

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.2.138.547

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА НА СТЕКЛУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

**С. А. САРГИСЯН, А. Г. СМБАТЯН, К. С. МАРГАРЯН,
А. С. СТЕПАНЯН и С. Г. МАЦОЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 VIII 1995

В последнее время большое внимание исследователей привлекают электрохимические методы синтеза полимеров и полимерных покрытий [1,2]. В настоящее время для получения полимеров электрохимическим методом используются многочисленные виниловые мономеры, среди которых особое место занимают азотсодержащие гетероциклические мономеры и их производные [3,4].

5-Винилтетразол как мономер с электрохимической точки зрения представляет значительный интерес. Кроме кратной $C=C$ связи при углеродном атоме гетероцикла, он содержит $N-H$ связь, которая способна к электрохимическому восстановлению и дальнейшему превращению с образованием полихелатов [5,6]. Кроме того, полимеры на основе 5-винилтетразола (ВТ) находят широкое применение в медицине, обладая значительной биологической активностью, в частности антикоагулянтной, иммуномоделирующей, тромболизирующей и т.д. [7], а также используются для создания антикоррозионных покрытий [8].

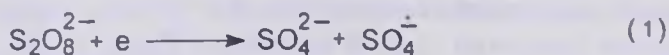
Учитывая вышеизложенное и тот факт, что в литературе отсутствуют данные по электрохимической полимеризации ВТ, представляющей как теоретический, так и практический инте-

рес, мы исследовали процесс электрохимически инициированной полимеризации ВТ и описали свойства полученных полимеров.

Прямая электрохимическая полимеризация ВТ на стеклоуглеродном электроде в водных растворах в присутствии Et_4NCl в течение 2-3 ч не увенчалась успехом, т.е. полимер в этих условиях не образовывался, а получился лишь 5-этилтетразол с выходом 3-4%, являющийся продуктом гидрирования ВТ водородом, образующимся при электролизе воды. Электролиз в ацетонитриле в тех же условиях привел к образованию полимеров с выходом 5-10%.

Электрохимическая полимеризация ВТ значительно легче протекает в присутствии легко восстанавливающихся соединений. Так, электролиз водных растворов ВТ при 20°C в присутствии 1-2% персульфата калия, использующегося, как известно [9], в качестве инициатора радикальной полимеризации, приводит к образованию полимера с выходами, близкими к количественным.

Механизм инициирования в этом случае можно представить следующей схемой:



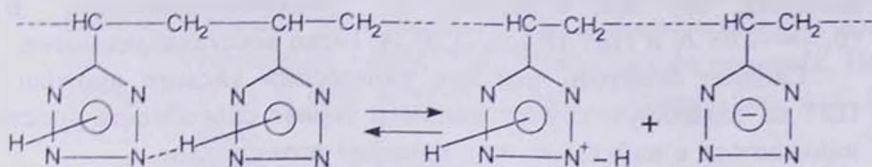
В воде и ацетонитриле полимеризация протекает с выпадением полимера из реакционной среды, который после выделения растворяется в ДМФА и ДМСО.

В ИК спектрах полученных полимеров сохраняются полосы деформационных колебаний тетразольного кольца при 1075, 1250, 1450 см^{-1} и отсутствуют полосы деформационных колебаний кратной связи при 980 см^{-1} , из чего следует, что полимеризация протекает по кратной связи, не затрагивая тетразольного кольца. ИК спектры полимеров, полученных как электрохимическим путем, так и методом обычной радикальной полимеризации, не отличаются друг от друга.

Полоса поглощения в области 1620-1650 см^{-1} в ИК спектре поливинилтетразола (ПВТ), отличающаяся от узкой полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ кратной связи, отнесена нами к де-

формационным колебаниям чрезвычайно трудно удаляемой связанной воды, содержащейся в полимере за счет тетразольных колец, как это имеет место в полихелатах на основе азолов [3].

В ИК спектрах ВТ и ПВТ, наряду с присутствием полосы деформационных колебаний связей N-H (1570 см^{-1}), наблюдается широкая полоса в области $2200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям ассоциированных связей N-H...N, а также поглощению четвертичного атома азота N^+-H [10]. Это указывает на существование как в мономере, так и в полимере наряду с обычной молекулярной структурой еще двух форм: ассоциированной водородными связями и ионизированной вследствие полного переноса протона.



В полимерах возможно как внутри-, так и межмолекулярное N-H...N связывание, приводящее к структурированию макромолекул и нерастворимости их в большинстве органических растворителей.

Исследования показали, что при увеличении плотности тока до $4\text{--}5\text{ мА/см}^2$ выход по веществу увеличивается (табл.), после чего начинает падать, по-видимому, вследствие ускорения выделения водорода, взаимодействующего с персульфатом калия, 5-винилтетразолом и растущим радикалом.

Таблица

Влияние плотности тока на выход и вязкость ПВТ
(концентрация персульфата калия 1,5 масс.% от мономера,
конц. ВТ 0,25 моль/л)

Условия проведения процесса	Примеры						
	1	2	3	4	5	6	7
Плотность тока, J, мА/см^2	1	2	3	4	5	10	15
Выход по веществу, %	45	65	80	92	90	86	80
Хар. вязкость $[\eta]$, мл/г	2,15	2,2	2,23	2,3	2,27	2,12	2,1

Как видно из данных таблицы, зависимость характеристической вязкости от плотности тока также имеет экстремальный характер.

Уменьшение вязкости при небольшой плотности тока, по-видимому, обусловлено влиянием растворенного кислорода, ингибирующее действие которого проявляется лишь при низкой концентрации радикалов.

Термогравиметрические исследования показывают, что ПВТ термически стабильны до 250-260°C, после чего наблюдается их интенсивное разложение.

Вольт-амперные исследования катодного поведения ВТ и ПВТ на железном электроде в ДМФ в присутствии 0,1 М Et_4NCl показали, что они, в отличие от N-алкилзамещенных ВТ ($E_{1/2} = -2,04 \text{ В}$) и ПВТ ($E_{1/2} = -2,20 \text{ В}$), легко восстанавливаются.

Следует отметить, что при замещении кислого протона в ПВТ на алкильную группу полимер теряет способность восстанавливаться в наблюдаемом диапазоне потенциалов.

Кроме того, полярографической активностью обладают сам тетразол ($E_{1/2} = -2,23 \text{ В}$) и 5-β-хлорэтилтетразол ($E_{1/2} = -2,20 \text{ В}$). Полученные данные указывают на то, что полярографическая активность C-винилового мономера обусловлена наличием не двойной, а N-H связи, и наблюдаемая волна по существу является волной восстановления гетероцикла.

Экспериментальная часть

Электрохимическую полимеризацию ВТ проводили в бездиафрагменных стеклянных электролизерах, в инертной атмосфере при интенсивном перемешивании. Поляризационные измерения проводили при 20-22°C с помощью потенциостата марки "П-5827М". Применяли стеклянную ячейку с рабочим объемом 20 мл, имеющую рубашку охлаждения. Электродом сравнения служила платиновая проволока, помещенная в рабочий раствор электролита (0,1 М раствор Et_4NCl в ДМФА). Характеристическую вязкость ПВТ в ДМФ-е определяли в вискозиметре Уббелюде при 25°C. Для расчета ММ использовали уравнение Марка-Куна-Хаувинка. ТГА соединений проводили в воздухе, на дериватографе фирмы "МОН" (Венгрия) системы "Паулик-Паулик-Эрдей". Навеска образцов 80-100 мг;

скорость повышения температуры 5°/мин. ИК спектры ВТ сняты на приборах "UR-20" и "Specord UV-VIS" в вазелиновом масле или в виде прессованных таблеток с бромистым калием.

Методика получения ПВТ

В электрохимическую ячейку емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещают 1 г (10,4 ммоль) 5-винилтетразола и 15 мг (1,5 масс.% от мономера) персульфата калия в 40 мл воды и при перемешивании подвергают электролизу на стеклоуглеродных электродах рабочей площадью 10 см², при плотности постоянного тока 4 мА/см², температуре 20-22°С, в течение 1 ч. Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл горячей воды, сушат в вакууме при 30-40°С. Получают 0,98 г (98%) ПВТ в виде белого порошка. Найдено, %: С 37,20; Н 4,00; N 57,91. (C₃H₄N₄)_n. Вычислено, %: С 37,50; Н 4,27; N 58,33.

Электросинтезы в растворе ацетонитрила проводили аналогично.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безуглый В.Д. — Ион-радикалы в электродных процессах. М., Наука, 1983, С.270
2. Шаповал Г.С., Линатов Т.Э. — Электрохимическое инициирование полимеризации, Киев, Наукова думка, 1977
3. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Гавалян В.Б., Асратян Г.В., Киноян Ф.С., Дарбинян Э.Г. — Арм. хим. ж., 1988, т.41, №10, с.635
4. Авт. свид. 1781232 (1992), СССР/Саргисян С.А., Дашислян А.А., Погосян Г.М. — Бюлл. изобр., 1992, №46
5. Маргарян К.С., Саргисян С.А., Аракелян Н.М., Васильев Ю.Б. — Арм. хим. ж., 1984, т.37, №6, с.349
6. Аракелян Н.М., Папян С.А., Дарбинян Э.Г. — Электрохимия, 1983, т.18, с.940
7. Круглова В.А., Аннекова В.В. — Хим.-фарм. ж., 1989, №2, с.195
8. Иванский В.И. — Химия гетероциклических соединений. М., Высшая школа, 1978, с.218
9. Шаповал Г.С., Городынский А.В. — Усп. хим., 1973, т.42, №3, с.854
10. Смит А. — Прикладная ИК-спектроскопия. М., Мир, 1982, с.328