

УДК 541.64

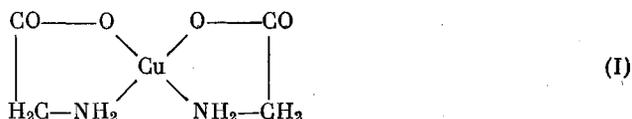
**СИНТЕЗ ПОЛИХЕЛАТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИ- α -АЦИЛДЕГИДРОАЛАНИНОВ**

С. С. Иванов, Л. П. Гаврюченкова, М. М. Котон

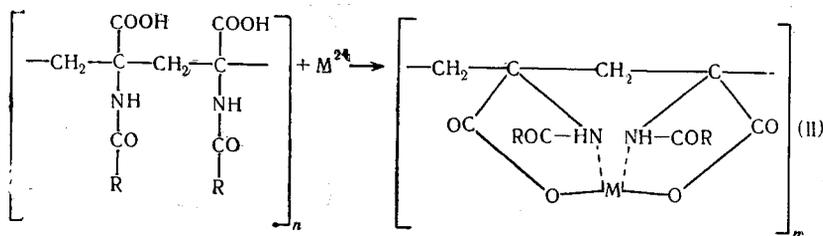
Известно, что аминокислоты способны давать координационные связи с большинством катионов [1, 2], и поэтому соединения с аминной и карбоксильной группами относятся к активным комплексообразователям. Для синтеза хелатных полимеров необходимо, чтобы в исходной молекуле или звене полимера было, как правило, не менее двух пар донорных групп [3, 4]. Хорошим комплексообразователем является глицин, в молекуле которого обе эти группы расположены таким образом, что образуют наиболее устойчивый пятичленный цикл [5, 6].

Описанные нами поли- α -ацилдегидроаланины [7, 8] являются карбоцепными полимерными аналогами аланина, в каждом мономерном звене которых имеются карбоксильная и замещенная аминогруппы. Следовало ожидать, что эти соединения будут координировать с ионами двухвалентных металлов и давать боковые циклы «клешневидного» строения.

Простейшей моделью хелатированных боковых групп поли- α -ацилдегидроаланинов можно рассматривать комплексное соединение глицина с двухвалентным металлом, например с Cu^{2+} [4, 6]:



Сходство в строении хелатирующих групп в поли- α -ацилдегидроаланинах и в глицине дает основание полагать, что поли- α -ацилдегидроаланины с ионами двухвалентных металлов будут давать пятичленные клешневидные циклы (II), аналогичные комплексам глицина (I):



Способность поли- α -ацилдегидроаланинов к образованию хелатов в литературе до сих пор не описана [9].

Хелатные структуры поли- α -ацетилдегидроаланинов

Полимер	Ион металла	Цвет	Найдено, %					Вычислено, %				
			C	H	N	Cl	M	C	H	N	Cl	M
Поли- α -ацетилдегидроаланин	Cu ²⁺	Светло-зеленый	37,0	3,8	8,9	—	19,6	37,6	3,8	8,8	—	19,9
	Ni ²⁺	Светло-желто-зеленый	37,9	4,1	8,8	—	18,0	38,1	3,8	8,9	—	18,6
	Co ²⁺	Фиолетовый	40,5	3,9	9,0	—	17,7	38,1	3,8	8,9	—	18,7
	Fe ²⁺	Коричневый	37,9	4,3	8,7	—	18,5	38,6	3,9	9,0	—	17,9
	Zn ²⁺	Светло-желтый, белый	36,9	4,2	8,5	—	19,9	37,4	3,7	8,7	—	21,4
Поли- α -хлор-ацетилдегидроаланин	Cu ²⁺	Голубовато-зеленый	30,5	3,2	7,1	18,1	16,2	31,0	2,6	7,2	18,2	16,4
	Ni ²⁺	Светло-желто-зеленый	32,7	2,6	7,4	17,4	15,2	31,3	2,6	7,3	18,4	15,3
	Co ²⁺	Голубой	29,9	3,1	6,9	19,3	14,8	31,2	2,6	7,3	18,4	15,3
	Fe ²⁺	Светло-коричневый	30,9	3,3	7,2	17,8	16,1	31,5	2,6	7,4	18,1	14,6
	Zn ²⁺	Светло-желтый, белый	29,6	2,9	7,0	19,0	16,1	30,8	2,6	7,2	18,2	16,7

ного исходного полимера. Смещение полосы поглощения NH—CO-группы при 1655 см^{-1} в область более низких частот свидетельствует о том, что аминогруппа пептидной связи участвует в координации (рис. 1, а и б).

Экспериментальная часть

Для получения хелатов были использованы водные растворы следующих хлористых солей: ZnCl_2 ; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Синтез полихелатов проводили следующим образом. Осадок, выпавший при комнатной температуре при сливании концентрированных

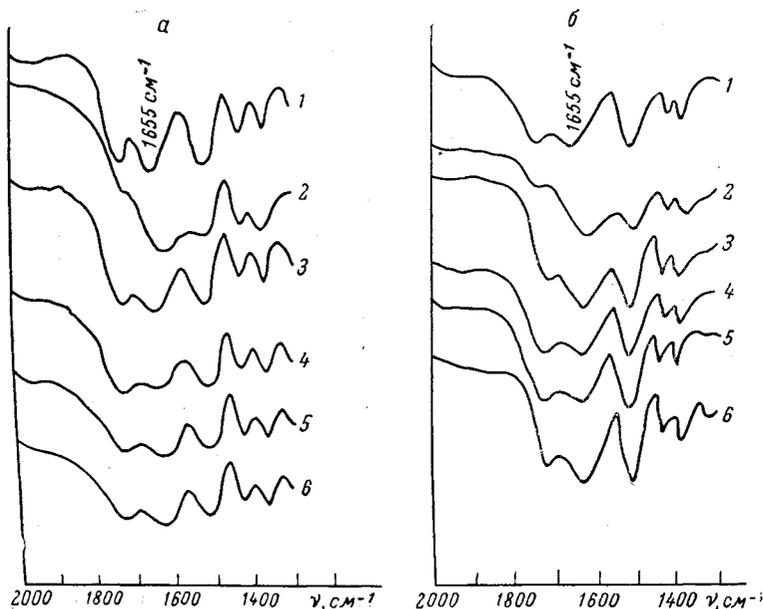


Рис. 1. ИК-спектры:

а: 1 — поли- α -ацетилдегидроаланин, 2, 3, 4, 5, 6 — полихелаты поли- α -ацетилдегидроаланина с Cu, Fe, Co, Ni, Zn соответственно. б: 1 — поли- α -хлор-ацетилдегидроаланин, 2, 3, 4, 5, 6 — полихелаты поли- α -хлор-ацетилдегидроаланина с Cu, Fe, Co, Ni, Zn соответственно.

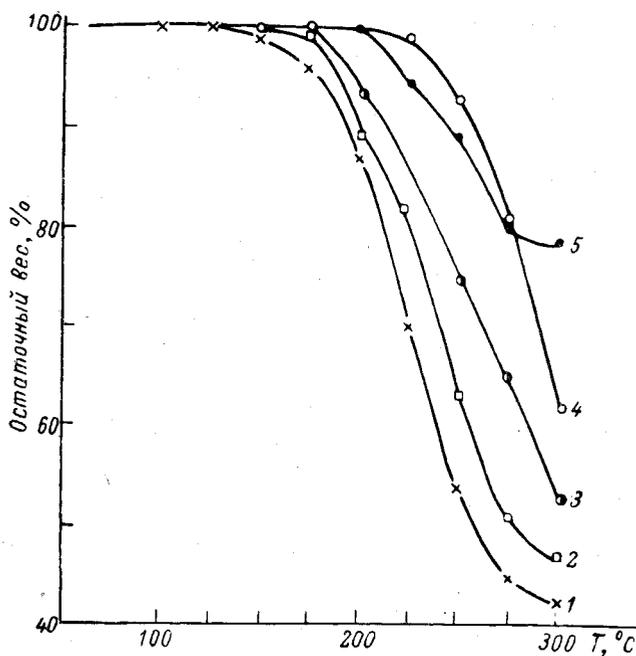


Рис. 2. Кривые термического разложения полихелатов:
1, 2, 3, 4, 5 — поли- α -ацетилдегидроаланин с Cu, Fe, Ni, Zn, Co соответственно

водных растворов полимера и соли, взятых в отношении 1 : 2, отфильтровывали, промывали спиртом до полного удаления избытка соли (проба на Cl^- с AgNO_3) и сушили до постоянного веса.

Полихелат поли- α -хлорацетилдегидроаланина с Co^{2+} . К концентрированному водному раствору, содержащему 0,8 г (0,005 моля) поли- α -хлорацетилдегидроаланина, добавляли концентрированный водный раствор 1,65 г (0,01 моля) хлористого кобальта. Реакционную смесь нагревали при перемешивании механической мешалкой в течение 2 час. при 60° . Полихелат осаждали добавлением двукратного по объему количества спирта. Осадок промывали спиртом до полного удаления иона хлора и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Полихелат кобальта — окрашенный в розовый цвет порошок — при нагревании при 110° теряет воду и окрашивается в фиолетовый цвет.

Изучение процесса термической деструкции хелатированных поли- α -ацетилдегидроаланинов. Определение термической стабильности полихелатов производили путем изучения процесса их термической деструкции. Образцы полихелатов нагревали на воздухе в течение 2 час. при определенных температурах в интервале от 100 до 300° . Ход процесса термической деструкции характеризовали остаточным весом полихелата (рис. 2 и 3).

Сравнение кривых термической деструкции (рис. 2 и 3) позволяет сделать вывод о том, что введение металла в полимерную цепь повышает термостойкость полихелатов по сравнению с исходными полимерами. Этот факт находится в соответствии с известными литературными данными [4]. Исключение составляет полихелат меди (Cu^{2+}) на основе поли- α -хлорацетилдегидроаланина. Он менее термостабилен, чем исходный полимер. Это объясняется, по-видимому, повышенной окислительной деструкцией полимеров, содержащих атомы галогена и гидроксильную группу в присутствии меди.

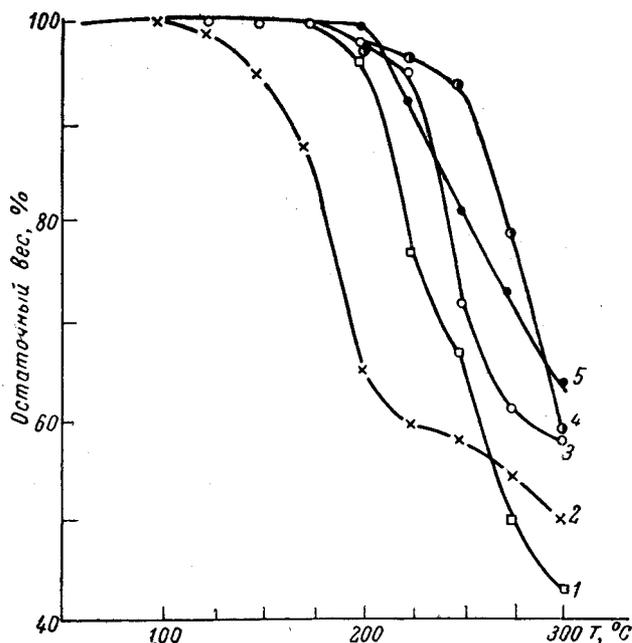


Рис 3. Кривые термического разложения полихелатов:
1, 2, 3, 4, 5 — поли- α -хлорацетилдегидроаланин с Fe, Cu, Co,
Zn, Ni соответственно

На основании рис. 2 и 3 полихелаты металлов по термической стабильности можно расположить в ряд: $Zn > Ni > Co > Fe > Cu$. Полихелаты на основе поли- α -хлорацетилдегидроаланина менее термостабильны, чем полихелаты на основе поли- α -ацетилдегидроаланина. По-видимому, это объясняется большей реакционной способностью атома хлора.

Авторы выражают благодарность Е. И. Покровскому за снятие ИК-спектров и Л. А. Волковой за снятие рентгенограмм.

Выводы

1. На основе поли- α -ацетилдегидроаланина и поли- α -хлорацетилдегидроаланина получены и охарактеризованы хелаты меди (Cu^{2+}), никеля (Ni^{2+}), кобальта (Co^{2+}), железа (Fe^{2+}) и цинка (Zn^{2+}).
2. Показано, что термическая стабильность полихелатов зависит как от природы металла, так и от строения хелатирующего лиганда.
3. Описаны некоторые свойства полихелатов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия координационных соединений (под ред. Бейлара и Буна), Изд. иностр. лит., 1960.
2. Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, Изд. иностр. лит., 1960.
3. В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев. Успехи химии, 32, 1488, 1963.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Успехи химии, 29, 277, 1960.
5. P. Pfeiffer, Angew. Chem., 53, 93, 1940.
6. F. Hein, Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel verlag, Leipzig, 1950, S. 146.
7. С. С. Иванов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 3, 248, 1961.
8. С. С. Иванов, Высокомолек. соед., 5, 1140, 1963.
9. Л. П. Гаврюченкова, С. С. Иванов, М. М. Котон, Синтез полихелатов на основе поли- α -алкилглицилдегидроаланинов, Тез. докл. на XV конф. ИВС АН СССР, 1965.

**SYNTHESIS OF POLYCHELATES
BASED ON POLY- α -ACYLDEHYDROALANINES**

S. S. Ivanov, L. P. Gavruchenkova, M. M. Koton

S u m m a r y

Poly- α -acetyldehydroalanine and poly- α -chloroacetyldehydroalanine are the carbo-chain analogs of α -alanine and they were used as chelate ligands. By interaction with the ions of bivalent metal ions of Cu, Co, Ni, Fe and Zn the polychelates were prepared having side five-members chelate rings of analogous structure to glycine complexes. The thermo-degradation study shows that polychelate heat resistance is higher that of initial polymers and depends on metal nature as wells as on the chelating ligand.