

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1972

Том (A) XIV

№ 3

УДК 547.781.1+547.785.5

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛОВ

Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова,
Ю. Н. Ивлев, Н. Н. Чипанина

Известно о способности N-венилимида (ВИМ) к полимеризации и большой практической ценности поливинилимида (ПВИМ) как легко накрашиваемых соединений, катионных полиэлектролитов и комплексообразователей [1, 2].

Настоящая работа посвящена исследованию полимеризации ВИМ и N-винилбензимидазола (ВБИМ) в гомолитических и гетеролитических условиях и модификации ПВИМ.

Проведенные исследования показали, что в отличие от N-венилииндола [3], ВИМ и ВБИМ не полимеризуются под влиянием ионных катализаторов: галогенидов олова, никеля, кобальта, железа, эфирата трехфтористого бора, галогеноводородов. Это объясняется тем, что в гетеролитических условиях ВИМ связывают катализатор в устойчивый комплекс [4, 5] за счет преобладающего взаимодействия по «пиридиновому» атому азота пятивалентного цикла, который, как показали квантово-механические расчеты [6], имеет наибольший эффективный отрицательный заряд.

Исследование свободно-радикальной полимеризации ВИМ проводили в блоке в интервале температур 60—100°. В результате было найдено, что оба мономера легко превращаются в полимер под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Глубина превращений их за 7 час. достигает 86—93%. Увеличение продолжительности реакции не оказывает заметного влияния на степень конверсии.

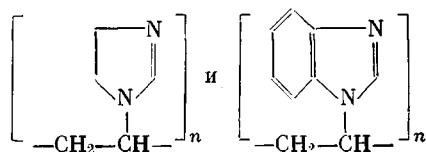
ПВИМ и поливинилбензимидазол (ПВБИМ) представляют собой белые порошки с температурой размягчения в интервале 270—400°, хорошо растворимые в спирте, а ПВИМ растворим полностью в воде. Свойства полученных полимеров, использованных для дальнейших превращений, в сравнении с поливинилиндолом и поливинилбензотриазолом (ПВБТ) приведены в таблице. Молекулярный вес синтезированных поливинилимида > 20 000.

Свойства полимеров

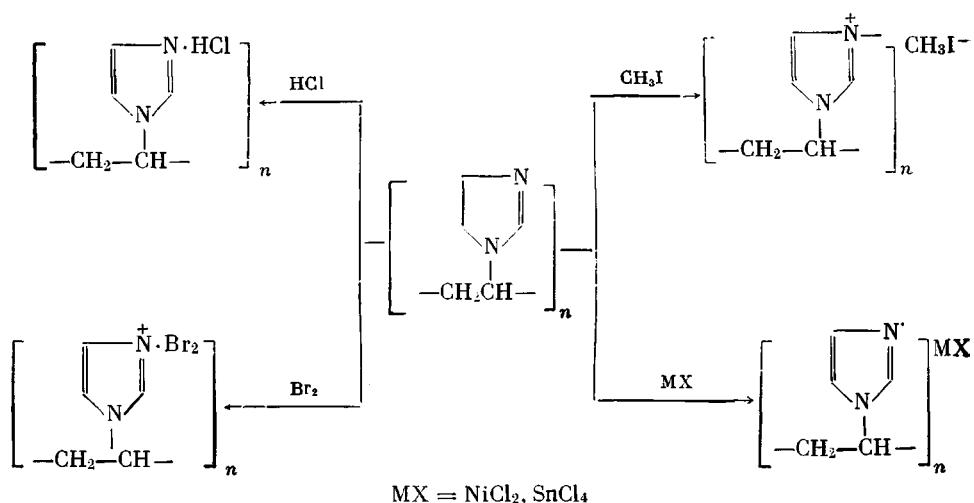
Полимер	Выход, %	Т. пл., °C	η _{уд/c}	N, %		Растворитель
				найдено	вычислено	
Поливинилиндол	99	190—207	0,12	10,30	9,79	Апетон
Поливинилимида	86	303—328	0,30	28,86	29,87	Спирт
Поливинилбензими- да	93	260—274	0,41	19,76	19,43	Спирт
Поливинилбензо- триазол	90	217—248	—	27,56	28,81	Хлороформ

В ИК-спектрах продуктов полимеризации ВИМ и ВБИМ исчезает полоса при 1650 cm^{-1} , обусловленная колебаниями C=C винильной группы и сохраняются все полосы, характерные для гетерокольца (1075, 1090, 1495, 1510, 1600 cm^{-1}).

На основании данных элементарного анализа и ИК-спектров можно предполагать, что полимерная цепь ПВИМ и ПВБИМ построена соответственно из звеньев ВИМ и ВБИМ за счет раскрытия двойной связи винильной группы



С целью модификации ПВИМ было исследовано их взаимодействие с галогенами, галогеналкилами и галогенидами металлов. Установлено, что ПВИМ активно присоединяют бром, хлористый водород, иодистый метил, хлориды Sn, Ni по схеме



Содержание галогенов в полимерных продуктах зависит от соотношения исходных компонентов. При эквимолярном соотношении, а также избытке брома и хлористого водорода образуются соответственно для ПВИМ и ПВБИМ продукты состава



С лучшими выходами реакция галогенирования (45—50%) и гидрогалогенирования (90—100%) соответственно для ПВИМ и ПВБИМ протекает в среде CCl₄ при 20—34°. Продукты реакции представляют собой белые или желтые порошки с т. пл. 260—400°, растворимые в диметилформамиде.

Легко реагируют ПВИМ и ПВБИМ с галогеналкилами. При действии трехкратного количества иодистого метила при 60° на раствор ПВИМ и ПВБИМ образуются продукты состава $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_5 \cdot (\text{CH}_3\text{I})_4]_n$ и $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_5 \cdot (\text{CH}_3\text{I})_4]_n$. Кватернизованные полимеры отличаются высокой температурой размягчения (290—310°), растворимы в диметилформамиде, частично — в бензole, диоксане, ацетоне.

ПВИМ с хлоридами никеля и олова взаимодействуют в среде этилового спирта при комнатной температуре. Состав образующихся полимерных комплексов зависит от соотношения исходных компонентов, природы лиганда и соли. При эквимолярном соотношении ПВИМ, ПВБИМ и NiCl₂ образуются соответственно комплексы состава $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_3 \cdot \text{NiCl}_2]$, и $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot \text{NiCl}_2]_n$. Элементарный анализ комплексов поливинилазолов с хлорным оловом показывает расхождение с вычисленными данными

для состава $\text{SnCl}_4 + 2$ элементарных звена лиганда. Такое несоответствие можно объяснить тем, что в полученных комплексах, по-видимому, нет определенного стехиометрического соотношения SnCl_4 и лиганда, в результате образования координационных узлов с одним и двумя лигандами. Оловосодержащие полимерные комплексные соединения представляют собой порошки белого цвета с т. пл. 250–310°. Продукты взаимодействия ПВИМ и ПВБИМ с NiCl_2 — порошки зеленого или голубого цвета, плавящиеся при более высокой температуре (320–370°). Металлсодержащие полимерные комплексы обладают ограниченной растворимостью.

В ИК-спектрах модифицированных ПВИМ наблюдается смещение полос гетерокольца по сравнению с положением их в спектрах исходных полимеров. Так, полосы при 1493 и 1510 cm^{-1} , характеризующие колебания связей C=C и C=N кольца, смещаются до 1540 и 1570 cm^{-1} . Наблюдается также изменение интенсивностей отдельных полос и появление новых. Частоты внеплоскостных колебаний C—H кольца в области 800–1100 cm^{-1} также смещаются в коротковолновую область. Это характеризует образование полимерных комплексов ПВИМ с галогенами, галогеноводородами, галоидалкилами и галогенидами металлов.

С целью доказательства строения полимерных комплексов, а также сравнения комплексующей способности поливинилазолов и соответствующих винильных мономеров мы исследовали также взаимодействие ВИМ, ВБИМ и винилбензотриазола (ВБТ) с хлорным оловом. Установлено, что при смешении указанных лигандов со $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре в соответствующем растворителе (спирт, эфир, бензол или их смеси) независимо от соотношения исходных компонентов образуются бис-(N-винилазол)оловотетрахлориды с выходом 74–99%. Наличие двух молекул лиганда в этих соединениях согласуется с координационной способностью хлорного олова по отношению к органическим лигандам [7]. Характеристика индивидуальных комплексов N-винилазолов с хлорным оловом приведена в экспериментальной части. До сих пор сведения о подобных комплексах на основе N-винильных пятичлененных гетероциклов в литературе отсутствовали. Известно лишь о способности имидазолов взаимодействовать с хлорным оловом [8]. В ИК-спектрах синтезированных нами комплексов ВИМ (рис. 1, спектр 2) и ВБИМ со SnCl_4 сохраняются полосы винильной группы при 1650 cm^{-1} . Повышаются частоты валентных колебаний кольца 1495–1513 cm^{-1} (ВИМ) и 1510–1540 cm^{-1} (ВБИМ), а также деформационных колебаний кольца 1075–1091 cm^{-1} (ВИМ) и 1090–1100 cm^{-1} (ВБИМ).

В продуктах взаимодействия ПВИМ и ПВБИМ с хлорным оловом (рис. 1, спектр 6) наблюдается смещение частот колебаний гетерокольца 1502–1542, 1580 и 1490–1545 cm^{-1} . Наряду с этим в результате образования координационной связи N...Sn значительно увеличивается интенсивность полосы при 1600–1620 cm^{-1} .

Несколько иначе проявляется спектральное взаимодействие ВБТ со SnCl_4 . Полоса винильной группы 1650 cm^{-1} понижается по частоте на 10 cm^{-1} и уменьшается ее интенсивность. Частоты колебаний кольца смещаются в длинноволновую область спектра (1585 и 1610–1580, 1032–1010 cm^{-1}). Фактически без изменения остается спектр продукта взаимодействия ПВБТ со SnCl_4 по сравнению со спектром исходного лиганда.

Методом ядерного магнитного резонанса на примере мономерных комплексов однозначно установлено [9], что образование донорно-акцепторной связи идет за счет неподеленной пары электронов атома азота пирдинового типа и вакантной орбитали металла.

Измерение магнитной восприимчивости показало, что комплексы ВИМ, ВБТ и их полимеров с хлорным оловом являются диамагнитными в отличие от комплексов N-винилазолов с хлоридом никеля [10]. Электропроводность их изменяется в интервале $1,2 - 3,8 \cdot 10^{-16} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и ха-

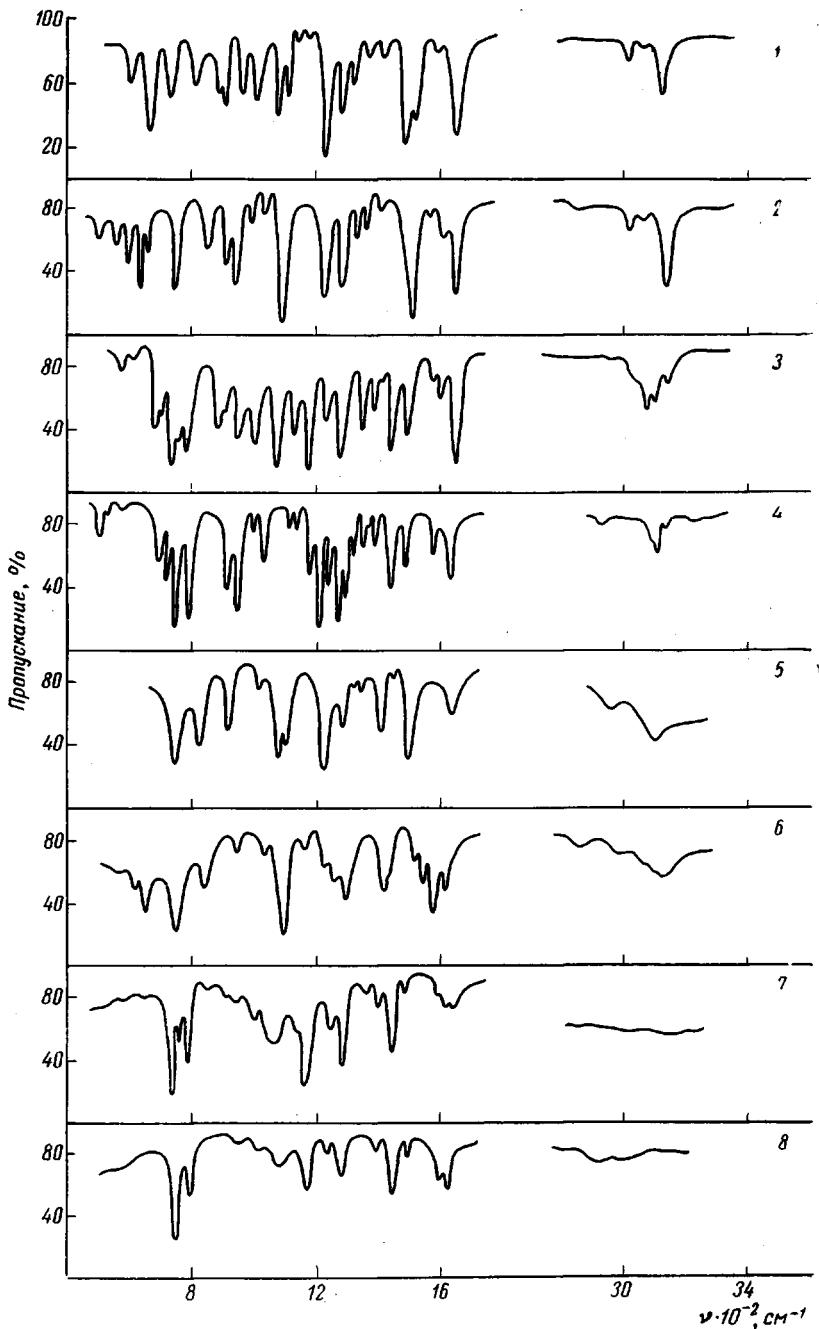


Рис. 1. ИК-спектры:
1 — ВИМ, 2 — ВИМ + SnCl_4 , 3 — ВБТ, 4 — ВБТ + SnCl_4 , 5 — ПВИМ, 6 — ПВИМ +
 SnCl_4 , 7 — ПВБТ, 8 — ПВБТ + SnCl_4

рактеризует как типичные диэлектрики. При нагревании до $130\text{--}180^\circ$ она возрастает на 4—5 порядков.

С целью выяснения термостойкости полученных ПВИМ, мономерных и полимерных комплексов с SnCl_4 было проведено исследование их методом термогравиметрического анализа (рис. 2). ПВИМ постепенно теряет в весе 23 % до 330° , затем начинается его интенсивное разложение и при 500° — полное сгорание. ПВБИМ практически не теряет в весе до 240° ; постепенное разложение до 67 % идет при нагревании до 410° и полностью

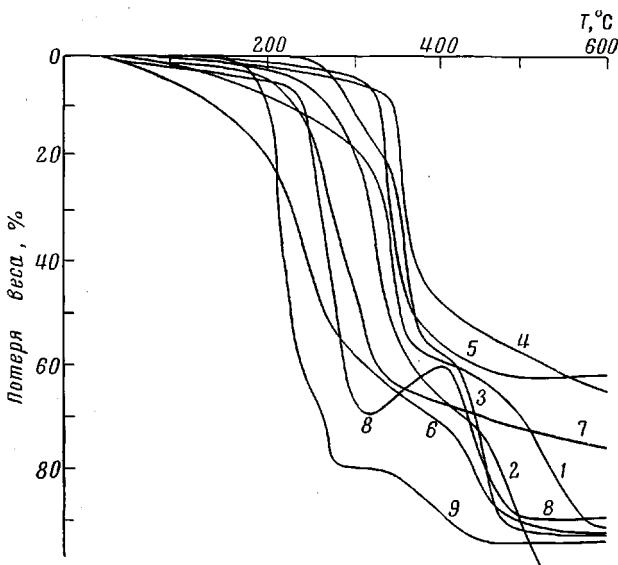


Рис. 2. Термогравиметрические кривые:

1 — ПВИМ, 2 — ПВБИМ, 3 — ПВБТ, 4 — ПВИМ + SnCl₄,
5 — ПВБИМ + SnCl₄, 6 — ПВБТ + SnCl₄, 7 — (ВИМ)₂ · SnCl₄,
8 — (ВБИМ)₂ · SnCl₄, 9 — (ВБТ)₂ · SnCl₄

заканчивается при 545°. Комплексы ВИМ и ВБИМ соответственно до 200—250° теряют в весе всего 5—7%. Устойчивость комплекса ВБТ несколько ниже, начальная температура его интенсивного разложения 180°. При 500—600° мономерные комплексы теряют в весе до 75—95%. Введение тетрахлорида олова в поливинилазолы значительно повышает температуру их начального разложения. ПВИМ + SnCl₄ и ПВБИМ + SnCl₄ при прогревании до 315—340° теряют в весе всего лишь до 6—7%, а при 600° — до 60—65%. Полимерные комплексы обладают большей термостойкостью по сравнению с исходными ПВИМ и ПВБИМ, а также с мономерными комплексами.

Синтез металлоконтролирующих полимерных комплексов можно также осуществить и путем полимеризации в гомолитических условиях мономерных винильных комплексов [11].

Экспериментальная часть

ВИМ, ВБИМ и ВБТ получали взаимодействием соответствующего азота с ацетиленом [12, 13]. ВИМ — т. кип. 80°/10 мм, n_D^{20} 1,5338; ВБИМ — т. кип. 130°/3 мм, n_D^{20} 1,6260; ВБТ — т. кип. 103—104°/3 мм, n_D^{20} 1,6100.

Полимеризация ВИМ. 1,62 г свежеперегнанного мономера и 0,06 г ДАК, дважды перекристаллизованного из метанола, помещали в ампулу. После пропускки азотом ампулу запаивали и выдерживали в термостате при $60 \pm 0,2^\circ$ в течение 7 час. Образовавшийся блок желтого цвета растворяли в абсолютном этиловом спирте и переосаждали ацетоном. Получили 1,32 г (82%) ПВИМ в виде белого порошка с т. пл. 340—374°. Найдено, %: С 63,85; Н 6,47; N 29,98. ($C_5H_6N_2$)_n. Вычислено, %: С 63,80; Н 6,42; N 29,87.

Полимеризация ВБИМ. По аналогичной методике из 3,22 г ВБИМ с добавлением 0,12 г ДАК при $60 \pm 0,2^\circ$ за 18 час. получали 2,89 г (90%) ПВБИМ в виде белого порошка с т. пл. 279—335. Найдено, %: С 75,00; Н 5,62; N 19,82. ($C_9H_8N_2$)_n. Вычислено, %: С 74,97; Н 5,59; N 19,73.

Гидрохлорирование ПВБИМ. В суспензию 0,36 г ПВБИМ в 30 мл CCl₄ при 5° пропускали ток сухого HCl в течение 30 мин., а затем перемешивали еще в течение 0,5 часа. После промывки CCl₄ и сушки в вакууме получено 0,41 г (91%) белого порошка с т. пл. 260—265°. Найдено, %: Cl 18,73. ($C_9H_8N_2$)_n · HCl. Вычислено, %: Cl 17,90.

Бромирование ПВИМ. К раствору 0,1 г ПВИМ в 40 мл этилового спирта в течение 2 час. при 9° прибавляли при перемешивании 0,18 г брома в 40 мл этило-

вого спирта. Получено 0,13 г (46%) желтого порошка с т. пл. 400°, растворимого в диметилформамиде. Найдено, %: В 49,23. $(C_5H_6N_2Br)_n$. Вычислено, %: Br 45,91.

Иодметилат ПВБИМ. Раствор 0,5 г ПВБИМ, 2 г иодистого метила, 2 мл абсолютного этилового спирта в ампуле помещали в термостат при $60^\circ \pm 0,2$. Через полчаса образовавшуюся твердую желтую массу переносили на фильтр и промывали многократно ацетоном. Выделено 0,83 г (92%) иодметилата ПВБИМ в виде желтого порошка с т. пл. 288—303°, растворимого в диметилформамиде. Найдено, %: I 40,05. $[(C_6H_6N_2)_5 \cdot (CH_3I)_4]_n$. Вычислено, %: I 39,41.

Комплекс поливинилимидазола с хлорным оловом. В раствор 1 г полимера в 60 мл этилового спирта прибавляли 1,86 г $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в 15 мл спирта, образовался осадок белого цвета. Реакционную массу перемешивали магнитной мешалкой, оставляли на сутки, затем отделяли на центрифуге и промывали многократно спиртом. После сушки в вакууме получено 2,1 г (89,9%) белого порошка с т. пл. 254—278° (разл.). Найдено, %: С 22,70; Н 3,17; Cl 33,25; Sn 23,61. $[(C_5H_6N_2)_2 \cdot SnCl_4]_n$. Вычислено, %: С 26,76; Н 2,70; Cl 31,64; Sn 26,45.

Синтез бис-(N-винилимидазол)оловотетрахлорида. В раствор 3,7 г $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в 20 мл этилового спирта и 20 мл серного эфира добавляли по каплям 2 г ВИМ. Образовавшийся белый осадок через сутки центрифугировали и промывали многократно эфиром. После сушки в вакууме получено 3,6 г (74,7%) бис-(N-винилимидазол)оловотетрахлорида, т. пл. 261—262° (разл.). Найдено, %: С 25,76; Н 3,58; Cl 29,83; Sn 27,63. $(C_5H_6N_2)_2 \cdot SnCl_4$. Вычислено, %: С 26,76; Н 2,70; Cl 31,64; Sn 26,45.

По аналогичной методике с использованием в качестве растворителя этилового спирта получен бис-(N-винилбензимидазол)оловотетрахлорид, выход 99,5%, т. пл. 280—281° (разл.). Найдено, %: С 38,4; Н 2,76; Cl 25,16; Sn 22,83. $(C_8H_7N_2)_2 \cdot SnCl_4$. Вычислено, %: С 39,39; Н 2,94; Cl 25,87; Sn 21,63. В среде эфиробензольной смеси синтезирован с выходом 57% бис-(N-винилбензотриазол)оловотетрахлорид, т. пл. 245—248° (разл.). Найдено, %: С 34,24; Н 2,43; Cl 26,30; Sn 20,54. $(C_8H_7N_3)_2 \cdot SnCl_4$. Вычислено, %: С 34,89; Н 2,56; Cl 25,78; Sn 21,55. Мономерные комплексы N-винилазолов с хлорным оловом хорошо растворимы в воде, пиррометане, диметилформамиде, они устойчивы в кислой и щелочной среде.

Полимеризация тетра-(винилимидазол)никельдиихлорида ($NiCl_2 \cdot 4VIM$). 0,25 г $NiCl_2 \cdot 4VIM$ [10] растворяли в этиловом спирте, добавляли 0,01 г ДАК и нагревали в термостате при $50^\circ \pm 0,2$ в течение 10 час. Образовавшийся осадок промывали спиртом на фильтре. Выделено 0,14 г (56%) зеленого порошка с т. пл. 348°, нерастворимого в органических растворителях. Найдено, %: Cl 12,28. $(C_5H_6N_2)_3 \cdot NiCl_2$. Вычислено, %: Cl 12,26.

ИК-спектры ПВИМ, ПВБИМ и их комплексов сняты на спектрофотометре UR-10 в области 400—3600 cm^{-1} ; термограммы — на дериватографе марки G-435, фирмы «МОМ». Время эксперимента 200 мин., скорость нагревания на воздухе 3 $\text{град}/\text{мин}$, максимальная температура 600°.

Выходы

1. Показано, что N-винилимидазол и N-винилбензимидазол активно полимеризуются в гомолитических условиях.

2. Разработаны способы получения модифицированных галоген- и металлоксодержащих поливинилимидазолов. Термогравиметрическим методом показана их термическая устойчивость.

3. Впервые синтезированы и охарактеризованы бис-(N-винилазол)-оловотетрахлориды.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
20 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1028338, 1958; Chem. Abstrs, 54, 13744e, 1960.
2. Пат. ФРГ 971934, 1959; Chem. Abstrs, 55, 38766, 1961.
3. Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Н. П. Глазкова, М. Ф. Шостаковский, Химия гетероциклических соединений, 1966, 390.
4. Г. Г. Скворцова, Н. П. Глазкова, Е. С. Домнина, В. К. Воронов, Химия гетероциклических соединений, 1970, 167.
5. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Н. Н. Чипанина, Н. И. Шергина, Журнал химии, 41, 623, 1971.
6. М. Ф. Шостаковский, Н. П. Глазкова, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Л. В. Белоусова, Химия гетероциклических соединений, 1971, 958.
7. О. А. Осипов, Полярные свойства координационных соединений и растворов, изд-во «Химия», 1963, стр. 7.

8. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, В. Г. Панюшин, А. Ф. Пожарский, Ж. общ. химии, 36, 1060, 1966.
 9. В. К. Воронов, Ю. Н. Ивлев, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Химия гетероциклич. соед., 1971, 1416.
 10. Е. С. Домнина, Ю. Н. Ивлев, Н. И. Шергина, Н. Н. Чипанина, Л. В. Белоусова, Ю. Л. Фролов, Г. Г. Скворцова, Ж. общ. химии, 41, 1102, 1971.
 11. Ю. Н. Ивлев, Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, М. Ф. Шостаковский, Авт. свид. 271014; Бюлл. изобретений, 1970, № 17.
 12. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Химия гетероциклич. соед., 1969, 1070.
 13. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Л. П. Махно, Химия гетероциклич. соед., 1970, 1289.
-

SYNTHESIS AND MODIFICATION OF POLYVINYЛИMIDAZOLES

G. G. Skvortsova, E. S. Domnina, N. P. Glazkova, Yu. N. Ivlev,

N. N. Chipanina

Summary

The capacity of N-vinylimidazole and N-vinylbenzimidazole for active polymerization under homolytic conditions has been demonstrated. The interaction of polyvinylimidazoles with halogens, hydrogen halides, alkyl halides and metal chlorides has been investigated. Some methods of preparation of new polymeric halogen- and metal-containing complexes have been developed. The thermal stability of polyvinylimidazoles and their modified derivatives has been proved by a thermogravimetric method. For the first time bis-(N-vinylimidazole)-tin tetrachlorides have been synthesized.
