

УДК 541(64+515):542.952

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИОННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ С-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

© 2008 г. Я. С. Выгодский*, О. А. Мельник*, Е. В. Казакова*,
А. С. Шаплов*, Л. И. Комарова*, В. Н. Кижняев**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.

Принята в печать 16.01.2008 г.

Свободнорадикальной полимеризацией 5-винил- и 2-метил-5-винилтетразолов в растворе ионных жидкостей с катионами 1,3-диалкилимидаэолия и тетраалкилфосфония получены высокомолекулярные полимеры (M_w до 2.2×10^6). Изучено влияние строения мономеров, природы ионного растворителя и условий полимеризации на выход и ММ поли-С-винилтетразолов. Исследованы структура и термические характеристики синтезированных полимеров. Показано, что введение метильного заместителя во второе положение гетероцикла 5-винилтетразола приводит к образованию в ионной среде полимеров с более высокой ММ и улучшает их растворимость.

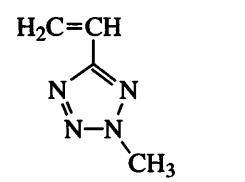
Виниловые производные тетразола являются относительно новым классом мономеров, проявляющих высокую активность в радикальной полимеризации, где стоят в одном ряду с метилакрилатом, акрилонитрилом, акриламидом [1]. Полимеры на их основе отличаются высокой энергоемкостью и уникальным набором физико-химических и эксплуатационных характеристик [2]. Известно, что природа полимеризационной среды существенно влияет на строение и свойства получаемых поливинилтетразолов (ПВТ). Так, полимеризация в более полярных средах, например в воде или водных растворах роданидов натрия и аммония, способствует увеличению реакционной способности мономеров и росту ММ образующихся полимеров [3, 4].

В последние годы было показано, что ионные жидкости, или жидкие органические соли – эффективные реакционные среды при синтезе и модификации различных полимеров, при этом скорость реакций и выход продуктов, как правило, резко возрастают [5–7]. Ранее в разнообразных по строению ионных жидкостях с катионом 1,3-диалкилизамещенного имидазолия нами были по-

лучены высокомолекулярные полимеризационные (ПММА [8], ПАН [9, 10]) и поликонденсационные полимеры (полииимида, полиамида и другие полигетероарилены [11–13]). Представляло интерес провести радикальную полимеризацию непредельных мономеров, близких по строению ионным жидкостям. Сведения о полимеризации виниловых производных тетразола в ионных средах в литературе отсутствуют. В связи с этим цель настоящей работы – исследование в ионных растворителях разного строения радикальной полимеризации следующих С-винилтетразолов:



5-винилтетразол
(ВТ)



2-метил-5-винилтетразол
(МВТ)

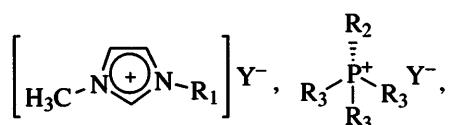
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВТ ($T_{пл} = 127^\circ\text{C}$) и МВТ ($T_{кип} = 80^\circ\text{C}/2.67 \text{ кПа}$) получали по известным методикам [14, 15]. Алкилбромиды (“Aldrich”) и N-метилимидазол (“Acros Organics”, 99%) перегоняли перед исполь-

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

зованиеем в аргоне над CaH_2 . Имидазол (“Merck”, 99%), трифторметилсульфонат серебра (“Aldrich”, 99%), бис-(трифторметилсульфонил)имид лития (“Fluka”, 99%), нитрат серебра (“Fluka”, 99%), дицианамид натрия (“Acros Organics”, 97%) использовали без дополнительной очистки. ДАК (“Aldrich”, 98%) очищали перекристаллизацией из метанола.

Ионные жидкости на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазола синтезировали по методикам [16–18]. Они были охарактеризованы методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и ИК. Ионные жидкости с катионом тетраалкилфосфония (“Cytec Inc.”) не подвергали дополнительной очистке.



где $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 2-4$ (R_1); 6 или 8 (R_2); 8 или 14 (R_3); $Y^- = Br^-, Cl^-, (CN)_2N^-, (CF_3SO_2)_2N^-$.

Радикальную полимеризацию мономеров в ионных жидкостях проводили в присутствии ДАК в вакуумированных, запаянных стеклянных ампулах при 60°C. Полимеры очищали переосаждением из растворов в ДМФА в метанол (ПВТ), из растворов в хлороформе в диэтиловый эфир (ПМ-ВТ), многократно промывали осадителем и сушили при нагревании в вакууме. Полноту удаления ионной жидкости из ПВТ подтверждали элементным анализом на галоген (Br, Cl). Во всех выделенных таким способом образцах галоген не обнаружен.

Логарифмическую вязкость определяли с использованием вискозиметра Оствальда при 25.0°C для растворов 0.05 г полимеров в 10.0 мл ДМФА, характеристическую вязкость – в вискозиметре Уббелоде при четырех концентрациях раствора полимера (0.2–0.5 г/дл) экстраполяцией логарифмической вязкости на бесконечное разбавление. Молекулярную массу ПМВТ оценивали методом седиментации на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 при длине волны 546 нм и температуре $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в ДМФА, используя оптику Филпота–Свенссона.

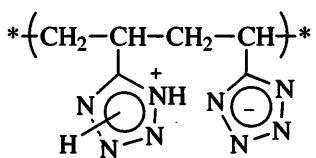
Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре “Bruker AMX-400”, ИК-спектры ПВТ – на спектрофотометре “Nicolet Magna-750” в таблетках, запрессованных с KBr, или в растворе полимера в хлороформе. Термомеханические исследования проводили при постоянно приложенной нагрузке 0.08 МПа и скорости нагревания образца 2.5 град/мин. Динамический ТГА выполняли на дериватографе Q-1500 фирмы МОМ при скорости нагревания на воздухе 2.5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

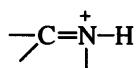
Известно, что в зависимости от положения винильной группы в гетероцикле непредельные производные тетразола проявляют свойства как ионизующихся (незамещенные С-винилтетразолы), так и неионогенных (замещенные С-винилтетразолы, N-винилтетразолы) мономеров. ВТ проявляет свойства слабой кислоты, поэтому его полимеризационная способность зависит от pH среды [1]. Наличие в мономере наряду с кислым протоном атомов азота пиридиневого типа должно приводить к сильному межмолекулярному взаимодействию молекул, что в свою очередь должно сказываться на совместимости ВТ с другими веществами. Так, анализ растворимости ВТ в разных ионных жидкостях показал, что этот кристаллический мономер ограниченно растворяется лишь в солях с анионами Br^- , Cl^- и $(\text{CN})_2\text{N}^-$, при этом максимальная концентрация его в ионном растворителе составляет 20 мас. %. Радикальная полимеризация ВТ, инициированная ДАК, протекает гомогенно, реакционные системы представляют собой прозрачные твердые растворы ПВТ в органической соли, которую удаляли осаждением полимера из растворов в ДМФА в метанол. Как было показано ранее [19], ПВТ растворим только в высоко полярных органических растворителях (ДМФА, ДМСО), а также в смесях воды с этанолом (1 : 2), ацетоном (4 : 1) и в водных растворах роданида аммония.

Нами было установлено, что радикальная полимеризация ВТ в ионной среде протекает по двойной связи С=С, не затрагивая тетразольного кольца. Химическое строение полимеров подтверждено данными ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектра образца ПВТ, синтезированного в

[1-Me-3-PrIm]⁺Br⁻ и запрессованного с KBr, показал, что в нем сохраняются полосы поглощения 1052, 1167, 1250, 1353 и 1454 см⁻¹, относящиеся к деформационным колебаниям тетразольного цикла, и отсутствует полоса поглощения 965 см⁻¹ (деформационные колебания связи =CH винильной группы (рис. 1a)). Свободные связи N-H поглощают при 1552 см⁻¹, а слабая полоса 1205 см⁻¹ относится к колебаниям отрицательно заряженного гетероцикла [20]. Особенностью ПВТ является наличие сильных водородных связей между гетероциклами, вплоть до полного переноса протона и образования солевых форм:



На это указывают полосы поглощения 1925 см⁻¹ и в области 2300–2800 см⁻¹, обусловленные колебаниями четвертичного атома азота [21]:



В ИК-спектре также присутствует широкая полоса поглощения при 3000–3500 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям ассоциированных связей N–H…N. Таким образом, по данным ИК-спектроскопии, в ПВТ, полученном в ионной среде, как и в органическом растворителе, содержатся три вида звеньев: со свободными группами N–H, ассоциированные водородными связями и с заряженными тетразольными циклами.

Результаты исследования влияния строения ионного растворителя на радикальную полимеризацию ВТ представлены в табл. 1, из которой видно, что полимер с практическим количественным выходом (97%) и наибольшей вязкостью ($\eta_{\text{вног}} = 2.63 \text{ дL/g}$) образуется в [1-Me-3-PrIm]⁺Br⁻ (опыты 1 и 2). В смеси ионных жидкостей [1-Me-3-PrIm]⁺Br⁻ и [1-Me-3-EtIm]⁺(CF₃SO₂)₂N⁻ в массовом соотношении 4.5 : 1.0 также образуется высокомолекулярный полимер, но с меньшим выходом (опыт 4).

Влияние концентрации инициатора на полимеризацию ВТ в ионных средах показано на примере опытов 1 и 2. При небольшой концентрации

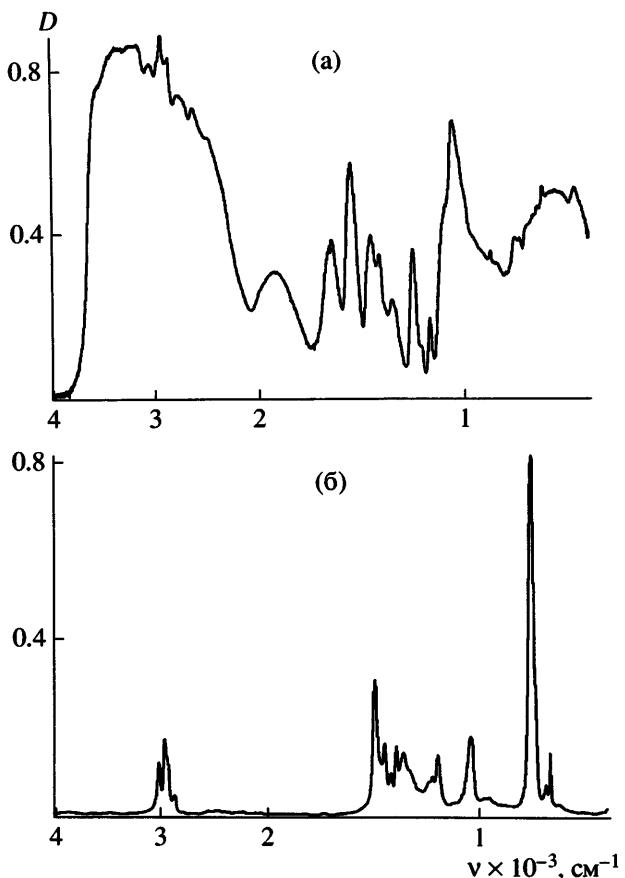


Рис. 1. ИК-спектры ПВТ (а) и ПМВТ (б), полученных в [1-Me-3-PrIm]⁺Br⁻.

ДАК (0.2 мас. %) получен полимер с большей $\eta_{\text{вног}}$ по сравнению с ПВТ, синтезированным с 0.5 мас. % инициатора, но выход при этом уменьшается. Увеличение концентрации ВТ в растворе с 10 до 20 мас. % приводит к снижению выхода и образованию нерастворимого продукта (опыт 3), что можно объяснить образованием сшивок за счет реакции передачи цепи на полимер и обрыва цепи рекомбинацией.

Влияние аниона ионного растворителя на полимеризацию ВТ видно при сопоставлении данных для имидазолиевых ионных жидкостей с анионами Br⁻ и Cl⁻ (опыты 1 и 5). В соли с анионом Br⁻ образуется ПВТ с более высокой ММ и высоким выходом по сравнению с полимером, полученным в соли с анионом Cl⁻.

Интересно отметить, что в ионных растворителях [P⁺(C₆H₁₃)₃C₁₄H₂₉]⁺Cl⁻ и [1-Me-3-BuIm]⁺(CN)₂N⁻ полимер не образуется (опыты 6 и 7), причем в

Таблица 1. Радикальная полимеризация ВТ в ионных жидкостях ($T = 60^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.5 мас. %, время реакции 4 ч, в опытах 5 и 8 – 6 ч)

Опыт, №	Ионная жидкость $[1\text{-Me-3-R Im}]^+\text{Y}^-$		[ВТ], мас. %	Полимер	
	R	Y		выход, %	η_{\log} (ДМФА), дл/г
1	C ₃ H ₇	Br	10	97	2.00**
2*	C ₃ H ₇	Br	10	64	2.63***
3	C ₃ H ₇	Br	20	75	Нерастворимый полимер
4	C ₃ H ₇	Br	4.5 : 1	61	
	C ₂ H ₅	(CF ₃ SO ₂) ₂ N		2.61	
5	C ₃ H ₇	Cl	10	35	1.74
6	C ₄ H ₉	(CN) ₂ N	20	–	–
7	[P ⁺ (C ₆ H ₁₃) ₃ C ₁₄ H ₂₉] ⁺ Cl ⁻		20	–	–
8	Ацетон****		10	27	1.45

* [ДАК] = 0.2 мас. %.

** $[\eta] = 2.56$ и *** 3.34 дл/г.

**** Приведен для сравнения.

последней соли в условиях свободнорадикальной полимеризации тетразольное кольцо разрушается (происходит выделение азота). Данный факт может быть связан с низкой устойчивостью незамещенного пятичленного гетероцикла в высокополярной среде ионной жидкости $[1\text{-Me-3-BuIm}]^+(\text{CN})_2\text{N}^-$ [22].

По результатам термомеханического анализа T_c образца ПВТ, полученного в ионной жидкости $[1\text{-Me-3-PrIm}]^+\text{Br}^-$, составляет 100°C ; температура начала разложения (ТГА на воздухе) равна 220°C . Эти значения совпадают с литературными данными для полимера, синтезированного в органическом растворителе [23].

Мономер МВТ – жидкость, хорошо растворимая в перечисленных выше ионных средах. Концентрацию МВТ в солях варьировали от 18 до 75 мас. %. В процессе полимеризации практически во всех ионных растворителях образующиеся полимеры выпадают из раствора, лишь в $[1\text{-Me-3-BuIm}]^+(\text{CN})_2\text{N}^-$ реакция протекает гомогенно, давая прозрачный твердый раствор ПМВТ в ионной жидкости, которую удаляли осаждением и тщательной промывкой полимера. ПМВТ растворим в хлороформе, хлористом метилене, ДМФА, ДМСО, не растворим в бензоле, толуоле, ацетоне, спиртах.

Радикальная полимеризация МВТ в ионной среде также протекает по двойной связи C=C, что

подтверждается ИК-спектрами. В ИК-спектре образца (пленка) ПМВТ, синтезированного в $[1\text{-Me-3-PrIm}]^+\text{Br}^-$, присутствуют полосы поглощения 1037, 1257, 1388, 1444 и 1490 cm^{-1} , относящиеся к скелетным колебаниям тетразольного цикла, и отсутствуют полосы поглощения винильной группы 1645 и 960 cm^{-1} (рис. 16). Метильная группа в полимере имеет полосы поглощения 2955 и 2860 cm^{-1} [21].

Были исследованы зависимости выхода и логарифмической вязкости образцов ПМВТ, полученных в ионной жидкости $[1\text{-Me-3-PrIm}]^+\text{Br}^-$, от концентрации мономера и инициатора (рис. 2). Показано, что концентрация ДАК заметно влияет на полимеризацию МВТ в ионной среде (рис. 2а). По мере увеличения количества инициатора от 0.2 до 0.5 мас. % выход и η_{\log} образующихся полимеров растут. При содержании ДАК 0.7–1.0 мас. % эти характеристики уменьшаются.

Изучение влияния концентрации мономера в ионном растворителе (рис. 2б) показало, что при повышении содержания МВТ от 18 до 45 мас. % увеличиваются выход и η_{\log} ПМВТ. Они достигают максимальных значений для 50%-ных растворов МВТ в соли, а при большей концентрации мономера наблюдается резкое снижение, по-видимому, за счет повышения скорости реакции обрыва цепи.

Данные по радикальной полимеризации МВТ в различных ионных растворителях приведены в табл. 2. Следует отметить, что во всех использованных ионных средах, кроме $[P^+(C_8H_{17})_4]Br^-$, при продолжительности реакции 4 ч полимеры образуются с высоким выходом (72–90%), в то время как в ацетоне конверсия мономера составляет 68% за 6 ч реакции. Полимер с выходом 90% и наибольшей молекулярной массой ($M_w = 2.2 \times 10^6$) получен в $[P^+(C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}]Cl^-$ (табл. 2, опыт 3). Полимеризация МВТ в ионных жидкостях с катионом имидазолия также протекает с образованием высокомолекулярных полимеров: $[\eta] = 3.45$ дL/g в $[1\text{-Me-3-PrIm}]^+Br^-$ и 3.05 дL/g в $[1\text{-Me-3-BuIm}]^+(CN)_2N^-$ (табл. 2, опыты 1 и 2). При реакции в твердой при комнатной температуре соли $[P^+(C_8H_{17})_4]Br^-$ ($T_{pl} = 42^\circ C$) полимер образуется с низким выходом и вязкостью $\eta_{log} = 1.47$ дL/g (опыт 4). Но во всех исследованных ионных растворителях получены полимеры с существенно более высокой ММ, чем при синтезе в ацетоне ($\eta_{log} = 0.63$ дL/g, опыт 5), и за более короткое время.

Были оценены термические характеристики образцов ПМВТ. T_c полимера, синтезированного в ионной среде и ацетоне, составляет $90^\circ C$. По данным ТГА, радикальная полимеризация в ионных жидкостях приводит к повышению температуры начала разложения ПМВТ. Наиболее термостойкий полимер получен в соли с катионом имидазолия $[1\text{-Me-3-PrIm}]^+Br^-$ ($T_{5\%} = 240^\circ C$, табл. 2, опыт 1). $T_{5\%}$ ПМВТ, синтезированного в фосфониевой соли и ацетоне, составляет 210 и $200^\circ C$ соответственно (опыты 3 и 5).

Таким образом, при введении в тетразольный цикл незамещенного С-винилтетразола метиль-

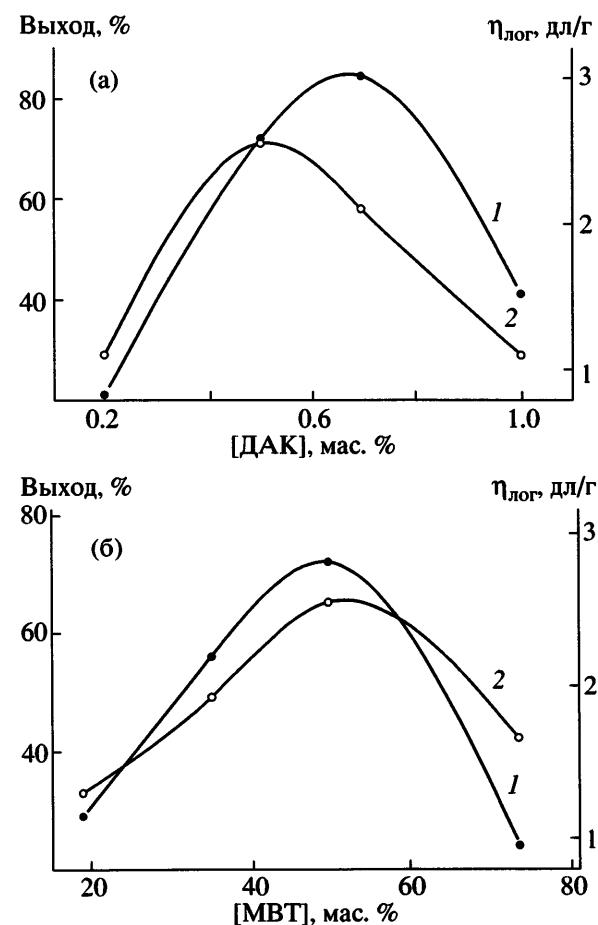


Рис. 2. Зависимость выхода (1) и логарифмической вязкости ПМВТ (2) от концентрации ДАК (а) и от концентрации МВТ в растворе $[1\text{-Me-3-PrIm}]^+Br^-$ (б). Продолжительность реакции 4 ч, $T = 60^\circ C$. а – 50%-ный раствор МВТ в ионной жидкости, б – 0.5 мас. % ДАК.

ной группы повышается активность мономера в радикальной полимеризации в ионной среде, образуются полимеры с более высокой ММ и улучшается их растворимость.

Таблица 2. Радикальная полимеризация МВТ в ионных жидкостях ($T = 60^\circ C$, [ДАК] = 0.5 мас. %, [МВТ] = 50 мас. %, время реакции 4 ч, в опыте 5–6 ч)

Опыт, №	Ионная жидкость	Полимер			
		выход, %	η_{log} (ДМФА), дL/g	$[\eta]$, дL/g	$T_{5\%}$, °C
1	$[1\text{-Me-3-PrIm}]^+Br^-$	72	2.55	3.45	240
2	$[1\text{-Me-3-BuIm}]^+(CN)_2N^-$	85	2.03	3.05	–
3	$[P^+(C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}]Cl^-$	90	2.64	3.55**	210
4	$[P^+(C_8H_{17})_4]Br^-$	11	1.47	–	–
5	Ацетон*	68	0.63	0.96	200

* Приведен для сравнения.

** $M_w = 2.2 \times 10^6$.

Авторы выражают благодарность Г.И. Тимофеевой за определение молекулярной массы ПМВТ и М.И. Бузину за проведение ТГА полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 159.
2. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. Винилтетразолы. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, 2003.
3. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.
4. Гапоник П.Н., Ивашиевич О.А., Андреева Т.Н., Ковалева Т.Б. // Вестн. Белорусского ун-та. 1991. Т. 2. № 2. С. 24.
5. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2350.
6. Kubisa P. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 3.
7. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 6. С. 40.
8. Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 598.
9. Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 704.
10. Vygodskii Ya.S., Mel'nik O.A., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Golovanov D.G., Korlyukov A.A., Ignat'ev N., Welz-Biermann U. // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. № 1. P. 50.
11. Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S. // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. № 12. P. 676.
12. Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Urman Ya.G. // Polymer. 2004. V. 45. № 15. P. 5031.
13. Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Vygodskii Ya.S. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 9. P. 2065.
14. Бузилова С.Р., Шульгина В.Н., Сакович Г.В., Верещагин Л.И. // Химия гетероциклических соединений. 1981. № 9. С. 1279.
15. Finnegan W.G., Henry R.A., Lake C., Shkolnik S. Pat. 3004959 USA. 1968.
16. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley, 2003.
17. Nockemann P., Binnemann K., Driesen K. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 415. P. 131.
18. Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 5. P. 1168.
19. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1757.
20. Круглова В.А., Кижняев В.Н., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Верещагин Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 416.
21. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
22. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. С. 68.
23. Роцупкин В.П., Неделько В.В., Ларикова Т.С., Курмаз С.В., Афанасьев Н.А., Фрончек Э.В., Королов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1726.

Free-Radical Polymerization of C-Vinyltetrazoles: Effect of the Nature of Ionic Solvents

Ya. S. Vygodskii^a, O. A. Mel'nik^a, E. V. Kazakova^a, A. S. Shaplov^a,
L. I. Komarova^a, and V. N. Kizhnyaev^b

^aNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^bIrkutsk State University,
ul. Karla Markska 1, Irkutsk, 664003 Russia
e-mail: yasvyg@ineos.ac.ru

Abstract—High-molecular-mass polymers (M_w up to 2.2×10^6) have been synthesized by the free-radical polymerization of 5-vinyl- and 2-methyl-5-vinyltetrazoles in ionic liquids with 1,3-diallylimidazolium and tetraalkylphosphonium cations. Effects of the structure of monomers, the nature of ionic solvents, and the conditions of polymerization on the yield and molecular mass of poly(C-vinyltetrazoles) are studied. The structure and thermal characteristics of the polymers are examined. It has been shown that the incorporation of the methyl substituent at the second position of the 5-vinyltetrazole heterocycle in ionic media gives rise to higher molecular mass polymers and improves their solubility.