

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

© 2021 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 30 сентября 2020 г.

После доработки 18 января 2021 г.

Принято к печати 23 января 2021 г.

Разработан одностадийный электрохимический метод синтеза полимерных комплексов Fe, Co, Ni и Cu на основе 1-винил-1,2,4-триазола. Установлено, что в присутствии пересульфата калия электрополимеризуются двойные связи 1-винил-1,2,4-триазола. При низких плотностях тока на поверхности электродов образуются окрашенные металлополимерные покрытия, а при высоких плотностях тока – порошки. Состав и структура полимерных комплексов установлена методом ИК спектроскопии, ГЖХ, элементного и ТГА анализов.

Ключевые слова: электролиз, электрополимеризация, полимерные комплексы, 1-винил-1,2,4-триазол, термостойкость

DOI: 10.31857/S0044460X21020104

Полимерные комплексы металлов на основе азолов обладают эффективным биологическим действием и участвуют в ключевых процессах жизнедеятельности организмов [1, 2]. Во многих случаях лиганды в составе таких соединений проявляют биологическую активность, не свойственную лигандам в свободном состоянии. Ионы металлов в комплексных соединениях становятся менее токсичными и приобретают способность катализировать различные биохимические процессы [1].

Большое количество патентов посвящено химическому синтезу металлокомплексов азолов с солями металлов [3–7]. Полимерные комплексы на основе 1-винил-1,2,4-триазолов могут быть использованы для создания моделей гемопротейдов, полимерных гемохромов [8, 9].

Металлополимерные комплексы азолов могут найти применение в катализе [10]. Изучение про-

цесса электрохимического синтеза может прояснить особенности комплексообразования катионов металлов с полилигандами [2, 11].

Обычно полимерные комплексы синтезируют химическим методом (со)полимеризацией, металлосодержащих мономеров. Однако в ходе химической (со)полимеризации может происходить элиминирование металла [12]. Более благоприятные условия для синтеза полимерных комплексов на основе азолов и их производных можно осуществить при электрохимическом синтезе [2, 13–19].

В литературе представлено мало работ по химическому синтезу и исследованию строения полимерных комплексов на основе 1-винил-1,2,4-триазола [20–23]. В работе [20] исследовано комплексообразование поли-1-винил-1,2,4-триазола и Cu(II) с помощью спектроскопии ЭПР и спектрофотометрии. Изучено строение полимерных комплексов. В работах [21, 22] обсуждаются

особенности процесса комплексообразования с полилигандами.

В настоящей работе представлены данные по электрохимическому синтезу полимерных комплексов железа, кобальта, никеля и меди с 1-винил-1,2,4-триазолом в водной и водно-этанольной среде. Показано, что при электролизе водного или водно-этанольного раствора 1-винил-1,2,4-триазола в гальваностатическом режиме (j 1–25 мА/см²), максимальные выходы полимерных комплексов находятся в пределах плотности тока 11–15 мА/см² в присутствии K₂S₂O₈ как электролита и инициатора полимеризации на металлических анодах из Fe, Co, Ni и Cu.

Синтезированные полимерные комплексы на основе 1-винил-1,2,4-триазола представляют собой окрашенные порошки, которые не растворимы в воде и в некоторых органических растворителях, таких как диметилсульфоксид, диметилформамид и т. п. Аналогичные характеристики имеют комплексы с другими лигандами [2, 18].

Результаты элементного и термогравиметрического анализов полученных соединений показывают, что на один атом металла приходится две молекулы 1-винил-1,2,4-триазола и от одной до двух молекул воды в зависимости от природы металла. При низких плотностях тока ($j < 5$ мА/см²) как в случае 1-винилимидазола [2] на поверхности электрода образуется окрашенная поверхностная пленка, которая препятствует подходу к поверхности металла новых молекул 1-винил-1,2,4-триазола. Состав пленкообразных и порошкообразных образцов идентичен. Механически отделенная от поверхности электрода пленка при сушке растрескивается, как описано в работах [2, 18]. При пластификации полученных металлополимерных пленок они могут иметь практическую значимость в электронной технике.

В ИК спектрах синтезированных полимерных комплексов по сравнению со спектром 1-винил-1,2,4-триазола наблюдается смещение полос поглощения (2–5 см⁻¹) в низкочастотную область. В ИК спектрах полимерных комплексов обнаружена серия полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям триазольного цикла (см⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1505, $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1426, $\nu(\text{N}-\text{N})$ 1284, $\delta(\text{C}-\text{H})$ 650. Интенсивность полос

поглощения почти не меняется по сравнению с 1-винил-1,2,4-триазолом. Это свидетельствует о том, что триазольное кольцо участвует в координации с металлом. Однако в ИК спектре в области торсионных колебаний триазольного кольца (600–800 см⁻¹) интенсивность полос поглощения меняется, полоса поглощения в области 635 см⁻¹ почти исчезает при координации атома азота с металлом. Спектроскопическая картина в этой области меняется плавно для разных металлокомплексов, что свидетельствует в пользу координации по наиболее удаленному от заместителя атому азота, на что указывают авторы работы [24].

В ИК спектрах полимерных комплексов отсутствуют деформационные и валентные (980, 1655 см⁻¹) колебания С=С связи винильной группы, что свидетельствует о полной полимеризации двойных связей.

По данным термогравиметрического анализа (ТГА) разложение полученных соединений имеет стадийный характер. Первая стадия проходит в температурной области 80–200°C. На первой стадии потеря массы полимерных комплексов составляет от 7 до 14%, а во второй стадии при 320–380°C – 45–60%. Предположение о том, что на первой стадии термического разложения отщепляется именно связанная вода, подтверждается изотермическим нагреванием полимерных комплексов с последующим анализом жидких продуктов деструкции.

Методом ГЖХ установлено, что при изотермическом нагревании полимерных комплексов в области температур 130–190°C единственным выделяющимся продуктом является вода. Следует отметить, что синтезированные полимерные комплексы при нагревании в температурной области 130–190°C изменяют окраску, например для железных металлокомплексов от светло-коричневого до бесцветного, но при охлаждении до комнатной температуры окраска восстанавливается, как в случае комплексов 1-винил-имидазола [2], т. е. полученные комплексы термохромны.

Изучение электрофизических характеристик полученных соединений, показывает, что их удельная объемная электропроводность (σ) составляет 4.1×10^{-11} – 5.6×10^{-12} Ом⁻¹·см⁻¹, что характерно для диэлектриков.

Таким образом, методом электрохимического растворения ряда металлов (Fe, Co, Ni и Cu) получены полимерные комплексы 1-винил-1,2,4-триазола. Установлено, что при низких плотностях тока ($j < 5 \text{ мА/см}^2$) на поверхности металлов образуются окрашенные полимерные пленки, а при высоких плотностях тока образуются порошки почти с количественными выходами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрометрах Specord M-80 и Bruker Vartek, используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с KBr. Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе 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, которую поддерживали с точностью до $\pm 2^\circ\text{C}$. После нагревания ампулы охлаждали до комнатной температуры и вскрывали. Жидкие продукты деструкции, конденсирующиеся в холодной зоне ампулы, анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД [детектор-катарометр, колонка $1.5 \times 3 \text{ мм}$, наполненная инертном AW ХМДС + 10% карбовакса 20 М, скорость газа носителя (гелий) – 50 мл/мин].

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 $20\text{--}23^\circ\text{C}$ объемом 50–100 мл с помощью потенциостата П-5872М или гальваностата ТЭС-23. Анодом служили пластины из Fe, Co, Ni и Cu, а катодом – стеклоуглеродные или платиновые пластины.

Использованный в работе 1-винил-1,2,4-триазол синтезировали по методике, описанной в работе [25].

Поли[бис(1-винил-1,2,4-триазolato)железо(II)гидрат]. В электролитическую ячейку емкостью 70 мл помещали водный раствор, содержащий 1 г (10.5 ммоль) 1-винил-1,2,4-триазола и 0.27 (1 ммоль) персульфата калия. Электролиз

проводили при перемешивании (только для получения порошков полимерных комплексов) при оптимальной плотности тока 14 мА/см^2 (для всех ниже перечисленных металлов) на железных пластинах площадью 4 см^2 в течение 1.4 ч. В процессе электролиза в объеме раствора наблюдалось образование порошка светло-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 азолу 85%. Найдено, %: С 37.12; N 32.24; Fe 22.26. $[(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3)_2 \cdot \text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. Вычислено, %: С 36.36; N 31.89; Fe 21.21. Содержание связанной воды по данным ТГА 7.6% (вычислено 6.82%).

Поли[бис(1-винил-1,2,4-триазolato)кобальт(II)гидрат] получали аналогично из 1 г (10.5 ммоль) 1-винил-1,2,4-триазола и 0.27 (1 ммоль) персульфата калия. Электролиз проводили на кобальтовых электродах площадью 3 см^2 в течение 2.3 ч. Выход по азолу 81%, порошок коричневатого-красного цвета. Найдено, %: С 36.28; N 32.18; Co 22.89. $[(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3)_2 \cdot \text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. Вычислено, %: С 35.97; N 31.47; Co 22.06. Содержание связанной воды по данным ТГА 7.3% (вычислено 6.79%).

Поли[бис(1-винил-1,2,4-триазolato)никель(II)гидрат] Получали аналогично из 1 г (10.5 ммоль) 1-винил-1,2,4-триазола и 0.27 (1 ммоль) персульфата калия. Электролиз проводили на никелевых пластинах площадью 4 см^2 в течение 1.6 ч. Выход по азолу 87%, порошок голубоватого цвета. Найдено, %: С 36.42; N 31.50; Ni 23.16. $[(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3)_2 \cdot \text{Ni} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. Вычислено, %: С 35.99; N 31.50; Ni 22.00. Содержание связанной воды по данным ТГА 7.3% (вычислено 6.75%).

Поли[бис(1-винил-1,2,4-триазolato)медь(II)дигидрат] получали аналогично из 1 г (10.5 ммоль) 1-винил-1,2,4-триазола и 0.27 (1 ммоль) персульфата калия. Электролиз проводили на медных пластинах площадью 5 см^2 в течение 1.4 ч. Выход по азолу 92%, порошок светло-голубоватого цвета. Найдено, %: С 32.43; N 29.96; Cu 22.23. $[(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3)_2 \cdot \text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$. Вычислено, %: С 35.99; N 31.50; Ni 22.00. Содержание связанной воды по данным ТГА 7.4% (вычислено 6.75%).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорик Н.А., Филлипова 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. Саргисян С.А., Саргсян Т.С., Агаджанян И.Г., Хизанцян К.М., Саркисян А.С., Маргарян К.С. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 6. С. 906; Sargsyan S.H., Sagsyan T.S., Agadjanyan I.G., Khizantsyan K.M., Sargsyan A.S., Margaryan K.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 6. P. 906. doi 10.31857/S0044460X20060108
3. Скушеникова 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.
4. 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.
5. 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.
6. Luengo J.I., Miller S.G., Gleason J.G. Pat. US 6413952 (2002).
7. Власов В.В., Казаков С.А., Плотников В.М., Слюдкин О.П., Скорик Н.А. Пат. РФ 2190616 // Б. И. 2002. № 3.
8. 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
9. Tsuchida E., Honda K. // Polym. J. 1975. Vol. 7. N 4. P. 498. doi 10.1016/S0162-0134(00)80089-6
10. Кокорин А.И., Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кабанов В.А. // Высокомолекул. соед. 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
11. 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
12. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.
13. Саргисян С.А., Саакян Л.А., Маргарян К.С. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 917.
14. Ковальчук Е.П. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Москва, 1985. 32 с.
15. 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
16. 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
17. 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 10.1134/2S107036321407024
18. Liu K.J., Gregor H.P. // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. P. 1252. doi 10.1021/j100888a02724
19. 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
20. Кокорин А.И., Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кабанов В.А. // Высокомолекул. соед. (А). 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
21. Kirsh 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.
22. Martinsky J.A. In: Ion exchange and solvent extraction. A series of advances / Eds J.A. Marinsky, Y. Marcus. New York: Marcel Dekker, Inc., 1973. Vol. 4. Ch. 5. P. 227.
23. Святкина Л.И., Байклова Л.В., Домнина Е.С. // Корд. хим. 1995. Т. 21. № 6. С. 496.
24. Slovokhotov Yu.L., Struchkov Yu.T., Polinsky A.S., Pshchetsky V.S., Ermakova T.G. // Cryst. Struct. Commun. 1981. Vol. 10. P. 577.
25. Хачатрян С.Ф., Атнарян О.С., Мацюян М.С., Киноян Ф.С., Асратян Г.В. // Хим. ж. Армении. 2002. № 58(4). С. 115.

Electrochemical Synthesis of Polymer Complexes of Some Metals Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole

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 September 30, 2020; revised January 18, 2021; accepted January 23, 2021

A one-stage electrochemistry method was developed for the synthesis of polymer complexes of Fe, Co, Ni and Cu based on 1-vinyl-1,2,4-triazole. It was found that in the presence of potassium persulfate, double bonds of 1-vinyl-1,2,4-triazole are electropolymerized. At low current densities, colored metal-polymer coatings are formed on the surface of electrodes, and at high current densities, powders are formed. The composition and structure of the polymer complexes were established by IR spectroscopy, GLC, elemental and TGA analyzes.

Keywords: electrolysis, electropolymerization, polymer complexes, 1-vinyl-1,2,4-triazole, heat resistance