатком биологически активного лиганда, общая полярность и растворимость полимера в воде, тип лиофилизующей группы, гидрофобность вводимого в фитоактивный полимер остатка молекулы регулятора, молекулярная масса полимера и конформация его макромолекулы в растворе [8].

Так, в случае водорастворимых полимерных эфиров 1-нафтилуксусной кислоты [62] и набухающих в воде сополимеров акриламида и олигогидроксилалкиленметакрилатных эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислот [25] скорость гидролиза увеличивается при удлинении и повышении полярности бокового спейсера.

С другой стороны, в случае нерастворимых сополимеров акриламида и 4-гидроксibuтилакрилатного, 2-гидроксиэтилакрилатного и 2-гидроксиэтилметакрилатного эфиров 1-нафтилуксусной и 3-индолилуксусной кислот влияние строения боковой группы более сложное.

В этом случае гидролиз протекает через две стадии с последовательно-параллельным расщеплением обеих боковых сложноэфирных групп: при гидролизе более отдаленной от основной цепи сложноэфирной группы выделяется низкомолекулярный ауксин, а при гидролизе ближайшей к цепи сложноэфирной группы образуются 2-гидроксиэтиловый или 4-гидроксibuтиловый эфиры этих ауксинов. Сравнение скоростей указанных реакций в случае сополимеров не позволило авторам сделать однозначных выводов. В ряде примеров быстрее выделяются сами кислоты, а в ряде случаев – их эфиры. В то же время при исследовании гидролиза самих мономерных эфиров показано, что эфир 1-нафтилуксусной кислоты и 2-гидроксиэтилметакрилата гидролизуются быстрее, чем эфир 4-гидроксibuтилакрилата [76].

Имеющиеся результаты гидролиза не позволяют сделать однозначных выводов и в отношении влияния на гидролиз молекулярной массы полимеров. На примере не растворимых в воде сополимеров 2-(1-нафтилацетил)этилакрилата и акриламида (3 : 7) показано существенное влияние на скорость щелочного гидролиза молекулярной массы сополимеров в диапазоне молекулярных масс $(55 - 180) \times 10^3$. Более высокомолекулярные сополимеры гидролизуются заметно медленнее. Авторы объясняют это явление пространственными ограничениями, затрудняющими диффузию гидроксидного иона к гидролизующейся группе [76].

С другой стороны, в случае водорастворимых сополимеров акриламида и ненасыщенных производных 1-нафтилуксусной кислоты, содержащих относительно невысокое количество боковых гидрофобных групп, влияние молекулярной массы сказывается в меньшей степени и понижение скорости гидролиза при повышении молекулярной массы начинает проявляться при $[\eta]$, превышающих 0.5 - 0.8 дл/г [18, 75].

Описан ряд других фактов, подтверждающих влияние строения фитоактивных полимеров на их гидролиз. Например, в случае полимерных производных 1-аминоциклопропан-1-карбоновой кислоты, в которых остаток кислоты присоединен различными типами гидролизующихся групп, скорость гидролиза существенно зависит от типа этой группы и повышается при переходе от амидного к имидному и карбаматному производному [62].

Понижает скорость гидролиза увеличение количества гидрофобных заместителей, введенных в фитоактивный полимер. Это явление продемонстрировано на примере не растворимых в воде

сополимеров акриламида и 2-гидроксиэтилакрилатного эфира 1-нафтилуксусной кислоты с содержанием остатков кислоты 9.7 - 70.0 мол. % [76] и водорастворимых полимерных эфиров 1-нафтилуксусной кислоты, полученных взаимодействием калиевой соли кислоты и сополимера акриламида и винил-2-хлорэтилового эфира [18, 75].

Если в первом случае наблюдаемый эффект, по-видимому, определяется повышением общей гидрофобности полимера [29, 76], то в случае водорастворимых полимеров понижение скорости гидролиза скорее связано с уплотнением макромолекулярного клубка в полярной (водной) среде при увеличении количества боковых гидрофобных групп, что подтверждено в работах [47 - 49] и отмечено выше.

В случае гидролиза водорастворимых полимерных эфиров 1-нафтилуксусной кислоты с акриламидными лиофилизующими группами было показано, что скорости гидролиза в щелочных средах значительно выше, чем в сильноокислых средах. В слабоокислых и нейтральных средах гидролиз протекал с незначительной скоростью [75, 76].

Гидролиз ряда низкомолекулярных эфиров 1-нафтилуксусной кислоты, моделирующих строение соответствующих звеньев ее полимерных эфиров, рассмотрены в работе [77].

При использовании фитоактивных полимеров в реальных условиях, по-видимому, определенную роль играют ферментативные процессы. Однако экспериментальные данные о протекании этих процессов после обработки фитоактивными полимерами биологических объектов неизвестны. Кроме того, в модельных условиях, например в случае гидролиза полимерных производных биологически активных карбаматов [57] и 1-аминоциклопропан-1-карбоновой кислоты [62], показано, что присутствие ферментов способствует выделению биологически активного вещества.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Достаточно широкий круг примеров использования фитоактивных полимеров для регулирования роста различных сельскохозяйственных и декоративных растений или тканевых культур отражен в материалах ряда конференций [78 - 83] в ряде публикаций [49, 84 - 97].

Особенности биологической активности фитоактивных полимеров изучены недостаточно. Однако даже имеющиеся данные дают возможность судить о некоторых отличиях в их активности от активности соответствующих низкомолекулярных регуляторов. В частности, при переходе к полимерной форме во многих случаях наблюдается смещение зоны стимулирующих концентраций препарата в область их более высоких значений и расширение ее. Иногда ингибирования не наблюдалось даже при достаточно высоких концентрациях [49, 52, 53, 93].

Имеются отдельные данные о существенном влиянии химического строения фитоактивных полимеров на их биологическую активность, причем во многих случаях наблюдалась определенная корреляция со скоростью гидролиза этих высокомолекулярных соединений. Замедление гидролиза соответствовало большему смещению области стимулирующих концентраций в сторону их повышения и расширению диапазона стимулирования [42, 52, 53, 81, 83]. С другой стороны, когда в полимер вводили гидрофильные заместители, как это наблюдали в случае полимеров биологически активных карбаматов [57], увеличение количества заместителей приводило к смещению диапазона стимулирующих концентраций в сторону их снижения.

Эти данные указывают на возможность регулирования свойств фитоактивных полимеров при их синтезе.

Таким образом, фитоактивные полимеры представляют собой новую перспективную группу препаратов для практического растениеводства. В то же время имеющиеся в настоящее время данные указывают на необходимость разработки новых, пригодных для технологического освоения методов получения, а также выявления фундаментальных зависимостей строение-свойства-биологическая активность в рядах полимерных производных различных регуляторов роста и развития растений с целью получения препаратов с оптимальными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shitlman M.I.* // Immobilization on Polymers. Utrecht: VSP, 1993.
2. *Кориак В.В., Штильман М.И.* // Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М.: Наука, 1984.
3. *Платэ Н.А., Васильев А.Е.* // Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
4. *Штильман М.И.* // Пласт. массы, 1983. № 2. С. 26.
5. *Штильман М.И.* // Химия и технология высокомолекулярных соединений (Итоги науки и техники ВИНТИ). 1985. Вып. 20. С. 252.
6. *Shitlman M.I.* // 31st Macromolecular Symposium IUPAC. Microsymposium VIII. 1987. P. 269.
7. *Tsatsakis A.M., Mihailodimitrakis E.N., Assithianakis P., Shitlman M.I., Shashkova I.M., Kornakov M.Ya., Yarmish M.Yu.* // Proc. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater. 1991. V. 18. P. 550.
8. *Shitlman M.I.* // Proc. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater. 1992. P. 19. P. 445.
9. *Allan G.G., Cousin M.J., Mikels R.A.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1979. V. 20. № 1. P. 341.
10. *Shitlman M.I.* // Proc. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater. 1993. V. 20. P. 208.
11. *Tsatsakis A.M., Shitlman M.I.* // Plant Growth Regul. 1993. V. 11. № 1. P. 69.
12. *Controlled Release Technologies: Methods, Theory and Application* / Ed. by Kydonieus A.F. Boca Raton, Florida: CRS Press, 1980. V. I, II.

13. Medical Application of Controlled Release / Ed. by Langer R.S., Wise D.L. Boca Raton, Florida: CRS Press, 1984. V. I, II.
14. Bandurski R.S., Piscornik Z. *Biogenesis* // Plant Cell Wall Polysaccharides. New York; London, 1973. P. 297.
15. Miller J.M., Yahiaoui A. // Bioactive Polymeric Systems / Ed. by Gibelein C.G., Carraher C.E. New York; London, 1985. P. 121.
16. Allan G.G., Chopra C.S., Friedhoff J.F., Gara R.I., Maggi M.W., Neogi A.N., Roberts S.C., Wilkins R.M. // Chem. Technol. 1973. № 3. P. 171.
17. Allan G.G., Chopra C.S., Neogi A.N., Wilkins R.M. // Nature (London). 1971. V. 234. № 5327/5328. P. 349.
18. Tsatsakis A.M., Shilman M.I., Shashkova I.M., Parisis K.N. // Proc. Intern. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater. 1992. V. 19. P. 443.
19. Allan G.G., Beer J.W., Cousin M.J., Mikels R.A. // Controlled Release Technologies: Methods, Theory and Application // Ed. by Kydonieus A.F. Boca Raton, Florida: CRS Press, 1980. V. II. P. 7.
20. McCormick C.L., Anderson K.W., Hutchinson B.H. // J. Macromol. Sci. C. 1982 - 1983. V. 22. № 1. P. 57.
21. Akelah A., Selim A. // Chim. Ind. 1987. V. 69. № 1/2. P. 62.
22. Harris F.W., Post L.K. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1975. V. 16. № 1. P. 622.
23. Harris F.W., Dykes M.R., Baker J.A., Alabaugh A.E. // Am. Chem. Soc. Symp. 1977. V. 53. P. 102.
24. Georgieva M.P., Georgieva E. // Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 66. № 1. S. 1.
25. Rehab A., Akelah A., Issa R., Solaro R., Chiellini E. // J. Contr. Rel. 1991. V. 17. № 2. P. 113.
26. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Минченко И.Э. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 982.
27. McCormick C.L., KiSoo Kim. // J. Contr. Rel. 1988. V. 7. № 2. P. 101.
28. McCormick C.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 25. № 2. P. 396.
29. Issa R., Akelah A., Rehab A., Solaro R., Chiellini E. // J. Contr. Rel. 1990. V. 13. № 1. P. 1.
30. Волкобер Э., Варга И.С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 4. № 1. С. 139.
31. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Бестужева Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 734.
32. Allan G.G. Pat. 706509 Belg. 1967.
33. Allan G.G., Chopra C.S., Neogi A.N., Wilkins R.M. // Tappi. 1971. V. 54. № 8. P. 1293.
34. Jakubke H.-D., Bush E. // Z. Chem. 1973. V. 13. № 3. P. 105.
35. Коршак В.В., Штильман М.И., Крамар В.Д., Лялюшко Н.С., Ярошенко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 791.
36. Штильман М.И., Саркисян М.Б., Шапкова И.М., Тсатсакис А.М., Михалодимитракис Е., Даус Ф. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 29.
37. Тсатсакис А.М., Штильман М.И., Саркисян М.Б., Скуратова Н.А. // Известия вузов. Хим. и хим. технология. 1993. Т. 36. № 1. С. 42.
38. Коршак В.В., Штильман М.И., Мехтиев А.Х., Мальшиева Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 243.
39. Коршак В.В., Штильман М.И., Мехтиев А.Х., Помазанова А.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 42.
40. Штильман М.И. // Химия и технология высокомолекулярных соединений (Итоги науки и техники ВИНТИ). 1986. Вып. 21. С. 159.
41. Коршак В.В., Штильман М.И., Восканян П.С., Денисова Л.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 2. С. 367.
42. Коршак В.В., Штильман М.И., Восканян П.С., Денисова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2633.
43. Коршак В.В., Сапунов В.Н., Восканян П.С., Штильман М.И., Саркисян М.Б., Селиванова И.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 525.
44. Коршак В.В., Штильман М.И., Восканян П.С., Саркисян М.Б., Селиванова И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 513.
45. Колесник Ю.Р., Гриб О.К., Ускова Л.А., Светкин Ю.В. // Физиологически активные вещества (Киев). 1989. № 21. С. 92.
46. McCormick C.L., Hoyle C.E., Clark M.D. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3124.
47. McCormick C.L., Hoyle C.E., Clark M.D. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 2397.
48. Ringsdorf H., Simon J., Winnik F.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5353.
49. Муромцев Г.С., Павлова З.Н., Зарезова Г.Н., Штильман М.И. // Физиология и биохимия культурных растений. 1990. Т. 22. № 1. С. 55.
50. Штильман М.И., Брудзь С.П., Корнаков М.Я., Зарезова Г.Н. М., 1987. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 11.12.87. № 6289.
51. Pat. № 121785 Ger. 1976. // Chem. Abstrs. 1977. V. 87. 1189b.
52. Bitner S., Perry I., Knobler Y. // Phytochemistry. 1977. V. 16. № 3. P. 305.
53. Bitner S., Perry I., Knobler Y. // Chem. e Ind. 1979. V. 61. № 4. P. 291.
54. Коршак В.В., Штильман М.И., Тарасов В.Н., Лившиц А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 4. С. 502.
55. Коршак В.В., Штильман М.И., Тарасов В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 715.
56. Коршак В.В., Штильман М.И., Тарасов В.Н., Рогожин С.В., Варламов В.П. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 5. С. 987.
57. Tsatsakis A.M., Shilman M.I., Chimishkyan A.L., Shepens J.P., Tevlin A.B., Moss Selala, Alegakis Th.K. // Proc. Intern. Sym. Contr. Release Bioact. Mater. 1994. V. 21. P. 847.
58. Романовская О.И., Курушина Н.В., Штильман М.И., Корнаков М.Я. // Изв. Латв. АН. 1986. № 4. (465). С. 36.
59. Коршак В.В., Штильман М.И., Давидович Ю.А., Корнаков М.Я. // М., 1986. 6 с. – Деп. в ВИНТИ 16.05.86, № 2561-И.
60. Штильман М.И., Давидович Ю.А., Корнаков М.Я. // М., 1984. 8 с. – Деп. в ВИНТИ 13.12.84, № 7729-Д.
61. Давидович Ю.А., Штильман М.И., Корнаков М.Я. А.с. 1313851 СССР. 1985 // Б.И. 1987. № 20.
62. Штильман М.И., Корнаков М.Я., Курушина Н.В., Тсатсакис А.М., Залукаева Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 17.
63. Курушина Н.И. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Биологически активные полимеры и полимерные реагенты для растениеводства". М.: МХТИ, 1991. С. 58.

64. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Кравченко Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 856.
65. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В., Бестужева Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 734.
66. Коршак В.В., Штильман М.И., Ярошенко И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 8. С. 984.
67. Коршак В.В., Штильман М.И., Мехтиев А.Х., Восканян П.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. № 4. С. 479.
68. Muchamedova R.F., Zhubanov B.A., Boiko G.I., Shtilman M.I., Bratunec A. // Xth Anniversary Symposium "Polymers '89". Abstracts. Sofia: ICO Inform., 1989. P. 399.
69. Рзаев З.М., Шаева Ф.Г., Мамедова Т.Г. А.с. 648188 СССР. 1979 // Б.И. 1979. № 7.
70. Georgieva E.S., Georgieva M.P., Karanov E. // Dokl. Bulg. Akad. Sci. 1977. V. 30. № 11. P. 1597.
71. Муромцев Г.С., Вольнова Т.Л., Коренева В.М., Штильман М.И. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Биологически активные полимеры и полимерные реагенты для растениеводства". М.: МХТИ, 1991. С. 59.
72. Кульневич В.Г., Калашикова В.Г., Ненько Н.И., Ярмыш М.Ю., Голубева Т.С. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Биологически активные полимеры и полимерные реагенты для растениеводства". М.: МХТИ, 1991. С. 61.
73. Шилов В.Б., Крупко А.В., Пономаренко С.П. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. "Биологически активные полимеры и полимерные реагенты для растениеводства". М.: МХТИ, 1991. С. 46.
74. Lehmann H., Schutte H.R., Fisher J. // Z. Chem. 1979. V. 19. № 9. P. 345.
75. Tsatsakis A.M., Шаикова И.М., Штильман М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 35. № 11. С. 32.
76. McCormick C.L., Kim KiSoo, Ezzell S.A. // J. Cont. Rel. 1988. V. 7. P. 109.
77. Штильман М.И., Лялюшко Н.С., Чичева Г.Г., Крамар В.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. С. 961.
78. Тез. докл. Всесоюз. совещ. по биологически активным полимерам и полимерным реагентам для растениеводства. Нальчик: КБГУ, 1988.
79. Тез. докл. II Всес. совещ. "Биологически активные полимеры и полимерные реагенты для растениеводства". М.: МХТИ, 1991.
80. Grigoryuk I.A., Smat'ko I.G., Shtilman M.I., Antipov M.V. // Intern. Symp. on Plant Growth Regul. Smolyan, Bulgaria, 1986. P. 61.
81. Paritsis N.K., Tsatsakis A.M., Roubelakis-Angelakis K.A., Shashkova I.M., Shtilman M.I. // Plant Morphogenesis. Molecular Approaches. NATO, ASI Seminar, Iraklion, 1992. P. 139.
82. Tsatsakis A.M., Shtilman M.I. // Morphogenesis in Plants / Ed. by Roubelakis-Angelakis K.A., Tran Thanh Van K., New York: Plenum Press, 1993. P. 259.
83. Бочарова М.А., Астахова Н.В. // II Съезд Всесоюз. общества физиологов растений. Минск, 1992. Ч. 2. С. 27.
84. Морозова Э.В., Моисеева Т.В., Штильман М.И. // Витамины и фитогормоны в растениеводстве. Вильнюс: ВГУ, 1986. С. 81.
85. Якушкина Н.И., Гуревич А.С. // Вопросы регуляции ростовых процессов у растений. М.: МГПИ, 1988. С. 3.
86. Бочарова М.А., Астахова Н.В., Трунова Т.И., Штильман М.И., Антипов М.В., Коршак В.В. // Физиология растений. 1989. Т. 36. С. 181.
87. Григорюк И.А., Шматько И.Г., Кириченко В.П., Штильман М.И., Корнаков М.Я. // Физиология и биохимия культурных растений. 1990. Т. 22. № 1. С. 59.
88. Григорюк И.А., Курик М.В., Шматько И.Г., Мануильский В.Д., Штильман М.И. // Физиология и биохимия культурных растений. 1990. Т. 22. № 3. С. 211.
89. Григорюк И.А., Шматько И.Г., Ткачев В.И., Арсан О.М., Савинский С.В. // Физиология и биохимия культурных растений. 1990. Т. 22. № 2. С. 162.
90. Овчаров К.Е., Коршак В.В., Штильман М.И., Кошелев Ю.П., Ярошенко И.В. // Химия в сельском хозяйстве. 1978. № 12. С. 20.
91. Трунова Т.И., Бочарова М.А., Кузина Г.В., Карникова Л.Д., Штильман М.И. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 2. С. 508.
92. Бессонова В.П. // Физиология и биохимия культурных растений. 1991. Т. 23. № 2. С. 158.
93. Штильман М.И., Восканян П.С., Кабанов В.В., Саркисян М.Б., Денисова Л.А. М., 1985. 8 с. – Деп. в ВИНТИ 19.10.85, № 5498.
94. Колоша О.И., Великожон Л.Г., Рябокляч В.А. // Докл. ВАСХНИЛ. 1989. С. 5.
95. Гонтаренко С.Н. // Приемы повышения продуктивности фабричной сахарной свеклы и семенников. Киев: Всесоюз. НИИ сахарной свеклы, 1989. С. 93.
96. Морозова Э.В., Моисеева Т.В., Штильман М.И., Ярмыш М.Ю. // Продуктивность и устойчивость зерновых культур к засухе. Бюлл. Всесоюз. НИИ удобрений и агропочвоведения им. Д.И. Прянишникова, 1990. № 94. С. 35.
97. Vlachakis I., Chtilman M., Chachkova I., Tsatsakis A.M., Nikolautonakis M., Kalogridi A. // Le Progr. Agricole et Viticole. 1993. V. 34. № 20. P. 439.

Phytoactive Polymers

© 1995 г. М. И. Shtil'man

Mendeleev University of Chemical Technology
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract – A new group of biologically active macromolecular compounds, polymeric derivatives of regulators of plant growth and development (phytoactive polymers), is reviewed. Some examples describing the preparation of these polymers by polymerization and by reactions with reactive polymer carriers are presented. It is demonstrated that the structure of phytoactive polymers controls their biological activity and liability to hydrolysis. Some applications of these polymers are discussed.