

УДК 541.64:547.796

## СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛТETРАЗОЛОВ

Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В.,  
Протасова Л. Е., Верещагин Л. И., Гареев Г. А.

Изучена радикальная полимеризация 5-винилтетразола и 1-винил-5-аминотетразола. Мономеры легко полимеризуются по радикальному механизму в присутствии ДАК и окислительно-восстановительных систем. Обнаружено явление ассоциации и ионизации молекул мономеров и полимеров. Установлено, что поли-5-винилтетразол обладает полярографической активностью, что обусловлено наличием кислого протона. Термогравиметрическим методом установлено, что полимеры винилтетразолов термически стабильны до 250–260°, после чего наблюдается их интенсивное разложение. Проведена химическая модификация поли-5-винилтетразола и изучены некоторые физико-химические свойства растворов исходных и модифицированных полимеров.

Производные тетразола нашли применение в медицинской практике, в фотографии в качестве антикоррозийных покрытий [1]. В то же время винильные производные тетразолов остаются мало изученным классом соединений. Относительно полимеризации винилтетразолов имеется лишь несколько источников патентного характера [2–4].

В настоящей работе приведены результаты исследования полимеризационной способности в условиях радикального инициирования 5-винилтетразола (ВТ) и 1-винил-5-аминотетразола (ВАТ), свойств и структуры полимеров.

Полимеризацию ВТ ( $T_{пл}=127^{\circ}$ ) осуществляли в присутствии ДАК в количестве 0,2% от веса мономера в различных растворителях ампульным методом в атмосфере азота. Полученные полимерные продукты высаживали и промывали серным эфиrom. При использовании в качестве инициатора окислительно-восстановительных систем реакцию проводили в трехгорлых колбах при перемешивании в токе азота.

ВАТ ( $T_{пл}=157^{\circ}$ ) полимеризовали в воде с использованием инициирующей системы  $\text{FeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  при постоянном перемешивании в токе инертного газа. Выщавший из реакционной среды полимер отделяли центрифугированием и многократно промывали водой от непрореагированного мономера.

Алкилирование ПВТ осуществляли диметилсульфатом в ДМФА в токе азота при 70° в течение 20 ч, после чего реакционную смесь обрабатывали водой, выпавший полимер переосаждали из ДМФА серным эфиrom. Степень превращения 94–96%.

Полимерные соли ПВТ получали путем взаимодействия полимера с эквимольным или избыточным количеством основания в воде или в этаноле при 20° при перемешивании в течение 2 ч. В качестве оснований использовали различные амины, аммиак,  $\text{NaOH}$ . Полученные полисоли высаживали в ацетон. Состав полимерных солей определяли потенциометрическим титрованием их водных растворов 0,1 м. раствором  $\text{NaOH}$ . Измерения pH проводили на потенциометре pH-340. Молекулярную массу определяли изоцистическим методом [5] в ацетонитриле. В качестве стандарта использовали полиэтиленгликоль с  $M=15\,000$ .

Вязкость измеряли на вискозиметре Уббелоде в ДМФА и ДМСО при 20°. Для турбидиметрического титрования использовали 0,1%-ные растворы ПВТ в ДМФА и ПВАТ в ДМСО, в качестве осадителей применяли подкисленную воду и ацетон соответственно. Оптическую плотность растворов измеряли на фотозлектрическом колориметре ФЭК-56М-У42. Термограммы снимали на дериватографе модели 435 фирмы МОМ; скорость нагревания 6 град/мин. ИК-спектры полимеров записывали на спектрофотометре UR-20 и на спектрофотометре фирмы «Perkin – Elmer» (модель 577) в вазелиновом масле или пленках. ПМР-спектры снимали на приборе марки «Bruker WP200SY» в ДМСО,  $D_6$  и  $D_2\text{O}$ . Полярографические исследования проводили на полярографе марки LP-7 с ртутно-капельным измерительным электродом и каломельным электродом сравнения. Темперту полимеризации ВТ определяли с помощью дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-А.

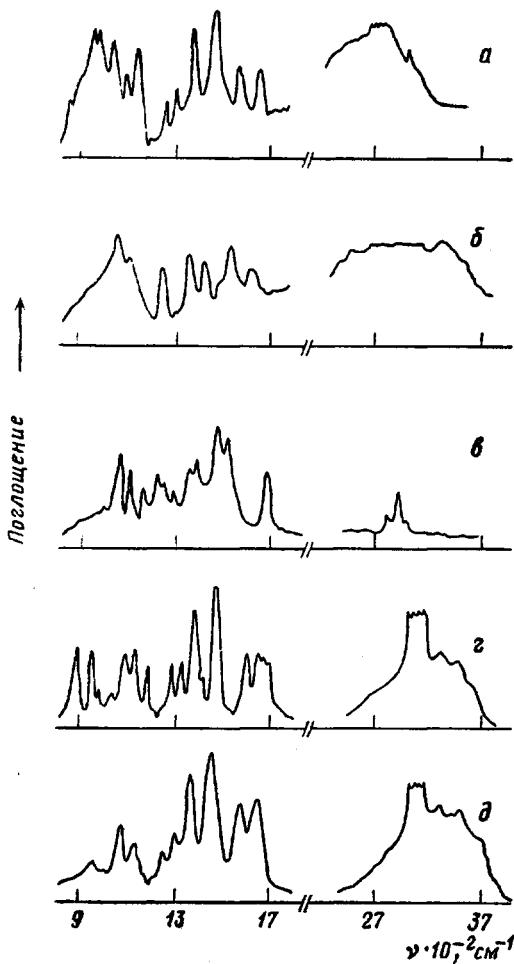


Рис. 1. ИК-спектры ВТ (а), ПВТ (б), метилированного ПВТ (с), ВАТ (д) и ПВАТ (е). Спектры сняты в вазелиновом масле (а, г, д), в КВг (б) и в пленке (с)

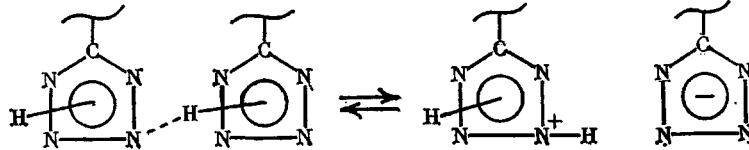
Полимеризация винилтетразолов в условиях свободнорадикального инициирования за 6–13 ч протекает до высоких степеней превращения (таблица), причем активность ВТ выше, чем ВАТ. Тепловой эффект реакции, измеренный для полимеризации ВТ в ДМФА в присутствии ДАК, составляет 74,1 кДж/моль. Использование ДМФА и ДМСО в качестве растворителей обеспечивает гомогенность процесса, но полимеры, полученные в этих растворителях, после выделения и высушивания нерастворимы в органических растворителях.

В ацетоне, этаноле, ацетонитриле и в воде полимеризация протекает с выпадением полимера из реакционной среды. Синтезированный в таких растворителях ПВТ растворим в ДМФА, ДМСО, в смесях вода – ацетон, вода – ацетонитрил, в нейтральном фосфатном буфере, а ПВАТ – в ДМСО.

Молекулярная масса ПВТ, полученного в этаноле в присутствии ДАК, составляет  $2 \cdot 10^6$ .

Спектральными исследованиями установлено, что полимеризация проходит по кратной связи, не затрагивая тетразольного кольца. В ПМР-спектрах полимеров ВТ и ВАТ отсутствуют сигналы протонов винильной группы, характерные для мономеров: 6,89 (квадруплет); 6,34 (дублет); 5,80 м.д. (дублет) – для ВТ и 6,89 (квадруплет); 5,74 (дублет); 5,30 м.д. (дублет) – для ВАТ. В ИК-спектрах полимеров сохраняются полосы деформационных колебаний тетразольного кольца при 1075, 1250, 1450  $\text{cm}^{-1}$ . В ИК-спектрах ВТ и ПВТ (рис. 1, а, б) наряду с присутствием полосы

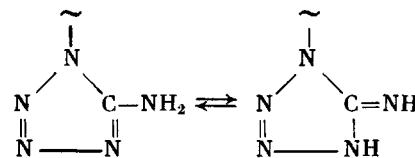
деформационных колебаний связей N—H ( $1570\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается широкая полоса в области  $2200$ – $3700\text{ см}^{-1}$  ( $2500$ – $3700\text{ см}^{-1}$  для ВАТ и ПВАТ (рис. 1,  $g$ ,  $\delta$ )), соответствующая колебаниям ассоциированных связей N—H...N, а также поглощению четвертичного атома азота  $\text{N}^+—\text{H}$  [6], при чем для полимеров поглощение проявляется более интенсивно, чем для исходных мономеров. Это указывает на существование в твердых образцах мономеров и полимеров наряду с обычной молекулярной структурой мономеров и звеньев макромолекул еще двух форм: ассоциированной водородными связями и ионизованной вследствие полного переноса протона



Очевидно, в полимерах возможно как внутри-, так и межмолекулярное N—H...N связывание, приводящее к «сшиванию» макромолекул и нерастворимости их в большинстве органических растворителей.

Полоса поглощения в области  $1620$ – $1650\text{ см}^{-1}$  в спектре ПВТ, отличающаяся от узкой полосы валентных колебаний двойной связи, отнесена нами, исходя из анализа целого ряда модельных систем, к деформационным колебаниям воды, удерживаемой в полимере за счет водородных связей с тетразольными циклами.

Для ВАТ (и звеньев ПВАТ) не исключена возможность существования имино-формы

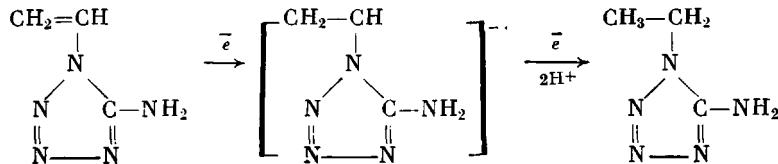


на что указывает, с одной стороны, наличие в ИК-спектре сильной полосы поглощения экзоциклической связи C=N ( $1660\text{ см}^{-1}$ ) [7] и инертность аминогруппы ВАТ в типичных реакциях превращения по группе  $\text{NH}_2$  — с другой.

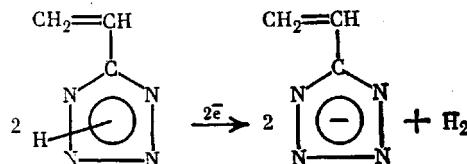
#### Полимеризация 5-винилтетразола и 1-винил-5-аминотетразола

| Инициатор  | Растворитель | T° | Продолжительность, ч | Выход полимера, % |
|--|--------------|----|----------------------|-------------------|
| 5 - в и н и л т е т р а з о л  |              |    |                      |                   |
| ДАК  | Этанол       | 60 | 6                    | 74,5              |
|  | ДМФА         | 60 | 6                    | 86,4              |
|  | ДМСО         | 60 | 6                    | 94,5              |
|  | Ацетон       | 60 | 6                    | 69,8              |
|  | Ацетонитрил  | 60 | 6                    | 70,3              |
| $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  | Вода         | 60 | 4                    | 98,2              |
| $\text{FeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ | »            | 60 | 10                   | 65,0              |
| $\text{FeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$                                | Этанол       | 20 | 9                    | 70,5              |
| ПБ — диметиламилип   | »            | 23 | 7                    | 34,6              |
| $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$             | »            | 23 | 7                    | 25,0              |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CS}(\text{NH}_2)_2$                 | »            | 23 | 11                   | 26,5              |
| $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{CS}(\text{NH}_2)_2$                     | »            |    | 11                   | 27,9              |
| 1 - в и н и л - 5 - а м и н о т е т р а з о л                                      |              |    |                      |                   |
| ДАК  | ДМФА         | 60 | 8                    | 82,5              |
|  | ДМСО         | 60 | 8                    | 76,7              |
| $\text{FeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ | Вода         | 60 | 8                    | 74,5              |
| $\text{FeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ | »            | 60 | 13                   | 96,0              |

Полярографическое исследование мономеров и полимеров на ртутно-капельном электроде показало, что  $E_{0,5}$  восстановления ВАТ ( $-2,700$  В) находится в том же диапазоне потенциалов, что и для других винильных азолов [8]. (Введение электронодонорной группы  $\text{NH}_2$  приводит к сдвигу  $E_{0,5}$  в более катодную область по сравнению с 1-винилтетразолом ( $E_{0,5} = -2,520$  В).) N-алкилзамещенные производные азолов, полимеры винилазолов, в том числе и ПВАТ, полярографически не активны. По аналогии с работой [8], можно предполагать, что восстановление ВАТ протекает с участием винильной группы



В случае С-ванильного производного наблюдали полярографическую активность как у самого ВТ ( $E_{0,5} = -2,070$  В), так и у ПВТ ( $E_{0,5} = -2,200$  В). Значительный сдвиг потенциала для ВТ по сравнению с N-ванильными производными нельзя объяснить, исходя из изменений в распределении электронной плотности. Кроме того, полярографической активностью обладает сам тетразол ( $E_{0,5} = -2,245$  В) и 5- $\beta$ -хлорэтилтетразол ( $E_{0,5} = -2,200$ ). Установлено также, что при замещении в полимере кислого протона на катион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  полимер теряет способность восстанавливаться в наблюдаемом диапазоне потенциалов. Из этого следует, что полярографическая активность С-ванильного мономера обусловлена не наличием двойной связи, а кислотными свойствами, и наблюдалась волна, по-существу, является волной восстановления водорода [9].



Этим же вызвана способность ПВТ к восстановлению.

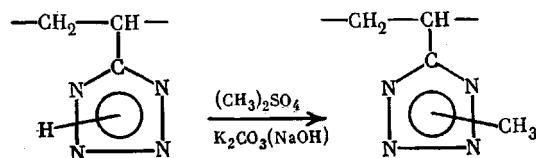
Для качественной характеристики ММР полимеров использовали метод турбидиметрического титрования; вид дифференциальных кривых (рис. 2) свидетельствует о большей однородности по молекулярной массе ПВТ по сравнению с ПВАТ.

Проведенное исследование полимеров методом ТГА (рис. 3) показало, что интенсивное разложение ПВТ и ПВАТ начинается при  $250-260^\circ$  и сопровождается значительным экзоэффектом. Практически полное разложение достигается при  $600$  (ПВТ) и  $560^\circ$  (ПВАТ).

В ДМФА и ДМСО поли-5-ванилтетразол проявляет свойства слабых поликислот, что выражается в возрастании приведенной вязкости с разбавлением. ПВАТ полиэлектролитных свойств не проявляет; его  $[\eta]$  в ДМСО при  $20^\circ$  равна  $0,76$  дL/g.

Ограниченнная растворимость ПВТ и ПВАТ создает затруднения для дальнейшего исследования их свойств и практического применения. Модификация готовых полимеров позволяет придавать им растворимость в воде или органических растворителях.

ПВТ легко алкилируется диметилсульфатом в присутствии поташа или гидроксида натрия



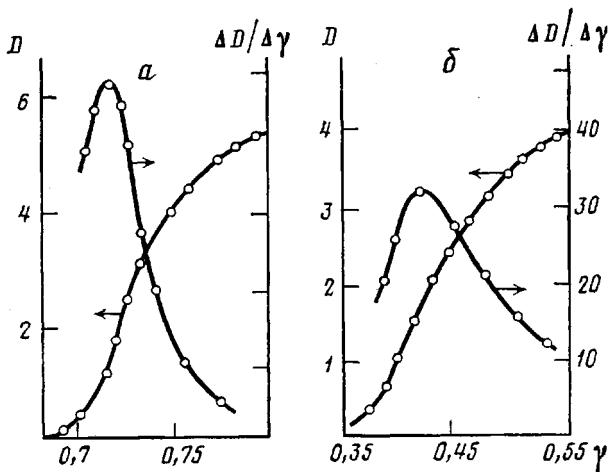


Рис. 2. Результаты турбидиметрического титрования ПВТ  
(*a*) и ПВАТ (*б*)

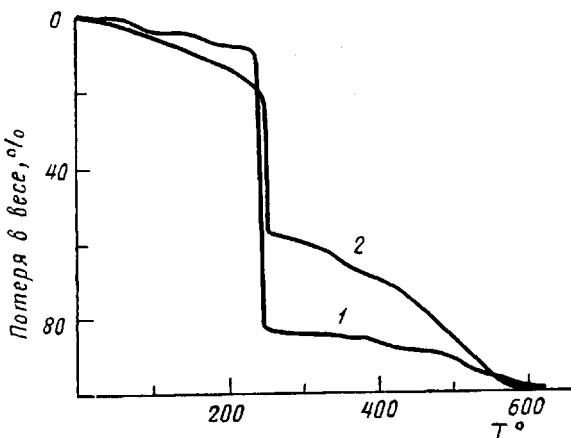


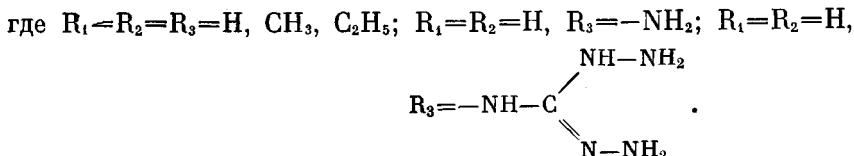
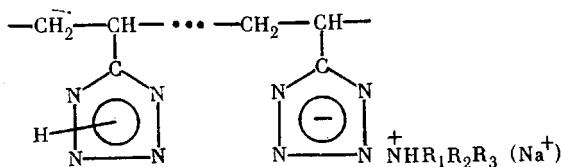
Рис. 3. Динамический термогравиметрический анализ ПВТ  
(1) и ПВАТ (2)

В результате получается два изомера с расположением метильной группы при  $N_1$  и  $N_2$  атомах азота тетразольного кольца. Сигналы обоих изомеров четко проявляются в ПМР-спектре. Синглет с хим. сдвигом 3,63 м. д. относится (в соответствии с работой [10]) к резонансу метильных протонов при  $N_1$  атоме азота, а синглет 4,17 м. д.—к  $N_2$ -изомеру, причем измерение интенсивности сигналов показало, что соотношение изомеров  $N_1 : N_2 = 2 : 3$ . Замена протона на метильную группу в тетразольном кольце приводит к исчезновению в ИК-спектре (рис. 1, *в*) полосы 2200—3700  $\text{см}^{-1}$ , одновременно исчезает полоса деформационных колебаний связи N—H при 1560  $\text{см}^{-1}$ . Отсутствие водородных связей в метилированном ПВТ обеспечивает его лучшую растворимость в органических растворителях по сравнению с исходным полимером.

Наличие у ПВТ кислотных свойств позволяет реакцией с основаниями получать на его основе различные водорастворимые полисоли. Имеются сведения об образовании на основе ПВТ, синтезированного путем химической модификации поликарбонитрила, гидразиновых и триаминогуанидиновых полисолей [11, 12].

Нами получены полимерные соли ПВТ реакцией с гидроксидом натрия, аминами, аммиаком, гидразингидратом, причем реакция между ПВТ и основанием не протекает нацело, в полимерной соли содержатся звенья

## ВТ как в кислой, так и в солевой форме



Исследование водных растворов полисолей показало наличие у них полиэлектролитных свойств. Удельная электропроводность водных растворов полисолей изменяется в интервале  $(0,83-4,5) \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. шк., 1978, с. 218.
2. Пат. 3036086 (США).—Опубл. в РЖХим, 1963, 23T76П.
3. Lohr A. Burkhardt. Pat. 3332353 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1967, v. 67, 100663v.
4. Finnegan W. G., Henry Ronald A. Pat. 3004959 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1962, v. 56, 15518d.
5. Твердохлебова И. И. Успехи химии, 1958, т. 27, № 8, с. 990.
6. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
7. Schafild K., Grimmel M. R., Keene B. R. T. Heteroaromatic Nitrogen Compounds. The Azoles. L.-N. Y.-Melbourn: Cambridge Univ., 1974. 419 p.
8. Лопырев В. А., Кашик Т. Н., Протасова Л. Е. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 594.
9. Хейфец Л. Я., Пржиялговская Н. М., Дмитриевская Л. И. Журн. общ. химии, 1971, т. 41, № 3, с. 540.
10. Butler R. Advances in Heterocyclic Chemistry. Tetrazoles. England: University of East Anglia Norwich, 1977, v. 21.
11. Пат. 3096312 (США).—Опубл. в РЖХим, 1965, 9C186П.
12. Пат. 3397196 (США).—Опубл. в РЖХим, 1970, 2C295П.

Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
23.VII.1984

## SYNTHESIS, STUDY AND CHEMICAL MODIFICATION OF VINYL TETRAZOLE POLYMERS

Kizhnyaev V. N., Kruglova V. A., Ratovskii G. V., Protasova L. Ye., Vereshchagin L. I., Gareev G. A.

### Summary

Radical polymerization of 5-vinyltetrazole and 1-vinyl-5-aminotetrazole has been studied. Monomers are easily polymerized in the presence of radical initiators. Association and ionization of monomers and polymers molecules were observed. Poly-5-vinyltetrazole was found to have the polarographic activity because of the presence of the acidic proton. The thermal stability of polyvinyltetrazoles up to 250-260° was shown by thermogravimetric method, for higher temperatures the intensive degradation was observed. Poly-5-vinyltetrazole was chemically modified and some physico-chemical properties of solutions of initial and modified polymers were studied.