

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛЬТЕТ ХИМИЧЕСКИЙ  
Кафедра высокомолекулярных соединений

ГРИГОРЬЕВ Евгений Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ**

Магистерская диссертация  
специальность 1-31 80 06 «Химия»

Научный руководитель  
Ватусёнок Алексей Александрович  
к.х.н

Допущена к защите

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_20\_\_ г.

Зав. кафедрой высокомолекулярных соединений

Костюк Сергей Викторович

д.х.н, профессор

Минск, 2022

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Магистерская диссертация: 81 стр., 55 рис., 8 таблиц, 59 источников.

Ключевые слова: 2-( $\alpha$ -метилвинил)тетразол, 5-фенил-2-( $\alpha$ -метилвинил)тетразол, 5-фенил-2-винилтетразол, радикальная полимеризация с переносом атома, RAFT-полимеризация.

Цель исследования: синтез высокоэнергетических полимеров на основе 2-винилтетразолов. Установить оптимальные условия полимеризации для получения полимеров с максимальной конверсией мономеров и узким молекулярно-массовым распределением. Исследовать термические свойства полученных полимеров.

Объекты исследования: 2-( $\alpha$ -метилвинил)тетразол, 5-фенил-2-( $\alpha$ -метилвинил)тетразол, 5-фенил-2-винилтетразол.

Разработан двухстадийный процесс получения 5-замещенных-2-( $\alpha$ -метилвинил)тетразолов, заключающийся в селективном алкилировании NH-незамещенных тетразолов аллилбромидом в условиях кислотного катализа с последующим дегидробромированием образующихся бром-изо-пропилтетразолов. Установлено, что этот метод может быть использован для получения ряда 5-R-2-( $\alpha$ -метилвинил)-тетразолов, где R = H, Ar, R<sub>y</sub>.

Впервые изучена радикальная полимеризация с переносом атома 5-фенил-2-( $\alpha$ -метилвинил)тетразола, а также 5-фенил-2-винилтетразола в присутствии CuCl, пентаметилдиэтилентриамин и этил-2-бромизобутирата, а также RAFT-полимеризация вышеупомянутых мономеров в присутствии S-1-додецил-S'-( $\alpha, \alpha'$ -диметил- $\alpha''$ -уксусная кислота)-третиокарбоната и 2,2'-азобис(изобутиронитрил)а.

Показано, что 5-фенил-2-( $\alpha$ -метилвинил)тетразол в присутствии каталитической системы, состоящей из CuCl, пентаметилдиэтилентриамин и этил-2-бромизобутирата, способен сополимеризоваться со стиролом в контролируемом режиме.

Анализ полученных соединений проводился с использованием следующих методов: спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H – микроструктура синтезированных мономеров и полимеров, термогравиметрия с дифференциальной сканирующей калориметрией – комплексный термический анализ синтезированных мономерных соединений, рентгеноструктурный анализ – установление точной структуры полученных 5-замещенных-2-( $\alpha$ -метилвинил)тетразолов, гравиметрический – конверсия мономера; гельпроникающая хроматография – молекулярно-массовые характеристики полимеров.

## АГУЛЬНАЯ ХАРАКТАРЫСТЫКА ПРАЦЫ

Дыпломная работа: 81 ст., 55 мал., 8 табліц, 59 літаратурных крыніц.

Ключавыя словы: 2-( $\alpha$ -мецілвініл)тэтразол, 5-феніл-2-( $\alpha$ -мецілвініл)тэтразол, 5-феніл-2-вінілтэтразол, радыкальная полімерызацыя з пераносам атаму, RAFT- полімерызацыя.

Мэта даследавання: сінтэз высокаэнергетычных полімераў на аснове 2-вінілтэтразолаў. Усталяваць аптымальныя ўмовы полімерызацыі для атрымання полімераў з максімальнай канверсіяй манамераў і вузкім малекулярна-масавым размеркаваннем. Даследаваць тэрмічныя ўласцівасці атрыманых палімераў.

Аб'екты даследавання: 2-( $\alpha$ -мецілвініл)тэтразол, 5-феніл-2-( $\alpha$ -мецілвініл)тэтразол, 5-феніл-2-вінілтэтразол.

Распрацаваны двустадыйны працэс атрымання 5-замешчаных-2-іза-прапенілтэтразолаў, які складаецца з селектыўнага алкілавання NH-незамешчаных тэтразолаў алілам бромістым ва ўмовах кіслотнага каталізу з наступным дэгідрабраміраваннем атрыманых бром-іза-прапілтэтразолаў. Выяўлена, што гэты метады можа быць выкарыстаны для атрымання шэрагу 5-R-2-( $\alpha$ -мецілвініл)тэтразолаў, дзе R = H, Ar, R<sub>y</sub>.

Упершыню даследавана радыкальная полімерызацыя з пераносам атаму 5-феніл-2-( $\alpha$ -мецілвініл)тэтразолу, а таксама 5-феніл-2-вінілтэтразолу ў прысутнасці CuCl, пентаметылдыэтылентрыаміну і эціл-2-бромізабуцірату, а таксама RAFT-полімерызацыя вышэйзгаданых манамераў у прысутнасці S-1-додэцыл-S'-( $\alpha, \alpha'$ -дыметыл- $\alpha''$ -воцытная кіслата)-трытыакарбанату і 2,2'-азабіс(ізабутыранітрыл)у.

Паказана, што 5-феніл-2-( $\alpha$ -мецілвініл)тэтразол у прысутнасці каталітычнай сістэмы, якая складаецца з CuCl/2 пентаметылдыэтылентрыаміну і эціл-2-бромізабуцірату, здольны супалімерызавацца са стыролам ў кантраляваным рэжыме.

Аналіз сінтэзаваных злучэнняў праводзіўся з выкарыстаннем наступных метадаў: спектраскапія ЯМР <sup>1</sup>H – мікраструктура сінтэзаваных манамераў і палімераў, тэрмагравіметрыя з дыферэнцыяльнай сканавальнай каларыметрыяй – комплексны тэрмічны аналіз сінтэзаваных манамерных злучэнняў, рэнтгенаструктурны аналіз – усталяванне дакладнай структуры атрыманых 5-замешчаных-2-( $\alpha$ -мецілвініл)тэтразолаў, гравіметрычны – канверсія манамера; гел'пранікаючая храматаграфія – малекулярна-масавыя характарыстыкі палімераў.

## GENERAL CHARACTERISTIC OF THE WORK

Diploma work: 81 pages, 55 pictures, 8 tables, 59 sources.

Keywords: 2-( $\alpha$ -methylvinyl)tetrazole, 5-phenyl-2-( $\alpha$ -methylvinyl)terazole, 5-phenyl-2-vinyltetrazole, atom transfer radical polymerization, RAFT-polymerization.

The aim of the research was to synthesize high-energy polymers based on vinyltetrazoles. This research was carried out to set the optimal conditions of copolymerization for the preparation of copolymers with the maximum conversion of monomers and a narrow molecular weight distribution as well as investigate thermal properties of obtained polymers.

The objects of the investigation were 2-( $\alpha$ -methylvinyl)tetrazole, 5-phenyl-2-( $\alpha$ -methylvinyl)terazole, 5-phenyl-2-vinyltetrazole.

A two-step process for the preparation of 5-substituted-2-( $\alpha$ -methylvinyl)tetrazoles has been developed. It is based on the selective alkylation of NH-unsubstituted tetrazoles with allyl bromide under the conditions of acid catalysis, followed by dehydrobromination of the resulting bromo-*iso*-propyltetrazoles. It was found that this method can be used to obtain a series of 5-R-2-( $\alpha$ -methylvinyl)tetrazoles, where R = H, Ar, Py.

Atom transfer radical polymerization of 5-phenyl-2-*iso*-propenyl-2*H*-tetrazole and 5-phenyl-2-vinyltetrazole in the presence of CuCl, pentamethyldiethylenetriamine and ethyl 2-bromoisobutyrate as well as their RAFT-polymerization in the presence of S-1-dodecyl-S'-( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -acetic acid)trithiocarbonate and 2,2'-azobis(isobutyronitrile) have been studied for the first time.

It has been shown that 5-phenyl-2-( $\alpha$ -methylvinyl)tetrazole in the presence of catalytic system, consisting of CuCl, pentamethyldiethylenetriamine and ethyl 2-bromoisobutyrate, is capable for copolymerization with styrene in a controlled way.

The analysis of the obtained compounds was carried out using the following methods:  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy - the microstructure of the synthesized monomers and polymers, thermogravimetry with differential scanning calorimetry - complex thermal analysis of the synthesized monomers, X-ray structural analysis - determination of the fine structure of the obtained 5-substituted-2-( $\alpha$ -methylvinyl)tetrazoles, gravimetric - the degree of conversion of monomer; gel permeation chromatography - molecular weight characteristics of obtained polymers.