

ИК ДИХРОИЗМ ЛАКТОНОВ, ЛАКТАМОВ И ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛОХИНОЛИЗИДИНА В ОРИЕНТИРОВАННОЙ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ

Р. С. АВОЯН, А. В. МУШЕГЯН, А. К. ДАДИВАНЯН,
 Э. В. САРҚИСЯН и Ф. Р. ШИРОЯН

Ереванский государственный университет
 Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 II 1977

Исследована степень ориентации систем полиизобутилен—лактоны, полиизобутилен—лактамы и полиизобутилен—производные индолохинолиэидина, в которых обнаружена корреляция ориентации молекул полимера и растворителя. У лактонов и лактамов с асимметричными и напряженными циклами степень ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей высока, а с большими циклами, где не наблюдается эффекта напряжения и асимметрии формы исчезает, корреляция ориентации отсутствует. У производных индолохинолиэидина, у которых степень ориентации высока, биологическая активность наиболее выражена.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

В последнее время показано, что в растворах и набухших образцах полимеров существует ближний ориентационный порядок [1—3]. О наличии ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи свидетельствуют исследования инфракрасного дихроизма набухших полимеров [3—5]. Метод ИК дихроизма позволяет одновременно измерить дихроизм полимера и растворителя, оценить степень ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей.

С помощью представлений о ближнем ориентационном порядке можно объяснить также механизм ряда биологических процессов, в частности высокие скорости при ферментативном катализе [6]. Нами исследована ориентация лактонов и лактамов относительно молекул полиизобутилена (ПИБ). Выбор обусловлен тем, что полиизобутиленовая пленка легко подвергается растяжению, что необходимо для исследования дихроизма, а биополимеры трудно растяжимы. Соединения, содержащие лактонные и лактамные циклы, широко распространены в природе и обладают биологической активностью. Многие из них применяются в производстве лекарственных препаратов. β -Лактонная структура найдена в пенициллине. Исследование ориентации таких соединений представляет интерес и потому, что лактоны и лактамы в зависимости от величины цикла обладают различным напря-

жением [7], что, в свою очередь, может влиять на ориентацию молекул относительно полимерных цепей.

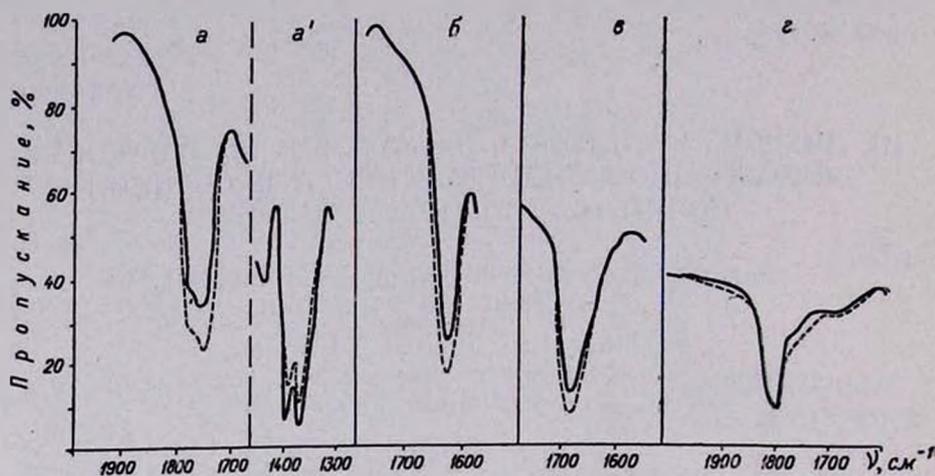


Рис. Спектры поглощения поляризованного ИК излучения систем: а — Δ -ненасыщенный шестичленный лактон, а' — полимер (ПИБ), б — 3,3'-диэтил-N,N'-бис-бутилпирролидон, в — Δ -валеролактам, г — 8-членный лактон. Электрический вектор излучения параллелен (---) и перпендикулярен (—) направлению растяжения образца.

Исследование линейного ИК дихроизма проводилось на спектрофотометре UR-10, снабженном поляризатором из хлористого серебра. Спектры поглощения записывались в поляризованном свете. На рисунке и в табл. 1 приведены ИК спектры Δ -ненасыщенного шестичленного лактона [2], ПИБ, 3,3'-диэтил-N,N'-бис-бутилпирролидона (1), Δ -валеролактама, 8-членного лактона в случае, когда направление колебаний электрического вектора совпадает с направлением растяжения образца и перпендикулярно к нему. Как видно из рисунка, полосы поглощения полимера и растворителя обладают существенным ИК дихроизмом, кроме 8-членного лактона, где корреляция ориентации отсутствует. Для определения молекул лактонов и лактамов были выбраны полосы, соответствующие валентным колебаниям С=О групп соединений 1—10, а для ПИБ—полосы 1380 и 1360 см^{-1} . Частоты колебаний С=О групп для двух направлений поляризации, а также дихроичное отношение

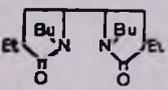
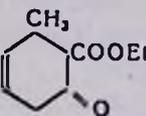
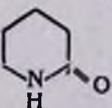
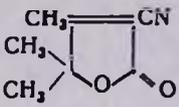
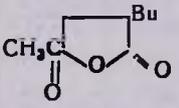
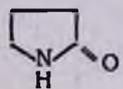
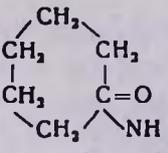
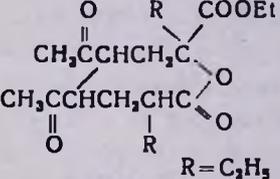
$$R = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$$

где D — оптическая плотность, приведены в табл. 1.

Для нахождения корреляционной зависимости между структурными особенностями низкомолекулярных соединений и степенью ориентации была выбрана величина соотношения полуосей (табл. 1). При этом молекулы аппроксимировались эллипсом вращения. Для мо-

Таблица 1

 Частоты колебаний C=O групп для двух направлений поляризации
и дихроичное отношение

Соединение	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹ чистое ве- щество	Соотношение полуосей	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹ образец не растянут	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹ в \perp направ- лении	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹ в \parallel направ- лении	$R = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$	$\left \frac{R-1}{R+2} \right $	
1 	1620	2:1 1,7:1	1618	1618	1618	1,408	0,120	
2 	1755	1,4:1	1755	1755	1755	0,791	0,075	
3 	1665	1,6:1	1660	1660	1658	0,856	0,050	
4 	1770	1,6:1	1780	1775	1770	0,908	0,032	
5 	1785	2,5:1 1,2:1	1780	1790	1798	1,060	0,020	
6 	1618	1,8:1	1680 1710	1680 1710	1680 1710	0,974	0,009	
7 	1660	1,2:1	1680	1680	1678	0,964	0,012	
8* 	1755			1770	1775	1775	0,990	0,003
9* 8-членный лактон R=C ₃ H ₇	1760			1775	1775	1772	0,990	0,003
10* 8-членный лактон R=C ₄ H ₉	1760			1775	1775	1775	0,990	0,003

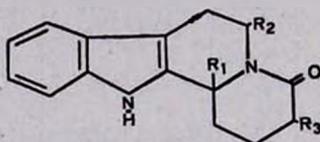
 * Значения соотношения полуосей колеблются в больших пределах в зависи-
мости от конформации.

лекул, которые могут иметь различные конформации, приведены экстремальные значения полуосей. Из таблицы видно, что с увеличением асимметрии формы наблюдаются тенденция роста дихронизма.

Таким образом, у лактонов и лактамов с асимметричными и напряженными циклами степень ориентации высока, а с большими циклами, где не наблюдается эффекта напряжения и асимметрия форм исчезает, корреляция ориентации отсутствует.

Таблица 2

Частоты колебаний амидной C=O групп и дихроничное отношение производных индолохинолизидина



Соединение	R ₁	R ₂	R ₃	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹ чистое вещество	ПИБе веще- ством растяну- тая в 2,5 раза	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹ в на- правле- нии	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹ в ⊥ на- правле- нии	$R = \frac{D_{ }}{D_{\perp}}$	$\left \frac{R-1}{R+2} \right $
I	CH ₃	H	H	1615	1605	1610	1610	0,852	0,053
II	CH ₃	H	CH ₃	1635	1625	1615	1615	1,298	0,091
III	CH ₃	H	C ₂ H ₅	1605	1600	1600	1600	0,941	0,020
IV	CH ₃	H	C ₄ H ₉	1640	1630	1615	1615	0,941	0,020
V	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1632	1622	1612	1612	1,136	0,043
VI	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	1615	1605	1600	1600	1,053	0,017
VII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	1610	1600	1600	1600	0,954	0,016
VIII	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	1620	1610	1600	1600	1,042	0,014

Представляло также интерес изучение замещенных октагидроиндоло(2,3-а)хинолизидинов, синтезированных в Институте тонкой органической химии АН Арм.ССР [8], поскольку гидрохлориды этих соединений являются биологически активными веществами, оказывающими действие, характерное для резерпиноподобных нейролептиков. Полученные данные приведены в табл. 2, из которой видно, что наиболее выраженная степень ориентации в ряду 3-алкил-12b-метилоктагидроиндоло(2,3-а)хинолизидинов наблюдается у соединения II с метильной группой у третьего углеродного атома, а в ряду 3-алкил-6,12b-диметилоктагидроиндоло(2,3-а) у вещества V с метильной группой у шестого углеродного атома. Выраженная степень ориентации наблюдается у I, где нет замещения у индолохинолизидина. Увеличение алкильного радикала R₃ приводит к заметному уменьшению значений дихроничного отношения, т. е. к ослаблению степени ориентации. Изменение степени ориентации в зависимости от объема алкильной группы может быть связано с уменьшением асимметрии форм молекул.

В заключение отметим, что обнаруженная нами зависимость степени ориентации молекул индолохинолизидина от величины R_3 можно связать с увеличением биологической активности этих соединений при увеличении величины алкильных групп у третьего углеродного атома.

Полученные данные находятся в хорошем согласии с фармакологическими исследованиями этих соединений. У веществ, где степень ориентации высока, биологическая активность наиболее выражена. Это предположение может быть подтверждено при исследовании нескольких рядов биологически активных соединений с упорядоченностью системы.

ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ, ԼԱԿՏԱՄՆԵՐԻ ԵՎ ԻՆԴՈԼՈՒԿԻՆՈԼԻԶԻԴԻՆՆԵՐԻ
ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ԴԻՔՐՈԻԶՄԸ՝ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇՎԱԾ
ՊՈԼԻԻԶՈՐՈՒՄՆԵՆԻ ՆՄՈՒՇՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ, Խ. Կ. ԴԱԴԻՎԱՆԻԱՆ,
Է. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ֆ. Ր. ՇԻՐՈՅԱՆ

Ինֆրակարմիր դիքրոիզմի եղանակով ուսումնասիրված է լակտոնների, լակտամների և ինդոլոխինոլիզինների ածանցյալների կողմնորոշումը ձգված պոլիիզոբուտիլենային նմուշներում: Ցույց է տրված, որ հարթ օղակներ պարունակող լակտամները և լակտոնները կողմնորոշվում են մակրոմոլեկուլյար շղթաների նկատմամբ:

INFRARED DICHOISM OF LACTONES, LACTAMS
AND INDOLOQUINOLIZIDINE DERIVATIVES
IN ORIENTED POLYISOBUTYLENE SAMPLES

R. S. AVOYAN, A. V. MUSHEGHIAN, H. K. DADIVANIAN,
E. V. SARKISIAN and F. R. SHIROYAN

By the method of infrared bichroism it has been shown that lactone, lactams and indoloquinollizidine derivatives are oriented with respect to polyisobutylene chains.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, ДАН СССР, 153, 1062 (1963).
2. E. V. Frisman, A. K. Dadivanian, J. Pol. Sci., C16, 1007 (1967).
3. A. K. Dadivanian, Polymer Preprints, 16, № 2, 654 (1975).
4. J. Umemura, T. Takenaka, S. Hayash, R. Goton, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 46, № 5, (1968).
5. R. D. Freser, T. P. Macrae, Nature, 183, 179 (1959).
6. A. Dafforn, D. E. Kashland, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 68, 2463 (1971).
7. Lord, Miller, Applied Spectroscopy, 10, 115 (1956).
8. Փ. Ր. Շիրոյան, Ա. Ր. Մկրտչյան, Գ. Թ. Կատեվոսյան, Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).