

УДК 541(49+64)

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОДА
И 1-АНИЛИНОНАФТАЛИН-8-СУЛЬФОКИСЛОТЫ
С ПОЛИМЕРНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА**

Халиков Д. Х., Семенов В. В., Плиева Л. Х., Калонтаров И. Я.

Методами ИК-, УФ- и флуоресцентной спектроскопии изучено комплексообразование полимерных производных этинилпиперидола с триiodидом калия и 1-анилинонафталин-8-сульфокислотой. Анализ спектров свидетельствует о том, что пиперидольное кольцо является центром комплексообразования, а гидрофобные участки полимерной цепи стабилизируют образовавшийся комплекс.

Изучению взаимодействия полимеров с низкомолекулярными соединениями посвящено значительное число работ [1]. Их основные направления — исследование природы связывания малых молекул и ионов и изучение механизма изменения конформации макромолекул при комплексообразовании [2]. Теоретический интерес к проблеме связывания малых молекул полимерами обусловлен рядом практических аспектов применения этих комплексов. Например, при комплексообразовании иода — природного антисептика с различными полимерами [2—4] были получены иодофорные препараты [иодинол] и [иодпиррон], нашедшие применение в медицинской практике.

В этой связи интересно изучить комплексообразование трииодида калия и 1-анилинонафталин-8-сульфокислоты (АНС) в водной среде с полимерными производными этинилпиперидола, в частности с полизопропенилэтинилтриметилпиперидолом (I) и поливинилэтинилтриметилпиперидолом (II). Наличие различных функциональных групп в боковых цепях позволяет производным пиперидола при взаимодействии с другими молекулами образовывать ионные и водородные связи и ассоциаты за счет гидрофобных взаимодействий.

Водорастворимые производные полимеров I и II получали путем подметилирования по методике [5]. В работе использовали иод квалификации ч.д.а., который дважды очищали возгонкой из смеси I_2 , KI и CaO. Использовали АНС производства фирмы «Sigma» (ФРГ). УФ- и флуоресцентные спектры снимали на спектрофотометре «EPS-3T» фирмы «Hitachi» (Япония), ИК-спектры — на спектрофотометре «UR-10» (ГДР).

Предварительными исследованиями было установлено, что полимерные производные этинилпиперидола способны к комплексообразованию как с молекулярным иодом (из спиртового раствора), так и с трииодидом калия из водного раствора. Во втором случае необходимо перевести полимер в водорастворимую форму. В настоящей работе в основном использовали иодметилаты полимеров I и II. При исследовании комплексообразования указанных иодметилатов в водных растворах использовали трииодид калия. Последний получали путем растворения иода в водном растворе KI при весовом соотношении 1 : 3. Образование комплекса полимер : иод фиксировали по изменению полос поглощения по отношению к раствору чистого иода.

На рис. 1 представлены электронные спектры водных растворов I_2 в KI, иодметилата соединения I, мономера изопропенилэтинилтриметилпиперидола и их смесей. Как видно из рисунка, полимер и мономер в области 260—360 нм не имеют полос поглощения, а для раствора иода наблюдаются две полосы поглощения при 287 нм и 350 нм, обусловленные наличием иона I_3^- . При добавлении иодметилата соединения I в раствор иода наблюдается смещение полос поглощения до 291 и 360 нм. Помимо смещения по-

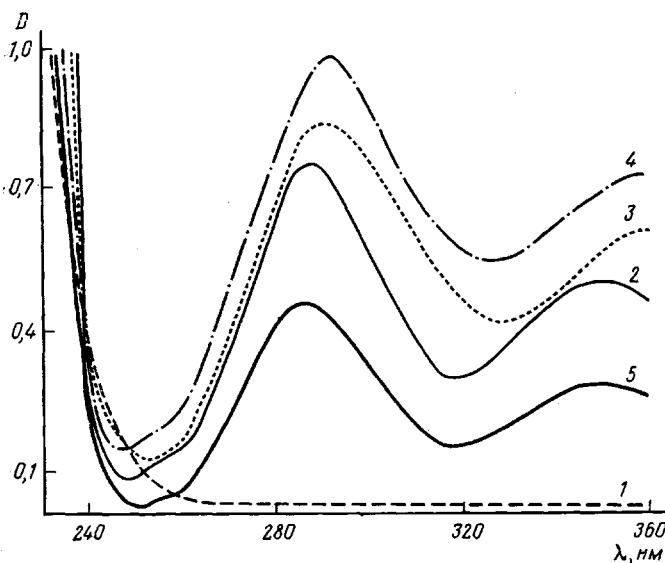


Рис. 1. Электронные спектры иодметилатов соединения I и изопропенилэтинилтритильтриметилпиперидола в воде (1), раствора I_2 в KI (2) и их смесей в соотношениях I_2 : соединение I=3:7 (3), 7:3 (4) и I_2 : изопропенилэтинилтритильтриметилпиперидол=7:3 (5). Суммарная концентрация 10^{-4} моль/л

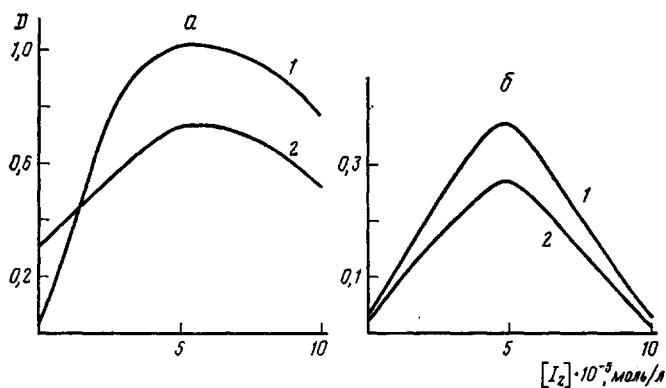


Рис. 2. Зависимость D при 291 (1) и 360 нм (2) от состава смеси I_2 +соединение I в день приготовления растворов (а) и через 200 ч после приготовления (б)

дос происходит зависящее от соотношения полимер: иод увеличение оптической плотности в указанных областях спектра.

Методом изомольных серий установлено, что увеличение мольной доли иода в растворе иодометилата полимера I оптическая плотность раствора как при 291 нм, так и при 360 нм проходит через максимум при мольном соотношении полимер : иод=1:1. Это указывает на образование комплекса в эквимольных соотношениях иода и полимера.

На рис. 2 представлены зависимости оптической плотности D от состава смеси I_2 и иодометилата полимера I в день приготовления раствора и через 200 ч. Видно, что через 200 ч оптическая плотность раствора во всем интервале соотношений компонентов уменьшилась до определенного минимального значения, причем величина D для чистых компонентов практически достигает нулевого значения, а при соотношении соединение I: I_3^- =1:1 наблюдается максимальное поглощение. Такая картина остается практически без изменений при дальнейшем хранении комплексов. Это свидетельствует о том, что в течение 200 ч в растворе сохраняются только молекулы иода, связанные с макромолекулами полимера I, которые стабильны при хранении.

Таким образом, в отличие от комплексов иода с ПВС [2] и поли-Н-ВИП [4], в которых одна молекула иода находится в окружении 10–20 мономерных звеньев полимера, иодметилат соединения I обладает более высоким средством к иоду и каждое мономерное звено способно удерживать по одной молекуле иода.

По данным работы [6], комплексообразование между иодом и такими полимерами, как ПЭГ и ПЭО, не зависит от исходного соотношения компонентов. Иод связывается в определенном соотношении: на восемь мономерных звеньев полимера приходится одна молекула иода. Состав комплекса не изменяется также от порядка смешения компонентов. Для иодметилата полимера I наблюдается иная картина. В зависимости от исходного соотношения иод:полимер состав комплекса симбатно изменяется и достигает соотношения 1:1 при высоком исходном содержании иода.

При исследовании комплексообразования иода с иодметилатом соединения II были получены аналогичные зависимости состава комплекса от соотношения исходных компонентов. Это указывает на то, что этинилпиперидольные звенья полимера являются ответственными за связывание иода. В структуре мономерных звеньев полимеров I и II имеется тройная связь, гидроксильная группа и третичный атом азота, которые могут являться потенциальными центрами связывания иода. Для выяснения вклада указанных групп при взаимодействии с иодом были сняты ИК-спектры комплекса соединение I : иод, полученного из спиртового раствора. Если связывание иода происходит по третичному атому азота пиперидольного цикла, то для комплекса полимер:иод должно наблюдаться изменение в спектре. Это связано с тем, что третичный азот указанных полимеров легко идентифицируется по ИК-спектрам поглощения в области 2800 см^{-1} ; эта полоса исчезает при иодметилировании полимера [5]. Действительно, как видно из рис. 3, полосы поглощения в области 2800 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связи $>\text{N}-\text{CH}_3$ в комплексе, отсутствуют. Это указывает на то, что атом азота соединения I играет существенную роль в комплексообразовании и является центром связывания иода. Эти данные наряду с эквимольным составом комплекса позволяют считать, что размер активного участка полимера равен длине мономерного звена.

Из приведенных результатов не вытекает какая-либо взаимосвязь с процессами связывания иода макромолекулами различной длины цепи, т. е. данный процесс не зависит от того, связаны ли мономерные звенья в цепочки или находятся в свободном состоянии. Для выяснения этого вопроса было исследовано комплексообразование иода с исходным мономером изопропенилэтинилтриметилпиперидола. На рис. 1 представлен УФ-спектр смеси иода с мономером при соотношении 7:3. Как видно, добавление иодметилата мономера в раствор I_2 в КІ в отличие от действия полимера не вызывает ни батохромного смещения полос поглощения, ни увеличения их оптической плотности. Следует также отметить, что при смещении растворов мономера и иода не наблюдается выпадения осадка даже при высокой концентрации компонентов, а при смещивании растворов полимера и иода при концентрации более 10^{-2} моль/л происходит осаждение комплекса. Это свидетельствует о том, что мономер не образует комплекса с молекулами иода, а полимерная цепь способствует протеканию процесса комплексообразования между компонентами. Роль полимерной цепи, по-видимому, заключается в том, что молекула иода в макромолекуле соединения I находится в значительно большем гидрофобном окружении, чем в среде мономера.

Для выяснения природы взаимодействия полимерных производных этинилпиперидола с низкомолекулярными веществами была исследована флуоресценция АНС в водном растворе в присутствии указанных полимеров. При добавлении водных растворов иодметилата соединений I и II в раствор АНС резко увеличивается интенсивность флуоресценции при 550 нм по сравнению с исходным раствором АНС (рис. 4). При этом в присутствии полимера наблюдается сдвиг максимума флуоресценции до 500 нм. Во всех случаях длина волны возбуждения составляет 390 нм. С увеличением количества иодметилата полимера I в растворе АНС интен-

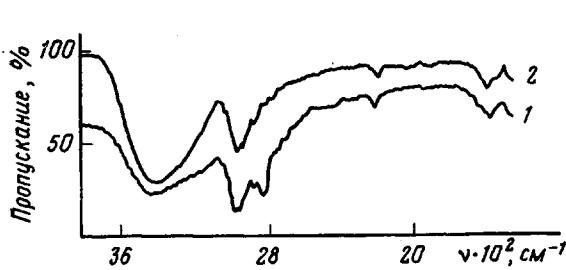


Рис. 3. ИК-спектры соединения I (1) и комплекса соединение I : I₂ (2)

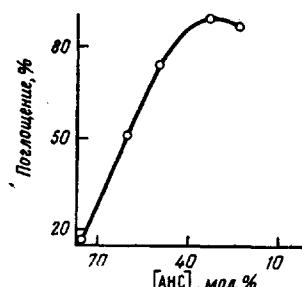


Рис. 4. Изменение интенсивности флуоресценции в зависимости от содержания АНС

сивность флуоресценции возрастает, достигая максимального значения при мольном соотношении полимер I:АНС=2:1.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о том, что сорбция иода полимерными производными этинилпiperидола происходит в результате совместного действия электростатического и гидрофобного взаимодействий. Если для реализации электростатического взаимодействия существенную роль играет четвертичный атом азота мономерного звена, то роль самой макромолекулы заключается в усилении гидрофобного окружения вокруг иода, что приводит к стабилизации и упрочнению образовавшегося комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алматы, 1983.
2. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт. Т. 1–2. М.; Л., 1960.
3. Мохнат В. О. Соединения иода с высокополимерами, их антимикробные и лечебные свойства. М.; Л., 1962.
4. Кирш Ю. Э., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2774.
5. Халиков Д. Х., Кариева З. М., Маджлисова Г. А., Шанявский И. Г., Калонтаров И. Я., Марупов Р., Глазунова Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 164.
6. Алферова Л. В., Топоркова Е. Б., Калниньш К. К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 699.

Институт химии им. В. И. Никитина
АН ТаджССР

Поступила в редакцию
28.II.1987

COMPLEX FORMATION OF IODINE AND 1-ANILINONAPHTHALENE-8-SULFONIC ACID WITH POLYMER DERIVATIVES OF ETHYNYL PIPERIDOL

Khalikov D. Kh., Semenov V. V., Plieva L. Kh., Kalontarov I. Ya.

Summary

Complex formation of polymer derivatives of ethynyl piperidol with potassium triiodide and 1-anilinonaphthalene-8-sulfonic acid has been studied by IR-, UV- and fluorescent spectroscopy methods. The piperidol ring is shown to be a centre of complex formation, while the hydrophobic parts of the polymer chain stabilize the formed complex.