

УДК 541.64:547.315

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-АЛЛЕНИЛАЗОЛОВ

© 2003 г. Л. В. Морозова, И. В. Татаринова, М. В. Маркова,
А. И. Михалева, О. А. Таракова, Б. А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 08.04.2003 г.
Принята в печать 01.07.2003 г.

N-Алленилазолы (N-алленилимидаэол, N-алленил-2-метилимидаэол, N-алленилпиразол, N-алленилтриазол) легко полимеризуются в присутствии ДАК, а также в условиях термического инициирования, образуя с количественным выходом линейные растворимые олигомеры ($M = 1400\text{--}3900$) с двойными связями в боковой цепи, а также содержащие полисопряженные (поливиниловые) блоки. На примере реакции CoCl_2 с поли-N-алленил-2-метилимидаэолом показана возможность синтеза полимерных металлокомплексов.

Аллениловые мономеры представляют большой интерес для синтеза функционализированных полимеров, пригодных для целенаправленного дизайна высокомолекулярных соединений различного назначения [1–3].

Алленилазолы – перспективные мономеры [4–6], недавно дополнившие ряд доступных аллениловых соединений, включающий аллоксиаллены [3, 7–11], винилоксиаллены [12, 13], алленилглицидиловый эфир [1, 2], аллениловый эфир олигоксиэтилена [14].

Ранее на примере 1-алленилпиррола, 1-алленил-2-фенилпиррола, 1-алленил-4,5,6,7-тетрагидроиндола нами исследована полимеризация первых представителей алленилазолов и обнаружены специфические особенности строения и свойств образующихся полимеров [15, 16].

В настоящей работе с целью получения новых функционализированных сопряженных полимеров с азольными циклами в боковой цепи, способных к образованию комплексов с солями металлов, впервые исследована радикальная полимеризация ряда новых N-алленилазолов.

E-mail: morozova@irioch.irk.ru (Морозова Людмила Васильевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры

N-Алленилазолы – N-алленилимидаэол (АИ), N-алленил-2-метилимидаэол (АМИ), N-алленилпиразол (АП), N-алленилтриазол (АТ) – получали и очищали по методу [4]. Для полимеризации использовали свежеперегнанные под аргоном N-алленилазолы, чистоту контролировали методом ИК- и ПМР-спектроскопии, константы мономеров приведены в табл. 1.

Характеристика полимеров

ИК-спектры полимеров N-алленилазолов записывали на спектрометре “Specord IR-75” в пленках из этанола или в таблетках с КBr.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе “Bruker”, модель DPX 400 (400 МГц) в CD_3OD и DMSO-d_6 , стандарт ГМДС.

ММ полимеров определяли изopiестическим методом [17].

Таблица 1. Характеристики мономерных N-алленилазолов

Алленилазол	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}/\text{Па}$	n_D^{20}
АИ	92/1330	1.5628
АМИ	75/266	1.5558
АП	62/1460	1.5532
АТ	66/532	1.5452

Растворители очищали по общепринятым методикам, ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола.

Полимеризацию проводили в ампулах в атмосфере аргона, в блоке или в бензole.

Полимеры очищали переосаждением из метанола в смесь диэтилового и петролейного эфиров (1 : 1). Поли-N-алленилазолы – порошки кремового цвета, хорошо растворимые в ДМСО, ДМФА и спиртах.

Комплекс ПАМИ с CoCl_2 получали, смешивая раствор 0.2 г (1.66 ммоля, расчет на мономерное звено) полимера ($M = 2.4 \times 10^3$) в 3 мл этанола с раствором 0.2 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.84 ммоля CoCl_2) в 2 мл этанола. Практически сразу после смешивания растворов выпадает осадок сине-зеленого цвета. Реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 3 ч. Полученный комплекс отфильтровывали, промывали этанолом от непрореагировавших продуктов, затем промывали диэтиловым эфиром и высушивали до постоянной массы под вакуумом. Получено 0.34 г (выход 85%) сине-зеленого порошка, не расплавляющегося при нагревании до 390°C.

Найдено, С 43.86; Н 4.58; N 14.87; Co 15.75; Cl 19.51.
%:

Для $\text{PAMI}_2 \cdot \text{CoCl}_2$

вычислено, С 45.42; Н 4.33; N 15.14; Co 15.93; Cl 19.17.
%:

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мономерные N-алленилазолы получены в одну препаративную стадию прямым алленированием азолов пропаргилбромидом в системе КОН–ДМСО [4].

Как показали эксперименты, N-алленилазолы – высокоактивные мономеры, легко полимеризующиеся в присутствии ДАК, а также в условиях термического инициирования и спонтанно (хранение при комнатной температуре), как по 1,2-, так и по 2,3-положениям алленильной группы, образуя линейные, растворимые полимеры с реакционноспособными двойными связями (табл. 2).

Общей для всех исследованных мономеров особенностью является низкая ММ образующихся полимеров – 1400–3900 (табл. 2). Ранее [15, 16] нами установлено, что радикальная полимеризация N-алленилпиррола, N-алленил-2-фенилпиррола и N-алленил-4,5,6,7-тетрагидроиндола так-

Таблица 2. Радикальная полимеризация N-алленилазолов (мономер : бензол = 1 : 1)

ДАК, мас. %	T, °C	Время реакции, ч	Выход, %	$M \times 10^{-3}$
N-Алленилимидазол				
Нет	20	300	58	1.7
Нет	60	19	93	1.9
0.5	60	19	99	2.8
1.0	60	19	97	2.7
2.0	60	19	99	2.7
0.5	60	6	99	1.6
0.5	60	12	99	1.8
0.5	70	19	93	2.4
0.5	80	19	93	2.7
0.5	60	19	99*	3.0
0.5	60	19	67**	2.5
N-Алленил-2-метилимидазол				
2.0	60	19	87	2.4
2.0	70	19	80	2.8
2.0	80	19	96	2.5
2.0	60	19	96*	3.6
2.0	60	19	73**	2.8
N-Алленилпиразол				
2.0	60	19	80	1.6
2.0	70	19	73	1.7
2.0	80	19	73	1.7
2.0	60	19	83*	1.9
2.0	60	19	53**	1.6
N-Алленилтриазол				
Нет	20	300	99	1.9
Нет	60	25	99	3.0
0.5	60	25	99	3.3
1.0	60	25	96	3.9
2.0	60	25	99	3.8
0.5	60	6	99	1.4
0.5	60	12	99	1.8
0.5	60	19	93	3.6
0.5	70	19	99	3.3
0.5	80	19	67	3.5
0.5	60	6	99	2.9

* Полимеризация в массе.

** Мономер : бензол = 1 : 2.

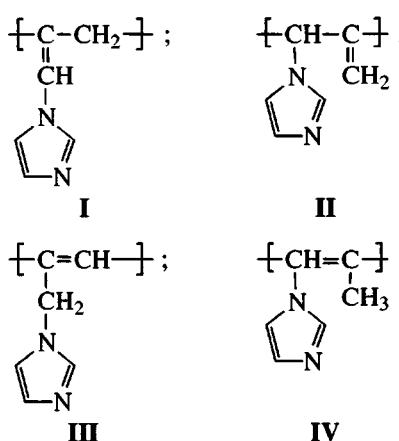
же приводит к продуктам олигомерного характера ($M = (1.500–4.8 \times 10^3)$).

Структура полимеров N-алленилазолов доказана на основании анализа ИК- и ПМР-спектров. Полоса валентных колебаний алленовой связи

$\text{C}=\text{C}=\text{C}$ в области 1960 cm^{-1} (практически не зависящая от строения гетероцикла в мономерах [4]) исчезает из спектров всех исследованных поли- N -алленилазолов, в то же время полосы азольных циклов остаются неизменными. ИК-спектры указывают на наличие в полимерах нескольких типов двойных связей: $\text{N}-\text{CH}_2 = (1640, 3020 \text{ cm}^{-1})$ [18, 19], $\text{C}=\text{CH}_2$ – экзометиленовая группа боковой цепи ($1655, 3100 \text{ cm}^{-1}$) [1, 19]. Фон и слабые максимумы в области $920\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ (деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в полиенах) фиксируют присутствие полисопряженных двойных связей [1, 19].

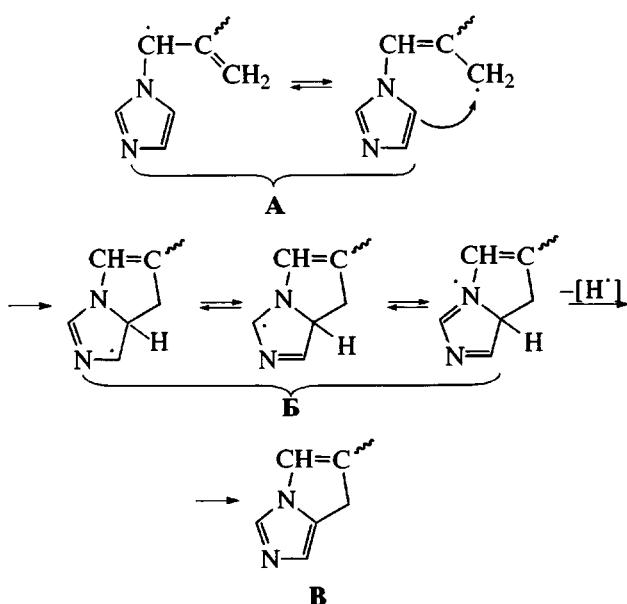
ПМР-спектры также подтверждают предложенную структуру макромолекул. Поли-N-алленилазолы имеют типичные для полимеров уширенные сигналы в ПМР-спектрах, причем положение протонов азольного кольца в мономерах и соответствующих полимерах практически не изменяется. Спектры исследованных полимеров фиксируют сигналы олефиновых протонов – 4.70–4.80 м.д. ($\text{CH}_2=\text{C}$) и сигналы в области 6.88–7.00 м.д. ($\text{N}-\text{CH}=\text{C}$). Кроме того, в спектрах имеются сигналы 3.25–3.35 м.д. (группы CH_2) и сигналы 2.18–2.41 м.д. (группы CH_3 структур IV). Сигналы CH_2 -протонов алленовой группы (5.53, 5.67 м.д.) отсутствуют.

Спектральные данные в совокупности с ранее полученной нами информацией о строении полиг-
N-алленилпирролов [15, 16] свидетельствуют о
следующей структуре макромолекул N-аллени-
лазолов (на примере N-алленилимидазола):



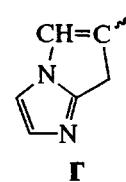
Присутствие полиацетиленовых фрагментов III и IV в макромолекулах полимеров азолов обусловлено, как это показано в работах [15, 16], прототропной изомеризацией олефиновых групп I и II.

Низкие ММ полимеров при практически количественном их выходе указывают на большой вклад в процесс полимеризации передачи цепи на мономер, а также на возможность образования макроциклических структур. Термодинамически выгодный процесс передачи цепи на мономер может включать внутримолекулярную атаку амбидентного растущего радикала А на гетероцикл (в положение 2 или 5) с образованием малореакционноспособного радикала Б (в случае атаки положения 5), далее ароматизирующуюся путем выброса атома водорода с образованием концевой пирролиноимидазольной структуры В:



Радикал водорода, присоединяясь к другой молекуле мономера, инициирует новую цепь.

В случае внутримолекулярной атаки в растущем радикале А положения 2 имидазольного цикла можно ожидать образования изомерных концевых структур Г:



Структуру макромолекул, как это показано для поли-*N*-алленилимидазола, можно целенаправленно изменять, варьировать количественное соотношение структурных блоков, меняя концентрацию мономеров в реакционной смеси или повышая температуру синтеза. Так, в ПАМИ,

Таблица 3. Влияние условий полимеризации на соотношение структурных единиц в макромолекулах поли-N-алленилазолов

Условия синтеза полимеров*			Содержание (%) структур			
ДАК, мас. %	T, °C	Время реакции, ч	I	II	III	IV
Поли-N-алленилимидазол						
Нет	60	19	31	35	16	18
0.5	60	19	28	27	20	25
0.5**	60	19	37	36	14	13
0.5	70	19	39	32	19	10
0.5	80	19	40	34	17	9
Поли-N-алленилтриазол						
Нет	20	300	29	38	21	12
Нет	60	25	27	40	20	13
0.5	60	25	34	33	19	14
0.5	70	25	31	31	28	10
0.5	80	19	31	38	21	10

* Мономер : бензол = 1 : 1.

** Без растворителя.

полученном в массе при 60°C, соотношение блоков I, II, III, IV составляет 37, 36, 14 и 13% соответственно (расчет по данным ПМР-спектроскопии – табл. 3). При той же температуре и разбавлении реакционной смеси бензолом доля полиеновых структур III, IV возрастает до 20, 25% соответственно.

В макромолекулах поли-N-алленилазолов доля структур I, II с двойными связями в боковой цепи всегда больше (в совокупности 55–74%), чем доля поливинилевых фрагментов III, IV (табл. 3). Присутствие поливинилевых блоков обуславливает парамагнитные свойства поли-N-алленилазолов. ЭПР-спектры ПАМИ (полимеризация, инициированная ДАК и термическая) фиксируют симметричные синглеты с характеристиками, соответствующими полисопряженным системам, концентрация неспаренных электронов 2×10^{17} спин/г, $\Delta H - 0.7$ мТл и 5.4×10^{16} спин/г, $\Delta H - 0.8$ мТл соответственно.

Известно, что мономерные N-алленилазолы (в том числе и N-алленилимидазол) образуют с хлоридами и ацетатами металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и т.д.) комплексы с центром координации по N^3 атому азота гетерокольца [20]. Такие комплексы

стабильны и перспективны для использования в качестве антидотов и антигипоксантов [20, 21].

Способность поли-N-алленилазолов к образованию комплексов с солями переходных металлов проиллюстрирована нами на примере реакции CoCl_2 с поли-N-алленил-2-метилимидазолом. При нагревании компонентов (60°C, 3 ч, 1 моль CoCl_2 на 2 моля полимера (расчет на звено)) в среде этанола получен комплекс (порошок сине-зеленого цвета, выход 85%), который в отличие от исходных соединений не растворим в этаноле. По данным элементного анализа, состав полимерного комплекса точно соответствует составу исходной смеси компонентов: 1 молекула CoCl_2 на 2 звена АМИ.

Анализ ИК-спектра полученного полимерного комплекса и сопоставление его со спектром исходного полимера указывает на изменение электронной структуры гетерокольца при образовании комплекса. Коротковолновый сдвиг ($4\text{--}12 \text{ cm}^{-1}$) обнаруживает полосы валентных колебаний имидазольного кольца (1417 и 1421 cm^{-1} , 1496 и 1502 cm^{-1} , 1529 и 1541 cm^{-1}).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mizuya J., Yokozawa T., Endo T. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*. 1988. V. 26. № 11. P. 3119.
2. Mizuya J., Yokozawa T., Endo T. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*. 1990. V. 28. № 10. P. 2765.
3. Takahashi T., Yokozawa T., Endo T. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 866.
4. Тарасова О.А., Шмидт Е.Ю., Клыба Л.В., Синеговская Л.М., Михалева А.И., Кривдин Л.Б., Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. 1998. Т. 34. № 5. С. 730.
5. Тарасова О.А., Шмидт Е.Ю., Байкарова Л.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 11. С. 2005.
6. Tarasova O.A., Brandsma L., Trofimov B.A. // *Synthesis*. 1993. V. 6. P. 571.
7. Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. Новосибирск: Наука, 1981.
8. Михалева А.И., Гусарова Н.К. Ацетилен: реакции и производные. Библиография трудов Б.А. Трофимова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999.

9. Трофимов Б.А., Тарасова О.А., Амосова С.В. А.с. 1444334 СССР // Б.И. 1988. № 46. С. 117.
10. Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. 1995. Т. 31. № 9. С. 1368.
11. Yokozawa T., Tanaka M., Endo T. // Chem. Soc. Jpn, Chem. Lett. 1987. № 9. Р. 1831.
12. Тарасова О.А., Трофимов Б. А., Кейко В.В., Амосова С.В. // Журн. орган. химии. 1991. Т. 27. № 6. С. 1180.
13. Трофимов Б.А., Атавин А.С., Лавров В.И., Шостаковский М.Ф. // Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. № 3. С. 743.
14. Aggour Y. A., Tomita I., Endo T. // Makromol. Chem. 1993. В. 194. № 12. S. 3323.
15. Морозова Л.В., Тарасова О.А., Михалева А.И., Маркова М.В., Мячина Г.Ф., Трофимов Б.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 11. С. 1958.
16. Морозова Л.В., Маркова М.В., Тарасова О.А., Михалева А.И., Трофимов Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 10. С. 1687.
17. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 104.
18. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
19. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. С. 28.
20. Байкалова Л.В., Тарасова О.А., Зырянова И.А., Афонин А.В., Синеговская Л.М., Трофимов Б.А. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 8. С. 1378.
21. Пат. 2038079 Россия. 1995 // Б.И. 1995. № 18. С. 106.

Polymerization of N-Allenylazoles

**L. V. Morozova, I. V. Tatarinova, M. V. Markova, A. I. Mikhaleva,
O. A. Tarasova, and B. A. Trofimov**

*Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—N-Allenylazoles (N-allenylimidazole, N-allenyl-2-methylimidazole, N-allenylpyrazole, N-allenyltriazole) can be easily polymerized in the presence of AIBN or under thermal initiation conditions. Linear soluble oligomers ($M = 1400\text{--}3900$) containing double bonds in side chains and polyconjugated (polyvinylene) blocks were formed with a quantitative yield. Using the reaction of CoCl_2 with poly(N-allenyl-2-methylimidazole), it was shown that polymeric metal complexes can be synthesized.