

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИМИДАЗОЛА

© 2020 г. С. А. Саргисян^а, Т. С. Саргсян^б, И. Г. Агаджанян^а, К. М. Хизанцян^а,
А. С. Саркисян^{б,*}, К. С. Маргарян^б

^а Национальный политехнический университет Армении, Ереван, 0009 Армения

^б Ереванский государственный медицинский университет имени М. Гераци, ул. Корьюна 2, Ереван, 0025 Армения
*e-mail: artsar86@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 января 2020 г.

После доработки 31 января 2020 г.

Принято к печати 6 февраля 2020 г.

Показана возможность электрохимического синтеза полимерных комплексов Fe, Co, Ni, Zn и Cu на основе 1-винилимидазола. Установлено, что при электролизе в присутствии $K_2S_2O_8$ 1-винилимидазол полимеризуется. При низких плотностях тока на поверхности электродов образуются окрашенные полимерные пленки, а при высоких получают порошки. Состав и структура полимерных комплексов установлены методами ИК спектроскопии, элементного и термогравиметрического анализов.

Ключевые слова: электросинтез, полимерные комплексы, 1-винилимидазол, электропроводность

DOI: 10.31857/S00444460X20060108

Координационные соединения металлов на основе азотсодержащих гетероциклов, в частности азолов, обладают эффективным фармакологическим действием и участвуют в ключевых процессах жизнедеятельности. Производные имидазола занимают значимое место в медицинской химии. Так, 2-метилимидазол используется в качестве исходного сырья для получения антибактериальных препаратов. Получены некоторые смешанно-лигандные соединения солей металлов с производными имидазола [1, 2]. В работах [3–5] исследовано комплексообразование имидазола и производных с различными катионами металлов. В этих комплексах имидазол и его производные ведут себя как монодентантные лиганды с координацией у атома азота. Большое количество патентов посвящено химическому синтезу металлокомплексов азолов с солями металлов [6–10] и исследованию их биологической активности. Некоторые из синтезированных комплексов проявляют антибактериальную активность [10]. Кроме того, комплексы поливинилимидазолов могут быть использованы

для создания моделей гемопротеидов, полимерных гемохромов и т. д. [11, 12].

Синтезированные металлополимерные комплексы могут найти применения в катализе, электронике [13]. Изучение процесса электросинтеза может прояснить особенности комплексообразования катионов металлов с полилигандами [14].

С целью упрощения процесса, расширения ряда полимерных комплексов винилимидазола, а также для изучения некоторых вопросов комплексообразования, в данной работе исследованы возможности синтеза полимерных комплексов железа, кобальта, никеля, цинка и меди с винилимидазолом электрохимическим методом. Обычно такие металлополимеры получают химической полимеризацией или сополимеризацией металлосодержащих мономеров. Однако в ходе химической (со)полимеризации может происходить элиминирование металла [15]. В этом отношении более благоприятные условия для формирования полимерных комплексов можно создать при прямом электрохимическом синтезе [16–22].

Нами прямым электрохимическим методом синтезированы полимерные комплексы ряда металлов с 1-винилимидазолом в водной и водно-этанольной среде в присутствии персульфата калия. Установлено, что электролиз водного или водно-этанольного раствора 1-винилимидазола в присутствии $K_2S_2O_8$ как инициатора полимеризации на металлических анодах из Fe, Co, Ni, Zn и Cu при плотностях тока $j = 1\text{--}20$ мА/см² приводит к образованию полимерных комплексов 1-винилимидазола с препаративными выходами. Синтезированные полимерные комплексы 1-винилимидазола представляют собой окрашенные порошки коричневого, фиолетового, желтого, серого и белого цвета. Полимерные комплексы, содержащие кобальт, никель, цинк и медь, не растворяются в воде и в большинстве органических растворителей, по-видимому, из-за образования сшитых структур [23].

Оказалось, что содержание металла в синтезированных полимерных комплексах зависит от плотности тока, концентрации и мольного соотношения исходных компонентов. При плотностях тока $j = 5\text{--}15$ мА/см², по результатам элементного и термогравиметрического анализа, на один атом металла приходится две молекулы 1-винилимидазола и разное количество связанной воды, причем трудно удаляемой. При низких плотностях тока ($j < 5$ мА/см²) на поверхности металлических анодов образуется окрашенная поверхностная пленка, которая препятствует подходу к поверхности металла новых молекул 1-винилимидазола и высвобождению ионов металлов в объем растворителя. Механически отделенная от поверхности электрода пленка растрескивается при сушке, как в случае винилтетразола [24].

Полученные полимерные комплексы были охарактеризованы методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах полимерных комплексов по сравнению со спектрами поливинилимидазола наблюдается смещение в низкочастотную область ($2\text{--}6$ см⁻¹) полос при 1495 и 1506 см⁻¹, характеризующих колебания связей C=C и C=N имидазольного кольца, а также полос деформационных и внеплоскостных колебаний в области $800\text{--}1150$ см⁻¹. Интенсивность полос почти не меняется. Это свидетельствует о том, что имидазольное кольцо участвует в координации с металлом. Полученные данные свидетель-

ствуют о том, что в полимерных комплексах на основе 1-винилимидазола атом азота в положении 3 имидазольного кольца является главным. Координация полимера 1-винилимидазола идет за счет неподеленной пары электронов атома азота N³ азольного цикла и вакантной орбитали металла [25]. Координация металла возможна также по другому атому азота гетероцикла.

В ИК спектрах комплексов отсутствуют деформационные и валентные ($980, 1650$ см⁻¹) колебания двойной связи C=C, что свидетельствует об отсутствии остаточного мономера в полимере.

Синтезированные полимерные комплексы термостойки. Термогравиметрические (ТГА) исследования показывают, что термическое разложение полимерных комплексов имеет стадийный характер (первая стадия в интервале температур $90\text{--}180^\circ\text{C}$, вторая стадия при $200\text{--}350^\circ\text{C}$), при этом на первой стадии полимерные комплексы теряют $7\text{--}8$ мас%, что, по расчетным данным, соответствует одной молекуле связанной воды на элементарное звено полимера. Действительно, при изотермическом нагревании образцов в области $120\text{--}180^\circ\text{C}$ единственным выделяющимся продуктом является вода. Следует отметить, что при нагревании до $140\text{--}170^\circ\text{C}$ полимерные комплексы изменяют окраску, но при охлаждении окраска восстанавливается, т. е. они термохромны.

Исследованы электрофизические характеристики синтезированных полимерных комплексов. Удельная объемная электропроводность (σ) полимерных комплексов составляет $3.2 \times 10^{-12}\text{--}5.6 \times 10^{-13}$ Ом⁻¹·см⁻¹, что характерно для диэлектриков.

Таким образом, методом электрохимического растворения ряда металлов (железа, кобальта, никеля, цинка и меди) синтезированы полимерные комплексы 1-винилимидазола. Установлено, что при низких плотностях тока ($j < 5$ мА/см²) на поверхности электродов образуются окрашенные полимерные пленки, а при высоких получают порошки с количественными выходами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры порошков и пленок полимерных комплексов снимали на спектрометрах Specord M-80 и Bruker Vartek, используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с KBr. Термогравиметрический анализ выполняли на дерив-

ватографе МОМ системы Паулик–Паулик–Эрдей (Венгрия), скорость повышения температуры – 5 град/мин. Изотермическое нагревание образцов проводили в вакуумированных (10^{-2} Торр) и запаянных стеклянных ампулах в течение 1 ч. Ампулы с образцами помещали в печь, нагретую до необходимой температуры, которая поддерживалась с точностью до $\pm 2^\circ\text{C}$. После нагревания ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и анализировали. Удельную электропроводность запрессованных под давлением 14–15 МПа образцов комплексов определяли при помощи омметра ИЦ-34 с использованием пасты из амальгамы серебра в качестве электропроводящей подложки.

Препаративный электросинтез проводили в стеклянных электролизерах с рубашкой объемом 50–100 мл с помощью потенциостата П-5872М или гальваностата ТЭС-23. Анодом служили пластины из Fe, Co, Ni, Zn и Cu, а катодом – стеклоуглеродные или платиновые пластины. Используемый в работе 1-винилимидазол синтезировали по методике, описанной в работе [26].

Поли[бис(винилимидазолато)железо(II)-гидрат]. В электролитическую ячейку емкостью 70 мА помещали водный раствор, содержащий 1 г (10.6 ммоль) 1-винилимидазола и 0.25 г (0.01 моль) персульфата калия. Электролиз проводили при перемешивании и плотности тока $j = 12 \text{ мА/см}^2$ на железных пластинах площадью 4 см^2 в течение 1.2 ч. В процессе электросинтеза в объеме раствора наблюдалось образование полимерного комплекса коричневого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре горячей водой, затем диэтиловым эфиром и сушили при $80\text{--}100^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Выход по азоту 82%. Найдено, %: С 44.23; N 22.18; Fe 20.87. $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2 \cdot \text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. Вычислено, %: С 45.80; N 21.37; Fe 21.37. Содержание связанной воды по данным ТГА: найдено 7.2%; вычислено 6.87%.

Поли[бис(винилимидазолато)кобальт(II) гидрат] получали аналогично из 1 г (10.6 ммоль) 1-винилимидазола и 0.25 г (0.01 моль) персульфата калия. Электролиз проводили на кобальтовых электродах площадью 3 см^2 в течение 2 ч. Выход по азоту 79%. Найдено, %: С 44.12; N 22.67; Co 20.78. $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. Вычислено, %: С

45.28; N 21.13; Co 22.26. Содержание связанной воды по данным ТГА: найдено 7.3%; вычислено 6.79%.

Поли[бис(винилимидазолато)никель(II)гидрат] получали аналогично из 1 г (10.6 ммоль) 1-винилимидазола и 0.25 г (0.01 моль) персульфата калия. Электролиз проводили на никелевых пластинах площадью 4 см^2 в течение 1.4 ч. Выход по азоту 83%. Найдено, %: С 43.92; N 22.36; Ni 21.46. $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2 \cdot \text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. Вычислено, %: С 45.28; N 21.13; Ni 22.26. Содержание связанной воды по данным ТГА: найдено 7.1%; вычислено 6.79%.

Поли[бис(винилимидазолато)цинк(II)гидрат] получали аналогично из 1 г (10.6 ммоль) 1-винилимидазола и 0.25 г (0.01 моль) персульфата калия. Электролиз проводили на цинковых пластинах площадью 4 см^2 в течение 1.5 ч. Выход по азоту 89%. Найдено, %: С 43.81; N 20.18; Zn 23.15. $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2 \cdot \text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. Вычислено, %: С 44.22; N 20.66; Zn 23.98. Содержание связанной воды по данным ТГА: найдено 7.2%; вычислено 6.6%.

Поли[бис(винилимидазолато)медь(II)гидрат] получали аналогично из 1 г (10.6 ммоль) 1-винилимидазола и 0.25 г (0.01 моль) персульфата калия. Электролиз проводили на медных пластинах площадью 5 см^2 в течение 1.2 ч. Выход по азоту 90%. Найдено, %: С 43.92; N 20.10; Cu 22.85. $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. Вычислено, %: С 44.44; N 20.74; Cu 23.70. Содержание связанной воды по данным ТГА: найдено 7.3%; вычислено 6.7%.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорик Н.А., Филиппова М.М., Бухольцева Е.И., Мальков В.С., Курзина И.А. // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 6. С. 806; Skorik N.A., Filippova M.M., Bukhol'tseva E.I., Mal'kov V.S., Kurzina I.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. N 6. P. 729. doi 10.1134/S0036023615060157
2. Тун Т.Т. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 20 с.
3. Пащевская Н.В., Назаренко М.А., Болотин И.В., Офлиди А.И., Панюшкин В.Т. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 9. С. 151

- Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. N 9. P. 1425. doi 10.1134/S0036023610090159
4. Зырянова И.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2003. 23 с.
 5. Байкалова Л.В., Сокол В.И., Хрусталева В.Н., Зельбст Э.А., Трофимов Б.А. // ЖОХ. 2005. Т. 75. № 9. С. 1542; Baikalova L.V., Sokol V.I., Khrustalev V.N., Zel'bst E.A., Trofimov B.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 9. P. 1469. doi 10.1007/s11176-005-0448-y
 6. Скушников А., Домнина Е.С., Тиунов Л.А., Чумаков В.В., Баринов В.А., Бородавко В.К. Пат. РФ № 2115653 // Б. И. 1998. № 20. С. 345.
 7. Трофимов Б.А., Самойлов Н.Н., Бабаниязов Х.Х., Станкевич В.К., Нечипоренко С.П., Бабаниязова З.Х., Пронина Н.В., Баринов В.А., Стратиенко Е.Н., Лебедева С.А., Жихарев В.Ф. Пат. РФ № 2397175 // Б. И. 2010. № 23.
 8. Трофимов Б.А., Гусарова Н.К., Шантроха А.В., Паршина Л.Н., Хилько М.Я., Грищенко Л.А. Пат. РФ № 2473553 // Б. И. 2013. № 3.
 9. Luengo J.I., Miller S.G., Gleason J.G. Pat. US 6413952 (2002).
 10. Власов В.В., Казаков С.А., Плотников В.М., Слюдкин О.П., Скорик Н.А. Пат. РФ 2190616 // Б. И. 2002. № 3.
 11. Scheler W., Pohr P., Pommerening K., Behkl J. // Eur. J. Biochem. 1970. Vol. 13. P. 77. doi 10.1111/j.1432-033.1970.tb00901.x
 12. Tsuchida E., Honda K. // Polym. J. 1975. Vol. 7. N 4. P. 498. doi 10.1016/S0162-0134(00)80089-6
 13. Кокорин А.И., Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кабанов В.А. // Высокомогл. соед. 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
 14. Kirsch Yu.E., Kovner V.Ya., Kokorin A.I., Zamaraev K.I., Chernyak V.Ya., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1974. N 10. P. 671. doi 10.1016/0079-6700(85)90010-3
 15. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.
 16. Саргисян С.А., Смбатян А.Г., Маргарян К.С., Степанян А.С., Мацюян С.Г. // Хим. ж. Арм. 1991. Т. 50. № 1–2. С. 163.
 17. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. // Хим. ж. Арм. 1998. Т. 51. № 2. С. 75.
 18. Саргисян С.А., Саакян Л.А., Маргарян К.С. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 917.
 19. Ковальчук Е.П. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Москва, 1985. 32 с.
 20. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Красицкий В.А., Тузик А.А., Лесникович А.И. // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 9. С. 1546; Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Krasitskii V.A., Tuzik A.A., Lesnikovich A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 9. P. 1457. doi 10.1023/A:1021646400922
 21. Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S., Serebryanskaya T.V., Gaponik P.N. // Acta Crystallogr. (E). 2008. Vol. 64. P. m1044. doi 10.1107/S1600536808022137
 22. Саргисян С.А., Маргарян К.С. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 7. С. 1190; Sargsyan S.H., Margaryan K.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 7. P. 1385. doi 10.1134/2S107036321407024X
 23. Liu K.J., Gregor H.P. // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. P. 1252. doi 10.1021/j100888a027
 24. Маргарян К.С., Саргисян С.А. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 11. С. 1874; Margaryan K.S., Sargsyan S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 11. P. 2614. doi 10.1134/S1070363215110183
 25. Воронов В.К., Ивлеву Ю.Н., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // ХГС. 1971. № 10. С. 1416; Voronov V.K., Ivlev Yu. N., Domnina E.S., Skvortsova G.G. // Chem. Heterocycl. Compd. 1971. Vol. 7. N 10. P. 1322. doi 10.1007/BF00479962
 26. Хачатрян С.Ф., Атнарян О.С., Мацюян М.С., Киноян Ф.С., Асратян Г.В. // Хим. ж. Арм. 2005. № 1–2. С. 134.

Electrosynthesis of Polymer Complexes of Some Metals with Vinyl Imidazole

S. H. Sargsyan^a, T. S. Sargsyan^b, I. G. Agadjanyan^a, K. M. Khizantsyan^a,
A. S. Sargsyan^{b,*}, and K. S. Margaryan^b

^a*National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, 0009 Armenia*

^b*M. Heratsi Yerevan State Medical University, Yerevan, 0025 Armenia*

**e-mail: artsar86@mail.ru*

Received January 31, 2020; revised January 31, 2020; accepted February 6, 2020

A possibility of electrochemical synthesis of polymer complexes based on 1-vinylimidazole was showed. Vinylimidazole was found to be polymerized in the process in the presence of $K_2S_2O_8$. At low current densities, polymer films were formed on the electrodes surface, and at high currents, powders were obtained. Composition and structure of polymer complexes were established by IR spectroscopy, elemental and thermogravimetric analysis.

Keywords: electrosynthesis, polymer complexes, 1-vinylimidazole, electrical conductivity