

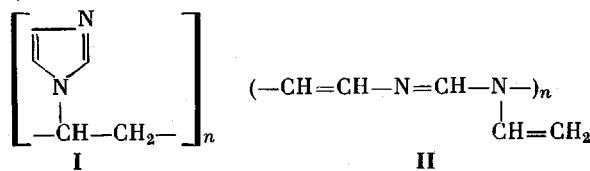
УДК 541(64+138):547.77

© 1990 В. А. Лопырев, Т. Н. Кашик, Т. Г. Ермакова,
Э. И. Бродская, Л. Г. Колзунова, Н. Я. Коварский

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЯТИЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Исследована электрохимически инициированная полимеризация 1-винилпиррола, 1-ванилимидазола и 1-ванил-1,2,4-триазола при различных плотностях тока. При малых плотностях тока протекает обычная полимеризация по двойной связи винильной группы. Для каждого мономера существует своя критическая плотность тока, при которой начинает раскрываться гетероциклическое кольцо. Пиррольное кольцо раскрывается при меньших плотностях тока, чем имидазольное и тем более чем 1,2,4-триазольное. При плотностях тока выше критических образуются сополимеры, в состав которых наряду с обычными мономерными звенями входят полисопряженные участки, образованные за счет раскрытия гетероциклических колец.

Электрохимически инициированная полимеризация (ЭХИП) винильных производных азотсодержащих ароматических гетероциклических соединений практически не изучена. В литературе имеется лишь одна публикация, в которой сообщено о ЭХИП 1-ванилимидазола на германиевом катоде при плотности тока 520 мА/см² [1]. Авторы утверждали, что наряду с обычной полимеризацией по двойной связи винильной группы образуется и другой полимер полисопряженной структуры за счет раскрытия гетероцикла.



При этом продукт полимеризации по винильной группе (поливинил-имидазол I) выделяли осаждением из концентрированного ацетонового раствора в воду. Последнее обстоятельство вызвало у нас определенные сомнения, поскольку известно, что соединение I хорошо растворяется в воде [2, 3]. Это побудило нас провести более обстоятельное исследование ЭХИП 1-ванилимида и некоторых других винильных производных пятичленных азотсодержащих ароматических гетероциклов.

1-Винилимидазол (ВИ), 1-винилпиррол (ВП), 1-винил-1,2,4-триазол (ВТ) получали по методикам [4–6]. Эталонные поли-1-винилимидазол, поли-1-винилпиррол, поли-1-винил-1,2,4-триазол синтезировали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров по методикам [2, 7, 8]. Электролиз проводили в системе мономер – электрорхимический фон (перхлорат лития) при комнатной температуре с помощью потенциостата П-5827М в стеклянном однокамерном электролизере. Катодом служила германиевая пластинка площадью 10 см², анодом – платаина. Из реакционной массы полимеры ВИ и ВТ осаждали ацетоном, а полимеры ВП – гексаном. Осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре «Specord IR-75» в таблетках с КВг (2–10 мг на 800 мг КВг). УФ-спектры поглощения полимеров в ДМФА регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» в области 260–450 нм ($c=3\%$). Фракционирование полимеров проводили при 20° методом дробного растворения по известной методике [9]. В качестве растворителя при фракционировании использовали ДМФА, осадителя – ацетон.

Таблица 1

**Содержание структур типа I в сополимерах
1-ванилимидазола, полученных при ЭХИП
($i=750 \text{ mA/cm}^2$, $t=15 \text{ ч}$)**

Сополимер	Содержание структур типа I (по полосе 920 см^{-1}), %
ПВИ нефракционированный	62
ПВИ, фракции:	
1	60
2	60
3	56
4	58

Таблица 2

**Содержание структур типа IV в сополимерах
1-ванилпиррола и 1-ванил-1,2,4-триазола
($i=1000 \text{ mA/cm}^2$, $t=15 \text{ ч}$)**

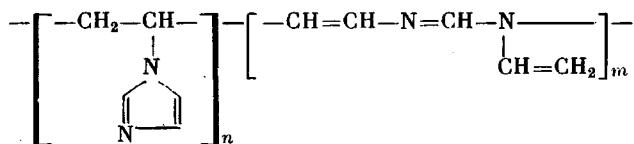
Сополимер	Содержание структур типа IV, %	
	по полосе 870 см^{-1}	по полосе 1000 см^{-1}
ПВТ нефракционированный	80	80
ПВТ, фракции:		
1	75	75
2	76	74
3	76	74
4	80	80
ПВП нефракционированный	35 *	35 **

* Определено по полосе 708 см^{-1} ; ** По полосе 1300 см^{-1} .

При точном воспроизведении условий, описанных в работе [1], после проведения электролиза и осаждения ацетоном мы выделили коричневый полимер, которому ранее приписывали структуру II. Однако наши многочисленные попытки выделить какой-либо другой полимер осаждением концентрированных ацетоновых растворов в воду, как это сделано в работе [1], оказались безуспешными.

ИК-спектры осадка, не растворимого в ацетоне, показали, что в них содержатся полосы, характерные для имидазольного цикла (920 см^{-1}), винильной группы (970 см^{-1} , 1640 см^{-1}) и полоса, свойственная полисопряженной структуре (1600 — 1700 см^{-1}). Наличие свободной винильной группы и нераскрытоого имидазольного кольца может свидетельствовать либо об образовании смеси двух полимеров, либо об образовании сополимера, в состав которого входят оба типа звеньев.

Для выяснения данного вопроса мы провели фракционирование тщательно отмытого водой осадка. При этом предполагалось, что если имеем смесь полимеров I и II, то полимер I перейдет в водный раствор. При фракционировании выделено четыре фракции. В ИК-спектрах каждой фракции содержатся полосы, характерные для обеих структур. Нами не выделены фракции, которые бы содержали только звенья I или II, что указывает на образование сополимеров



III

В УФ-спектрах растворов этих сополимеров наблюдается длинноволновый спад до 450 nm , как и в спектрах полиенов [10].

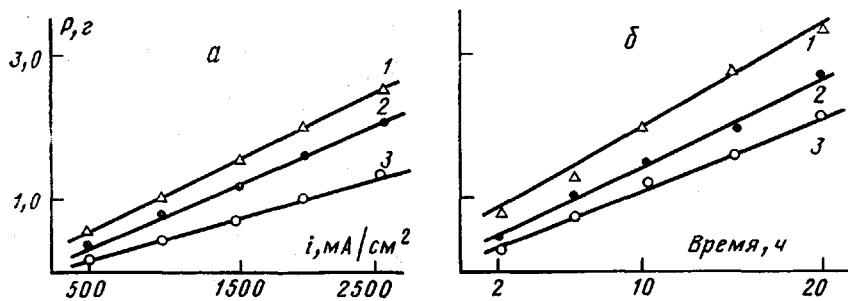


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров на основе 1-винилпиррола (1), 1-ванилимидазола (2), 1-ванил-1,2,4-триазола (3) от плотности тока (а) и от продолжительности электролиза (б)

Количественное содержание звеньев I в сополимерах рассчитывали по характеристическим полосам колебаний имидазольного цикла (920 см^{-1}). В качестве эталона использовали образцы с заведомой структурой I. Содержание звеньев I в сополимере рассчитывали по формуле

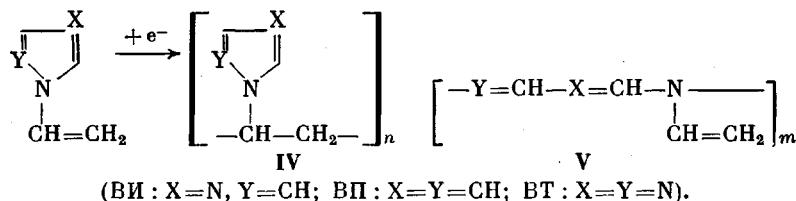
$$A = \frac{D_c P_a}{D_a P_c} \cdot 100\%,$$

где D_c и D_a — оптическая плотность характеристических полос в ИК-спектрах для сополимера и эталона соответственно; P_c и P_a — навески сополимера и эталона соответственно (2—10 мг). Относительная ошибка определения равна $\pm 5\%$.

Как видно из табл. 1, состав образцов при фракционировании практически не меняется, что является дополнительным свидетельством образования сополимеров.

Аналогичные результаты были получены при электрохимически инициированной полимеризации ВИ и ВП (табл. 2).

Таким образом, в процессе электрохимически инициированной полимеризации ВИ, ВП, ВТ при плотностях тока 500 mA/cm^2 получены сополимеры, содержащие два типа звеньев



Выходы сополимеров P в зависимости от продолжительности электролиза τ и плотности тока i представлены на рис. 1. С увеличением плотности тока и времени электролиза выход полимерного продукта возрастает, причем при одних и тех же значениях i и τ выход сополимера выше для ВП, чем для ВИ и ВТ.

Соотношение звеньев в сополимерах не зависит от продолжительности процесса, в то время как плотность тока является фактором, определяющим состав сополимеров.

На рис. 2 показана зависимость составов сополимеров от величины плотности тока. Содержание звеньев IV с увеличением плотности тока в сополимерах уменьшается. При одних и тех же значениях плотности тока пиррольное кольцо раскрывается легче, чем имидазольное и, тем более, 1,2,4-триазольное, что согласуется с данными по возрастанию ароматичности гетерокольца в ряду: пиррол < имидазол < 1,2,4-триазол [11].

Следует отметить, что для каждого мономера существует своя критическая плотность тока, при которой начинает раскрываться гетероциклическое кольцо. Электрохимическая полимеризация ВИ с плотностью тока, не превышающей 350 mA/cm^2 приводит к образованию гомополиме-

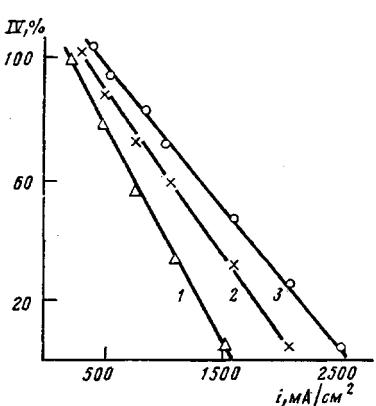


Рис. 2

Рис. 2. Изменение содержания звеньев IV в сополимерах на основе 1-винилпиррола (1), 1-ванилимидазола (2), 1-ванил-1,2,4-триазола (3) в зависимости от плотности тока

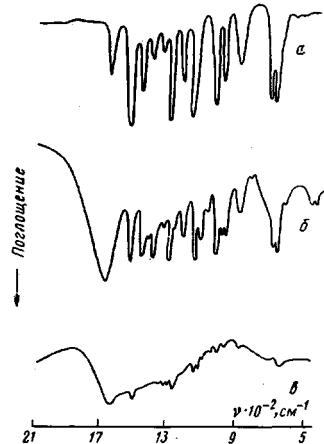


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры полимеров на основе 1-ванил-1,2,4-триазола: а – структура гомополимера типа IV, $i=450 \text{ mA/cm}^2$; б – структура сополимера со звеньями IV и V, $i=1000 \text{ mA/cm}^2$; в – графитоподобная структура, $i=2000 \text{ mA/cm}^2$

ра I. При плотностях тока 350–1750 mA/cm^2 образуются сополимеры III, а при плотностях тока выше 1750 mA/cm^2 формируются черные нерастворимые продукты, ИК-спектры которых аналогичны спектрам соединений графитовой структуры [12]. Образование этих графитоподобных продуктов обусловлено вторичными реакциями по двойным связям винильной группы.

Аналогичные результаты получены для ВП: гомополимер IV образуется до плотности тока 250 mA/cm^2 , сополимеры – при плотностях тока 250–1500 mA/cm^2 , а выше 1500 mA/cm^2 – черные нерастворимые продукты. Образование полимера IV на основе ВТ наблюдается до $i=450 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 3, а), сополимеров при $i=450–2000 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 3, б), графитоподобных полимеров – при $i>2000 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 3, в).

Таким образом, изменяя плотность тока, можно управлять процессом полимеризации, варьировать соотношение звеньев различного типа в сополимерах, понижая при этом до минимума содержание каждого из них.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trifonov A. L., Schopov J., Kolev D. J., Tsonov J. // Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci. 1975. V. 28. № 6. P. 767.
2. Скворцова Г. Г., Домнин Е. С., Глазкова Н. П., Ивлев Ю. Н., Чипанина Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 3. С. 587.
3. Кокорин А. И., Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кузнецова Н. П., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
4. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Глазкова Н. П., Домнин Е. С. // Химия гетероциклических соединений. 1969. № 6. С. 1070.
5. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Коростова С. Е., Васильев А. Н., Балабанова А. Н. // Химия гетероциклических соединений. 1977. № 2. С. 213.
6. Махно Л. П., Ермакова Т. Г., Домнин Е. С., Татарова Л. А., Скворцова Г. Г., Лопырев В. А. А. с. 464584 СССР // Б. И. 1975. № 11.
7. Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Г. А., Михалева А. И., Коростова С. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 103.
8. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Разводовский Е. Ф., Берлин А. А., Ениколов Н. С. А. с. 647310 СССР // Б. И. 1979. № 11.
9. Фракционирование полимеров/Под ред. Кантова М. М. М., 1971. С. 61.
10. Драбкин И. А., Царюк В. И., Черкашин М. И., Кисилица П. П., Часер М. Г., Чигирь А. И., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1727.

11. Пожарский А. Ф. // Химия гетероциклических соединений. 1985. № 7. С. 867.
12. Прикладная инфракрасная спектроскопия/Под ред. Кендала Д. М., 1970. С. 376.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
02.08.88

Институт химии ДВНЦ АН СССР

V. A. Lopyrev, T. N. Kashik, T. G. Yermakova, E. I. Brodskaya,
L. G. Kolzunova, N. Ya. Kovarskii

ELECTROCHEMICALLY INITIATED POLYMERIZATION OF VINYL
DERIVATIVES OF FIVE-MEMBER NITROGEN-CONTAINING AROMATIC
HETEROCYCLES

S u m m a r y

Electrochemically initiated polymerization of 1-vinylpyrrol, 1-vinylimidazole and 1-vinyl-1,2,4-triazole has been studied for various current densities. For low current densities the usual polymerization via double bond of the vinyl group proceeds. Each monomer has own critical current density when the heterocyclic ring begins to open. For the pyrrol ring this current density is lower than for the imidazole one and all the more that for the 1,2,4-triazole one. For current densities being higher than critical ones the copolymers are formed containing besides the usual monomer units the polyconjugated fragments being formed as a result of heterocyclic rings opening.