

УДК 541.64:547.874

НОВЫЕ ТРИАЗИН-ТРИАЗОЛЬНЫЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

© 2007 г. Г. В. Малков, В. П. Лодыгина, А. В. Шастин,
Я. И. Эстрин, Э. Р. Бадамшина, Ю. М. Михайлов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 11.04.2007 г.
Принята в печать 26.06.2007 г.

Новые сверхразветвленные полимеры синтезированы по реакции 1,3-диполярного полициклоприсоединения мономера типа AB_2 – 2-азидо-4,6-бис-(пропенилокси)-1,3,5-триазина. Полученные полимеры содержат в своей структуре сопряженные гетероароматические триазиновые и триазольные циклы и терминалные ацетиленовые группы. Продукты охарактеризованы методами ЭЖХ, спектроскопии ИК и ЯМР ^1H .

Получение полимеров со сложной молекулярной структурой открывает широкие перспективы для развития химии высокомолекулярных соединений. Примером таких топологически сложных макромолекул можно назвать сверхразветвленные полимеры – особый класс несшитых трехмерных полимеров, исследование которых бурно развивается в последнее время. Причина этого – их необычная топология и уникальные по сравнению с линейными и сетчатыми аналогами свойства, в частности хорошая растворимость, высокая сорбционная способность, низкая вязкость растворов и расплавов и многое другое. Кроме того, большинство сверхразветвленных полимеров характеризуется наличием в своем составе большого количества концевых функциональных групп, что делает возможной дальнейшую модификацию сверхразветвленных полимеров для придания свойств, требуемых при создании различного рода материалов на их основе. Уже в настоящее время сверхразветвленные полимеры нашли широкое практическое применение в современных областях полимерного материаловедения, техники, медицины, биологии, электроники и т.д. [1].

Один из способов синтеза сверхразветвленных полимеров – полиприсоединение или поликонденсация мономеров типа AB_n ($n \geq 2$), содержащих в одной молекуле группы А и В, способные взаи-

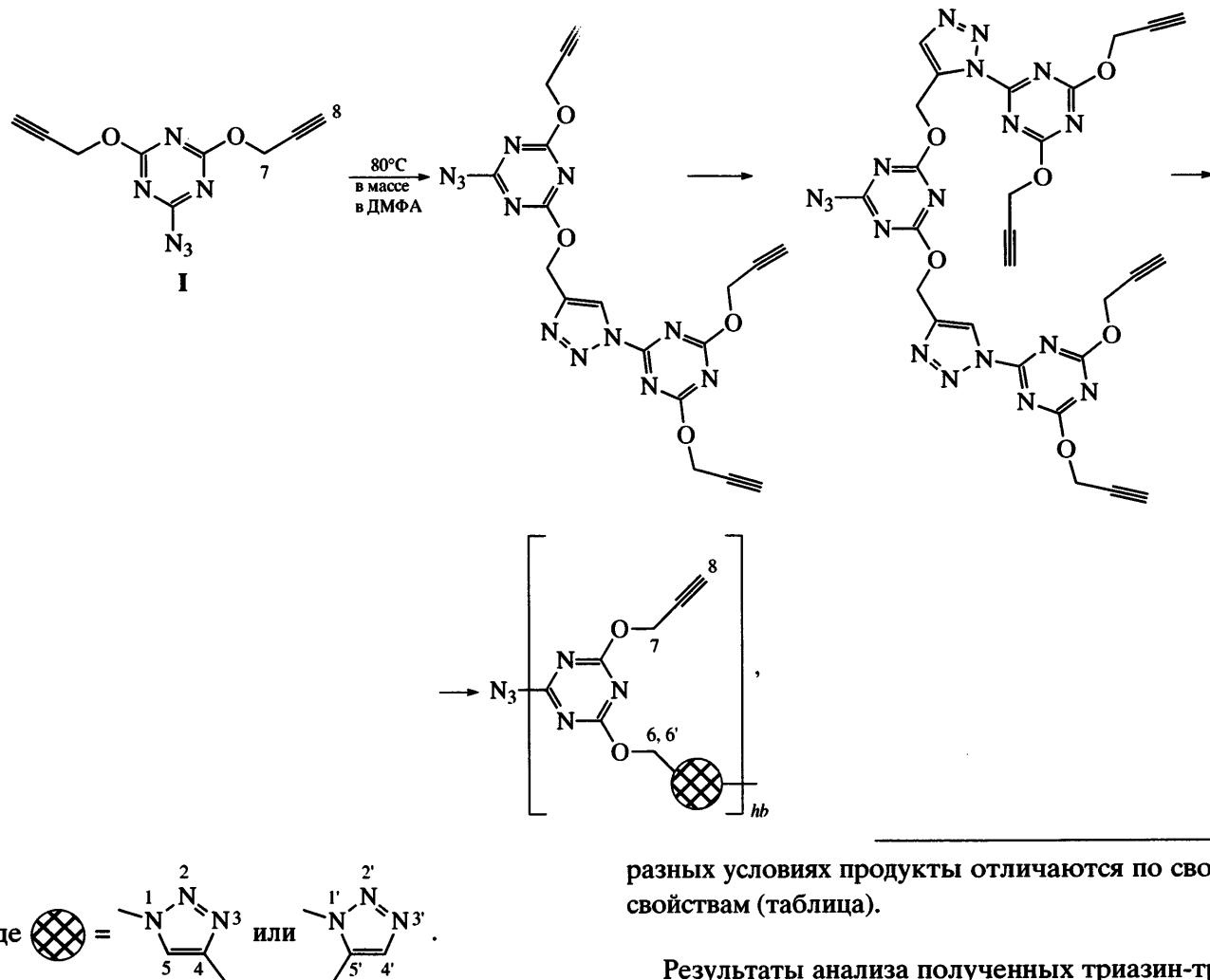
E-mail: gmalkov@icp.ac.ru (Малков Георгий Васильевич).

модействовать только друг с другом. Этот метод наиболее простой по механизму формирования каскада разветвлений по сравнению с другими способами синтеза сверхразветвленных полимеров. Важное требование к мономерам такого рода – функциональные группы не должны взаимодействовать с заметной скоростью между собой в ходе синтеза, выделения и хранения мономеров. Сложность синтеза таких соединений является основным недостатком многих известных мономеров типа AB_2 , содержащих весьма реакционноспособные группы.

Хотя к настоящему времени синтезированы разнообразные сверхразветвленные полимеры [1, 2], в литературе мало внимания уделено использованию для их получения реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения, которые находят широкое применение в органической химии [3]. Особый интерес для синтеза сверхразветвленных полимеров представляют реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием азидных и ацетиленовых групп и образованием 1,2,3-триазольных циклов. Эти реакции известны как пример реакций “click chemistry” благодаря высоким выходу, селективности и скорости [4]. К настоящему времени реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов к терминальным или интернальным тройным связям использованы для синтеза различных дендримеров [5–8], и лишь в работах [9, 10] описано получение азидо-

ацетиленовых мономеров типа AB_2 и сверхразветвленных полимеров на их основе, однако использованные мономеры не обладают достаточной стабильностью при комнатной температуре, а полученные полимеры недостаточно полно охарактеризованы.

Цель настоящей работы – синтез новых триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров (ТРП) по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения на основе мономера типа AB_2 : 2-азидо-4,6-бис-(пропинилокси)-1,3,5-триазина (I):



Полученный нами кристаллический мономер ($T_{\text{пл}} = 41^\circ\text{C}$) хорошо растворим практически во всех полярных органических растворителях и отвечает всем перечисленным требованиям по стабильности при комнатной температуре; его строение подтверждено элементным анализом, ЯМР и ИК-спектроскопией.

Полимеризацию соединения I проводили при 80°C в растворе в ДМФА, концентрация 0.4 моль/л (ТРП-1), а также в массе (ТРП-2). В обоих случаях были получены твердые окрашенные полимеры (от светло-желтого до темно-коричневого), растворимые полностью только в аprotонных полярных растворителях. Синтезированные в

разных условиях продукты отличаются по своим свойствам (таблица).

Результаты анализа полученных триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров методами спектроскопии ИК и ЯМР ^1H (таблица) свидетельствуют о том, что реакция в исследованных условиях протекает практически нацело – исчезает полоса поглощения, соответствующая антисимметричным колебаниям азидной группы ($\sim 2143 \text{ cm}^{-1}$); при этом образуется полимер с концевыми тройными связями и со статистическим распределением 1,4- и 1,5-дизамещенных триазольных циклов. Однако в случае полимеризации в растворе протекают побочные реакции (предположительно изомеризация триазинового цикла в триазиноновый), которые влияют на свойства и топологию макромолекул.

Свойства триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров

Соединение	Данные спектрального анализа*			$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$[\eta] (\text{ДМАА}, 30^\circ\text{C}), \text{дл}/\text{г}$
	ИК, см^{-1}	ЯМР ^1H $\delta, \text{м.д.}, J, \text{Гц}$						
I	3296 ($\equiv\text{C}-\text{H}$); 2143, 1199 (N_3); 1555 (триазин); 1327, 1125 ($\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$)	3.66 (т, 4 H, H(7), $J = 2.4$); 5.07 (д, 2 H, H(8), $J = 2.6$)		~1.4	-	-	-	-
TPP-1-1	3296 ($\equiv\text{C}-\text{H}$); 3150 ($\text{C}-\text{H}$, триазол); 1720 ($\text{C}=\text{O}$, триазинон); 1600, 1510 (триазол); 1555 (триазин); 1327, 1125 ($\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$)	3.51–3.78 (м, 1 H, H(8)); 4.74–5.11 (м, 0.3 H, H(6) и H(7) триазинон); 5.17–5.38 (м, 1.85 H, H(7)); 5.4–5.84 (м, 0.9 H, H(6)); 6.0–6.23 (м, 0.95 H, H(6')); 7.93–8.2 (м, 0.55 H, H(4')); 9.0–9.29 (м, 0.45 H, H(5))		-	2.3	6.0	2.6	0.035
TPP-1-2	3296 ($\equiv\text{C}-\text{H}$); 3150 ($\text{C}-\text{H}$, триазол); 1600, 1510 (триазол); 1555 (триазин); 1327, 1125 ($\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$)	3.52–3.78 (м, 1 H, H(8)); 5.03–5.32 (м, 2 H, H(7)); 5.58–5.8 (м, 0.9 H, H(6)); 5.98–6.23 (м, 1.1 H, H(6')); 7.93–8.18 (м, 0.55 H, H(4')); 9.0–9.27 (м, 0.45 H, H(5))	~1.52	6.5	18.0	2.8	-	-

Примечание. Значения M_w и M_n рассчитаны по ПС-калибровке и приведены лишь для качественной характеристики ММР полученных триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров.

* ИК-спектры сняты на приборе "Specord M-82" (таблетки с KBr), спектры ЯМР ^1H – на спектрометре "Bruker DPX-200" с рабочей частотой 200 МГц, растворитель ДМСО- d_6 .

После полимеризации полимер TPP-1 был разделен на две фракции экстракцией в ацетоне. На рис. 1 и в таблице представлены данные анализа методом ЭЖХ мономера I (хроматограмма 1), TPP-2 (хроматограмма 2) и двух фракций TPP-1, растворимой в ацетоне и других полярных растворителях (TPP-1-1) (хроматограмма 3) и растворимой только в ДМФА, ДМАА и ДМСО (TPP-1-2) (хроматограмма 4).

Как следует из рис. 1 и таблицы, для синтезированных полимеров наблюдается достаточно высокая ММ и широкое ММР, что присуще всем сверхразветвленным полимерам, получаемым по реакциям с участием мономеров типа AB_2 [11]. Следует отметить, что приведенные значения ММ, конечно же, не могут быть приняты за абсолютные, поскольку они получены с использованием калибровки по ПС-стандартам, которая в принципе непригодна для ЭЖХ нелинейных полимеров [12]. Рассчитанные величины ММ, по-видимому, существенно занижены по сравнению с реальными и приведены лишь для того, чтобы показать тенденцию изменения ММ в зависимости от условий синтеза триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров.

В отличие от TPP-2 для продуктов полимеризации в растворе ярко выражен полимодальный характер ММР, причины которого пока не ясны. Одним из возможных объяснений образования

низкомолекулярных фракций при проведении полимеризации в растворе является протекание реакций внутримолекулярной циклизации с образованием циклических ди-, три-, тетрамеров и т.д. Слабая зависимость значений характеристической вязкости $[\eta]$ от ММ (таблица) также служит одним из основных признаков сверхразветвленных полимеров.

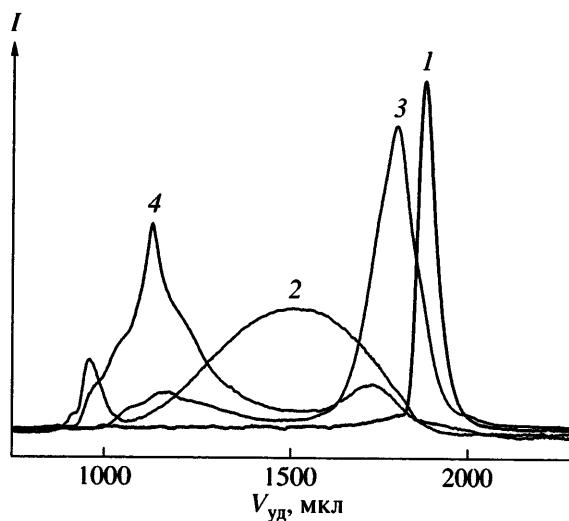


Рис. 1. Эксклюзационные хроматограммы мономера I (1) и сверхразветвленных полимеров, полученных на его основе при 80°C в масце (2) и в растворе в ДМФА (3, 4). 3 – растворимая в ацетоне фракция (TPP-1-1), 4 – не растворимая в ацетоне фракция (TPP-1-2).

Теплота образования мономера I (670 ± 10 кДж/моль) и полимера ТРП-2 (440 ± 10 кДж/моль) определена исходя из теплоты сгорания (5100 ± 10 и 4870 ± 10 кДж/моль соответственно). Значение теплоты полимеризации, полученное по разнице теплоты образования мономера и полимера, составляет 230 ± 10 кДж/моль, что совпадает с тепловым эффектом реакции, измеренным методами ДСК и микрокалориметрии.

Таким образом, полимеризацией мономера I по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в мягких условиях получены и охарактеризованы новые сверхразветвленные полимеры, полностью растворимые в аprotонных полярных растворителях и содержащие в основе своей структуры сопряженные гетероароматические триазиновые и триазольные циклы.

Авторы приносят благодарность Е.П. Кирпичеву за измерение теплоты сгорания и образования и Н.Ф. Суркову за помощь в проведении анализа ДСК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.
2. Gao C., Yan D. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
3. 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry / Ed. by Padwa A. New York: Wiley, 1984.
4. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. // Angew. Chem., Int. Ed. 2001. V. 40. № 11. P. 2004.
5. Nugent A.K., Hawker C.J., Scheel A., Voit B., Pyun J., Frechet J.M.J., Feldman A.K., Wu P., Finn M.G., Fokin V.V., Sharpless K.B. // Angew. Chem., Int. Ed. 2004. V. 43. № 30. P. 3863.
6. Van Wuytsinkel G., Verheyde B., Compernolle F., Toppet S., Dehaen W. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 2000. V. 9. P. 1337.
7. Fokin V.V., Sharpless K.B., Wu P., Feldman A.K. Pat. 005046 A2 WO. 2006.
8. Joralemon M.J., O'Reilly R.K., Matson J.B., Nugent A.K., Hawker C.J., Wooley K.L. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 13. P. 5436.
9. Scheel A.J., Komber H., Voit B.I. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 2004. V. 25. № 12. P. 1175.
10. Smet M., Metten K., Dehaen W. // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 2004. V. 69. № 5. P. 1097.
11. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
12. Lederer A., Voigt D., Causnitzer C., Voit B. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 976. № 1–2. P. 171.

New Hyperbranched Poly(1,2,3-triazole-1,3,5-triazines)

G. V. Malkov, V. P. Ladygina, A. V. Shastin, Ya. I. Estrin,
E. R. Badamshina, and Yu. M. Mikhailov

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: gmalkov@icp.ac.ru

Abstract—New hyperbranched polymers have been synthesized through the 1,3-dipolar polycycloaddition of the AB₂ monomer—2-azido-bis(propynyloxy)-1,3,5-triazine. The polymers contain conjugated heteroaromatic triazine and triazole cycles and terminal acetylene groups. The products have been characterized by exclusion liquid chromatography and IR and ¹H NMR studies.