

## ЛИТЕРАТУРА

1. Яп. пат. 44934, 1973; 00412, 1974; Пат. США 3767756, 1974.
2. Л. Д. Серова, И. Ф. Худошев, Р. Г. Федорова, Г. И. Кудрявцев, Тезисы доклада на Всесоюзном совещании по термическому анализу, Новосибирск, «Наука», 1973.
3. Н. В. Демина, А. В. Моторина, Э. А. Немченко, Н. А. Новиков, С. А. Новикова, М. М. Панфилова, Л. С. Романова, А. А. Роговина, Методы физико-химических испытаний химических волокон, нитей и пленок, «Легкая индустрия», 1969, стр. 331.
4. Р. Г. Федорова, Г. И. Кудрявцев, Н. С. Круткова, Химич. волокна, 1971, № 6, 71; 1973, № 5, 18.
5. Р. Г. Федорова, Г. И. Кудрявцев, М. В. Шаблыгин, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 39.

УДК 541.64:543.422

## КОМПЛЕКСЫ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛОВ С ГЕМИНОМ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Г. Д. Рудковская, Ю. С. Манойлов, И. Н. Никонова,  
Т. А. Соколова

При создании модельных соединений, способных выполнять биологические функции, и в частности функции гемопротеидов, на первом этапе исследований необходимо придерживаться некоторых общих схем и теоретических положений, выработанных для природных соединений [1–3]. Теория реакционной способности гемопротеидов основывается на химических и спектрофотометрических данных для металлокорфиринов. Рассматриваются реакции переноса электрона между аксиальными лигандами («аксиальные» процессы) и между реагентами и сопряженной системой порфирина («периферийные» процессы) [4]. Периферийные процессы зависят от природы аксиальных лигандов. В гемопротеидах реакционная способность железопорфирина определяется природой лигандов, находящихся в координационных положениях 5 и 6 (их  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывающей способностью), а также доступностью аксиальных лигандов и периферии кольца для внешних лигандов и реагентов. Значительную роль играет и способность к окислению — восстановлению комплекса гемина и к переходу в состояния с различным количеством неспаренных электронов [3].

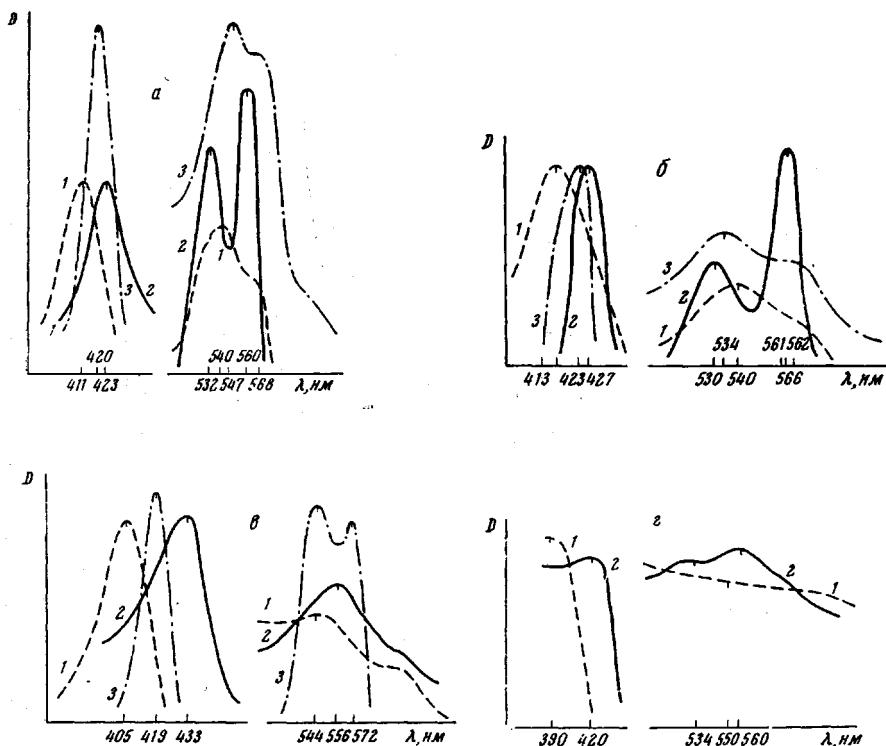
Достаточно хорошо известна способность гемина к комплексообразованию с белками, например [5–7], пептидами [8] и имидазольными мономерами [9, 10]. Менее изучены структура и свойства комплексов гемина с полимерами на основе имидазола [10, 11]. При рассмотрении свойств этих соединений обнаруживается сходство с тем или иным гемопротеидом. Например, Ванг [9], изучая комплексы гемина с производными имидазола в полистирольных пленках, обнаружил сходство с гемоглобином и даже нашел у них способность к обратному связыванию кислорода. В работе [8] обнаружено сходство по спектральным характеристикам полигистидип-гемохромогена и гемихромогена с восстановленной и окисленными формами цитохрома  $c$ , что свидетельствует о том, что нейтральная форма гемовой группы образует хелат с двумя гистидиновыми остатками. Авторы называют эти соединения комплексами дигистидинового типа. Смесь гемина с сополимером полигистидина и глутаминовой кислоты при нейтральных pH дала спектр, который похож на спектр метгемоглобина или пероксидазы. Благодаря наличию многочисленных литературных данных по спектральным характеристикам гемопротеидов и сопоставлению их с данными, полученными другими методами (ЭПР, ЯМР, определение магнитной восприимчивости, эффект Мессбауэра и др.), возможно использовать только спектральные характеристики для описания свойств и структуры вновь синтезируемых комплексов гемина с различными высокомолекулярными веществами.

Данная работа посвящена изучению спектральных характеристик комплексов гемина с полимерами на основе поливинилимидазолов и их сравнению с соединениями гемина с белками с целью выявления возможности замены такими комплексами природных гемопротеидов.

Из рисунка, *a* видно, что в окисленной форме комплекс поли-*N*-винилимидазола (ПВИ) с гемином имеет полосы поглощения при 411, 540,

565 нм. При добавлении дитионита получали спектр гем — ПВИ (II, схема) с полосами поглощения при 423, 532, 560 нм, причем интенсивность  $\alpha$ -полосы выше, чем  $\beta$ -полосы. Изобesticкие точки такого перехода находятся при 420, 515, 551, 568, 601 нм.

Трехполосный спектр у восстановленной и окисленной формы этого комплекса указывает на структуру, где железо координационно связано с шестью атомами азота. По положению полос поглощения и по характеру спектра гем — ПВИ полностью совпадает со структурой цитохрома типа в [12, 13]. В спектре комплекса гем — ПВИ, полученного в атмосфере окси углерода (III, схема) полоса Соре (400—420 нм), обусловленная переносом электрона в порфириновой структуре, которая присутствует во всех



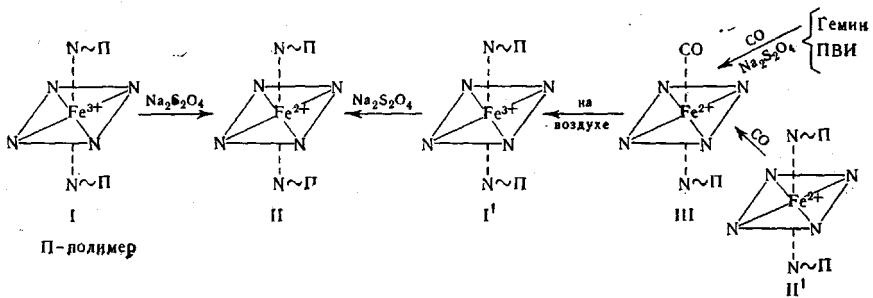
Видимые спектры комплекса ПВИ (a), П4(5)ВИ (б), ПМВИ (в) и ПМАК (г) с гемином (окисленное состояние) (1), гемом (восстановленное состояние) (2), в атмосфере СО (3)

гемоглобинах [1], имеет частотное поглощение при 420 нм, а  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосы находятся при 568 и 547 нм соответственно, причем в этом случае интенсивность  $\beta$ -полосы выше, чем  $\alpha$ . При стоянии в кювете на воздухе спектр раствора постепенно меняется, появляются полосы при 542, 563 нм.

Следует предположить, что при стоянии на воздухе происходит окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , СО отщепляется, интенсивность  $\alpha$ -полосы постепенно падает и спектр становится похож на спектр комплекса гемин — ПВИ. Следовательно, на место отщепившейся СО в положение б встает ПВИ (III  $\rightarrow$  I, схема). Действительно, при добавлении к раствору соединения III дитионита получили спектр соединения II с полосами при 423, 532, 562 нм. Точно такой же спектр был получен при восстановлении комплекса I.

Из сравнения спектров СО — гем — ПВИ (III) и ПВИ — гем — ПВИ (полученного ранее в атмосфере воздуха), через раствор которого про-

пускали CO ( $\text{II}' \rightarrow \text{III}$ ), следует, что эти спектры идентичны, т. е., что ПВИ в положении 6 замещается на CO



На рисунке, б представлены спектры комплексов поли-4(5)-винилимидазол-(P4(5)ВИ) — гемина и P4(5)ВИ — гема. Судя по спектрам, структура этого комплекса подобна структуре цитохрома в. Однако окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  и обратная замена окиси углерода на P4(5)ВИ в этом комплексе происходит значительно быстрее, чем в случае с ПВИ.

На рисунке, в представлены спектры комплексов поли-2-метил-N-винилимидазол (ПМВИ) — гемина (кривая 1) и ПМВИ — гема (кривая 2). Судя по спектрам, ПМВИ дает с гемином комплекс, отличный от двух предыдущих (в окисленной форме полосы поглощения при 405 и 544 нм, а в восстановленной — при 433 и 556 нм). Частотное поглощение и характер полос поглощения дают основание считать, что положение 6 или свободно или занято молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ . Это указывает на определенное сходство со спектрами гемоглобина в восстановленной форме.

Для сравнения были исследованы также комплексы гемина с полиметакриловой кислотой (ПМАК) (рисунок, г) и некоторыми белками. Они имеют близкие по своему характеру и по расположению полос поглощения спектры. Ни одно из известных природных соединений не дает спектров, подобных выше приведенным. Поэтому можно предположить, что комплекс полиметакриловой кислоты с гемином образовался не через железо, как у всех природных гемопротеидов, а за счет боковых групп протопорфиринового кольца, например за счет H-связей карбонильных групп порфиринового кольца.

4(5)-Винилимидазол (4(5)ВИ) получали по методике Овербергера [14], т. пл. 82,5–83,5°. 42%-ный раствор 4(5)ВИ в этаноле полимеризовали с 3% динитрила азотизомасляной кислоты (ДАК) при 60° в течение 20 час., затем загустевший раствор разбавляли этанолом и переосаждали в ацетон. Конверсия ~90%;  $[\eta]=0,34 \text{ дL/g}$  в 1 н. NaCl.

N-Винилимидазол (ВИ) \* ( $d_4^{20} 1,0382$ ,  $n_D^{20} 1,5330$ ; т. кип. 75–76°/10 тор) полимеризовали в 60%-ном растворе этанола с 3% ДАК при 50° в течение 20 час. и еще 4 часа при 70°. Затем загустевший раствор разбавляли этанолом и переосаждали в ацетон. Конверсия ~89%;  $[\eta]=0,23 \text{ дL/g}$  в 1 н. NaCl.

2-Метил-N-винилимидазол (МВИ) \* (т. кип. 65–66°/3 тор,  $d_4^{20} 1,0271$ ,  $n_D^{20} 1,5300$ ) полимеризовали так же, как ВИ. Полимер высаживали в серный эфир. Конверсия ~90%;  $[\eta]=0,55 \text{ дL/g}$  в этаноле.

**Приготовление комплексов поливинилимидазолов с гемином.** На воздухе Навеску соответствующего поливинилимидазола растворяли в этаноле, добавляли гемин из расчета 1 моль гемина на 50 звеньев полимерной цепи и в течение 3 час. перемешивали на магнитной мешалке.

**В атмосфере окси углерода.** Навеску гемина растворяли в спирте при перемешивании на магнитной мешалке, после чего через раствор барботировали CO. Затем раствор соответствующего поливинилимидазола в спирте, предварительно продутый аргоном, в токе CO добавляли к раствору гемина, туда же добавляли несколько миллилитров водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Пропускали CO при перемешивании в течение 1 часа.

\* Мономерные ВИ и МВИ предоставлены Г. Г. Скворцовой и Е. С. Домниной, за что авторы выражают им глубокую благодарность.

**Пропускание CO в раствор комплекса, полученного в атмосфере воздуха.** В раствор комплекса полимера с гемом, полученного ранее на воздухе, пропускали CO, снимали спектр этого раствора в видимой области и сравнивали его со спектром раствора комплекса полимер — гем, полученного в атмосфере воздуха и со спектром раствора, полученного в атмосфере CO.

Использовали гемин, очищенный и выделенный по методике Фишера [15].

**Получение комплекса с белком.** В раствор белка (инсулин, глобулин) концентрации 1–5% добавляли щелочной раствор гемина, и затем доводили раствор до нейтрального pH.

**Получение комплекса гемина с ПМАК.** Навеску ПМАК растворяли в 5 мл 1 н. NaOH и добавляли навеску гемина (на 1 г-молль полимера 0,0017 г-моль гемина), полимер высаживали в ацетон, а затем комплекс промывали пиридином.

Спектры снимали на спектрофотометрах СФ-10 и «Specord» в кювете 1 см в диапазоне длин волн 300–750 нм.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Байер, П. Шретцман, Структура и связь, «Мир», 1969, стр. 273.
2. Ю. И. Скургатов, Диссертация, 1970.
3. Ю. С. Манойлов, С. Ф. Деркачев, Bibliogr. Haemotol., № 38, (part 2), 830, 1971.
4. Ch. Castro, J. Theor. Biol., 33, 475, 1971.
5. M. S. Wheby, B. O'Well, J. W. Crosby, Blood, 16, 1579, 1960.
6. L. Cornudella, F. Calset, Rev. Esp. Fisiol., 24, 183, 1968.
7. Ю. С. Манойлов, И. Г. Андрианова, И. М. Быстрова, Ю. В. Панкратов, Тезисы Всесоюзной конференции по вопросам создания новых кровезаменителей, Москва, 1971, стр. 124.
8. M. Tohjo, K. Shibata, Arch. Biochem. and Biophys., 103, 401, 1963.
9. J. H. Wang, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3168, 1958.
10. M. Hatano. Chemistry and Chem. Ind. (Chem. Soc. Japan), 18, 926, 1965.
11. W. Scheler, P. Pohr, R. Pomerening, J. Behlke, Europ. J. Biochem., 13, 77, 1970.
12. Дыхательные ферменты, под ред. В. А. Энгельгардта, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 225.
13. Hemes and Hemoproteins, Ed. T. Ionetani, B. Chance, N. Y., 1966.
14. C. G. Overberger, N. Vorcheimer, J. Amer. Chem. Soc., 85, 951, 1969.
15. Г. Фишер, Синтез органических препаратов, 3, 141, 1952.

УДК 541.(64+24):547.1'128

#### МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

**B. П. Давыдова, З. С. Лебедева, А. В. Карлин**

В опубликованных ранее работах по МВР линейных полисилоксанов обсуждался характер изменения МВР полидиметилсилоxсанов, полученных при различных условиях полимеризации октаметилциклотрасилюксана ( $D_4$ ) [1, 2]. Нами изучен характер МВР эластомеров, полученных из органоциклических силиконов различного строения с анионными катализаторами — полисилоксандиолятами калия (ПСДК), натрия (ПСДН) и тетраметиламмония (ПСДА).

Методика полимеризации органоциклических силиконов с катализаторами анионного типа (полисилоксандиолятами щелочных металлов) аналогична приведенной в [3]. Полимеризацию органоциклических силиконов и сополимеризацию  $D_4$  (92 мол.%) и 1,3,5- trimetil-1,3,5-trifenilциклотрисилоксана ( $A_3$ ) (8 мол.%) проводили в блоке в атмосфере сухого аргона до конверсии циклосилоксанов, близкой к равновесной. Пробы эластомеров быстро охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали катализатор в растворе в метилэтилкетоне ионообменной смолой КУ-2. Переосажденные метанолом эластомеры высушивали в вакууме (табл. 1).

Фракционирование гомополимеров на основе  $A_3$  и  $\Phi_3$  дробным осаждением выполняли по методу Алfreя и Марка [4]. Кривые МВР получали турбидиметрическим титрованием, детально описанным ранее [3].