

УДК 547.796.1:543.422

П. Н. ГАПОНИК, Н. И. ЧЕРНАВИНА, О. А. ИВАШКЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА — ПОЛИ-5-ВИНИЛ-2- ТРЕТ- БУТИЛТЕТРАЗОЛА

(Представлено академиком АН БССР В. В. Свиридовым)

Полимеры на основе винилтетразолов обладают рядом полезных свойств [1], однако характеризуются ограниченной растворимостью [2], что сужает возможности их практического использования. Это вызывает необходимость разработки методов получения новых тетразолсодержащих полимеров и исследования их физико-химических характеристик. Одним из путей модификации свойств поливинилтетразолов является алкилирование поли-5-винилтетразола (ПВТ), легко получаемого полимеризацией мономера [1] либо азидированием полиакрилонитрила [3]. В литературе описано метилирование ПВТ диметилсульфатом в щелочной среде, протекающее по положениям N₁ и N₂ тетразольного цикла [1] и приводящее к образованию сополимера 1-метил-5-винил- и 2-метил-5-винилтетразолов, который характеризуется несколько лучшей, чем ПВТ, растворимостью [1,2].

Нами показано, что тетразол и его 5-замещенные производные легко алкилируются трет-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты, образуя с высоким выходом N-трет-бутилтетразолы [4]. В настоящей работе этот подход использован нами для изучения реакции алкилирования ПВТ трет-бутиловым спиртом. Исследование ставило своей целью установить влияние макроцепи полимера на процесс алкилирования и его селективность, а также изучить физико-химические свойства нового тетразолсодержащего полимера.

Найдено, что порошкообразный ПВТ легко реагирует в виде суспензии в хлороформе с трет-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты при температуре 343—353 К в условиях азеотропной отгонки образующейся воды. Степень алкилирования в оптимальных условиях (таблица) достигает 96—97%, при этом продолжительность процесса существенно зависит от мольного соотношения полимер (элементарное

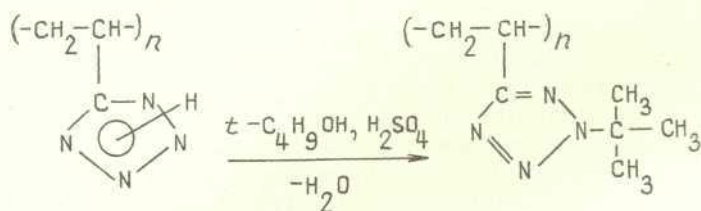
Условия алкилирования ПВТ трет-бутиловым спиртом

Мольные соотношения реагентов*		Продолжительность реакции, ч	Степень конверсии
ПВТ : H ₂ SO ₄ (96%)	ПВТ : t-BuOH		
1:0,9	1:4,5	1,5	96,3
1:0,9	1:2,5	4,0	96,6
1:0,5	1:4	2,5	95,5
1:0,3	1:4	3,5	96,7
1:0,25	1:4	5,5	97,2
1:0,2	1:4	13,5	97,4

* Соотношение ПВТ (элементарное звено): хлороформ 1:15.

звено): серная кислота. Так, при мольном соотношении ПВТ: $H_2SO_4 = 1:0,9$ реакция заканчивается за 1,5 ч, тогда как при соотношении 1: (0,25-f-0,3) для достижения максимальной степени конверсии требуется уже 3,5—5,5 ч. Дальнейшее снижение содержания H_2SO_4 в реакционной смеси приводит к значительному увеличению длительности процесса. При содержании H_2SO_4 в реакционной смеси выше эквивалентного по отношению к ПВТ происходит слипание полимерного продукта, что препятствует достижению высокой степени конверсии. Оптимальное соотношение ПВТ: спирт находится в пределах 1:(3-4) (таблица). Ход реакции можно контролировать визуально — при достижении степени алкилирования $\geq 92\%$ образующийся полимер растворяется в хлороформе и реакционная смесь становится гомогенной.

Интересным является тот факт, что в отличие от 5-метилтетразола, который в подобных условиях взаимодействует с трвт-бутиловым спиртом с образованием 1- и 2-трвт-бутил-5-метилтетразолов в соотношении 1:5 [4], ПВТ алкилируется преимущественно по положению «2» с образованием поли-2-трет-бутил-5-винилтетразола (ПВТБ)



Известно, что направление алкилирования S-R-тетразолов в щелочных и умеренно кислых средах определяется электронными и стерическими свойствами заместителя R [5, 6]. Как правило, электронодонорные заместители способствуют алкилированию в положении «1», а электроноакцепторные — в положении «2» цикла [6]. Поскольку макроцепь полимера не должна оказывать влияние на селективность алкилирования за счет электронных эффектов, в данном случае, по-видимому, определяющими являются стерические препятствия алкилированию в положение «1» цикла, возникающие со стороны полимерной цепи при атаке тетразольного кольца объемной трвт-бутильной группой.

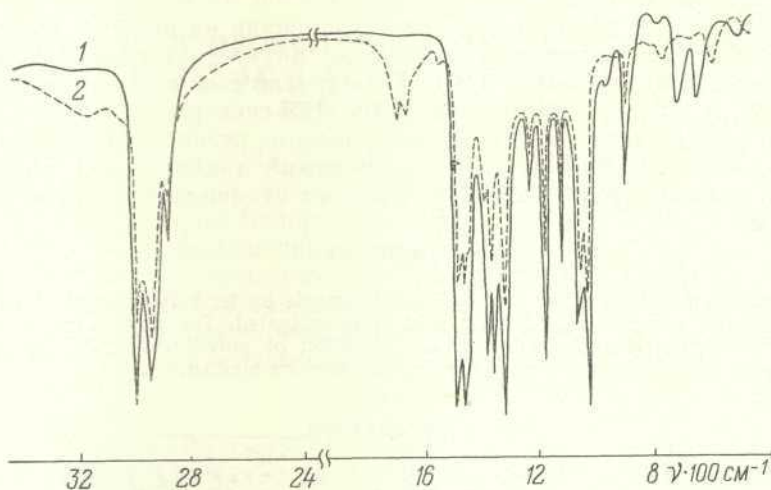
Поли-2-трет-бутил-5-винилтетразол, имеющий степень алкилирования 96—97%, представляет собой белый высокодисперсный порошок, хорошо растворимый в ДМФА, диметилсульфоксиде, нитрометане и некоторых хлорпарафинах и в отличие от известных поли-5-винил-М-алкилтетразолов в спиртах (метаноле, этаноле, изопропаноле), ацетоне, бензоле и ряде других органических растворителей. Специфическим свойством ПВТБ также является его гидрофобность (полимер не смачивается водой) и неспособность к растворению концентрированными растворами солей, хорошо растворяющих ПВТ и метилированные поливинилтетразолы [2].

Строение полученного полимера исследовали путем сопоставительного анализа характеристик ПВТБ и поли-2-трет-бутил-5-винилтетразола, полученного гомополимеризацией мономера. Оба полимера имеют идентичные спектры ЯМР *Н и ^{13}C , что подтверждает селективность алкилирования в положение «2» цикла. В спектрах ЯМР *Н наблюдаются сигналы при 1,57 м. д. (CH_3), 1,86 м. д. ($-\text{CH}_2-$ макроцепи) и 2,55 м. д. (CH макроцепи). Спектры ЯМР ^{13}C содержат характеристичные сигналы при 28,7 м. д. (CH_3); 63,0 м. д. ($-\text{G}-$) и 167,2 м. д. (C цикла). ИК-

спектры обоих полимеров очень близки (рисунок) и содержат полосы поглощения, характерные для трет-бутильной группы (скелетные колебания при 1168 и 1235 cm^{-1} и характеристичный дублет при 1370 и

1385 см^{-1}) [7], а также полосы, соответствующие колебаниям тетразольного цикла (1012 см^{-1} , 6 кольца) и его связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{N}=\text{N}$ (область $1450\text{--}1490 \text{ см}^{-1}$). В области $2800\text{--}2950 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы колебаний $\text{C}\text{--}\text{H}$ -связей макроцепи. Наличие в спектре ПВТБ уширенной полосы низкой интенсивности в области $3100\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$, а также группы полос при $1620\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$, вероятно, обусловлено наличием в полимере остаточных неалкилированных фрагментов ПВТ.

ПВТБ характеризуется достаточно высокой для тетразолсодержащих



ИК-спектры гомополимера 2-грег-бутил-5-винилтетразола (1) и ПВТБ (2), пленка из CHCl_3

полимеров термостабильностью. По данным комплексного термического анализа экзотермическое разложение полимера в условиях стационарной воздушной атмосферы при скорости нагрева $5 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ начинается при 200°C , а максимум скорости тепловыделения соответствует 255°C . Потеря веса на первой стадии термоллиза составляет $20,1\%$, что точно соответствует элиминированию одной молекулы азота. В изученных условиях нами не обнаружено различий в характере и температурном интервале разложения для ПВТБ и гомополимера 2-г-г-бутил-5-винилтетразола.

Таким образом, предложенный способ алкилирования ПВТ позволяет легко, в одну стадию получать ПВТБ, практически идентичный по свойствам гомополимеру 2-г-г-бутил-5-винилтетразола, который в настоящее время труднодоступен в связи с многостадийностью и сложностью синтеза исходного мономера.

Алкилирование ПВТ осуществляли следующим образом. Смесь ПВТ с характеристической вязкостью $[\eta]=1,22 \text{ дл/г}$ (298 К ДМФА + $5\% \text{ LiNO}_3$), хлороформа, 96% -ной серной кислоты и трег-бутилового спирта в различных молярных соотношениях (см. таблицу) нагревали при перемешивании до $343\text{--}353 \text{ К}$. Образующуюся в ходе реакции воду отгоняли в виде азеотропа с хлороформом. После растворения полимера реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем растворитель отгоняли, твердый остаток растворяли в ацетоне и продукт выделяли путем осаждения раствора в воду. ПВТБ промывали водой до отсутствия реакции на сульфат-ион и сушили в вакууме при 323 К . Характеристическая вязкость продукта $[\eta]=1,05 \text{ дл/г}$ (293 К , ДМФА + $5\% \text{ LiNO}_3$).

Степень алкилирования определяли путем титрования диметилформамидных растворов полученных продуктов раствором КОН в изопропанол в присутствии тимолового синего, интервал перехода окраски которого соответствует скачку потенциала в точке эквивалентности.

2-Гр-г-бутил-5-винилтетразол получали путем деаминации 2-трет-

бутил-5-(β-диметиламиноэтил)тетразола, синтезированного селективным алкилированием 5-(β-диметиламиноэтил)тетразола по методике [4]. Мономер полимеризовали в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,5 мол.%) в атмосфере аргона при 338 К. В качестве растворителя использовали очищенный диметилформамид. Концентрация мономера составляла 1 моль/л. Гомополимер выделяли путем осаждения реакционной массы в воду, отделяли центрифугированием и сушили в вакууме при 323 К. Выход 78%, характеристическая вязкость $[\eta] = 1,23$ дл/г (20 °С, ДМФА).

Спектры ЯМР ^1H полимеров регистрировали на приборе JNMPS-100 при 413 К в дейтеродиметилсульфоксиде, внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. Спектры ЯМР ^{13}C получали с помощью спектрометра Bruker-WM-360 (90,56 МГц) при 310 К. ИК-спектры пленок полимеров, полученных из растворов в сухом хлороформе, регистрировали на приборе Spereord-75-IR. Комплексный термический анализ полимеров проводили на дериватографе OD-102 в условиях стационарной воздушной атмосферы.

Summary

The reaction of alkylation of poly-5-vinyltetrazole by tertbutyl alcohol in chloroform medium in the presence of sulphuric acid is investigated. The process is characterized by a high selectivity and leads to the formation of poly-2-tert-butyl-5-vinyltetrazole. Some physico-chemical properties of the new polymer are studied.

Литература

1. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В. и др. // Высокомолек. соед. 1986. Т. 28А, № 4. С. 765—770.
2. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Корень А. О., Андреева Т. Н. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33, № 11. С. 1014—1016.
3. Пат. 3036086 (США), 1962 // РЖ Химия. 1963. 23Т76П.
4. Корень А. О., Гапоник П. Н. // Химия гетероцикл. соед. 1990. № 11. С. 1574—1575.
5. Корень А. О., Гапоник П. Н. // Химия гетероцикл. соед. 1990. № 12. С. 1643—1647.
6. Spear R. J. // Austral. J. Chem. 1984. Vol. 37. P. 2453—2468.
7. Наканиеи К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
БГУ им. В. И. Ленина,
Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

поступило 22.05.91