

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра высокомолекулярных соединений

ГРИГОРЬЕВ

Евгений Юрьевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-
ЗАМЕЩЕННЫХ-2-ИЗО-ПРОПЕНИЛ-2H-ТЕТРАЗОЛОВ**

Дипломная работа

Научный руководитель:

н.с. ЛКПП НИИ ФХП БГУ, Вайтусёнок А.А.

Допущена к защите

«__»_____20__ г.

Зав. кафедрой высокомолекулярных соединений

доктор химических наук, профессор С.В. Костюк

Минск, 2021

РЕФЕРАТ

Дипломная работа: 71 страница, 47 рисунков, 6 таблиц, 54 источника.

Ключевые слова: 2-изо-пропенил-2*H*-тетразол, 5-фенил-2-изо-пропенил-2*H*-тетразол, аллил бромистый, контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома, этил-2-бромизобутират.

Объект исследования – NH-незамещенные тетразолы. Цель работы – разработка методов синтеза 5-замещенных-2-изо-пропенил-2*H*-тетразолов, а также изучение процессов контролируемой радикальной полимеризации полученных мономерных соединений.

Разработан двухстадийный процесс получения 5-замещенных-2-изо-пропенил-2*H*-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-изо-пропенил-2*H*-тетразолов, где R = H, Ar, R^u.

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы молекулярная и кристаллическая структуры 3-х синтезированных соединений.

Впервые показано, что 5-замещенные-2-изо-пропенил-2*H*-тетразолы могут быть также получены алкилированием NH-незамещенных тетразолов изо-пропенилацетатом с использованием в качестве катализатора Hg(OAc)₂.

Впервые изучена контролируемая радикальная полимеризация с переносом атома 5-фенил-2-изо-пропенил-2*H*-тетразола, а также 5-фенил-2-винилтетразола в присутствии CuCl/2 пентаметилдиэтилентриамин и этил-2-бромизобутирата.

Показано, что 5-фенил-2-изо-пропенил-2*H*-тетразол в присутствии аналогичной каталитической системы способен сополимеризоваться со стиролом в контролируемом режиме.

Анализ полученных соединений проводился с использованием следующих методов: спектроскопия ЯМР ¹H – 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-изо-пропенил-2*H*-тетразолов, гравиметрический – конверсия мономера; гелипроникающая хроматография – молекулярно-массовые характеристики полимеров.

РЭФЕРАТ

Дыпломная работа: 71 старонка, 47 малюнкаў, 6 табліц, 54 літаратурныя крыніцы.

Ключавыя словы: 2-*iza*-прапеніл-2*H*-тэтразол, 5-феніл-2-*iza*-прапеніл-2*H*-тэтразол, аліл бромісты, кантралюемая радыкальная полімерызацыя з пераносам атаму, эціл-2-бромізабуцірат.

Аб'ект даследавання - NH-незамешчаныя тэтразолы. Мэта працы - распрацоўка метадаў сінтэзу 5-замешчаных-2-*iza*-прапеніл-2*H*-тэтразолаў, а таксама даследаванне працэсаў кантралюемай радыкальнай полімерызацыі сінтэзаваных манамерных злучэнняў.

Распрацаваны двустадыйны працэс атрымання 5-замешчаных-2-*iza*-прапеніл-2*H*-тэтразолаў, які складаецца з селектыўнага алкілавання NH-незамешчаных тэтразолаў алілам бромістым ва ўмовах кіслотнага каталізу з наступным дэгідрабраміраваннем атрыманых бром-*iza*-прапілтэтразолаў. Устаноўлена, што гэты метада можа быць выкарыстаны для атрымання шэрагу 5-R-2-*iza*-прапеніл-2*H*-тэтразолаў, дзе R = H, Ar, R_y.

Метадам рэнтгенаструктурнага аналізу былі даследаваны малекулярная і крышталічная структуры 3-х сінтэзаваных злучэнняў.

Упершыню паказана, што 5-замешчаныя-2-*iza*-прапеніл-2*H*-тэтразолы могуць быць таксама атрыманы алкілаваннем NH-незамешчаных тэтразолаў *iza*-прапенілацэтатам з выкарыстаннем у якасці каталізатара Hg(OAc)₂.

Упершыню даследавана радыкальная полімерызацыя з пераносам атаму 5-феніл-2-*iza*-прапеніл-2*H*-тэтразолу, а таксама 5-феніл-2-вінілтэтразола ў прысутнасці CuCl/2 пентаметылдыэтылентрыаміну і эціл-2-бромізабуцірату.

Паказана, што 5-феніл-2-*iza*-прапеніл-2*H*-тэтразол у прысутнасці аналагічнай каталітычнай сістэмы здольны супалімерызавацца са стыролам ў кантраляваным рэжыме.

Аналіз сінтэзаваных злучэнняў праводзіўся з выкарыстаннем наступных метадаў: спектраскапія ЯМР ¹H – 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-*iza*-прапеніл-2*H*-тэтразолаў, гравіметрычны – канверсія манамера; гел'пранікаючая храматаграфія – малекулярна-масавыя характарыстыкі палімераў.

ABSTRACT

Diploma work: 71 pages, 47 pictures, 6 tables, 54 sources.

Keywords: 2-*iso*-propenyl-2*H*-tetrazole, 5-phenyl-2-*iso*-propenyl-2*H*-tetrazole, allyl bromide, atom transfer radical polymerization, ethyl-2-bromoisobutyrate.

NH-unsubstituted tetrazoles were chosen as the objects of the current research. The aim of the work was to develop novel methods of synthesis of 5-substituted-2-*iso*-propenyl-2*H*-tetrazoles, as well as the study of the controlled radical polymerization of the obtained monomers.

A two-step process for the preparation of 5-substituted-2-*iso*-propenyl-2*H*-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-*iso*-propenyl-2*H*-tetrazoles, where R = H, Ar, Py.

Molecular and crystal structures of 3 synthesized compounds were studied by X-ray structural analysis.

It was shown that 5-substituted-2-*iso*-propenyl-2*H*-tetrazoles could also be obtained by alkylation of NH-unsubstituted tetrazoles with *iso*-propenyl acetate using Hg(OAc)₂ as a catalyst.

Atom transfer radical polymerization of 5-phenyl-2-*iso*-propenyl-2*H*-tetrazole and 5-phenyl-2-vinyltetrazole in the presence of CuCl/2 pentamethyldiethylenetriamine and ethyl 2-bromoisobutyrate has been studied for the first time.

It has been shown that 5-phenyl-2-*iso*-propyl-2*H*-tetrazole in the presence of the same catalytic system is capable for copolymerization with styrene in a controlled way.

The analysis of the obtained compounds was carried out using the following methods: ¹H 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-*iso*-propenyl-2*H*-tetrazoles, gravimetric – the degree of conversion of monomer; gel permeation chromatography - molecular weight characteristics of obtained polymers.