

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИНИЛИМИДАЗОЛОВ

*Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Скушиникова А. И.,
Бродская Э. И., Дорохова В. В.*

Интерес к исследованию комплексных соединений металлов с системами, содержащими имидазольное кольцо, обусловлен фундаментальной ролью комплексов в ряде биологических процессов. В работах [1—3] сообщалось, что комплексы поливинилимидазолов могут быть использованы для создания моделей гемопротеидов, полимерных гемохромов.

Ранее нами был предложен способ получения полимерных комплексных соединений путем радикальной полимеризации мономерных комплексов 1-винилазолов с солями переходных металлов [4, 5]. Методом ПМР однозначно установлено, что образование донорно-акцепторной связи в соответствующих мономерных и полимерных комплексах идет за счет неподеленной пары электронов атома азота в положении 3 азольного цикла и вакантной орбитали металла [6].

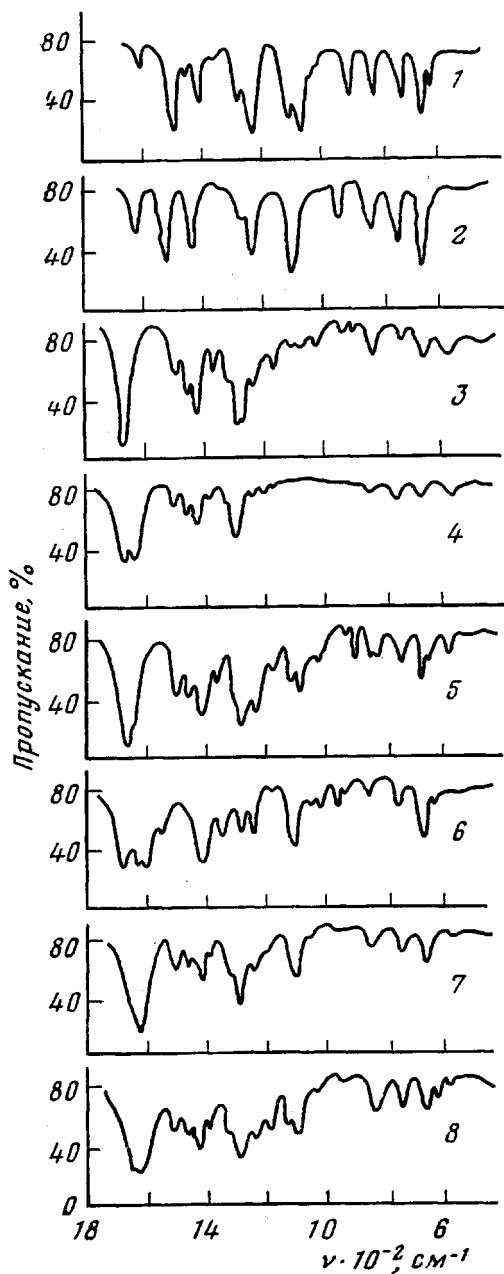
В данной работе впервые исследовано взаимодействие поливинилимидазола и сopolимеров 1-винилимидазола (**ВИМ**) с 1-винил-2-пирролидоном (**ВПД**) с хлоридами кобальта, железа, меди и цинка. Проведен поиск условий синтеза водорастворимых полимерных комплексов медицинского назначения на основе поливинилимидазолов (**ПВИМ**).

Исходные лиганды получены полимеризацией ВИМ и его сopolимеризацией с ВПД в условиях радикального инициирования ДАК в этаноле при 60°. Молекулярная масса поливинилимидазола 1,0—2,0·10⁴, [η] сopolимеров 1-винилимидазола с 1-винил-2-пирролидоном в абсолютном этаноле при 25° составляет 0,4—0,5 дL/g, состав сopolимеров определяли по ИК-спектрам.

В качестве аналитической полосы была выбрана полоса $\nu=670 \text{ см}^{-1}$, соответствующая, согласно данным теоретического анализа [7, 8], деформационным колебаниям внутренних углов имидазольного кольца. Данная полоса изолирована и не перекрывается полосами поглощения ВПД, для нее выполняется закон ЛамBERTA — Бера. Содержание ВИМ в сopolимере определяли по отношению оптических плотностей полосы $\nu=670 \text{ см}^{-1}$ в сopolимере и в гомополимере. Среднеквадратичная ошибка определения состава сopolимеров — 2,4%. Спектральные исследования выполнены на приборе UR-20 (вещества запрессованы с KBr). Синтез комплексов на основе указанных ПВИМ осуществляли их взаимодействием с хлоридами переходных металлов в среде этилового спирта при перемешивании при 25° в течение 4 час. Состав полимерных комплексов определяли по данным элементного анализа на хлор.

Установлено, что содержание в полученных полимерных комплексах кобальта, железа, меди и цинка зависит от исходного мольного соотношения компонентов. При соотношении лиганда и соли $L : MeX_n = 4 : 1$ состав комплексов соответствует исходному. Содержание металла в них увеличивается при соотношении $L : MeX_n = 2 : 1$ и $1 : 1$, но во всех случаях меньше его содержания в исходной смеси. При взаимодействии сopolимеров ВИМ с ВПД с хлоридами переходных металлов состав образующихся полимерных комплексных соединений зависит от содержания в сopolимере ВИМ и исходного соотношения лиганда и соли. Так, при исходном соотношении $L : MeX_n = 2 : 1$ образуются полимерные комплексы состава 3 : 1. Увеличение содержания ВПД в сopolимере приводит к некоторому уменьшению содержания металла в комплексе. При исходном соотношении $L : MeX_n = 4 : 1$ состав комплекса 5 : 1.

Синтезированные полимерные комплексы представляют собой порошки белого, синего, зеленого и коричневого цветов с т. размягч. >350°. Поливинилимидазолы, содержащие кобальт, медь и цинк, не растворяются в воде и в большинстве органических растворителей, по-видимому, из-за образования спиральных структур [9]. Увеличение содержания ВПД в сopolимере способствует образованию водорастворимых продуктов.



ИК-спектры поглощения:

1 — поливинилимидазол, 2 — поливинилимидазол + CoCl_2 , 3 — поливинилпирролидон, 4 — поливинилпирролидон + CoCl_2 , 5 — сополимер ВИМ с ВПД, 6 — сополимер ВИМ с ВПД + $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 7 — сополимер ВИМ с ВПД + CoCl_3 , 8 — сополимер ВИМ с ВПД + FeCl_3

В ИК-спектрах полимерных комплексов по сравнению со спектрами ПВИМ и сополимеров ВИМ с ВПД наблюдается смещение полос при 1493 и 1503 см^{-1} , характеризующих колебания связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ имидазольного кольца, а также полос деформационных и внеплоскостных колебаний в области 1100 — 800 см^{-1} (рисунок). Это свидетельствует об участии имидазольного кольца в координации с металлом. Спектральные изменения наблюдаются и в лактамном фрагменте сополимеров ВИМ.

с ВПД. Интенсивная полоса в области 1672 см^{-1} , соответствующая колебаниям C=O в ВПД, смещается в низкочастотную область до 1590 см^{-1} . В комплексах сополимеров ВИМ с ВПД с ацетатом цинка полоса, характерная для C=O, содержит два максимума при 1670 и 1590 см^{-1} , что свидетельствует о наличии свободных и координационно-связанных групп C=O.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в комплексах сополимеров ВИМ с ВПД атом азота в положении 3 имидазольного кольца является главным, но не единственным центром координации; координация возможна также по атомам азота и кислорода лактамного цикла.

Иркутский институт органической
химии СО АН ССР

Поступила в редакцию
29 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Scheler, P. Pohr, K. Rommerenig J. Behlke, Европ. J. Biochem., 13, 77, 1970.
2. Г. Д. Рудковская, Ю. С. Манойлов, И. Н. Никонова, Т. А. Соколова, Высокомолек. соед., B17, 86, 1975.
3. E. Tsuchida, K. Honda, Polymer J., 7, 1975, 498.
4. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Ю. Н. Ивлев, Н. Н. Чипанина, Высокомолек. соед., A14, 587, 1972.
5. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Ю. Н. Ивлев, Н. Н. Чипанина, Ж. органич. химии, 46, 1593, 1976.
6. В. К. Воронов, Ю. Н. Ивлев, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Химия гетероциклич. соед., 1971, № 10, 1416.
7. В. Н. Шейнкер, Д. Я. Мовгович, О. А. Осипов, А. Д. Гарновский. Ж. органич. химии, 43, 2725, 1973.
8. В. Н. Шейнкер, Д. Я. Мовгович, О. А. Осипов, А. Д. Гарновский, В. А. Дементьев, Ж. органич. химии, 42, 2733, 1972.
9. K.-J. Liu, H. P. Gregor, J. Phys. Chem., 69, 1252, 1965.

УДК 541.64:532.78:539.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ВИДА ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИХЛОРПРЕНОВОМ КАУЧУКЕ

Кунимжев Б. И., Беляев О. Ф., Куюмджи Э. С.,
Зеленев Ю. В.

В работах [1, 2] исследованы процессы плавления и изменения молекулярной подвижности при кристаллизации в нерастянутом и в одно- и двухосно-растянутом полихлорпреновом каучуке (ПХП). Эти исследования проводили с помощью диэлектрического метода в диапазоне частот 50 — 10^6 гц. Из-за токов проводимости эти исследования были ограничены снизу частотой 50 — 100 гц.

Для исследования процессов в более низкочастотной области в данной работе использовали метод радиотермолюминесценции, эффективная частота которого, согласно работе [3], равна $0,1$ гц.

Возможность применения метода радиотермолюминесценции в подобного рода исследованиях обусловлена тем, что рекомбинация ионов и радикалов в облучаемой полимерной матрице тесно связана с процессами молекулярной подвижности. Высокая чувствительность метода радиотермолюминесценции позволяет проводить структурный анализ весьма небольших образцов произвольной формы. Это обстоятельство наряду с хорошей точностью метода при определении температурных переходов являет-