

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ
ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВАЮ. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, Д. И. ШИМАН¹⁾, И. М. ГРИГОРЬЕВА¹⁾,
Е. А. АБРАМОВИЧ¹⁾, Д. С. КОСТЕРОВА²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Установлено, что растворимость поли-5-винилтетразола в органических растворителях может быть существенно расширена путем его пересаживания из диметилформамидных растворов в трифторуксусную кислоту, а также в смеси карбоновых кислот с диэтиловым эфиром, ацетоном или тетрагидрофураном. Предложены методы получения N-алкил-поли-5-винилтетразолов и обнаружено, что введение *n*-алкильного заместителя в тетразольный фрагмент поли-5-винилтетразола приводит к тому, что получаемые полимеры становятся растворимыми в широком круге органических растворителей, а их температура стеклования снижается с увеличением длины углеводородного заместителя. Разработан метод синтеза новых производных поли-5-винилтетразола, содержащих в боковой цепи как N-метилированные, так и кватернизованные (N,N'-диметил) тетразольные циклы, который позволяет получать полимеры с заданным соотношением метилированных и кватернизованных тетразольных циклов. На примере полностью и частично кватернизованных перхлоратов N,N'-диметил-поли-5-винилтетразола показано, что величина удельной теплоты их термического разложения возрастает с увеличением степени кватернизации. Результаты проведенных исследований могут быть использованы для целенаправленного синтеза N-замещенных поли-5-винилтетразолов, обладающих заданным строением и физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: поли-5-винилтетразол; функционализация; растворимость; температура стеклования; термолиз.

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 биоорганхимия», № гос. регистрации 20210515).

Образец цитирования:

Григорьев ЮВ, Шиман ДИ, Григорьева ИМ, Абрамович ЕА, Костерова ДС, Ивашкевич ОА. Синтез новых функционально замещенных поли-5-винилтетразолов и их некоторые свойства. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2025;1:13–21.
EDN: NTPJWF

For citation:

Grigoriev YV, Shiman DI, Grigorieva IM, Abramovich EA, Kostrova DS, Ivashkevich OA. Synthesis and some properties of new functionally substituted poly-5-vinyltetrazoles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2025;1:13–21. Russian.
EDN: NTPJWF

Авторы:

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

Дмитрий Иванович Шиман – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории катализа полимеризационных процессов.

Инна Михайловна Григорьева – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Екатерина Александровна Абрамович – младший научный сотрудник центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием.

Дарья Сергеевна Костерова – аспирантка кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета. Научный руководитель – Д. И. Шиман.

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

Authors:

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>

Dmitriy I. Shiman, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of catalysis of polymerisation processes.

shimand@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-8810-9825>

Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

inna.61@mail.ru

Ekaterina A. Abramovich, junior researcher at the centre for collective use of unique scientific equipment.

abramekal@mail.ru

Darya S. Kostrova, postgraduate student at the department of macromolecular compounds, faculty of chemistry.

d.s.kostrova@gmail.com

Oleg A. Ivashkevich, doctor of sciences (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>

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF NEW FUNCTIONALLY SUBSTITUTED POLY-5-VINYLTETRAZOLES

Y. V. GRIGORIEV^a, D. I. SHIMAN^a, I. M. GRIGORIEVA^a,
E. A. ABRAMOVICH^a, D. S. KOSTEROVA^b, O. A. IVASHKEVICH^a

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

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: Y. V. Grigoriev (azole@bsu.by)

Abstract. It was found that the solubility of poly-5-vinyltetrazole in organic solvents can be extended by its reprecipitation from dimethylformamide solutions into trifluoroacetic acid, as well as into a mixture of carboxylic acids with diethyl ether, acetone or tetrahydrofuran. Methods for the preparation of N-alkyl-poly-5-vinyltetrazoles have been proposed. It has been found that the introduction of an *n*-alkyl substituent into the tetrazole fragment of poly-5-vinyltetrazole leads to increasing of solubility of resulted polymers in a wide range of organic solvents, while glass transition temperature of polymers decreases with increasing length of the hydrocarbon substituent. A method for the synthesis of new poly-5-vinyltetrazole derivatives containing both N-methylated and N,N'-dimethyl (quaternised) has been developed, which give possibility to obtain polymers with adjustable ratio of methylated and quaternised tetrazole cycles. It was shown that the value of specific heat of thermal decomposition of N,N'-dimethyl-poly-5-vinyltetrazolium perchlorates increases with growing degree of quaternisation. The results of these studies can be used for the synthesis of N-substituted poly-5-vinyltetrazoles with desired structure and physico-chemical properties.

Keywords: poly-5-vinyltetrazole; functionalisation; solubility; glass transition temperature; thermolysis.

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

Тетразолы занимают исключительное место среди азотсодержащих гетероциклов. Высокое содержание азота наряду с высокой термической стабильностью предопределяет их перспективность в качестве строительных блоков в дизайне новых энергетических соединений и композиций [1–4]. Помимо использования в военных целях [5–7], тетразолы широко применяются в фармацевтике [8–11], а также в качестве мембран и твердых электролитов [12–15], сорбентов для извлечения солей тяжелых металлов из водных растворов [16], полупроводниковых полимеров для оптоэлектроники [17], термостабильных флуоресцентных и светочувствительных материалов [18; 19], прекурсоров металлосодержащих катализаторов [20; 21] и др. Поскольку содержание азота в тетразольном цикле составляет 80 %, производные этого гетероцикла являются перспективными соединениями для создания экологически чистых твердых топлив с улучшенными эксплуатационными характеристиками [22; 23].

Однако, несмотря на то что тетразолы к настоящему времени достаточно хорошо изучены, количество известных полимеров, содержащих этот гетероцикл, относительно невелико. Таким образом, поиск методов синтеза новых тетразолсодержащих полимеров и изучение их свойств являются весьма актуальными задачами. В продолжение наших исследований в области химии поливинилтетразолов [24] настоящая работа посвящена синтезу новых функционально замещенных поли-5-винилтетразолов (ПВТ) и изучению некоторых их свойств.

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 (США) при рабочих частотах 499,83 МГц (¹H) и 125,70 МГц (¹³C), в качестве растворителя использовали (CD₃)₂SO. Элементный анализ образцов проводили на анализаторе FlashEA-1112 (Thermo Fisher Scientific, США). Температуру стеклования образцов (*T*_g) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью синхронного термического анализатора STA449-F3 Jupiter (Netzsch, Германия) со встроенной охлаждающей системой при скорости нагрева и охлаждения 10 К/мин в атмосфере гелия в тиглях Al в температурном диапазоне от –100 до +150 °С. Для установления *T*_g применяли значение второго нагрева. Калибровку калориметра проводили путем определения температур и энтальпий плавления стандартных

калибровочных образцов (дифенила, индия, олова, висмута, цинка, хлорида цезия и алюминия). Для синтетических целей использовали коммерчески доступные растворители и реагенты квалификации не ниже «ч.». Поли-5-винилтетразол получен из полиакрилонитрила с молекулярной массой около 25 000.

Алкилирование ПВТ диметилсульфатом. К перемешиваемому раствору 0,96 г (0,01 моль) ПВТ в 20 мл диметилформамида добавляли 1,65 г (0,012 моль) K_2CO_3 . Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 40 °С и прикапывали 1,51 г (0,012 моль) диметилсульфата с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. После завершения прибавления диметилсульфата реакционную смесь перемешивали при 40 °С в течение 2 ч. По окончании процесса охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь фильтровали, осадок на фильтре промывали небольшим количеством диметилформамида и фильтрат капельно осаждали в 125 мл перемешиваемого $iPrOH$. Выпавший в осадок полимер отфильтровывали, промывали на фильтре $iPrOH$ и сушили в вакууме при 70 °С. Высушенный полимер растворяли в 25 мл $CHCl_3$, центрифугировали и прозрачный центрифугат осаждали при перемешивании в 80 мл $iPrOH$. Осажденный полимер отфильтровывали, промывали $iPrOH$ и сушили при 70 °С в вакууме до постоянного веса. Получали 1,05 г (95 %) метилированного ПВТ в виде белого пушистого мелкодисперсного волокнистого порошка.

Алкилирование ПВТ *n*-бутилбромидом. К раствору 0,96 г (0,01 моль) ПВТ в 20 мл диметилформамида при перемешивании и в условиях комнатной температуры добавляли 1,65 г (0,012 моль) K_2CO_3 и 1,64 г (0,012 моль) *n*-бутилбромида. Реакционную смесь перемешивали 12 ч при 100 °С, охлаждали и капельно осаждали в раствор 10 мл концентрированной соляной кислоты в 200 мл дистиллированной воды. Образовавшийся осадок отделяли, измельчали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили в вакууме при комнатной температуре. Полученный продукт растворяли в 20 мл $CHCl_3$, фильтровали и фильтрат упаривали в вакууме. Остаток снова растворяли в диметилформамиде и полученный раствор капельно осаждали в 200 мл дистиллированной воды. Образовавшийся осадок отделяли, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получили 1,32 г (87 %) *n*-бутилированного ПВТ в виде коричневой пластичной массы.

Алкилирование ПВТ *n*-октилбромидом. К раствору 0,96 г (0,01 моль) ПВТ в 20 мл диметилформамида при перемешивании и в условиях комнатной температуры добавляли 1,65 г (0,012 моль) K_2CO_3 и 2,32 г (0,012 моль) *n*-октилбромида. Реакционную смесь перемешивали 12 ч при 100 °С, охлаждали и капельно осаждали в раствор 10 мл концентрированной соляной кислоты в 200 мл дистиллированной воды. Образовавшийся осадок отделяли, измельчали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили в вакууме при комнатной температуре. Полученный продукт растворяли в 20 мл $CHCl_3$, фильтровали и фильтрат упаривали в вакууме. Остаток снова растворяли в диметилформамиде и полученный раствор капельно осаждали в 200 мл дистиллированной воды. Образовавшийся осадок отделяли, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получили 1,7 г (82 %) *n*-октилированного ПВТ в виде резиноподобного липкого продукта.

Алкилирование ПВТ *n*-октадецилиодидом. К раствору 0,96 г (0,01 моль) ПВТ в 20 мл диметилформамида при перемешивании и в условиях комнатной температуры добавляли 1,65 г (0,012 моль) K_2CO_3 и 4,8 г (0,012 моль) *n*-октадецилиодида. Реакционную смесь перемешивали 12 ч при 100 °С, добавляли дистиллированную воду (100 мл) и фильтровали. Осадок растворяли в 20 мл $CHCl_3$, а фильтрат дважды экстрагировали 20 мл $CHCl_3$. Полученные растворы продукта в $CHCl_3$ объединяли, фильтровали и фильтрат осаждали в $iPrOH$. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре $iPrOH$ и сушили в вакууме. Получили 2,7 г продукта алкилирования в виде бесцветного аморфного порошка.

Перхлораты N,N'-диметил-поли-5-винилтетразолия. К раствору 0,55 г (0,005 моль) метилированного ПВТ в 7–8 мл диметилформамида при перемешивании капельно добавляли рассчитанное количество диметилсульфата с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. Реакционную смесь перемешивали 0,5 ч при комнатной температуре, а затем 2 ч при 95–100 °С. По окончании процесса полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и капельно при перемешивании добавляли в раствор 10 мл $HClO_4$ в 30 мл воды. Полученную смесь выдерживали 12 ч при комнатной температуре, разбавляли 100 мл $iPrOH$ и выдерживали при комнатной температуре еще 24 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали $iPrOH$ и сушили в вакууме при 50 °С. Получили перхлораты N,N'-диметил-поли-5-винилтетразолия, содержание кватернизованных звеньев в которых зависит от количества использованного для проведения реакции диметилсульфата.

Результаты и их обсуждение

Поли-5-винилтетразол является жесткоцепным полимером, интенсивно разлагающимся без плавления при нагревании. В связи с этим процессы его переработки или химической модификации могут быть проведены только через растворенное состояние. Известно, что удобным и безопасным методом получения

ПВТ являются процессы полимераналогичных превращений, основанные на реакциях [2 + 3]-циклоприсоединения нитрильных групп макромолекул к соединениям, содержащим азидогруппу, и эта реакция достаточно хорошо изучена для гомополимера акрилонитрила (рис. 1) и промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, использующегося для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон Д» марки НД-5 (завод «Полимир» ОАО «Нафтан», г. Новополоцк) [25–27]. Получаемый по описанным методикам ПВТ является растворимым только в таких полярных растворителях, как диметилформамид и диметилсульфоксид, что значительно осложняет возможности его функционализации путем полимераналогичных превращений.

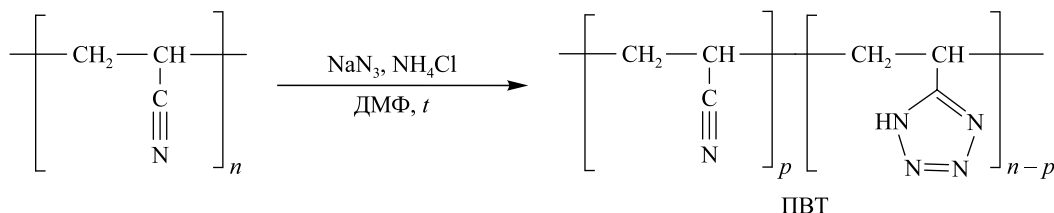


Рис. 1. Схема синтеза ПВТ

Fig. 1. Scheme of poly-5-vinyltetrazole synthesis

Мы обнаружили, что растворимость в органических растворителях ПВТ, синтезированного по известным методикам [25–27], может быть значительно расширена путем его переосаждения из диметилформамидных растворов в трифторуксусную кислоту. В качестве осадителей также можно использовать смеси муравьиной или уксусной кислот с диэтиловым эфиром, ацетоном или тетрагидрофураном в соотношении от 1 : 1 до 1 : 4. Осажденный полимер после фильтрации промывают осадителем, затем летучим растворителем (ацетон, диэтиловый эфир) и максимально быстро сушат путем интенсивного перемешивания или продувания сухого воздуха до получения белого сыпучего порошка. Окончательную сушку полимера проводят в течение 10–12 ч в вакууме при температуре 80–85 °С. Получаемый таким образом ПВТ представляет собой мелкодисперсный порошок, который является растворимым наряду с диметилформамидом и диметилсульфоксидом в ряде легколетучих растворителей, содержащих 3–5 % воды (ацетон, тетрагидрофуран, спирты и др.). При нагревании получаемых растворов наблюдается выпадение полимера в осадок, который вновь растворяется при охлаждении.

Растворимость и температура стеклования являются важными физико-химическими характеристиками полимерных материалов и существенно влияют на возможности и перспективы их практического использования. Мы изучили влияние введения алкильных заместителей различной длины (CH_3 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$) в тетразольные циклы ПВТ на изменение этих параметров. Соответствующие N-алкилполи-5-винилтетразолы были синтезированы путем взаимодействия ПВТ с диметилсульфатом или алкилгалогенидами (рис. 2). Наличие в структуре полученных полимеров вводимых функциональных групп подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

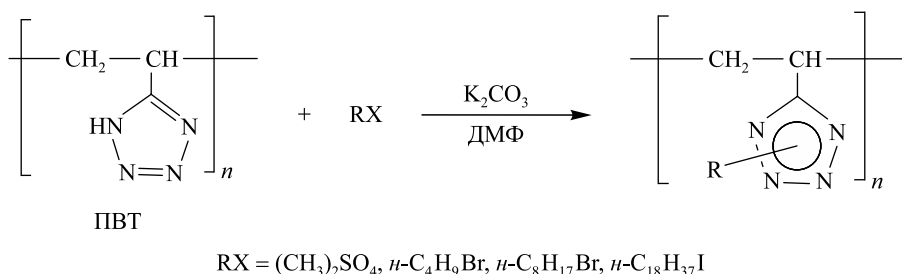


Рис. 2. Схема синтеза N-алкилированных поли-5-винилтетразолов

Fig. 2. Scheme for the synthesis of N-alkylated poly-5-vinyltetrazoles

Согласно результатам неводного кислотно-основного титрования, предложенного авторами работы [26], реакция алкилирования ПВТ диметилсульфатом и n -бутилбромидом в изученных условиях протекает практически количественно. Интересно, что метод кислотно-основного неводного титрования не работает в случае с продуктом алкилирования ПВТ n -октилбромидом: на титрование образца тратится меньше титранта, чем в холостом опыте. Это может быть объяснено тем, что n -октилированный ПВТ имеет степень алкилирования около 100 %, а полимер в растворе диметилформамида находится в глобулярном виде. При этом часть растворителя входит в состав глобул и недоступна для титранта. О высокой степени

n-октирования ПВТ свидетельствует также тот факт, что полученный полимер растворяется в большинстве органических растворителей. При использовании октадецилдидида в качестве алкилирующего агента реакция протекает не полностью в связи с нерастворимостью получаемого продукта в диметилформамиде. По данным элементного анализа, степень алкилирования в этом случае составляет около 70 %.

В отличие от исходного ПВТ, растворимого только в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, *N*-алкил-поли-5-винилтетразолы в зависимости от длины заместителя становятся растворимыми в широком круге органических растворителей (табл. 1).

Таблица 1

Растворимость ПВТ и его *N*-алкилпроизводных

Table 1

Solubility of poly-5-vinyltetrazole and its *N*-alkyl derivatives

Растворитель	ПВТ	CH ₃ -ПВТ	<i>n</i> -C ₄ H ₉ -ПВТ	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ -ПВТ	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇ -ПВТ
<i>N,N</i> -Диметилформамид	+	+	+	+	–
Этиловый спирт	–	–	+	–	–
Ацетон	–	–	+	+	–
Ацетонитрил	–	+	+	+	–
Бензол	–	–	+	+	+
Хлороформ	–	+	+	+	+
Метилен хлористый	–	+	+	+	+
1,4-Диоксан	–	–	+	+	+
Этилацетат	–	–	+	+	–
Гексан	–	–	–	–	+

Для определения температур стеклования ПВТ и продуктов его метилирования, *n*-бутирования и *n*-октирования использовали метод ДСК (рис. 3).

Установлено, что с увеличением длины углеводородного заместителя в тетразольном цикле, входящем в состав ПВТ, температура стеклования полимера заметно снижается. Так, для ПВТ температура стеклования равна 94,5 °С, для продукта его *n*-бутирования – 9,1 °С, для продукта его *n*-октирования температура стеклования составила –15,1 °С. Исключением является метилированный ПВТ, у которого температура стеклования оказалась более чем на 30 °С выше, чем температура стеклования у исходного ПВТ. Следует также отметить, что в отличие от ПВТ, представляющего собой при комнатной температуре твердый стеклообразный продукт, *n*-бутированный и *n*-октированный ПВТ проявляют при комнатной температуре резиноподобные свойства, пластичность и образуют эластичные пленки.

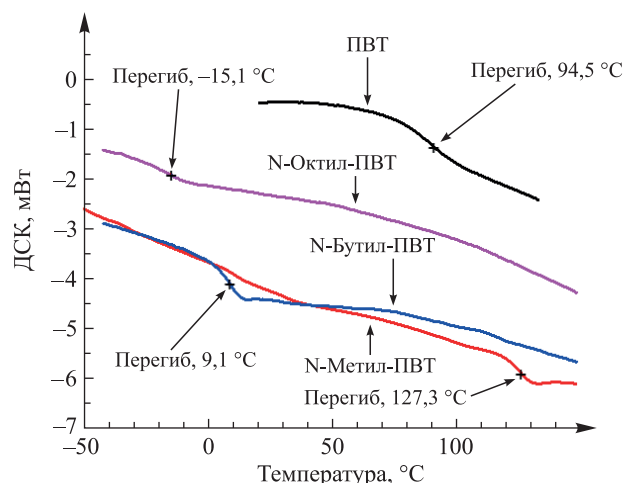
Рис. 3. Кривые ДСК ПВТ и его *N*-алкилпроизводных

Fig. 3. Differential scanning calorimetry curves of poly-5-vinyltetrazole and its *N*-alkyl derivatives

Несмотря на привлекательность в качестве полифункциональных материалов, методы синтеза полимеров, имеющих в своем составе кватернизованные положительно заряженные тетразольные циклы, и их свойства в настоящее время мало изучены. Недавно в работе [28] мы показали, что тетрафтороборат и перхлорат N,N'-диметил-поли-5-винилтетразолия, полученные исчерпывающим метилированием ПВТ диметилсульфатом, могут эффективно использоваться для селективного извлечения палладия из систем, содержащих ионы других тяжелых и переходных металлов. В продолжение этих исследований мы разработали метод синтеза новых производных ПВТ, содержащих в боковой цепи как N-метилированные, так и кватернизованные (N,N'-диметил) тетразольные циклы. Метод заключается в алкилировании N-метил-ПВТ диметилсульфатом. За счет использования различного количества вводимого в реакцию диметилсульфата данный метод позволяет получать как полностью кватернизованные, так и содержащие заданное количество кватернизованных звеньев полимеры (рис. 4). Реакция протекает в мягких условиях (40–50 °C) и практически полностью заканчивается за 3 ч.

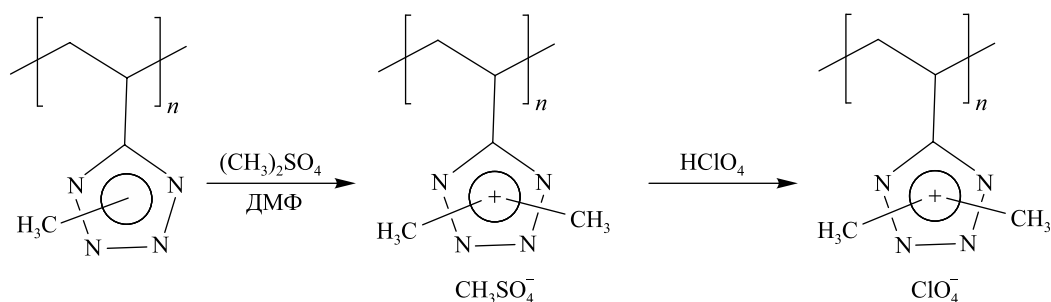


Рис. 4. Схема синтеза перхлората N,N'-диметил-поли-5-винилтетразолия
Fig. 4. Scheme for the synthesis of N,N'-dimethyl-poly-5-vinyltetrazolium perchlorate

Полученные перхлораты N,N'-диметил-поли-5-винилтетразолия независимо от степени кватернизации растворяются в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и ацетонитриле. Согласно данным синхронного термического анализа (ДСК и термогравиметрии (ТГ)) при нагревании они экзотермично разлагаются без плавления (рис. 5). При этом величина удельной теплоты их термического разложения линейно возрастает с увеличением степени кватернизации (рис. 6). Линейный характер роста энергии разложения в зависимости от содержания исчерпывающе алкилированных групп позволяет достаточно просто рассчитывать количество кватернизованных тетразольных звеньев в составе полимера. Кинетика разложения исследованных полимеров также зависит от содержания в их составе кватернизованных тетразольных циклов, о чем свидетельствует температура начала термодеструкции (табл. 2), а также наличие 2 пиков на кривых ДСК в процессе термической деструкции образцов со степенью кватернизации 20 и 40 % (рис. 5, кривые 1 и 2).

Таблица 2

Результаты ДСК-анализа перхлоратов
N,N'-диметил-поли-5-винилтетразолия с различным
содержанием кватернизованных тетразольных циклов

Table 2

Results of differential scanning calorimetry
of N,N'-dimethyl-poly-5-vinyltetrazolium perchlorates
with different contents of quaternised tetrazole cycles

Содержание кватернизованных тетразольных циклов, %	Удельная энергия разложения, Дж/г	Температура начала разложения, °C	Максимум пика, °C
20	817	233,5	287,4
40	1234	247,6	269,6
60	1698	257,2	279,7
80	1951	259,4	284,5
100	2421	262,4	288,4

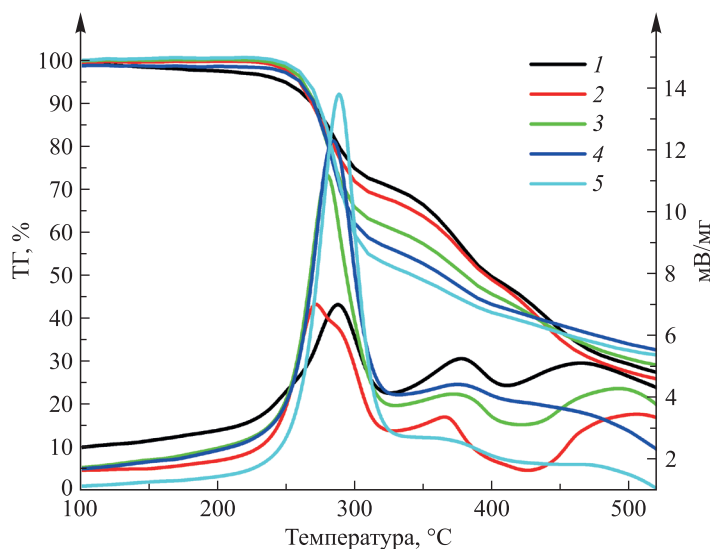


Рис. 5. Кривые ТГ и ДСК перхлоратов N,N'-диметил-поли-5-винилтетразолия с различным содержанием кватернизованных тетразольных циклов: ~20 % (1); ~40 % (2); ~60 % (3); ~80 % (4); ~100 % (5)

Fig. 5. Thermogravimetric and differential scanning calorimetry curves of N,N'-dimethyl-poly-5-vinyltetrazolium perchlorates with different contents of quaternised tetrazole cycles: ~20 % (1); ~40 % (2); ~60 % (3); ~80 % (4); ~100 % (5)

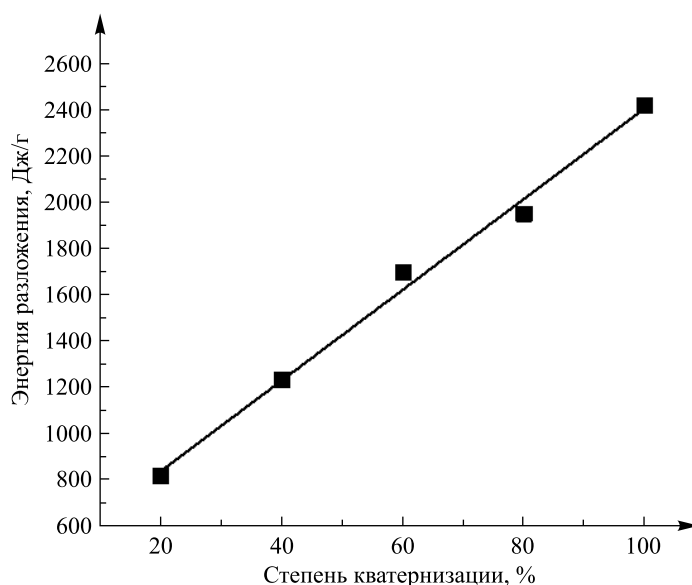


Рис. 6. Зависимость энергии разложения перхлоратов N,N'-диметил-поли-5-винилтетразолия от содержания кватернизованных тетразольных циклов

Fig. 6. Dependence of the decomposition energy of N,N'-dimethyl-poly-5-vinyltetrazolium perchlorates on the content of quaternised tetrazole cycles

Закключение

Найдено, что растворимость ПВТ в органических растворителях может быть существенно расширена путем его переосаждения из диметилформаидных растворов в трифторуксусную кислоту, а также в смеси карбоновых кислот с диэтиловым эфиром, ацетоном или тетрагидрофураном. Получаемый таким образом полимер представляет собой мелкодисперсный порошок и становится растворимым наряду с диметилформаидом и диметилсульфоксидом в ацетоне, тетрагидрофуране и спиртах, содержащих

3–5 % воды. Изучены процессы алкилирования ПВТ диметилсульфатом, *n*-бутилбромидом, *n*-октилбромидом и *n*-октадецилиодидом. Найдены условия, обеспечивающие, за исключением *n*-октадециламина, практически количественную конверсию полимера в соответствующие *N*-алкил-ПВТ. Установлено, что введение *n*-алкильного заместителя в тетразольный фрагмент ПВТ приводит к тому, что получаемые полимеры становятся растворимыми в широком круге органических растворителей, а их температура стеклования снижается с увеличением длины углеводородного заместителя. Разработан метод синтеза новых производных ПВТ, содержащих в боковой цепи как *N*-метилированные, так и исчерпывающе алкилированные (*N,N'*-диметил) тетразольные циклы, который позволяет получать полимеры с заданным соотношением метилированных и кватернизованных тетразольных циклов. На примере полностью и частично кватернизованных перхлоратов *N,N'*-диметил-поли-5-винилтетразолия показано, что величина удельной теплоты их термического разложения линейно возрастает с увеличением степени кватернизации, что позволяет достаточно просто рассчитывать содержание кватернизованных тетразольных звеньев в составе полимера.

Библиографические ссылки

1. Nazin GM, Prokudin VG, Manelis GB. Thermal stability of high-energy compounds. *Russian Chemical Bulletin*. 2000;49: 234–237. DOI: 10.1007/BF02494664.
2. Klapötke TM, Sabate CM, Stierstorfer J. Hydrogen-bonding stabilization in energetic perchlorate salts: 5-amino-1*H*-tetrazolium perchlorate and its adduct with 5-amino-1*H*-tetrazole. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2008;634(11):1867–1874. DOI: 10.1002/zaac.200800228.
3. Klapötke TM, Sproll SM. Nitrogen-rich polymers based on 5-bromo-1-vinyl-1*H*-tetrazole. *European Journal of Organic Chemistry*. 2010;6:1169–1175. DOI: 10.1002/ejoc.200901226.
4. Cheng T. Review of novel energetic polymers and binders – high energy propellant ingredients for the new space race. *Designed Monomers and Polymers*. 2019;22(1):54–65. DOI: 10.1080/15685551.2019.1575652.
5. Köhler J, Meyer R, Homburg A. *Explosivstoffe*. 10th edition. Weinheim: Wiley-VCH; 2008. 439 p.
6. Singh RP, Verma RD, Meshri DT, Shreeve JM. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006;45(22):3584–3601. DOI: 10.1002/anie.200504236.
7. Singh RP, Gao H, Meshri DT, Shreeve JM. Tetrazolium-based heterocycles. In: Klapötke TM, editor. *High energy density materials*. Berlin: Springer; 2007. p. 52–63 (Structure and bonding; volume 125). DOI: 10.1007/430_2006_055.
8. Alabaster CT, Bell AS, Campbell SF, Ellis P, Henderson CG, Morris DS, et al. 2(1*H*)-Quinolinones with cardiac stimulant activity. 2. Synthesis and biological activities of 6-(*N*-linked, five-membered heteroaryl) derivatives. *Journal of Medicinal Chemistry*. 1989;32(3):575–583. DOI: 10.1021/jm00123a011.
9. Uchida M, Komatsu M, Morita S, Kanbe T, Nagakawa K. Studies on gastric antiulcer active agents. II. Synthesis of tetrazole alkanamides and related compounds. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1989;37(2):322–326. DOI: 10.1248/cpb.37.322.
10. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Tetrazoles for biomedicine. *Russian Chemical Reviews*. 2019;88(6):644–676. DOI: 10.1070/RCR4864.
11. Truica-Marasescu F, Wertheimer MR. Nitrogen-rich plasma-polymer films for biomedical applications. *Plasma Processes and Polymers*. 2008;5(1):44–57. DOI: 10.1002/ppap.200700077.
12. Гапоник ПН, Ивашкевич ОА. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства. *Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География*. 2013;1:3–29. EDN: SPKZRT.
13. Da Silva L, Salas MM, Santillan AL, Siller-Ceniceros AA, Acosta DM, Magnago RF, et al. Synthesis and characterization of styrene-vinyl tetrazole copolymers for their application as a solid electrolyte. *Reactive and Functional Polymers*. 2021;167:105007. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105007.
14. Pu HT, Ye S. Preparation and proton conductivity of acid-doped poly(5-vinyltetrazole-co-acrylonitrile). *Reactive and Functional Polymers*. 2006;66(8):856–862. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.11.014.
15. 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.
16. 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.
17. 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(part 2):131760. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131760.
18. Akdemir MS, Huber B, Simian M, Mutlu H, Theato P. Main chain 1,5-disubstituted-1*H*-tetrazole-based polymers via Ugi-azide-four-multicomponent polymerization (UA-4MCP). *ACS Applied Polymer Materials*. 2023;5(8):6643–6650. DOI: 10.1021/acsapm.3c01231.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Klapötke TM, Sabate CM. Bistetrazoles: nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds. *Chemistry of Materials*. 2008;20(11):3629–3637. DOI: 10.1021/cm703657k.

23. Abusaidi H, Ghorbani M, Ghaeni HR. Development of composite solid propellant based on nitro functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2017;42(6):671–675. DOI: 10.1002/prep.201600120.
24. Григорьев ЮВ. Развитие химии тетразолсодержащих полимеров в НИИ ФХП БГУ. *Свиридовские чтения*. 2021;17:83–97. EDN: FHIDPU.
25. Kizhnyayev VN, Pokatilov FA, Vereshchagin LI. Branched tetrazole-containing polymers. *Polymer Science Series A*. 2007;49(1):28–34. DOI: 10.1134/S0965545X0701004X.
26. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Karavai VP, Lesnikovich AI, Chernavina NI, Sukhanov GT, et al. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles. 1. Synthesis of poly(5-vinyl tetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1994;219(1):77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.
27. Григорьев ЮВ, Григорьева ИМ, Ивашкевич ОА. Синтез тетразолсодержащих полимеров на основе промышленно выпускаемого сополимера полиакрилонитрила. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2015;59(6):67–72. EDN: VJWIAT.
28. 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: SPABKA.

Получена 26.09.2024 / исправлена 04.11.2024 / принята 04.11.2024.
Received 26.09.2024 / revised 04.11.2024 / accepted 04.11.2024.