

УДК 541.64:547.796.1

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ ПОЛИ-5-ВИНИЛ-N,N'-ДИМЕТИЛТЕТРАЗОЛИЯ

С. В. ВОЙТЕХОВИЧ¹⁾, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

С использованием реакций полимераналогичных превращений полиакрилонитрила синтезированы соли поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия – первые представители ионных карбоцепных полимеров с кватернизованным положительно заряженным тетразольным циклом в боковой цепи. Синтез солей включает в себя реакцию циклоприсоединения азиды натрия к полиакрилонитрилу с образованием поли-5-винилтетразола, исчерпывающее алкилирование которого диметилсульфатом приводит к образованию метилсульфата поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия. В результате обработки последнего водными растворами тетрафторборной или хлорной кислот получены тетрафторборат и перхлорат поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия соответственно. Показана высокая эффективность использования синтезированных полимеров для селективного извлечения палладия из модельных систем, содержащих ионы других тяжелых и переходных металлов.

Ключевые слова: тетразолы; полимеры; палладий; сорбция.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», № гос. регистрации 20210515).

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLY-5-VINYL-N,N'-DIMETHYLTETRAZOLIUM SALTS

S. V. VOITEKHOVICH^a, Y. V. GRIGORIEV^a, O. A. IVASHKEVICH^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: S. V. Voitekhovich (voitekhovich@bsu.by)

Poly-5-vinyl-N,N'-dimethyltetrazolium salts, the first representatives of ionic carbochain polymers with a positively charged tetrazole ring in the side chain, were synthesised using polymer-analogous transformations of polyacrylonitrile.

Образец цитирования:

Войтехович СВ, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез и некоторые свойства солей поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2024;1:46–50.
EDN: SPAВКА

For citation:

Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Ivashkevich OA. Synthesis and some properties of poly-5-vinyl-N,N'-dimethyltetrazolium salts. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2024;1:46–50. Russian.
EDN: SPAВКА

Авторы:

Сергей Владимирович Войтехович – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:

Sergei V. Voitekhovich, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

voitekhovich@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7015-5062>

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-8153-835X>

Oleg A. Ivashkevich, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

ivashkevich@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>

The synthesis of salts involves the cycloaddition reaction of sodium azide to polyacrylonitrile to form poly-5-vinyltetrazole, the exhaustive alkylation of which with dimethyl sulfate leads to poly-5-vinyl-*N,N'*-dimethyltetrazolium methylsulfate. By treating the latter with aqueous solutions of tetrafluoroboric or perchloric acids, poly-5-vinyl-*N,N'*-dimethyltetrazolium tetrafluoroborate and perchlorate were obtained respectively. The high efficiency of using the resulting polymers for the selective extraction of palladium from model systems containing ions of other heavy and transition metals has been demonstrated.

Keywords: tetrazoles; polymers; palladium; sorption.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.01 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry», state registration No. 20210515).

Введение

Уникальные свойства производных тетразола, обусловленные относительно высокой термостабильностью гетероцикла, в совокупности со значительной энергоемкостью и высоким содержанием азота определяют большой интерес к тетразолсодержащим полимерам [1; 2]. В частности, они нашли практическое применение и до сих пор активно исследуются как высокоэнергетические компоненты в составе рецептур твердых ракетных топлив, газогенерирующих и взрывчатых смесей и др. [1–5]. Кроме того, их использование в качестве сорбентов для извлечения солей тяжелых металлов из водных растворов [6], полупроводниковых полимеров для оптоэлектроники [7], термостабильных флуоресцентных и светочувствительных материалов [8; 9], прекурсоров металлосодержащих катализаторов [10; 11], а также в качестве компонентов высокотемпературных топливных элементов с полимерным электролитом является перспективным [12]. При этом преимущественно исследуются полимеры, содержащие как в боковой, так и в основной цепи моно- и дизамещенный тетразольный цикл, а также депротонированный тетразолат-анион.

В то же время полимеры, имеющие в своем составе кватернизованные положительно заряженные тетразольные циклы, до сих пор не изучены, несмотря на их привлекательность в качестве полифункциональных материалов. Настоящая работа посвящена исследованию синтеза некоторых солей поли-5-винил-*N,N'*-диметилтетразолия и возможности их использования как реагентов для селективного извлечения палладия из водных растворов. Постановка исследования обусловлена необходимостью разработки селективных методов выделения драгоценных металлов из различных техногенных отходов с применением доступных регенерируемых реагентов.

Материалы и методы исследования

Элементный анализ образцов проводили на анализаторе FlashEA-1112 (*Thermo Fisher Scientific*, США). Дифференциальный термический анализ проведен на анализаторе STA449 (*Netzsch*, Германия) в атмосфере азота (тигли Al_2O_3). Нагревание в интервале температур 30–500 °C осуществляли со скоростью 10 °C/мин. Применяли реагенты и растворители квалификации не ниже «ч.». Для синтеза использовали полиакрилонитрил с молекулярной массой около 25 000.

Синтез солей поли-5-винил-*N,N'*-диметилтетразолия исчерпывающим метилированием поли-5-винилтетразола. К раствору 20 г поли-5-винилтетразола (**1**) в 90 мл диметилформамида (DMF) при перемешивании добавляли 50 мл диметилсульфата с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °C. По окончании добавления полученный раствор перемешивали 1 ч при 45–50 °C, после чего нагревали до 85–90 °C и перемешивали еще 2 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и при активном перемешивании малыми порциями выливали в 150 мл ацетонитрила. Выпавший осадок отделяли, промывали несколько раз ацетонитрилом и диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 45–50 °C. Получали 38,9 г метилсульфата поли-5-винил-*N,N'*-диметилтетразолия (**2**) в виде мелкодисперсного белого порошка. Для синтеза тетрафторбората (**3**) и перхлората (**4**) поли-5-винил-*N,N'*-диметилтетразолия реакционную смесь после охлаждения выливали в 200 мл воды, перемешивали и приливали образовавшийся раствор к разбавленным растворам тетрафторборной и хлорной кислот соответственно. Выпавшие осадки фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 45–50 °C до постоянного веса. Степень метилирования определяли на основании данных элементного (C, H, N, S) анализа полученных образцов полимера (**2**).

Сорбция палладия. Исследование проводили при комнатной температуре в водном растворе при концентрации 0,05 моль/л хлорида палладия, 0,8 моль/л соляной кислоты и расходе полимерного сорбента 10 г/л. Концентрацию ионов палладия в водных растворах определяли методом потенциометрического титрования иодидом калия [13].

Результаты и их обсуждение

Соли тетразолия полимерного типа, а именно метилсульфат, тетрафторборат и перхлорат поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия (2)–(4), были получены кватернизацией диметилсульфатом поли-5-винилтетразола (1), синтезированного реакцией циклоприсоединения азидата натрия к полиакрилонитрилу [14]. Схема синтеза представлена на рис. 1.

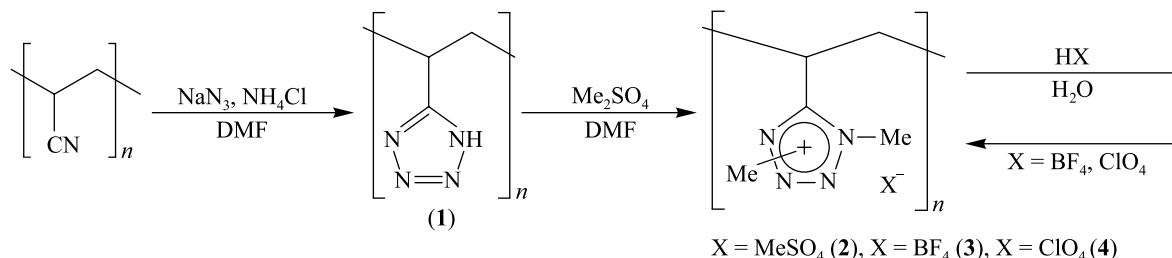


Рис. 1. Схема синтеза солей поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия
Fig. 1. Synthesis of poly-5-vinyl-N,N'-dimethyltetrazolium salts

На первой стадии синтеза происходит исчерпывающее метилирование гетероцикла в поли-5-винилтетразоле диметилсульфатом с образованием метилсульфата поли-5-винилтетразолия с метильными заместителями в положениях N¹, N³ и N¹, N⁴ гетероцикла. Реакция протекает с низкой региоселективностью подобно кватернизации 5-R-тетразолов [15]. Степень конверсии в данном процессе составляет около 90 %. Полученный водорастворимый метилсульфат поли-N,N'-диметил-5-винилтетразолия был переведен действием соответствующих кислот в нерастворимые в воде тетрафторборат и перхлорат. Синтезированные таким образом ионные полимеры (3) и (4) представляют собой белые мелкодисперсные порошки, устойчивые к воздействию удара и трения и стабильные при хранении в нормальных условиях. Отмечается достаточно высокая термическая устойчивость перхлората (4). На рис. 2 показаны кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для этого соединения. Его разложение, по данным комплексного термического анализа, начинается при температуре выше 260 °С, протекает в экзотермическом режиме с максимумом тепловыделения при 279 °С.

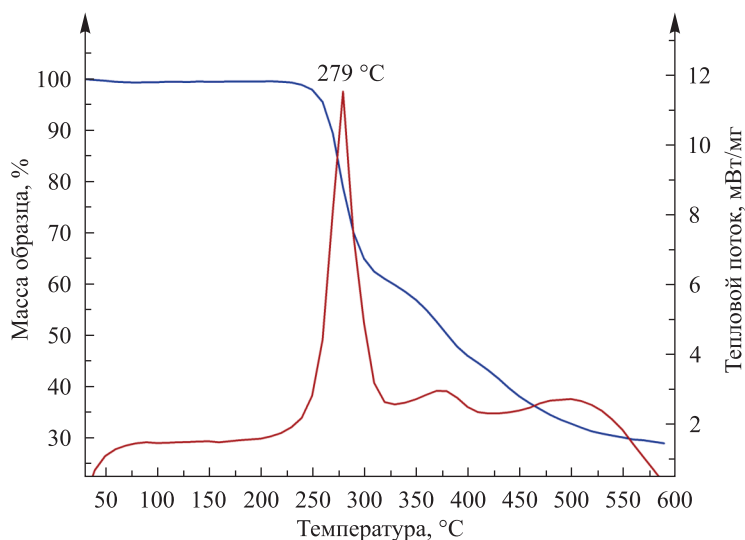


Рис. 2. Графики ТГА и ДСК для полимера (4)
Fig. 2. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for polymer (4)

Эксперименты по изучению сорбционной способности синтезированных полимерных солей в статических модельных системах, полученных растворением хлорида палладия(II) в соляной кислоте, показали их эффективность для извлечения палладия из водных растворов в виде комплексного аниона PdCl₄²⁻. В основе механизма сорбции лежит реакция ионного обмена с образованием тетрахлооропалладата(II) поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия (5) (рис. 3). Как показали данные потенциометрического титрования маточных растворов после осуществления процесса сорбции, степень извлечения палладия может достигать 97 %. Результаты сорбции PdCl₄²⁻ солями поли-N,N'-диметил-5-винилтетразолия приведены в таблице.

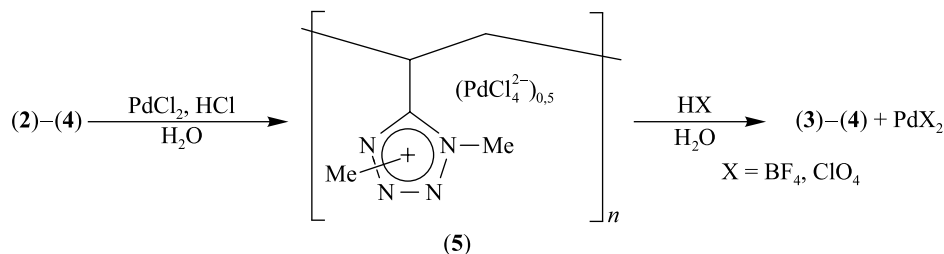


Рис. 3. Химическая схема процессов сорбции и десорбции Pd(II) солями поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия
Fig. 3. Chemical scheme of the sorption and desorption of Pd(II) by poly-5-vinyl-N,N'-dimethyltetrazolium salts

**Результаты сорбции PdCl₄²⁻
солями поли-N,N'-диметил-5-винилтетразолия**

**Results of PdCl₄²⁻ sorption
by poly-N,N'-dimethyl-5-vinyltetrazolium salts**

Полимер	Время сорбции, ч	Степень извлечения PdCl ₄ ²⁻ , %
(2)	1	93
(2)	3	96
(3)	1	86
(3)	2	91
(3)	3	92
(4)	1	93
(4)	2	96
(4)	3	97

Очевидно, что для практического применения полученных солей поли-5-винилтетразолия в качестве сорбентов необходимо выполнение ряда условий, а именно достижение высокой степени извлечения палладия, а также синтетическая доступность, экспериментальная простота и эффективность регенерации исходного сорбента. Как показали проведенные исследования, данным критериям в полной мере удовлетворяют полимеры (3) и (4). Степень извлечения палладия с их использованием составляет более 90 % уже после 1 ч взаимодействия реагентов. Весьма важным для практического применения является и тот факт, что сорбция PdCl₄²⁻ полимерами (3) и (4) протекает селективно: присутствие в растворе катионов Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ не влияет на ее протекание. Регенерация исходного сорбента и выделение палладия из полученного материала достигаются путем обработки раствором хлорной или тетрафторборной кислот. Данное превращение протекает практически количественно с образованием нерастворимых в воде солей поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия и раствора соответствующей соли Pd(II).

Заключение

Разработан удобный метод получения ионных карбоцепных полимеров с кватернизованным положительно заряженным тетразольным циклом в боковой цепи – солей поли-5-винил-N,N'-диметилтетразолия. Установлена перспективность использования полимеров данного типа для селективного извлечения палладия из водных растворов, содержащих ионы других тяжелых и переходных металлов, с применением реакции ионного обмена.

Библиографические ссылки

1. Гапоник ПН, Ивашкевич ОА. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства. *Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География*. 2013;1:3–29. EDN: SPKZRT.
2. Kizhnyayev VN, Golobokova TV, Pokatilov FA, Vereshchagin LI, Estrin YI. Synthesis of energetic triazole- and tetrazole-containing oligomers and polymers. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):682–692. DOI: 10.1007/s10593-017-2109-6.
3. Sukhanov GT, Bosov KK, Filippova YV, Sukhanova AG, Krupnova IA, Pivovarova EV. New 5-aminotetrazole-based energetic polymers: synthesis, structure and properties. *Materials*. 2022;15(19):6936. DOI: 10.3390/ma15196936.

4. Klapötke TM, Sproll SM. Investigation of nitrogen-rich energetic polymers based on alkylbridged bis-(1-methyl-tetrazolyldiazines). *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2010;48(1):122–127. DOI: 10.1002/pola.23767.
5. Tarchoun AF, Trache D, Klapötke TM, Khimeche K. Tetrazole-functionalized microcrystalline cellulose: a promising biopolymer for advanced energetic materials. *Chemical Engineering Journal*. 2020;400:125960. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125960.
6. Григорьев ЮВ, Григорьева ИМ, Войтехович СВ, Ивашкевич ОА. Сорбционное извлечение Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов тетразолсодержащими полимерами на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2016;60(6):59–63. EDN: XIESNX.
7. Gharbi S, Zrida H, Hriz K, Chemek M, Wazzan N, Majdoub M. Synthesis of new tetrazole based-semiconducting polymers for optoelectronic application: study of the effect of anthracene group on photophysical properties. *Journal of Molecular Structure*. 2022;1250(2):131760. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131760.
8. Akdemir MS, Huber B, Simian M, Mutlu H, Theato P. Main chain 1,5-disubstituted-1H-tetrazole-based polymers via ugi-azide-four-multicomponent polymerization (UA-4MCP). *ACS Applied Polymer Materials*. 2023;5(8):6643–6650. DOI: 10.1021/acscpm.3c01231.
9. Geiselhart CM, Mutlu H, Barner-Kowollik C. Passerini multicomponent reactions enabling self-reporting photosensitive tetrazole polymers. *ACS Macro Letters*. 2021;10(9):1159–1166. DOI: 10.1021/acsmacrolett.1c00280.
10. Zuraev AV, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Lyakhov AS, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3. *Journal of Inorganic and General Chemistry*. 2017;643(19):1215–1219. DOI: 10.1002/zaac.201700213.
11. Zuraev AV, Grigoriev YV, Budevich VA, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite: an efficient catalyst for green Huisgen click synthesis. *Tetrahedron Letters*. 2018;59(16):1583–1586. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.03.028.
12. Henkensmeier D, Duong NMH, Brela M, Dyduch K, Michalak A, Jankova K, et al. Tetrazole substituted polymers for high temperature polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(27):14389–14400. DOI: 10.1039/C5TA01936B.
13. Mohamed Zaki MT, Mohamed AES. Potentiometric determination of silver(I), palladium(II) and gold(III) in mixtures by use of an iodide-selective electrode. *Mikrochimica Acta*. 1991;103:191–198. DOI: 10.1007/BF01309025.
14. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Karavai VP, Lesnikovich AI, Chernavina NI, Sukhanov GT, et al. Polymers and copolymers based on vinyltetrazoles. 1. Synthesis of poly(5-vinyltetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile. *Die angewandte makromolekulare Chemie*. 1994;219(1):77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.
15. Гапоник ПН, Каравай ВП, Григорьев ЮВ. Синтез 1,4,5- и 1,3,5-тризамещенных солей тетразолия исчерпывающим алкилированием 5-монозамещенных тетразолов диметилсульфатом. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 1997;41(5):66–68. EDN: HASMPJ.

References

1. Gaponik PN, Ivashkevich OA. Tetrazole-containing polymers: synthesis and properties. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2013;1:3–29. Russian. EDN: SPKZRT.
2. Kizhnyayev VN, Golobokova TV, Pokatilov FA, Vereshchagin LI, Estrin YI. Synthesis of energetic triazole- and tetrazole-containing oligomers and polymers. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):682–692. DOI: 10.1007/s10593-017-2109-6.
3. Sukhanov GT, Bosov KK, Filippova YV, Sukhanova AG, Krupnova IA, Pivovarova EV. New 5-aminotetrazole-based energetic polymers: synthesis, structure and properties. *Materials*. 2022;15(19):6936. DOI: 10.3390/ma15196936.
4. Klapötke TM, Sproll SM. Investigation of nitrogen-rich energetic polymers based on alkylbridged bis-(1-methyl-tetrazolyldiazines). *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 2010;48(1):122–127. DOI: 10.1002/pola.23767.
5. Tarchoun AF, Trache D, Klapötke TM, Khimeche K. Tetrazole-functionalized microcrystalline cellulose: a promising biopolymer for advanced energetic materials. *Chemical Engineering Journal*. 2020;400:125960. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125960.
6. Grigoriev YV, Grigorieva IM, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. [Sorption extraction of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions by tetrazole polymers based on commercial acrylonitrile copolymer]. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2016;60(6):59–63. Russian. EDN: XIESNX.
7. Gharbi S, Zrida H, Hriz K, Chemek M, Wazzan N, Majdoub M. Synthesis of new tetrazole based-semiconducting polymers for optoelectronic application: study of the effect of anthracene group on photophysical properties. *Journal of Molecular Structure*. 2022;1250(2):131760. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131760.
8. Akdemir MS, Huber B, Simian M, Mutlu H, Theato P. Main chain 1,5-disubstituted-1H-tetrazole-based polymers via ugi-azide-four-multicomponent polymerization (UA-4MCP). *ACS Applied Polymer Materials*. 2023;5(8):6643–6650. DOI: 10.1021/acscpm.3c01231.
9. Geiselhart CM, Mutlu H, Barner-Kowollik C. Passerini multicomponent reactions enabling self-reporting photosensitive tetrazole polymers. *ACS Macro Letters*. 2021;10(9):1159–1166. DOI: 10.1021/acsmacrolett.1c00280.
10. Zuraev AV, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Lyakhov AS, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3. *Journal of Inorganic and General Chemistry*. 2017;643(19):1215–1219. DOI: 10.1002/zaac.201700213.
11. Zuraev AV, Grigoriev YV, Budevich VA, Ivashkevich OA. Copper-polymer nanocomposite: an efficient catalyst for green Huisgen click synthesis. *Tetrahedron Letters*. 2018;59(16):1583–1586. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.03.028.
12. Henkensmeier D, Duong NMH, Brela M, Dyduch K, Michalak A, Jankova K, et al. Tetrazole substituted polymers for high temperature polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015;3(27):14389–14400. DOI: 10.1039/C5TA01936B.
13. Mohamed Zaki MT, Mohamed AES. Potentiometric determination of silver(I), palladium(II) and gold(III) in mixtures by use of an iodide-selective electrode. *Mikrochimica Acta*. 1991;103:191–198. DOI: 10.1007/BF01309025.
14. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Karavai VP, Lesnikovich AI, Chernavina NI, Sukhanov GT, et al. Polymers and copolymers based on vinyltetrazoles. 1. Synthesis of poly(5-vinyltetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile. *Die angewandte makromolekulare Chemie*. 1994;219(1):77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.
15. Gaponik PN, Karavai VP, Grigoriev YV. Synthesis of 1,4,5- and 1,3,5-trisubstituted tetrazolium salts by exhaustive alkylation of 5-monosubstituted tetrazoles with dimethyl sulfate. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 1997;41(5):66–68. Russian. EDN: HASMPJ.

Получена 18.12.2023 / принята 28.12.2023.
Received 18.12.2023 / accepted 28.12.2023.