

Высокомолекулярные соединения

Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2008, том 50, № 7, с. 1296–1321

УДК 541.64:547.796

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ОКСАДИАЗОЛЬНЫМИ, ТРИАЗОЛЬНЫМИ И ТЕТРАЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ

© 2008 г. В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, Л. И. Верещагин

Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Рассмотрены вопросы синтеза и свойств карбоцепных полимеров с боковыми азольными фрагментами, содержащими три и четыре гетероатома. Систематизированы и обобщены данные по синтезу виниловых производных оксади-, три- и тетразолов и их полимеризационной способности. Промонстрированы возможности реакций полимераналогичных превращений для получения и модификации поливинилазолов. Проанализирована взаимосвязь строения и некоторых свойств указанных полимеров.

К настоящему времени накоплена значительная информация по синтезу и свойствам полимерных соединений, содержащих в своей структуре оксадиазольные, триазольные и тетразольные циклы. За многолетний период внимания исследователей к этим соединениям сформировались и определенные подходы к их созданию, некоторые из которых легли в основу технологий крупнотоннажного производства полимеров. Однако последнее относится исключительно к гетероцепным полимерам с 1,3,4-оксади- и 1,2,4-триазольными циклами в основной цепи [1, 2]. Карбоцепные полимеры (поливинилазолы) в большей степени остаются предметом научно-теоретических исследований и до сих пор не востребованы на мировом рынке полимерных материалов. Единственной попыткой внедрения крупнотоннажного производства подобных полимеров можно считать непродолжительный выпуск в России в начале 90-х годов поли-N-метил-5-винилтетразола, который предполагалось использовать в качестве компонента твердого реактивного топлива [3]. В этой связи анализ и систематизация подходов “конструирования” макромолекул карбоцепных полимеров с оксадиазольными,

триазольными и тетразольными фрагментами в качестве боковых заместителей, обобщение сведений по их свойствам могут способствовать развитию новых направлений исследований в химии поливинилазолов и реальному практическому применению таких полимерных соединений.

Синтез винилазолов с тремя и четырьмя гетероатомами в цикле

Наличие мономерной базы во многом определяет интерес и к полимерам на основе указанных мономеров. Полимеризационный путь получения высокомолекулярных соединений чаще всего связан с синтезом соответствующих мономеров, способных в определенных условиях превращаться в высокомолекулярные продукты. Существуют несколько общих подходов к получению винильных производных рассматриваемых азотсодержащих гетероциклов: прямое введение винильной группы в гетероцикл, формирование винильной группы при гетероцикле, формирование гетероцикла при винильной группе, замена гетероцикла при винильной группе, модификация виниловых мономеров азолов. Выбор того или иного подхода определяется природой гетероцикла и имеющихся в нем заместителей, а также за-

E-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru (Кижняев Валерий Николаевич).

данным положением винильной группы в синтезируемом мономере.

Прямое введение винильной группы в гетероцикл

Данный подход может быть использован для синтеза N-винильных производных гетероциклов, содержащих в своей структуре исключительно атомы азота (1,2,3- и 1,2,4-триазолы, тетразол) при условии наличия в исходном гетероциклическом соединении свободной N-H-функции.

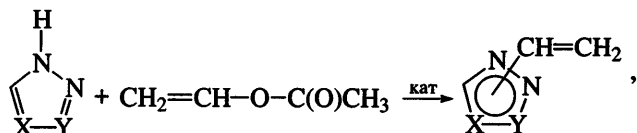
Прямое винилирование ацетиленом является традиционным способом введения винильной группы только в 1,2,3- и 1,2,4-триазольные циклы [4–8]:



где X = CH, Y = N; X = N, Y = CH.

Подобным способом были синтезированы виниловые мономеры, содержащие в циклическом фрагменте амино-, метильные, фенильные [9, 10], бензо- [11, 12] и сложноэфирные заместители [13, 14]. Участие в реакции несимметричных производных триазолов приводит к получению изомеров с различным расположением винильной групп относительно заместителей цикла. По противоречивым данным работ [15, 16] при взаимодействии незамещенного 1,2,4-триазола с ацетиленом с выходом до 15% образуется N-винилтриазол с винильной группой в четвертом положении гетероцикла.

Более универсальным способом введения винильной группы в гетероцикл является реакция *транс*-винилирования, поскольку она позволяет получать N-винилазолы как с триазольными [12, 17, 18], так и с тетразольными циклами [19–24]:



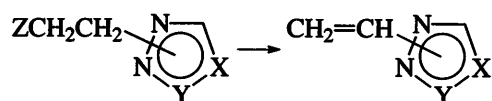
где X = CH, Y = N; X = N, Y = CH; X = Y = N. В качестве винилирующего агента в подавляющем большинстве случаев использовали винилацетат и значительно реже винилбутиловый эфир [24]. Указанная реакция протекает в присутствии ка-

талитических систем на основе ацетата ртути с добавками эфира трехфтористого бора [12, 13, 19, 23], серной [19], уксусной [21, 22] или трифторуксусной кислоты [18]. Последняя каталитическая система является наиболее универсальной, поскольку обеспечивает удовлетворительные и воспроизводимые выходы винилтри- и винилтетразолов с различными заместителями в цикле, включая полядерные структуры [25]. Как и в случае винилирования ацетиленом, в результате реакции винильного обмена с участием несимметричных производных азолов образуются изомеры с расположением винильной группы при различных атомах азота в цикле.

Формирование винильной группы при гетероцикле

Формирование винильной группы при гетероцикле является наиболее универсальным подходом в молекулярном дизайне азолсодержащих мономеров, поскольку позволяет получать винильные производные для всех обсуждаемых азолов с расположением неопределенного фрагмента как при N-, так и при C-атомах цикла.

Винильная группа может быть сформирована посредством реакций дегидрогалогенирования [19, 26–31], дегидратации [32, 33], дезаминирования [26, 34, 35] из соответствующих прекурсоров, каковыми могут быть N- или C-β-хлор-, гидроксидили диметиламиноэтильные производные оксидиазолов, триазолов, тетразола:



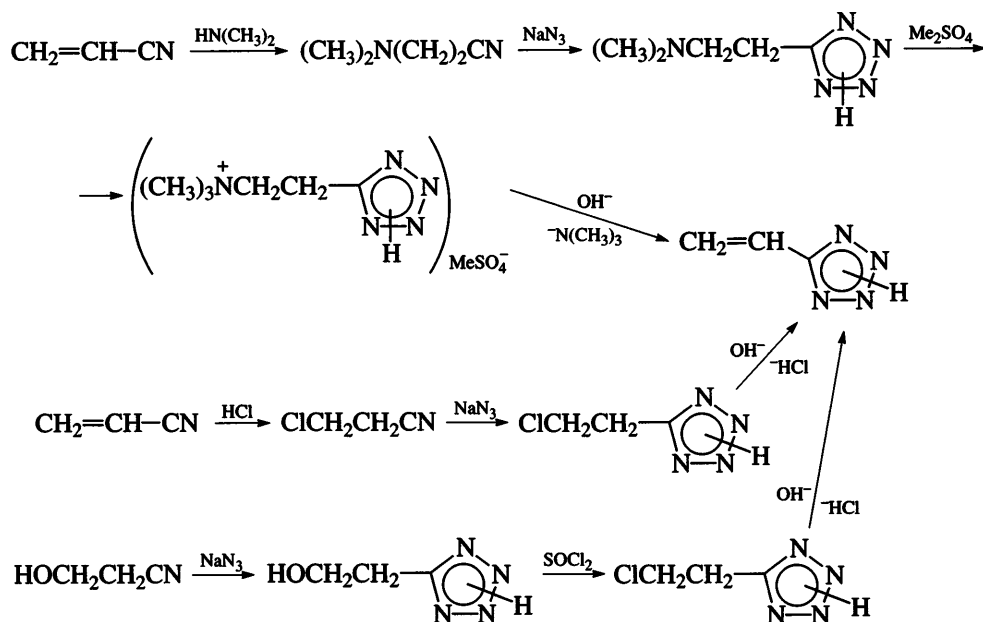
Здесь X = O, Y = CR, Z = N(CH₃)₂; X = N-H, Y = CR, Z = OH; X = N-H, Y = N, Z = N(CH₃)₂, Cl, Br; X = Y = N, Z = Cl.

В свою очередь существует два варианта выхода на субстраты для реакций элиминирования, а именно, введение прекурсора винильной группы в гетероцикл или формирование гетероцикла у готового прекурсора. Выбор того или иного варианта определяется положением винильной группы (при N- или C- атомах цикла) в будущем мономере.

Так, все синтетические методы, связанные с получением C-винилазолов, принципиально сходны в том, что у изначально готового прекурсора

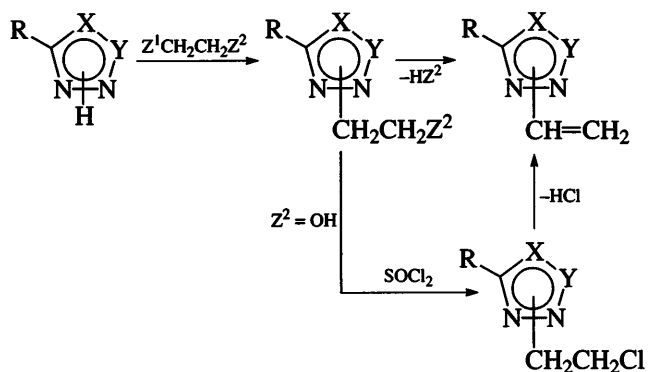
винильной группы формируют соответствующий гетероцикл, а затем в одну стадию осуществляют синтез винильного производного. Примерами

данного варианта могут служить цепочки химических превращений, приводящих к образованию 5-винилтетразола [26]:



При необходимости введения в тетразольный цикл алкильного заместителя реакцию алкилирования гетероцикла проводят в предшественнике винилового мономера, а затем уже формируют винильную группу реакцией элиминирования. Подобная цепь превращений через диметиламиноэтильные производные нашла воплощение в технологической схеме опытного производства 1- и 2-метил-5-винилтетразолов [34].

При синтезе N-винилазолов предшественник винильного мономера получают введением прекурсора винильной группы в уже сформированный гетероцикл, как правило, реакцией алкилирования соответствующего азота [26–31]:



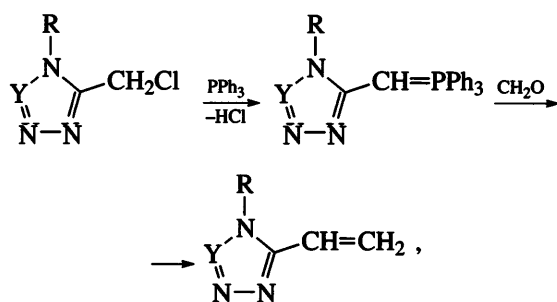
(X = N, Y = CH; X = CH, Y = N; X = Y = N; Z¹ = Z² = Cl; Z¹ = Cl, Z² = OH).

Аналогичный подход был использован для синтеза и N-изо-пропенильных производных тетразола, где в качестве алкилирующего агента использовали аллилгалогениды или галогензамещенные спирты в кислой среде [36]. Как и в случае C-винилазолов, при синтезе N-винильных мономеров на стадии формирования винильной группы предпочтение отдается реакции дегидрогалогенирования.

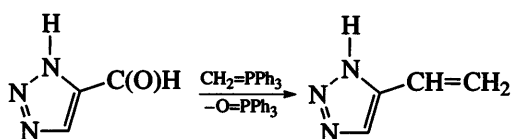
Известны более редкие случаи в практике получения N-винилазолов, когда предшественники виниловых мономеров синтезировали путем формирования гетероцикла при прекурсор винильной группы (как при синтезе C-винилазолов). Так, конденсацией α-диазо-β-оксоальдегидов с 2-бром-1-аминоэтаном [37] или реакцией β-хлорэтилазида с ацетиленовыми соединениями [28] были получены N-(β-галогенэтил)-1,2,3-триазолы, дегидрогалогенированием которых синтезировали соответствующие мономеры.

Еще одним примером формирования винильной группы при гетероцикле является известный

способ синтеза С-винильных производных тетразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов, основанный на реакции Виттига:



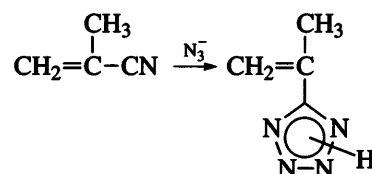
где Y = CH или N. Гетероцикл с илидным фрагментом может быть получен из хлорметильного производного азола реакцией с трифенилфосфином [19, 38]. При необходимости синтеза винилазолов со свободной N–H-функцией альдегидная группа должна находиться при гетероцикле, как, например, при получении 4-винил-1,2,3-триазола [39]:



Формирование гетероцикла при винильной группе

Данный подход к синтезу винильных производных азолов, несмотря на свою кажущуюся простоту, не имеет широкого практического применения. Это обусловлено как малодоступностью виниловых соединений – прекурсоров для синтеза винилазолов, так и склонностью винильного фрагмента к различного рода полимеризационным процессам в условиях реакций формирования азотистых гетероциклов, большинство из которых основано на 1,3-диполярном циклоприсоединении азидогруппы к различным дипольрофилам, каковыми могут быть ацетиленовые, нитрильные, изонитрильные соединения. Примерами рассматриваемого подхода может служить синтез замещенных N-винил-1,2,3-триазолов взаимодействием винилазида с карбонильными соединениями, содержащими активированные метиленовые фрагменты [40] или с α-кетофосфоранами [41], а также синтез С-винилтри- и тетразолов взаимодействием ацетилен- [42–44] или нитрилсодержащих [45, 46] виниловых соединений с органическими и неорганическими азида-

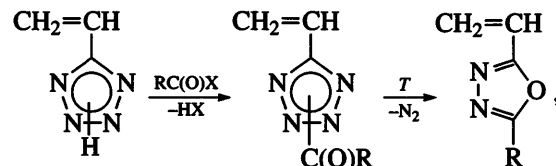
ми. Однако реальное препаративное значение имеет лишь реакция получения из метакрилонитрила 5-изопропенилтетразола [47]:



Аналогичный подход, но другого типа реакции, лежит в основе синтеза винилового мономера с 1,3,4-оксадиазольным циклом. 2-Амино-5-винил-1,3,4-оксадиазол образуется при внутримолекулярной циклизации винильного синтона – акрилоилгидразида, который получен in situ взаимодействием акрилоилхлорида с гидразидом цианоимидомуравьиной кислоты [48].

Изменение природы гетероцикла при винильной группе

Известен лишь один пример такого подхода для синтеза винилового мономера, содержащего в своей структуре один из рассматриваемых в работе гетероциклов. 2-Винил-5-R-1,3,4-оксадиазола были синтезированы с высоким выходом (до 95%) из 5-винилтетразола [47, 49]:



где X = Cl, O(O)CR; R = CH₃, CF₃, Ph. В основе синтеза лежит способность ацилированного тетразольного цикла подвергаться рециклизации с выбросом молекулы азота и образованием оксадиазольного кольца. С точки зрения молекулярного дизайна данная реакция может служить удобным подходом к синтезу широкого спектра 1,3,4-оксадиазолсодержащих виниловых мономеров путем варьирования используемых в реакции ацилирующих реагентов.

Модификация виниловых мономеров азолов

“Конструирование” структур виниловых мономеров с азольными циклами можно осуществлять посредством их модификации. Как правило, такой подход связан с введением или заменой различных заместителей в гетероцикле без предва-

рительной защиты винильной группы. Например, наличие повышенной С–Н-кислотности у 1-винилтетразола позволило осуществить реакцию аминотетраза и синтезировать 1-винил-5-диметиламинотетразол [50]; реакцией меркурирования осуществлен синтез непредельного бис-тетразо-лилртутного производного с последующим выходом на 1-винил-5-йодтетразол [51]. Весьма перспективной с точки зрения функционализации гетероциклов является хлорметильная группа. Так, авторы работы [23] для синтеза функционально замещенных 2-винилтетразолов использовали реакции замещения галогена в 2-винил-5-хлорметилтетразоле различными нуклеофилами.

Наличие в триазольных и тетразольных циклах основных атомов азота обуславливает способность указанных гетероциклов, в том числе и их винильных производных, к реакции кватернизации с образованием четвертичных солей [52–55], которые можно рассматривать как мономеры для синтеза полиэлектролитов катионной природы.

Существенно расширить возможности модификации виниловых мономеров с тремя и четырьмя атомами азота в цикле позволяет способность указанных соединений к образованию комплексов с ионами ряда металлов [56–61]. Формирование комплексов в большинстве случаев протекает легко уже при смешении растворов винилазолов с солями металлов, не требуя продолжительного нагревания. Поскольку в координации ионов металлов участвуют атомы азота азольных циклов, а винильная группа не участвует в комплексообразовании и сохраняет способность к полимеризации, комплексные соединения на основе винилазолов можно рассматривать как потенциальные мономеры для синтеза металло-содержащих полимеров.

Таким образом, разнообразие подходов к молекулярному дизайну и многообразие структурных вариаций непредельных соединений с оксади-, три- и тетразольными циклами обуславливает существование обширной мономерной базы для полимеризационного пути создания азолсодержащих полимеров.

Полимеризация виниловых мономеров азолов с тремя и четырьмя гетероатомами

Вопросы полимеризационной способности рассматриваемых винилазолов служили предме-

том обсуждения многочисленных публикаций, поэтому в настоящем обзоре представляется целесообразным выделить основные положения, отражающие влияние строения исходных мономеров на процессы их полимеризации.

Влияние способа иницирования на полимеризацию винилазолов

Несмотря на многообразие приводимых разными авторами способов иницирования полимеризации виниловых производных оксади-, три- и тетразолов (анионный и катионный катализ [62], радиационное [63] и электрохимическое [64–68] иницирование), наибольший практический интерес представляет радикальная полимеризация указанных мономеров под действием вещественных инициаторов (ДАК, пероксид бензоила, персульфаты, окислительно-восстановительные системы), которая, как правило, не сопровождается различными побочными эффектами и позволяет получать полимерные продукты с максимальным выходом. Наиболее универсальным инициатором является ДАК, эффективность которого при полимеризации винилазолов значительно выше, чем у перекисных инициаторов, что выражается в более высоких скоростях реакции, выходах и ММ образующихся полимеров [69, 70]. Более высокие скорости полимеризации под действием ДАК обусловлены существенно большими величинами констант иницирования, что наглядно продемонстрировано на примере полимеризации 5-винилтетразола (табл. 1). Однако для большинства мономеров наибольшие скорости полимеризации и ММ образующихся полимеров (до 5×10^6) наблюдаются в водной среде под действием персульфата аммония (ПСА). Кроме того, способность некоторых винилтри- и тетразолов к донорно-акцепторному взаимодействию с перекисными инициаторами (пероксид бензоила, ПСА) обуславливает возможность протекания полимеризации при пониженных температурах [72, 73]. Весьма высокой эффективностью при синтезе полимеров на основе винилазолов обладают различные окислительно-восстановительные системы, одним из компонентов которых являются ПСА и H_2O_2 [74–76]. Так, например, полимеризация 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразолов в воде в присутствии иницирующей системы $FeSO_4$ –ПСА– $K_2S_2O_8$ при 60°C протекает практи-

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации 5-винилтетразола в присутствии различных инициаторов [26, 71]

Инициатор	Растворитель	Температура, °C	Кинетические порядки по		$k_n \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$E_{\text{эф}}, \text{кДж/моль}$
			[M]	[I]		
ДАК	Этанол	60	1.5	0.5	0.96	83.3
Пероксид бензоила	Этанол	60	1.5	0.6	0.20	92.0
		20	1.9	0.8	0.007	22.1
		60	1.8	0.26	1.67	49.3
ПСА	Вода	60	1.85	0.5	0.16	25.4
		20				

чески мгновенно с сильным саморазогревом системы и количественным выходом полимеров.

Влияние числа и природы гетероатомов в цикле на активность винилазолов в полимеризации

Полимеризация виниловых мономеров с оксади-, три- и тетразольными циклами в условиях радикального инициирования сопровождается раскрытием двойной связи винильной группы, не затрагивая (за редким исключением) гетероциклический фрагмент. Поэтому реакционная активность винилазолов в полимеризационных процессах должна определяться характером электронного взаимодействия винильной группы с азольным циклом, что, в свою очередь, связано с насыщенностью цикла гетероатомами и их природой. Использование в качестве критерия активности мономеров параметра $k_p/k_o^{0.5}$ позволяет выявить некоторые закономерности влияния структурных факторов на радикальную полимеризацию винилазолов. Так, было установлено, что полимеризационная способность в ряду N-винилазолов находится в зависимости не от количества атомов азота, а от их взаимного расположения в гетероцикле. У винилтриазолов эта тенденция выражена менее отчетливо, чем у винилдiazолов (табл. 2). Тем не менее, несмотря на явно выраженное возрастание электроакцепторных свойств гетероциклического фрагмента с накоплением атомов азота (константы Гаммета) по отношению к винильной группе ожидаемого увеличения активности мономеров в полимеризации не наблюдается. Только для пары 1-винил-1,2,4- и 1-винил-1,2,3-триазолов более активному в полимеризации мономеру на основе вицинального триазола [78] соответствует более электроакцепторный триазолильный заместитель.

Для С-виниловых производных азолов влияние числа атомов азота в цикле на их полимериза-

ционную способность прослеживается более четко. Для пары С-винилазолов (4(5)-винил-1,2,3-триазол–5-винилтетразол) более активным является мономер с более электроакцепторным тетразолильным заместителем при винильной группе. В сопоставимых условиях при 60°C скорость полимеризации триазольного и тетразольного мономеров имеет величины 0.3×10^{-4} и 2.6×10^{-4} моль/л с соответственно [77]. Аналогичная тенденция изменения полимеризационной способности наблюдается и в другой паре С-винилазолов: 2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазол–2-метил-5-винилтетразол, где меняется не только число, но природа одного из гетероатомов в цик-

Таблица 2. Константы Гаммета азольных заместителей и параметры активности в радикальной полимеризации ($k_p/k_o^{0.5}$ при 60°C) N-винилазолов [77]

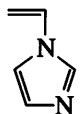
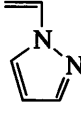
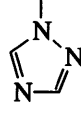
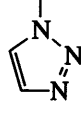
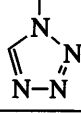
Соединение	σ	$k_p/k_o^{0.5}, (\text{л/моль с})^{0.5}$
	0.24	0.03
	0.19	0.37
	0.37	0.32
	0.40	0.54
	0.52	0.34

Таблица 3. Кинетические параметры радикальной полимеризации замещенных винилокси- и С-винилтетразолов (ацетонитрил, ДАК, 60°C) [25, 49, 77]

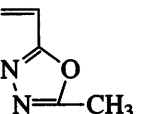
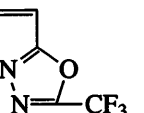
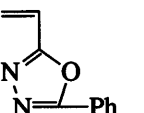
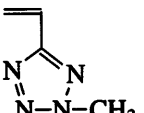
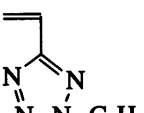
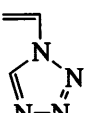
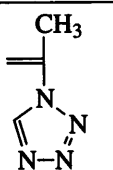
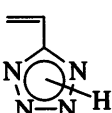
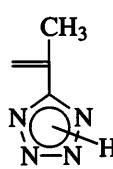
Соединение	$k_p/k_o^{0.5}$, (л/моль с) ^{0.5}	$E_{эф}$, кДж/моль	$E_p - 0.5E_o$, кДж/моль
	0.068	95.1	29.7
	0.210	88.5	21.0
	0.005	109.3	35.2
	0.310	81.3	19.9
	0.230	85.4	27.2

Таблица 4. Параметры активности в радикальной полимеризации ($k_p/k_o^{0.5}$ при 60°C) винил- и изопропенилтетразолов [77, 80]

Соединение	$k_p/k_o^{0.5}$, (л/моль с) ^{0.5}	Соединение	$k_p/k_o^{0.5}$, (л/моль с) ^{0.5}
	0.340		0.009
	0.670		0.180

ле. Пониженная полимеризационная способность оксадиазольного мономера по сравнению с тетразолсодержащим (табл. 3) находится в соответствии с более выраженным электроноакцепторным эффектом тетразолильного заместителя по сравнению с оксадиазолильным [49].

Влияние положения винильной группы в цикле на активность винилазолов в полимеризации

Как отмечено выше, возможен синтез триазол- и тетразолсодержащих мономеров с расположением винильной группы при атомах как азота, так и углерода цикла. Кинетические исследования выявили существенные различия в полимеризационной способности С- и N-винилазолов, причем, тенденция изменения реакционной у винилтриазолов и винилтетразолов противоположная. В случае винилтриазолов большей активностью в полимеризации обладает N-виниловый мономер: согласно работе [79], скорость полимеризации при 60°C С-винил-1,2,3-триазола (0.3×10^{-4} моль/л с) на порядок ниже скорости полимеризации N-винил-1,2,3-триазола (2.9×10^{-4} моль/л с [78]) в аналогичных условиях. В случае тетразолсодержащих мономеров полимеризационная активность С-(5-)винилтетразола в условиях, исключающих проявления им ионогенных свойств в ~2 раза выше таковой для N-(1-)винилтетразола (табл. 4); это находится в соответствии с более высоким электроноакцепторным эффектом тетразолильного заместителя в молекуле С-винилтетразола [77]. Еще в большей степени проявляется разница в полимеризационной активности у С- и N-изопропенилтетразолов [80]. Сопоставление кинетических параметров полимеризации виниловых и изопропенильных производных тетразола свидетельствует о существенном понижении активности последних в радикальной полимеризации.

Влияние заместителей в гетероцикле на активность винилазолов в полимеризации

Влияние небольших по размеру заместителей в цикле на активность винилазолов в полимеризации сказывается через изменение электронного эффекта азолильного фрагмента на двойную связь винильной группы. При введении электроноакцепторных заместителей в гетероцикл возрастает полимеризационная активность винилазолов, что демонстрируется на примере метил- и трифторметилзамещенных винил-1,3,4-оксадиазолах (табл. 3). Введение донорных заместителей как для С-винил- (табл. 3 и 4), так и для N-винилазолов [76, 78] сопряжено с понижением полимеризационной активности мономеров. Причем, как для N-винилтриазолов, так и для N-винилтетразолов проявляется четкая закономерность по-

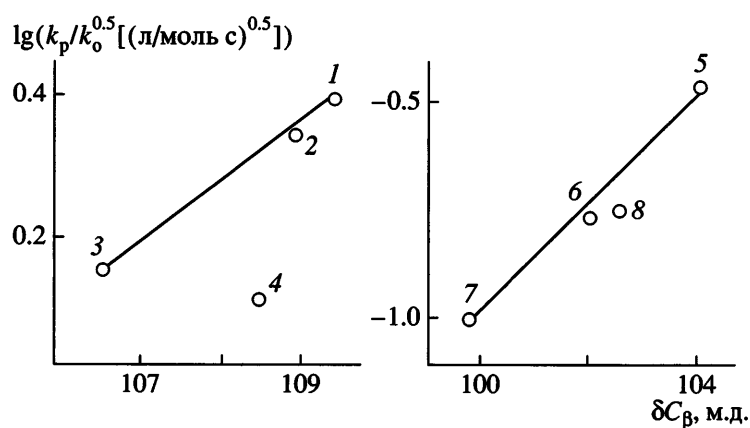
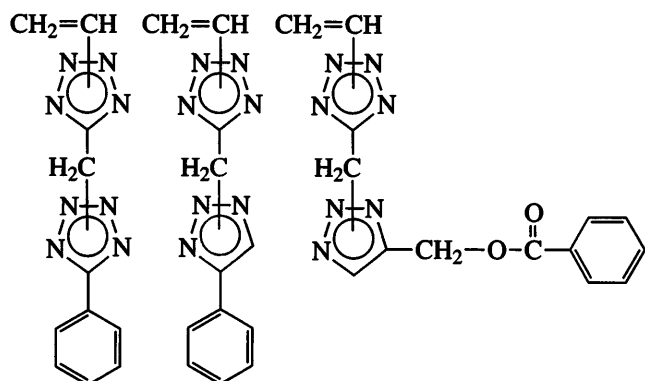


Рис. 1. Зависимость логарифма относительной константы скорости роста цепи при полимеризации 1-винилтетразола (1), 1-винил-5-метилтетразола (2), 1-винил-5-аминотетразола (3), 1-винил-5-ациламинотетразола (4), 1-винил-1,2,4-триазола (5), 1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола (6), 1-винил-3-амино-1,2,4-триазола (7) и 1-винил-3-ациламино-1,2,4-триазола (8) от значений хим. сдвига β -углеродного атома винильной группы [25, 77]. $T = 60^\circ\text{C}$.

нижения активности мономеров в полимеризации с уменьшением акцепторных свойств азолильного заместителя по отношению к винильной группе, что характеризуется положением сигнала δC_{β} винильной группы (рис. 1). Степень влияния вводимого заместителя определяется не только его природой, но и относительным положением в гетероцикле (например, активность 1-метил-5-винилтетразола в 2.5 раза выше, чем 2-метилзамещенного изомера [77, 81, 82]).

При введении в гетероцикл объемных заместителей на полимеризационную активность мономеров помимо электронных эффектов оказывают влияние и стерические факторы. Так, наличие в цикле таких объемных заместителей, как NHCOCH_3 (рис. 1, точки 1–4), фенильный, амильный (табл. 3) или бензазолильный [83], приводит к существенному понижению активности мономеров. Интересный факт отмечен при полимеризации виниловых мономеров с полиядерными азолильными фрагментами при винильной группе [25]:



В идентичных условиях энергии активации ($E_{\text{эф}} = 99.3 \pm 0.6$ кДж/моль) и приведенные скорости полимеризации при 60°C ($w/[M] = 4.6 \times 10^5 (\pm 0.3) \text{ c}^{-1}$) всех трех мономеров практически одинаковы и в ~ 3 раза ниже аналогичного кинетического параметра для полимеризации незамещенного 1-винилтетразола. Вероятно, существование при винильной группе объемных полиядерных заместителей нивелирует влияние всех остальных факторов, влияющих на активность виниловых мономеров. Присутствие в молекулах винилазолов объемных заместителей, как правило, значительно уменьшает и ММ образующихся полимеров.

Особо следует отметить ингибирующий эффект, который оказывает присутствие нитрогруппы в гетероцикле винилового мономера. Несмотря на чрезвычайный интерес к полимерам с нитротри- и нитротетразольными циклами, получить указанные высокомолекулярные соединения полимеризационным способом до сих пор не удалось.

В случае винилтетразолиевых четвертичных солей их полимеризационная способность зависит от природы противоиона. Если соли с метилсульфатным противоионом обладают высокой склонностью к полимеризации (даже в отсутствие инициаторов), то соли, полученные кватернизацией винилтетразолов йодистым метилом, не полимеризуются даже в условиях радикального иницирования [54].

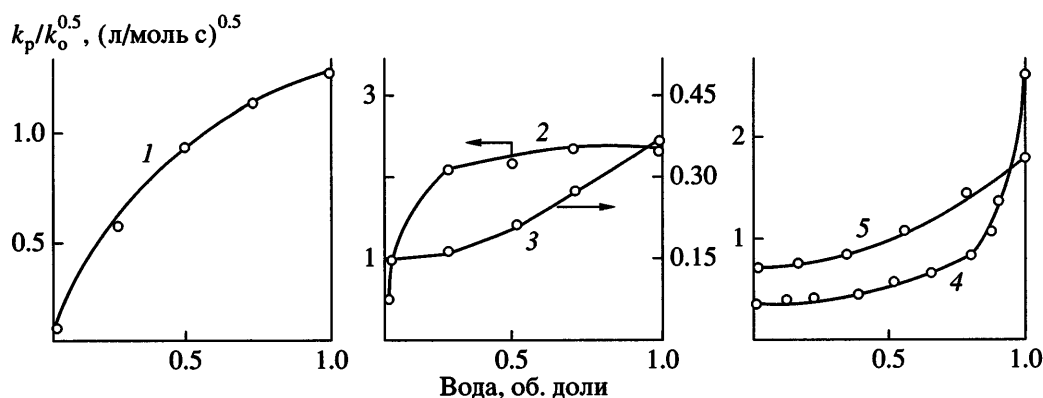


Рис. 2. Зависимости относительной константы скорости роста цепи при полимеризации 2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола (1), 1-винил-1,2,3-триазола (2), 1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола (3), 1-винилтетразола (4) и 5-винилтетразола (5) при 60°C от содержания воды в смеси с ацетонитрилом [26, 72, 86].

Влияние реакционной среды на полимеризацию винилазолов

Винильные производные 1,3,4-оксадиазолов, триазолов и тетразола относятся к полярным (N–H-незамещенные винилазолы еще и к ионогенным) мономерам, поэтому природа полимеризационной среды существенно влияет как на процесс их полимеризации, так и на свойства образующихся полимеров. В ряде работ [72, 74, 83–85] отмечено изменение механизма стадии обрыва с моно- на бимолекулярный при полимеризации виниловых мономеров с 1,2,3- и 1,2,4-триазольными циклами при варьировании природы растворителя. Что касается кинетических параметров, то для винилазолов, как правило, характерно повышение скорости реакций при переходе от процессов в массе к полимеризации в растворителе [69]. Однако какой-либо закономерности ускоряющего эффекта растворителя в зависимости от его полярных и сольватационных свойств выявить не представляется возможным. Однозначно можно лишь отметить ускоряющее действие воды на процесс радикальной полимеризации всех без исключения виниловых мономеров с оксади-, три- и тетразольными циклами (рис. 2). Причин такому влиянию воды на полимеризацию две. Увеличение полимеризационной активности для большинства винилазолов связано с соответствующим изменением электронной структуры молекул мономеров (возрастанием электроноакцепторных свойств азолильного заместителя при винильной группе) вследствие образования водородных связей с молекулами воды [72, 73, 86]. Причем наиболее ярко этот эффект проявляется

у 2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола: в воде хим. сдвиг сигнала C_β (отражающего электрононасыщенность β -углеродного атома винильной группы) в спектрах ЯМР ^{13}C мономера смещен в слабое поле на 3.2 м.д. по сравнению с ацетонитрильной средой. Как следствие, в водной среде наблюдается наибольшее среди винилазолов 18-кратное увеличение параметра активности ($k_p/k_o^{0.5}$) оксадиазольного мономера (рис. 2). Причиной роста полимеризационной способности неиногенных N-винил- и C-винил-N-метилтетразолов в воде, вероятно, является повышение концентрации мономера в микроокружении активных центров растущих макрорадикалов за счет сорбции на них гидрофобного мономера [73]. Одновременно с увеличением кинетических параметров полимеризации в водной среде ММ образующихся поливинилазолов повышаются в несколько раз, достигая значений $(4–6) \times 10^6$. Однако поливинилтриазолы и некоторые поливинилтетразолы, синтезированные полимеризацией в водной среде, оказываются не растворимыми ни в воде, ни в органических растворителях.

Большая основность триазольных циклов по сравнению с тетразольным и оксадиазольным обуславливает более выраженную зависимость кинетических параметров полимеризации винилтриазолов от pH реакционной среды. Понижение pH приводит к росту скорости полимеризации винилтриазолов, чему способствует усиление акцепторных свойств гетероциклического заместителя при винильной группе [72]. В случае 5-винилтетразола, проявляющего свойства слабой

кислоты, закономерности изменения скорости полимеризации и молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров от pH среды во многом идентичны таковым при полимеризации ненасыщенных карбоновых кислот [73]. Максимальные значения скорости реакции достигаются при pH, обусловленном собственной диссоциацией мономера, а минимальное значение – при pH, близком к точке полной нейтрализации N–H кислоты.

Ускоряющее действие на полимеризацию винилазолов могут оказывать вводимые в реакционную систему различные добавки, например роданид натрия при полимеризации винилтетразолов в воде [87], или координация мономеров с ионами металлов, как было показано на примере комплексов 1-винилбензтриазола с Zn^{2+} и Mn^{2+} [88, 89].

Таким образом, виниловые соединения с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами относятся к тем мономерам, для которых варьированием природы реакционной среды можно в значительной степени управлять как процессом полимеризации, так и молекулярно-массовыми характеристиками образующихся полимеров.

В заключение обсуждения вопроса полимеризационной способности виниловых мономеров азолов с тремя и четырьмя гетероатомами в цикле нельзя не отметить их способность участвовать в реакциях совместной полимеризации. Активность винилазолов в реакции сополимеризации позволяет легко варьировать состав, а значит и свойства получаемых полимерных продуктов. Все это способствовало появлению большого числа научных публикаций и диссертационных работ, посвященных вопросу сополимеризации винилазолов. Данные материалы требуют отдельного обобщения и анализа и не являются предметом обсуждения настоящего обзора.

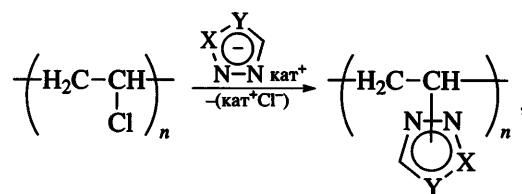
Синтез поливинилоксади-, три- и тетразолов полимераналогичными превращениями

Получение карбоцепных азолсодержащих полимеров полимераналогичными превращениями базируется на тех же приемах, что и синтез виниловых мономеров, с тем лишь отличием, что одним из участников реакции является высокомоле-

кулярное соединение. Поэтому по аналогии с классификацией подходов к синтезу виниловых азольных соединений реакции с участием полимеров можно объединить в четыре группы: введение в полимерную цепь сформированного гетероциклического фрагмента, формирование гетероцикла в полимерной цепи, замена гетероцикла в полимерной цепи и модификация поливинилазолов.

Введение в полимерную цепь гетероциклического фрагмента

В основе настоящего подхода лежат реакции нуклеофильного замещения бокового заместителя в полимерном прекурсор (как правило, галогена) на гетероциклический фрагмент. Модификацией гомо- и сополимеров винилхлорида были получены полимеры с 1,2,4-, 1,2,3- и тетразольными циклами [90–93]:

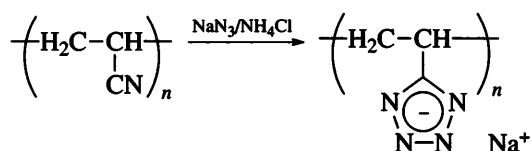


где $X = N$, $Y = \text{CH}$; $X = \text{CH}$, $Y = N$; $X = Y = N$. В большинстве случаев такая реакция осложнена побочным нежелательным процессом элиминирования галогеноводорода, что приводит к образованию в макромолекулах конечных продуктов непредельных фрагментов. Однако данный способ является единственно возможным при синтезе поливинилнитротриазолов [94], которые получить полимеризационным способом не представляется возможным.

Формирование гетероцикла при полимерной цепи

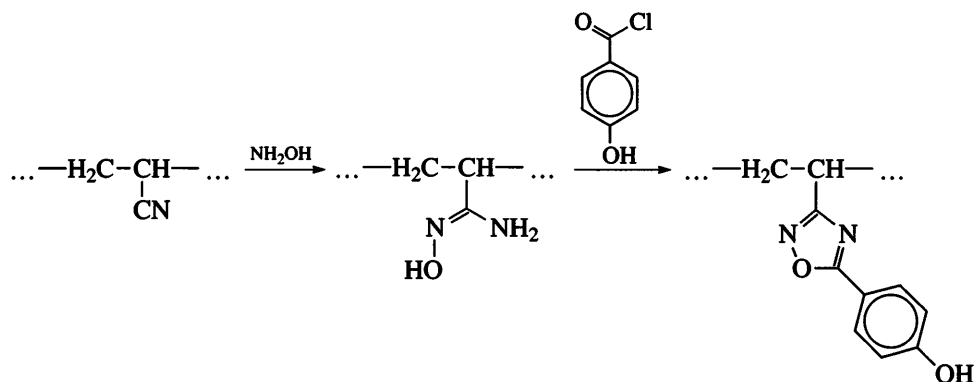
В эту категорию попадают способы получения (со)полимеров 5-винилтетразола и 5-винил-1,2,4-оксадиазола модификацией полимерных соединений, содержащих нитрильные группы. В первом случае действием на указанные полимеры смеси азиды натрия и хлорида аммония в ДМФА при повышенной температуре удается осуществить конверсию нитрильных групп в тетразоль-

ные фрагменты, по разным источникам, от 60 до 100% [95–97]:



Данная реакция легла в основу технологии промышленного получения поли-5-винилтетразола.

Во втором случае оксадиазолсодержащий полимер синтезирован путем последовательной модификации полиакрилонитрила согласно схеме [98]



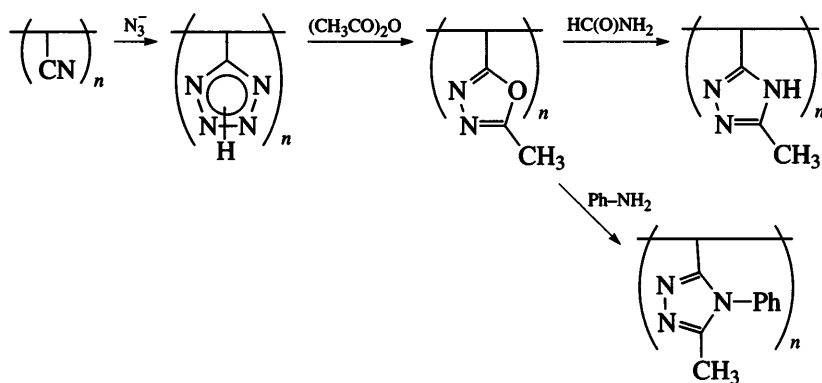
Вследствие неполной конверсии мономерных фрагментов на каждой из стадий модификации авторами был выделен тройной сополимер, содержащий нитрильные, амидоксимные и 1,2,4-оксадиазольные фрагменты.

Известен еще один пример формирования тетразольного цикла при углеводородной цепи: мо-

дификацией поливинилгидразидоксима был получен поли-5-винил-2-гидрокситетразол [99].

Замена гетероцикла при полимерной цепи

Примером этого подхода может служить последовательность химических превращений полиакрилонитрила:



Первая стадия азидирования полиакрилонитрила в настоящий момент хорошо изучена и реализована в промышленном масштабе. Последующие превращения тетразольного фрагмента в 1,3,4-оксадиазольный и затем в триазольный циклы протекают практически количественно [49]. Причем, если синтез виниловых мономеров 1,3,4-

оксадиазола из 5-винилтетразола сопряжен с некоторыми ограничениями вследствие высокой реакционной винильной группы, то реакция полимераналогичного превращения ограничений не имеет и позволяет получать поливинилоксадиазолы с более широким спектром заместителей в цикле. В результате последней стадии цепочки

превращений удалось синтезировать совершенно новые поли-С-винил-1,2,4-триазолы, которые получить полимеризационным путем чрезвычайно сложно.

Модификация поливинилазолов

Многие реакции, применяемые в “конструировании” структурных вариаций виниловых мономеров с азольными циклами, можно использовать для модификации уже готовых поливинилоксида-, три- и тетразолов.

Как и низкомолекулярные аналоги, полимеры с N–H-незамещенными тетразольными циклами алкилируются при действии диметилсульфата в основной среде с образованием двух изомерных N-метилзамещенных тетразольных фрагментов [100, 101], соотношение которых колеблется в широком диапазоне в зависимости от условий проведения реакции. Интересный факт был отмечен авторами настоящего обзора при алкилировании поли-5-винилтетразола галогеналканами в щелочной среде. Если для низкомолекулярных соединений тетразола наиболее легко вводится метильная группа при использовании в качестве алкилирующего агента иодистого метила, то в случае полимерного субстрата с гораздо более высокими скоростями и степенями превращения протекает реакция алкилирования под действием галогеналканов с гептильным и более крупными радикалами. При алкилировании поли-5-винилтетразола *трет*-бутиловым спиртом в кислой среде синтезирован полимер, содержащий исключительно звенья 2-*трет*-бутил-5-винилтетразола [102]. Недавно были опубликованы результаты по синтезу разветвленных тетразолсодержащих полимеров, в основе которого лежит реакция поликонденсации (полиалкилирования) хлорметил- и хлорэтилтетразолов в присутствии N–H-незамещенных поли-С-винилтетразолов [103]. В результате получены высокомолекулярные разветвленные полимеры с содержанием азота до 68% и высокой плотностью (до 1.8 г/см³).

Нередко реакции, приводящие в случае низкомолекулярного субстрата к образованию функционально замещенного тетразола, при использовании полимерного субстрата протекают далее с участием вводимых функциональных групп. Так, реакции поли-5-винилтетразола с формальдегидом и эпоксидными соединениями сопровож-

даются формированием межмакромолекулярных “сшивок”, что является причиной нерастворимости синтезированных продуктов [104]. Аминогруппу в тетразольном цикле неоднократно использовали при модификации поли-1-винил-5-аминотетразола. Реакциями с ацетилацетоном и малеиновым ангидридом получены полиэлектролиты катионной и анионной природы [105], а с использованием реакции диазотирования – поли-1-винил-5-нитротетразол [92], синтезировать который полимеризационным путем невозможно.

Подобно виниловым мономерам рассматриваемые поливинилазолы способны образовывать четвертичные соли под действием галогеналканов и диметилсульфата в нейтральной среде [25, 106]. Полученные таким способом триазол- и тетразолсодержащие водорастворимые поликатионы проявляют весьма высокую эффективность при связывании гепарина [107].

Закономерности образования комплексных соединений винилазолов с солями металлов проявляются и при использовании полимерных лигандов. Отличительной особенностью полимерных металлокомплексов является неоднородность распределения ионов металлов как между, так и внутри макромолекулярных клубков [59, 108–111]. Реализация межмакромолекулярного сшивания через ион металла приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры, что, например, для системы поли-5-винилтетразол–Cr³⁺–вода сопровождается эффектом гелеобразования [112] и может иметь практическое применение в производстве водонаполненных взрывчатых композиций [113, 114].

К одному из подходов макромолекулярного дизайна на основе карбоцепных полимеров с три- и тетразольными циклами можно отнести и способность азолсодержащих полимеров вступать в реакции интерполимерного взаимодействия [115–120]. Эта отличительная от низкомолекулярных аналогов способность поливинилазолов обусловлена наличием в гетероциклических фрагментах основных атомов азота (в поливинилтриазолах) или незамещенной N–H-функции (в поли-С-винилтетразолах), а также возможностью модификации полимеров с образованием полимерных структур катионной или анионной природы. Многие практически важные свойства (физиологическая активность, флокулирующая способность и т.д.)

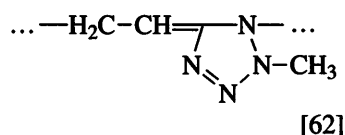
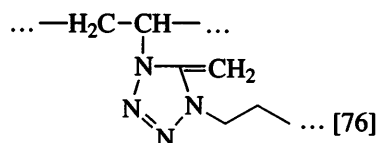
карбоцепных триазол- и тетразолсодержащих полимеров обусловлены их способностью к участию в интерполимерных реакциях.

Таким образом, как способ синтеза реакции полимераналогичных превращений имеют свои плюсы и минусы по сравнению с полимеризационным способом получения карбоцепных полимеров с оксади-, три- и тетразольными циклами. Однако не исключено, что именно модификационный подход сделает рассматриваемые полимеры более доступными и конкурентноспособными на рынке полимерных материалов.

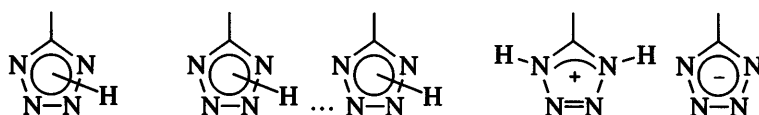
*Свойства карбоцепных полимеров
с оксадиазольными, триазольными
и тетразольными циклами*

Полимеризация винилоксади-, три- и тетразолов, как правило, протекает с раскрытием двойной связи винильной группы, не затрагивая гетероциклического фрагмента, с образованием карбоцепного полимера линейного строения. Однако отмечен ряд случаев, когда азольный цикл принимает непосредственное участие в формировании макромолекулярной цепи. Так, при полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола возможно отщепление триазолильного радикала от растущего активного центра и образование концевой двойной связи, что в конечном итоге приводит к

формированию разветвленной макромолекулы поливинилтриазола [121]. Участие тетразольных циклов в актах роста основной полимерной цепи отмечали при полимеризации метилзамещенных С- и N-винилтетразолов, что обуславливает существование участков макромолекулы гетероцепной природы:



Проявление N-H-незамещенными тетразольными циклами, содержащими основные атомы азота пиридинового типа, амфотерных свойств способствует проявлению кислотно-основного взаимодействия между мономерными звеньями в поли-5-винилтетразоле. В результате макромолекулы полимера в конденсированном состоянии несут в себе звенья мономера со свободными N-H-группами, ассоциированные водородными связями, и звенья с заряженными тетразольными циклами [122]:



Полимеры с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами являются аморфными; их плотность лежит в пределах 1.05–1.25 для 1,3,4-оксадиазол-, 1.05–1.36 для 1,2,3- и 1,2,4-триазол- и 1.2–1.8 г/см³ для тетразолсодержащих полимеров в зависимости от природы находящихся в гетероцикле заместителей. Наиболее высокими являются тетразолсодержащие полимеры, причем наибольшему росту плотности способствует введение в цикл нитрогруппы (до 1.7 г/см³),

полярных заместителей (до 1.45 г/см³) или боковых олигомерных полиметилтетразольных цепочек (до 1.8 г/см³) [25, 103]. Если рассматривать поливинилтетразолы как потенциальные компоненты топливных и взрывчатых систем, то этот факт имеет очень важное значение. Поливинилтетразолы в большинстве своем стеклообразные полимеры с температурами стеклования T_g , зависящими от природы и расположения заместителя в цикле, что наглядно видно на примере поли-N-R-С-винилтетразолов [25, 123]:

Заместитель R в гетероцикле	1-CH ₃	2-CH ₃	2-n-C ₃ H ₇	2-n-C ₄ H ₉	2-n-C ₅ H ₁₁
T_g , °C	105	55	10	-10	-30

T_c полимеров понижается в среднем на 17–20°C при увеличении размеров алкильного радикала на фрагмент $-\text{CH}_2-$. При этом разность в значениях T_c у изомерных поли-1-метил- и поли-2-метил-5-винилтетразолов составляет 50°C. Эффект большого заместителя наблюдали и для поли-2-винил-5-*R*-1,3,4-оксадиазолов: если T_c поли-2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола равна 66°C, то полимер с нонильным заместителем в цикле при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии [49].

Рассматриваемые в обзоре соединения можно отнести к относительно термостабильным полимерам: температура разложения лежит в пределах 200–250°C у поливинилтетразолов, 270–300°C у поливинилтриазолов и 320–370°C у поливинил-1,3,4-оксадиазолов. Причем, если триазол- и тетразолсодержащие полимеры разлагаются без размягчения, то поливинилоксадиазолы переходят в вязкотекучее состояние при 190–210°C [49]. Триазол- и оксадиазолсодержащие карбоцепные полимеры на ~100°C уступают по термостойкости полимерам, содержащим аналогичные гетероциклы в основной цепи (гетероцепным полимерам). Введение в гетероцикл поливинилтри- и тетразолов нитро-, азидогрупп еще в большей степени (на ~40–50°C) понижает их термостойкость. Особо следует отметить способность тетразолсодержащих полимеров к термическому разложению с образованием большого количества инертного азота через целый ряд последовательных химических превращений [123–128]. Это обстоятельство с учетом низких температур горения обуславливает перспективность использования указанных полимеров в качестве химических газогенераторов. Аналогичные термическому разложению процессы протекают и при γ -радиоллизе поливинилтетразолов [129].

Растворимость и свойства растворов карбоцепных полимеров с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами

Растворимость полярных, склонных к самоассоциации поливинилазолов обусловлена образованием донорно-акцепторных комплексов между полимером и растворителем [130–133]. Поэтому, проявляя в большей степени электроакцепторные свойства, рассматриваемые незамещенные поливинилазолы больше склонны растворяться в высокодонорных растворителях, таких как

ДМФА, ДМСО (табл. 5). Однако склонность к донорно-акцепторному взаимодействию не всегда определяет растворяющую способность жидкости. Поли-1-винил-1,3,4-триазол, состоящий из наиболее полярных мономерных фрагментов и, как следствие, в большей степени склонный к самоассоциации, не растворим даже в этих растворителях. Ни один из незамещенных поливинилазолов не растворим в еще более донорном растворителе диэтилацетамиде (донорное число 32.2), что, вероятно, связано с низким параметром растворимости этой жидкости ($\delta = 20.3 \times 10^{-3} \text{ (Дж/м}^3)^{0.5}$ [134]). Наличие в азольных циклах “пиридиновых” атомов азота обуславливает наличие у азолсодержащих полимеров свойств слабых полиоснований, что проявляется в их способности растворяться в жидкостях кислотного характера. Но если поливинилтриазолы, обладающие более выраженными основными свойствами, растворимы в кислотах органической и неорганической природы, то тетразолсодержащие полимеры растворимы только в сильных минеральных кислотах (табл. 5). Среди незамещенных поливинилтри- и тетразолов растворимостью в воде обладает только поли-1-винил-1,2,4-триазол. Зато водные растворы ряда низкомолекулярных солей (перхлоратов, роданидов) являются растворителями для большинства поливинилазолов. Обсуждая растворимость полимеров, следует отметить способность поли-5-винилтетразола растворяться в водно-органических смесях, ни один из компонентов которых в чистом виде не является растворителем для полимера (табл. 5).

Введение в гетероцикл заместителей резко изменяет совместимость полимеров с жидкостями. Так, введение метильного радикала в оксади-, три- и тетразольные циклы существенно понижает полярность гетероциклического фрагмента, тем самым уменьшая склонность полимеров к самоассоциации. Одновременно уменьшаются электроакцепторные свойства азольных циклов. Все это приводит к тому, что метилзамещенные полимеры винил-1,3,4-оксадиазола, винил-1,2,4-триазола и *C*-винилтетразола растворимы не только в высокополярных растворителях, но и в широком ряду растворителей средней полярности как донорной, так и акцепторной природы [49, 131–133]. Однако есть и исключения. При введении метильного радикала в гетероцикл поли-*N*-винилтетразола, наоборот, растворимость

Таблица 5. Растворимость незамещенных поливинилтри- и поливинилтетразолов [132, 133]

Растворитель	Акцепторное число	Донорное число	Параметр растворимости $\delta \times 10^3, (\text{Дж/м}^3)^{0.5}$	Растворимость				
				поли-5-винилтетразол ($\mu = 5.10 \text{ Д, } pK_{\text{BH}^+} = -1.8$)	поли-1-винилтетразол ($\mu = 5.46 \text{ Д, } pK_{\text{BH}^+} = -2.9$)	поли-1-винил-1,2,3- триазол ($\mu = 4.07 \text{ Д, } pK_{\text{BH}^+} = 1.17$)	поли-1-винил-1,2,4- триазол ($\mu = 3.45 \text{ Д, } pK_{\text{BH}^+} = 3.2$)	поли-1-винил-1,3,4- триазол ($\mu = 5.57 \text{ Д, } pK_{\text{BH}^+} = 3.4$)
ДМСО	19.3	29.8	25.2	р	р	р	р	н
ДМФА	16.0	26.6	24.7	р	р	н	р	н
Ацетонитрил	18.9	14.0	24.3	н	н	н	н	н
ДХ	16.7	2.7	20.3	н	н	н	н	н
Нитрометан	20.5	2.7	26.0	н	н	н	н	н
Ацетон	12.5	17.0	19.9	н	н	н	н	н
Вода	54.8	18.0	23.4	н	н	н	р	н
Уксусная кислота	52.9	12.7	20.7	н	н	р	р	р
Муравьиная кислота	83.6	12.0	25.0	н	н	р	р	р
Водный раствор H_2SO_4				р	р	р	р	р
Водный раствор роданида аммония				р	р	р	р	р
Вода–ацетон (ацетонитрил, этанол)				р	н	н	р	н

Примечание. μ – дипольный момент, pK_{BH^+} – константа основности низкомолекулярных аналогов мономерных звеньев.

ухудшается: поли-1-винил-5-метилтетразол не растворим в органических растворителях. Аналогичный эффект вызывает присутствие в азольном цикле аминогруппы, что связано с увеличением полярности мономерного фрагмента и склонности полимерных цепей к самоассоциации. Так, поли-1-винил-3-амино-1,2,4-триазол не растворим ни в одном органическом растворителе, однако при этом у замещенного полимера возрастает термодинамическое сродство к воде [25]. Растворимость полимеров с большими алкильными заместителями в гетероцикле, как в случае поли-2-амил-5-винилтетразола [132], поли-2-трет-бутил-5-винилтетразола [102] и поли-2-винил-5-нонил-1,3,4-оксадиазола [49], в большей степени обусловлена не донорно-акцепторными взаимодействиями полимер–жидкость, а близостью параметров растворимости полимера и жидкости. Для данных полимеров лучшими растворителями являются малополярные жидкости с параметром δ , близким к $20 \times 10^{-3} (\text{Дж/м}^3)^{0.5}$, и характерно от-

сутствие растворимости даже в сильных минеральных кислотах и в водно-солевых средах.

В среде органических растворителей рассматриваемые поливинилазолы, будучи слабыми основаниями, ведут себя как неионогенные полимеры. Исключение составляют незамещенные поли-С-винилтетразолы (поли-5-винил- и поли-5-изопропенилтетразол), являясь N–H-кислотами, они проявляют свойства типичных полиэлектролитов. Определенные гидродинамические и конформационные характеристики (табл. 6) свидетельствуют о том, что поливинилтри- и тетразолы относятся к гибкоцепным полимерам. Причем термодинамическая гибкость полимерной цепи у поли-С-виниловых полимеров несколько выше, чем у поли-N-винилазолов. На это указывают значения длины статистического сегмента A , числа мономерных звеньев в нем s и параметра заторможенности внутреннего вращения σ , являющихся мерой термодинамической гибкости.

Таблица 6. Коэффициенты K и α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады (20°C) и конформационные характеристики поливинилтри- и поливинилтетразолов

Полимер	Растворитель	K	α	$A, \text{\AA}$	s	σ	Литература
Поли-1-винил-1,2,4-триазол	ДМФА	2.27×10^{-3}	0.50	27.0	13.3	3.0	[121]
	Вода	5.44×10^{-4}	0.64	—	—	—	[121]
Поли-1-винилтетразол	ДМФА	2.28×10^{-3}	0.48	31.8	12.7	2.9	[135]
	7.5 М раствор роданида аммония в воде	1.34×10^{-3}	0.50	24.6	9.8	2.5	[135]
Поли-5-винилтетразол	0.2 М NaBr в ДМФА	1.47×10^{-3}	0.51	27.0	11.0	2.7	[135]
	5 М раствор роданида аммония в воде	1.54×10^{-5}	0.80	18.0	7.2	2.1	[135]
Поли-2-метил-5-винилтетразол	Хлороформ	0.99×10^{-5}	0.74	20.0	—	2.3	[136]
	ДМФА	1.05×10^{-5}	0.71	20.0	8.0	2.1	[136]
	ДМФА	7.86×10^{-5}	0.68	18.0	7.2	2.2	[135]
	2 М раствор роданида аммония в воде	1.83×10^{-4}	0.64	18.6	7.4	2.2	[135]
	Серная кислота	2.40×10^{-4}	0.64	—	—	—	[137]
Поли-N-метил-5-винилтетразол*	Хлороформ	1.10×10^{-3}	0.50	22.0	9.6	2.6	[138]
	ДМФА	1.20×10^{-3}	0.70	—	—	—	[138]

* Получен метилированием поли-5-винилтетразола.

На примере поли-1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола была выявлена взаимосвязь между термодинамическими параметрами процесса формирования (энтальпия растворения) и гидродинамическими характеристиками (характеристическая вязкость) раствора полимера. С увеличением экзотермичности взаимодействия полимера с растворителем, характеризуемого величиной $\Delta H_{\text{раств}}$, возрастают значения $[\eta]$ (рис. 3), что указывает на улучшение качества растворителя по отношению к полимеру. Еще одна интересная взаимосвязь вязкостных характеристик растворов и свойств полимеров была обнаружена у разветвленных привитых сополимеров на основе незамещенных поли-С-винилтетразолов. Введение в их структуру боковых олигомерных полиметилтетразольных цепочек приводит к существенной компактизации макромолекулярных клубков разветвленных полимеров вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий боковых цепей [103]. Это в свою очередь является причиной их более плотной упаковке в конденсированном состоянии и росту плотности полимерного продукта. Отмечено, что чем ниже характеристическая вязкость разветвленного полимера, тем выше значение его плотности.

Взаимодействие поливинилазолов с водой и свойства их водных растворов

Среди бинарных систем с участием полимеров водные растворы занимают особое место. Поэтому целесообразно провести анализ влияния структурных факторов на способность карбоцепных полимеров с оксади-, три- и тетразольными

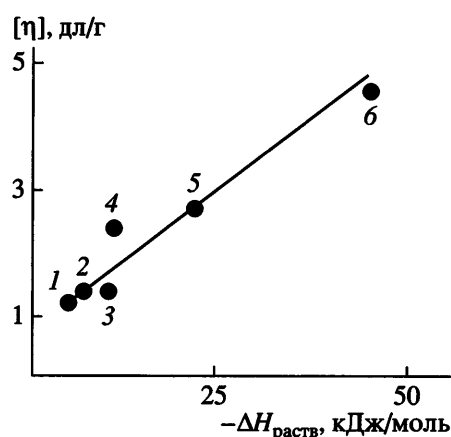
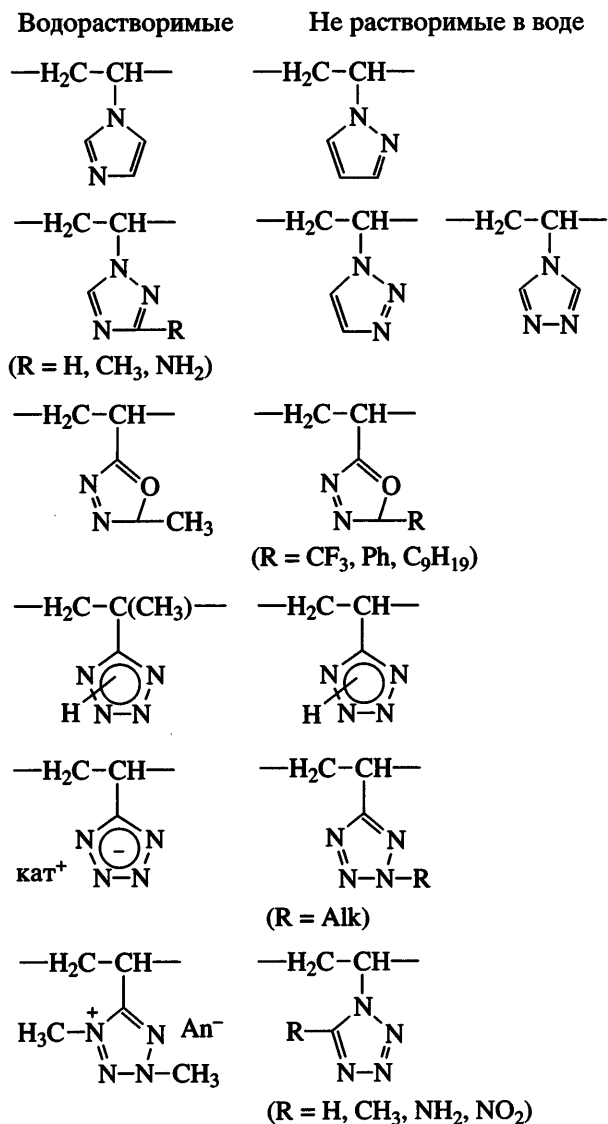


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости при 25°C растворов поли-1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола от энтальпии растворения полимера в дихлорэтане (1), ацетонитриле (2), ДМСО (3), ДМФА (4), воде (5) и муравьиной кислоте (6) [133].

циклами совмещаться с водой. Ниже показано разделение структурных вариаций поливинилазолов (включая поливинилдiazолы) по их отношению к воде:

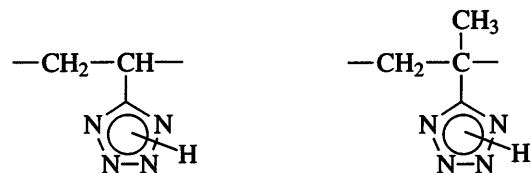


Водорастворимость неионогенных поливинилазолов обусловлена наличием в гетероцикле основных атомов азота пиридинового типа, склонных к образованию водородных связей с молекулами воды. Однако обращает на себя внимание факт, что поливинилазолы, содержащие в цикле последовательность из двух и более атомов азота, не растворимы в воде (например, поли-1-винилпиразол, поли-1-винил-1,2,3-триазол, поли-1-винил-1,3,4-триазол, поли-1-винилтетразол). Поливинилазолы, содержащие изолированный “пиридиновый” атом азота в гетероцикле, растворимы в воде (поли-1-винилимидазол, поли-1-винил-

1,2,4-триазол). В эту группу попадает и поли-2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазол; в его цикле есть два вицинальных “пиридиновых” атома азота, которые (по аналогии с поли-1-винил-1,3,4-триазолом) не должны способствовать появлению у полимера сродства к воде, и есть изолированный атом кислорода фуранового типа. Вероятно, последнее обстоятельство и является причиной водорастворимости поливинилоксадиазола [49]. Количественная оценка термодинамических параметров взаимодействия с водой поливинилазолов, осуществленная с использованием сорбционного и калориметрического методов, выявила следующее: увеличение числа гетероатомов в цикле сопровождается уменьшением термодинамического сродства полимера к воде [131], замена атома азота в гетероцикле на кислород также способствует понижению гидрофильности полимера [49], введение в гетероцикл донорных заместителей (CH₃- и NH₂-), наоборот, повышает гидрофильные свойства полимеров [25, 133].

Эти выводы подтверждают результаты измерения термодинамических параметров взаимодействия поливинилазолов с водой, приведенные на рис. 4. Более гидрофильным полимерам соответствуют большие отрицательные значения энергии Гиббса смешения Δg_m , энтальпий смешения Δh_m и энтропий смешения $T\Delta s$ полимеров с водой.

Особого внимания заслуживает факт различного отношения к воде незамещенных полимерных тетразолсодержащих N-H кислот:



поли-5-винилтетразол поли-5-изопропенилтетразол

Для этих полимеров отмечено различие в конформационном состоянии макромолекул (рис. 5) [139, 140]. Существование регулярных двутяжных участков макромолекул поли-5-винилтетразола с экранированными ионогенными тетразольными фрагментами является причиной отсутствия у полимера способности растворяться в воде. В случае с поли-5-изопропенилтетразолом наличие гидрофобных взаимодействий, которые появляются с введением в полимерную цепь ме-

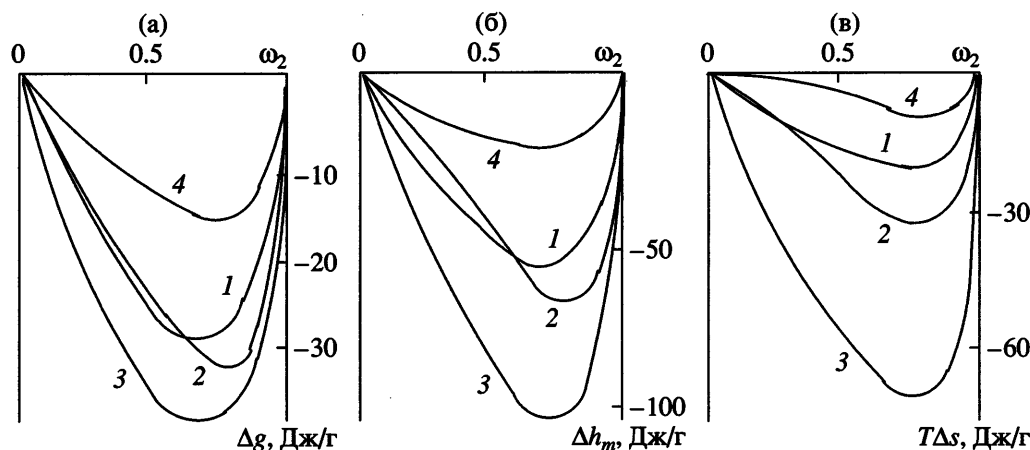


Рис. 4. Средние удельные энергии Гиббса (а), средние удельные энтальпии смешения (б) и средние удельные энтропии смешения (в) с водой при 25°C поли-1-винил-1,2,4-триазола (1), поли-1-винил-3-амино-1,2,4-триазола (2), поли-1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола (3), поли-2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола (4) [49, 133].

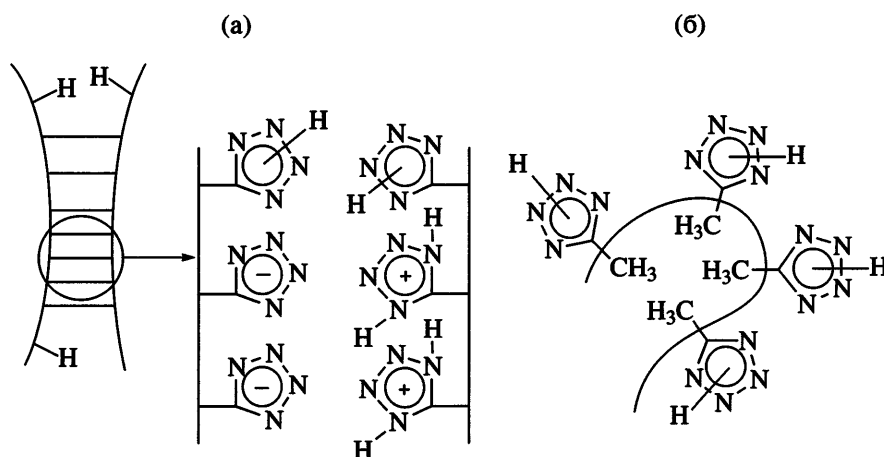


Рис. 5. Конформационное состояние макромолекул поли-5-винил- (а) и поли-5-изопропенилтетразола (б).

тильного радикала, приводит к “втягиванию” гидрофобной углеводородной части макромолекулы во внутреннюю область полимерного клубка и дезэкранированию тетразольных фрагментов, тем самым обеспечивая растворимость полимера в воде.

Особенностями строения поли-5-винилтетразола можно объяснить его способность растворяться в водно-органических смесях, в которых органическая жидкость не служит растворителем для полимера. Органический компонент смеси сольватирует гидрофобную часть полимерной цепи, облегчая воде доступ к тетразольным циклам, что приводит к разрушению двутяжных участков и, как следствие, к растворению поли-

мера. Растворяющие соотношения водно-органических смесей зависят от природы органической жидкости. Так, для смесей вода–ацетонитрил (ацетон) наилучшей растворяющей способностью (максимальная вязкость раствора) по отношению к поли-5-винилтетразолу обладает состав с преобладанием воды (рис. 6), для водно-этанольных смесей, наоборот, с преобладанием органической компоненты.

Поли-5-винил- и поли-5-изопропенилтетразол – типичные полимерные кислоты (pK_a 4.65 и 4.3 соответственно) [139]. Подобно полимерным карбоновым кислотам (полиакриловой и полиметакриловой) тетразолсодержащие кислоты при ионизации претерпевают конформационные пе-

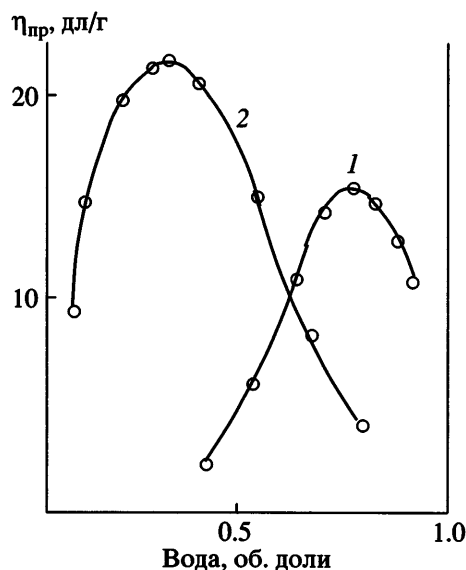


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости 0.1%-ных растворов поли-5-винилтетразола от объемной доли воды в смеси вода–ацетонитрил (1) и вода–этанол (2) при 25°C [140].

реходы. Для поли-5-изопропенилтетразола существование конформационного перехода наблюдается в водных растворах, где в стабилизации компактной конформации наряду с водородными связями принимают участие и гидрофобные взаимодействия. Для поли-5-винилтетразола конформационный переход при ионизации проявляется в водно-органических средах (при избытке органической компоненты), в которых не происходит полного разрушения двутяжных участков макромолекулярных цепей. Следует отметить, что

близкий по строению N–H-незамещенный триазолсодержащий полимер поли-3-винил-5-метил-1,2,4-триазол полиэлектролитных кислотных свойств не проявляет [49].

Ионизация поли-С-винилтетразолов способствует повышению гидрофильности полимеров [141, 142], о чем свидетельствует резкое увеличение значений термодинамических параметров (Δg_m , Δh_m и $T\Delta s$) смешения полимеров с водой (рис. 7). Причем в большей степени такой эффект проявляется у поли-5-винилтетразола. Особо следует отметить необычайно резкое уменьшение энтропии при растворении в воде натриевой соли данного полимера. Это свидетельствует об образовании в растворе прочных упорядоченных совместных структур полимер–вода, что наряду с эффектом полиэлектролитного набухания может быть причиной больших вязкостей, присущих водным растворам полимерной соли.

Особенности взаимодействия поливинилазолов с водными растворами низкомолекулярных полиэлектролитов

Растворимость азолсодержащих высокомолекулярных соединений в водных системах можно повысить путем создания в их макромолекулярных цепях центров, несущих заряды. Выше уже отмечено, что перевод в солевую форму повышает сродство к воде полимерных тетразолсодержащих кислот, а не растворимые в воде поли-2-метил-5-винил- и поли-1-винил-5-аминотетразолы при переводе их в четвертичные соли приобрета-

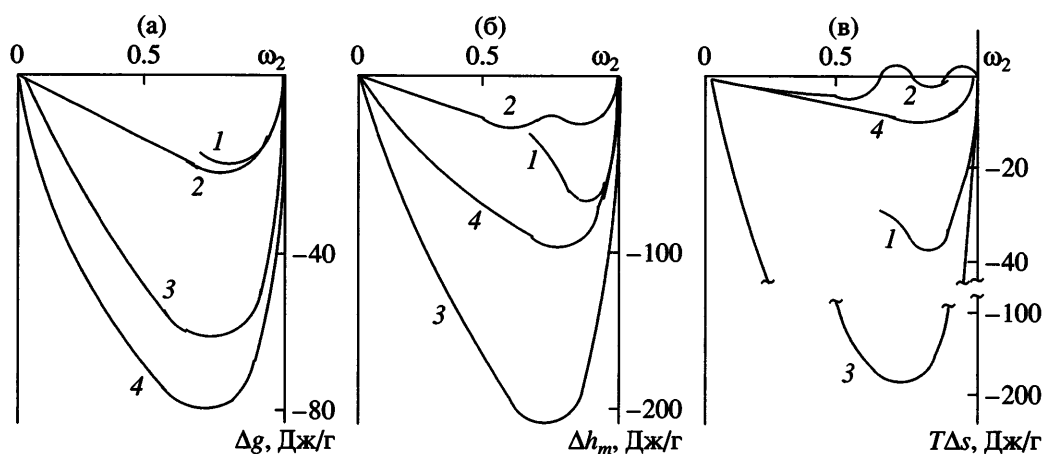


Рис. 7. Средние удельные энергии Гиббса (а), средние удельные энтальпии смешения (б) и средние удельные энтропии смешения (в) с водой при 25°C поли-5-винилтетразола (1) и его натриевой соли (3), поли-5-изопропенилтетразола (2) и его натриевой соли (4) [141].

Таблица 7. Растворимость и значения минимальных концентраций низкомолекулярных электролитов в воде, необходимые для растворения поливинилтри- и поливинилтетразолов [135, 137, 143]

Полимер	$pK_{\text{BH}^+}^*$	Значение c , %				
		уксусная кислота	муравьиная кислота	H_2SO_4	HClO_4	роданид аммония**
Поли-1-винил-1,2,3-триазол	1.17	17.3	12.9	5.6	—	0.1
Поли-1-винил-1,3,4-триазол	3.4	11.5	10.2	3.4	—	2.7
Поли-1-винилтетразол	-2.9	н	н	33.9	3.9	2.9
Поли-1-винил-5-метилтетразол	-1.68	н	55.6	23.5	—	1.5
Поли-1-винил-5-аминотетразол	1.82	н	62.5	16.5	15.1	н
Поли-5-винилтетразол	-1.83	н	н	35.9	11.2	0.8
Поли-2-метил-5-винилтетразол	-1.80	28.6	23.8	20.0	7.2	0.64

* Указаны значения констант основности низкомолекулярных аналогов мономерных звеньев.

** Концентрация роданида аммония приведена в моль/л.

ют водорастворимость [106]. Для поливинилтри- и тетразолов, содержащих в гетероциклах атомы азота с неподеленными электронными парами, возможно создание заряженных фрагментов протонизацией азольного цикла. Поэтому большинство не растворимых в воде поливинилазолов (за исключением полимеров, несущих гидрофобные заместители: CF_3 , Ph, C_4H_9 и более крупные алкильные) растворимы (без деструкции) в кислотных средах (табл. 5). Определяющим фактором совместимости с кислотами является константа основности полимера. Так, более основные поливинилтриазолы растворимы как в органических (например, в уксусной и муравьиной), так и в минеральных кислотах. Поливинилтетразолы растворимы только в сильных минеральных кислотах, и только наиболее основные поли-1-винил-5-метил-, поли-2-метил-5-винил- и поли-1-винил-5-аминотетразол растворимы еще и в муравьиной кислоте [137]. Для растворения в водных растворах кислот более основных поливинилазолов требуются и меньшие концентрации кислоты (табл. 7); для них наблюдается более широкая область однофазного существования тройной системы полимер–вода–кислота (рис. 8). Для поли-2-метил-5-винилтетразола, согласно параметру α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады (табл. 6), серная кислота является термодинамически хорошим растворителем.

Не совсем обычными растворяющими системами по отношению к не растворимым в воде поливинилазолам проявляют себя водные растворы некоторых низкомолекулярных солей (родани-

дов, перхлоратов, иодидов) [135, 144]. Способность растворяться в водно-солевых средах находится в корреляции с полярностью мономерного звена полимера (т.е. со склонностью к самоассоциации). Так, растворимость более полярного поли-1-винил-1,3,4-триазола наступает в более концентрированном (в 27 раз) водном растворе роданида аммония, чем менее полярного поли-1-винил-1,2,3-триазола (табл. 7). Наиболее полярный из тетразолсодержащих полимеров поли-1-винил-5-аминотетразол ($\mu = 7.0$ Д) вообще не растворим в водных растворах роданида аммония, а растворяется только в растворах перхлората ли-

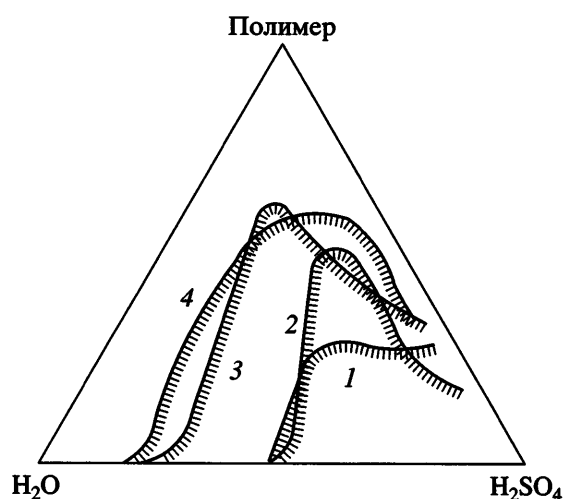
**Рис. 8.** Тройные фазовые диаграммы систем поливинилтетразол–вода–серная кислота при 25°C: 1 – поли-1-винилтетразол, 2 – поли-5-винилтетразол, 3 – поли-2-метил-5-винилтетразол, 4 – поли-1-винил-5-аминотетразол [137].

Таблица 8. Минимальная концентрация водных растворов солей, растворяющих поли-2-метил-5-винилтетразол [145]

Катион	Концентрация водных растворов солей (моль/л) с анионами				
	Br^-	I^-	SCN^-	NO_3^-	ClO_4^-
Li^+	3.72	1.20	0.98	2.73	0.91
Na^+	н	1.64	0.94	н	0.76
K^+	н	1.97	0.91	н	–
NH_4^+	н	1.60	0.76	н	н
Ca^{2+}	2.85	–	–	1.85	0.46
Mg^{2+}	2.80	–	–	2.17	0.71

Примечание. н – не растворяет.

тия ($c^* = 1.4$ моль/л). Для наименее полярного поли-2-метил-5-винилтетразола ($\mu = 2.34$ Д) существует наибольший набор растворяющих водно-солевых сред. Анализ приведенных в табл. 8 результатов показал, что наилучшая растворяющая способность по отношению к указанному полимеру наблюдается у водных растворов солей лития (за исключением хлорида и сульфата) и у водных растворов иодидов, роданидов и перхлоратов с различными катионами (за исключением перхлоратов калия и аммония, которые сами мало-растворимы в воде). Сопоставление полученных данных [145] по растворимости поли-2-метил-5-винилтетразола выявило интересную закономерность: растворяющей способностью по отношению к полимеру обладают те соли, у которых в водных средах сильно сольватирован катион и слабо сольватирован анион. Таким образом, вследствие экранирования положительного и дез-экранирования отрицательного зарядов водный раствор соли можно представить как систему с избыточной электронной плотностью, т.е. как электронодонорный растворитель. Чем сильнее выражена соответствующая разность в сольватации катиона и аниона (иодиды, роданиды и перхлораты), тем лучшей растворяющей способностью обладает водно-солевая система. Аналогичная закономерность проявляется и для других поливинилтетразолов. На основании полученных результатов была выдвинута гипотеза, что причина растворимости поливинилазолов в водно-солевых средах обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием компонент системы, где полимер проявляет свойства электроноакцептора, а вода благодаря вводимой соответствующей низкомолекулярной соли приобретает свойства

электронодонорного растворителя. Сопоставление термодинамических, гидродинамических и конформационных характеристик поливинилтетразолов (табл. 6) выявило близость термодинамического качества водных растворов роданида аммония и ДМФА. Однако в отличие от органической жидкости растворяющая способность водных растворов солей находится в зависимости от гидрофильно-гидрофобного баланса в макромолекуле полимера: полимеры с гидрофобными заместителями в цикле не растворимы в водно-солевых средах.

Выше было отмечено явление гелеобразования водных растворов натриевой соли поли-5-винилтетразола при добавлении к ним ионов Cr^{3+} . Обязательным условием процесса формирования геля является присутствие в системе низкомолекулярного электролита (например, нитрата или роданида аммония), роль которого заключается в понижении концентрационной границы кроссовера для раствора полиэлектролита [112]. Образование флуктуационной сетки зацеплений в исходном растворе является обязательным для формирования геля в присутствии ионов Cr^{3+} . Достижение границы кроссовера в растворах натриевой соли поли-5-винилтетразола зависит от природы низкомолекулярного электролита. Так, минимальная концентрация нитрата аммония, при которой добавление сульфата хрома к водно-солевому раствору полимера вызывает образование геля, равна ~20 мас. %, роданида аммония ~5 мас. %, а в присутствии KBr , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в аналогичных условиях формирования геля не происходит. Полученные на основе системы натриевая соль поли-5-винилтетразола–нитрат аммония–вода–сульфат хрома водонаполненные

(гелеобразные) взрывчатые композиции при полигонных испытаниях показали высокую эффективность в условиях как сухих, так и обводненных скважин [113].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в обзоре материал демонстрирует многообразие подходов к синтезу и молекулярному “дизайну” карбоцепных полимеров с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами. Это может быть полимеризационный путь получения поливинилазолов, в котором структура, а следовательно, и свойства будущего полимера закладываются на стадии синтеза винилового мономера. Разнообразие синтетических методов совмещения в одной молекуле винильного и гетероциклического фрагментов, большое количество вариантов модификации азольных циклов позволяет целенаправленно синтезировать соединения заданной структуры и обуславливает существование обширной мономерной базы. Высокая полимеризационная способность винилазолов позволяет без труда получать на их основе полимерные продукты с высоким выходом. При этом винилазолы относятся к тем мономерам, для которых варьированием условий проведения реакции можно в значительной степени управлять как процессом полимеризации, так и свойствами конечных продуктов. Полимераналогичные превращения, включающие формирование, введение, замену или модификацию гетероциклического фрагмента в полимерном прекурсор, также служат удобным способом синтеза карбоцепных полимеров с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами. Нередко модификационный путь является единственно возможным для синтеза поливинилазолов (например, поливинилнитроазолы), которые не удастся получить полимеризацией соответствующих мономеров. Многообразие структурных вариаций обуславливает широкий спектр свойств у рассматриваемых полимеров: биологическую и каталитическую активности, комплексобразующую и сорбционную способность, энергоемкость и газогенерирующие свойства, что позволяет надеяться на их реальное применение в различных областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 3.
2. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
3. Островский В.А., Колдобский Г.И. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 84.
4. Михантьев Б.И., Шаталов Г.В., Галкин В.Д. // Мономеры и высокомолекулярные соединения. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1973. С. 87.
5. Воищева О.В., Галкин В.Д., Михантьев Б.И., Шаталов Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 12. С. 1913.
6. Махно Л.П., Ермакова Т.Г., Домнина Е.С., Татарова Л.А., Скворцова Г.Г., Лопырев В.А. А.с. 464584 СССР // Б.И. 1975. № 11.
7. Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Татарова Л.А. Пат. 2030406 Россия // Б.И. 1995. № 7.
8. Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кузнецова Н.П. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 5. С. 859.
9. Скворцова Г.Г., Домнина Е.С., Махно Л.П. // Химия гетероцикл. соед. 1973. № 11. С. 1566.
10. Махно Л.П. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1974.
11. Шостаковский М.Ф., Скворцова Г.Г., Домнина Е.С., Махно Л.П. // Химия гетероцикл. соед. 1970. № 9. С. 1289.
12. Лапенко В.Л., Павлов Л.П., Шаталов Г.В. Практикум по синтезу полимеризационных мономеров и высокомолекулярных соединений. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1983. С. 78.
13. Шаталов Г.В., Галкин В.Д., Воищева О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 10. С. 1507.
14. Позина Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 1985.
15. Афонин А.В., Ващенко А.В., Данович Д.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 7. С. 1676.
16. Тржцинская Б.В., Апапина А.В., Афонин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 928.
17. Лебедева Н.П., Клаус И.В. // Химия гетероцикл. соед. 1989. № 6. С. 856.
18. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Цыпина Н.А., Ратовский Г.В., Верецагин Л.И., Смирнов А.И. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 7. С. 1099.

19. Бузилова С.Р., Шульгина В.Н., Сакович Г.В., Верещагин Л.И. // Химия гетероцикл. соед. 1981. № 9. С. 1279.
20. Чуйзук В.А. А.с. 504772 СССР // Б.И. 1976. № 8.
21. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Дегтярик М.М. А.с. 1028669 СССР // Б.И. 1983. № 26.
22. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Дегтярик М.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 11. С. 43.
23. Верещагин Л.И., Бузилова С.Р., Митюкова Т.К., Пройдаков А.Г., Кижняев В.Н., Ильина В.В., Суханов Г.Т., Гареев Г.А. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 9. С. 1979.
24. Ротарь О.В., Сутягин В.М., Куртукова В.Н. Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л.: Изд-во Ленинградского технол. ин-та, 1987. С. 55.
25. Покатилов Ф.А. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2006.
26. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 159.
27. Большедворская Р.Л., Гареев Г.А., Павлова Г.А., Верещагин Л.И., Чернышова Г.В. // Органический синтез. 1983. № 1. С. 96.
28. Верещагин Л.И., Тихонова Л.Г., Максикова А.В., Гаврилов Л.Д., Гареев Г.А. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. № 3. С. 612.
29. Аттарян О.С., Астаян Г.В., Элиазян Г.Ф. // Арм. хим. журн. 1986. Т. 39. № 10. С. 630.
30. Torres J., Lavandera J.L., Cabailo P., Claramunt R.M., Elguero J. // J. Heterocycl. Chem. 1988. V. 25. № 5. P. 771.
31. Колдобский Г.И., Солдатенко Д.С., Герасимова Е.С., Хохлакова Н.Р., Щербинин М.Б., Лебедев В.П., Островский В.А. // Журн. орган. химии. 1997. Т. 33. № 12. С. 1854.
32. Moody C.J., Rees C.W., Young R.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans I. 1991. № 2. P. 329.
33. Overberger C.G., Yuen P.S. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 6. P. 1667.
34. Островский В.А., Колдобский Г.И., Поплавский В.С. Перспективные направления химии и химической технологии. Л.: Химия, 1991. С. 103.
35. Macor J.E., Ordway T., Smith R.L., Verhoest P.R., Mack R.A. // J. Org. Chem. 1996. V. 61. № 10. P. 3228.
36. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Koren A.O. // Mendeleev Commun. 1997. № 1. P. 41.
37. Dabak K., Akar A. // Heterocycl. Commun. 2002. V. 8. № 1. P. 61.
38. Баженов Д.Н., Певзнер М.С., Островский В.А., Гендин В.А., Кижняев В.Н., Щербинин М.Б. // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30. № 5. С. 791.
39. Toppet S., Wouters G., Smets G. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 7. P. 389.
40. L'Abbe G., Hessher A. // J. Heterocyclic Chem. 1970. V. 7. № 2. P. 361.
41. Ykman P., Mathys G., L'Abbe G., Smets G. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 21. P. 3213.
42. Kirmse W., Horner L. // Ann. 1958. V. 614. P. 1.
43. Акимова Г.С., Чистоклетов В.Н., Петров А.А. // Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. № 6. С. 968.
44. Акимова Г.С., Чистоклетов В.Н., Петров А.А. // Журн. орган. химии. 1965. Т. 1. № 11. С. 2077.
45. Lee L.A., Evans R., Wheeler J.W. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 3. P. 343.
46. Zimmerman P.M., Olofson R.A. // Tetrahedron Lett. 1969. № 58. P. 5081.
47. Arnold C., Thatcher D.N. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 4. P. 1141.
48. Matsuda R., Morin L.T. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 10. P. 3783.
49. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верещагин Л.И., Адамова Л.В., Сафронов А.П., Смирнов А.И. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1177.
50. Каравай В.П., Гапоник П.Н. // Химия гетероцикл. соед. 1991. № 1. С. 66.
51. Григорьев Ю.В., Гапоник П.Н. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. 1992. № 1. С. 73.
52. Махно Л.П., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г., Фролов Ю.Л., Гаврилова Г.А. // Химия гетероцикл. соед. 1972. № 11. С. 1571.
53. Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Грица А.И., Кузнецова Н.П., Чипанина Н.Н., Лопырев В.А. // Химия гетероцикл. соед. 1984. № 10. С. 1412.
54. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Noumenko V.N., Kovalyova T.V., Andreeva T.N., Koren A.O. // Spectrochim. Acta. 1993. V. 49. № 1. P. 135.
55. Koren A.O., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Kovalyova T.V. // Mendeleev Commun. 1995. № 1. P. 10.
56. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. С. 69.

57. Домнина Е.С., Ивлев Ю.И., Шаргина Н.И., Чипанина Н.Н., Белоусова Л.В., Фролов Ю.Л., Скворцова Г.Г. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 5. С. 1102.
58. Воропаев В.Н., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Координац. химия. 1984. Т. 10. № 11. С. 1543.
59. Кижняев В.Н., Круглова В.А. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 8. С. 1879.
60. Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Грачев В.Г., Рошупкин В.П. // Координац. химия. 1991. Т. 16. № 8. С. 1101.
61. Лавреница Л.Г., Богатиков А.Н., Икорский В.Н., Шелудякова Л.А., Богуславский Е.Г., Гапоник П.Н., Ларионов С.В. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 423.
62. Озерковский Б.В., Комратов Г.Н., Фролов Ю.Л. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 143.
63. Говорков А.Т., Мурышкина Е.В., Хохлова Г.П., Баннова Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1234.
64. Лопырев В.А., Кашик Т.М., Протасова Л.Е., Ермакова Т.Г., Воронков М.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 594.
65. Лопырев В.А., Кашик Т.М., Ермакова Т.Г., Бродская Э.И., Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 149.
66. Саргисян С.А., Смбалян А.Г., Маргарян К.С., Степанян А.С., Мацюян С.Г. // Арм. хим. журн. 1997. Т. 50. № 1–2. С. 163.
67. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 7. С. 819.
68. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. // Арм. хим. журн. 1998. Т. 51. № 2. С. 75.
69. Шаталов Г.В. Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1984.
70. Кижняев В.Н., Верецагин Л.И. Винилтетразолы. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, 2003.
71. Кижняев В.Н., Баженов Д.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 722.
72. Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1253.
73. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.
74. Лопырев В.А., Татарова Л.А., Вакульская Т.И., Ермакова Т.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 221.
75. Матвеева О.Н., Гальбрайт Л.С., Фрончек Э.В., Морозов В.А. // Химия древесины. 1982. № 1. С. 43.
76. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Бузилова С.Р., Гареев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 36. № 12. С. 2490.
77. Кижняев В.Н., Ратовский Г.В., Баженов Д.Н., Покатилов Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1802.
78. Цыпина Н.А., Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 358.
79. Woutves G., Smets G. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 8. S. 1861.
80. Кижняев В.Н., Ратовский Г.В., Баженов Д.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1750.
81. Асатрян Г.Г., Карапетян З.А., Асратян Г.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 537.
82. Кригер А.Г., Грачев В.П., Смирнов Б.Р., Фрончек Э.В., Морозов В.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
83. Соловьева Э.Д., Даниловцева Е.Н., Скушников А.И., Домнина Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 232.
84. Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Берлин Ал.Ал., Разводовский Е.Ф., Лопырев В.А., Кедрин Н.Ф., Ениколопов Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2205.
85. Шаталов Г.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 1991.
86. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Котиков П.В., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1054.
87. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Андреева Т.Н., Ковалева Т.Б. // Вестн. Белорусского гос. ун-та. 1991. Т. 2. № 2. С. 24.
88. Даниловцева Е.Н., Скушников А.И., Домнина Е.С., Афонин А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 777.
89. Скушников А.И., Даниловцева Е.Н., Домнина Е.С., Вакульская Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2331.
90. Трофимов Б.А., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Волкова Л.И., Мячина Г.Ф., Могнонов Д.М. // Тез. докл. Всерос. конф. "Полимеры в XXI веке". Улан-Удэ, 2005. С. 75.

91. Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Волкова Л.И., Шулунова А.М., Мячина Г.Ф., Трофимов Б.А. // Тез. докл. IX Междунар. конф по химии и физико-химии олигомеров. Одесса, 2005. С. 45.
92. Kizhnyev V.N., Vereshchagin L.I., Verhozina O.N., Pokatilov F.A., Tsipyna N.A., Smirnov A.I. // *Rew. J. 34 Int. Conf. of ICT. Karlsruhe*, 2003. P. 1.
93. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Петрова Т.Л., Верецагин Л.И., Смирнов А.И. // Тез. докл. Всерос. конф. "Полимеры в XXI веке". Улан-Удэ, 2005. С. 34.
94. Петрова Т.Л., Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Верецагин Л.И., Смирнов А.И. Пат. 2261873 Россия // Б.И. 2005. № 10.
95. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Karavai V.P., Lesnikov A.I., Chernavina N.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A. // *Angew. Makromol. Chem.* 1994. B. 219. S. 77.
96. Huang M.R., Li X.G., Li S.X., Zhang W. // *Reactive Funct. Polym.* 2004. V. 59. № 1. P. 53.
97. Pu H., Ye S. // *Reactive Funct. Polym.* 2006. V. 66. № 8. P. 856.
98. Vega I., Morris W., D'Accorso N. // *Reactive Funct. Polym.* 2006. V. 66. № 12. P. 1609.
99. Fetscher Ch., Lipowski S. Pat. 3350374 USA. 1968.
100. Ивашкевич О.А., Гапоник П.Н., Чернавина Н.И., Лесникович А.И., Суханов Г.Т., Шумская Т.Н., Гареев Г.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1991. Т. 33. № 4. С. 275.
101. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Chernavina N.I., Lesnikov A.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A. // *Angew. Makromol. Chem.* 1994. B. 219. S. 89.
102. Гапоник П.Н., Чернавина Н.И., Ивашкевич О.А., Лесникович А.И. // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35. № 10. С. 932.
103. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верецагин Л.И. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 1. С. 36.
104. Круглова В.А., Кижняев В.Н., Шафеев М.А., Бузилова С.Р., Гареев Г.А. // *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров*. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1987. С. 22.
105. Пек-Ман-Су, Починок В.Я., Федорова И.П., Чуйзук В.А. // *Укр. хим. журн.* 1984. Т. 50. № 11. С. 1223.
106. Баженов Д.Н., Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Науч. Тр. Иркутского университета по программе "Университеты России". Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, 1995. Т. 1. С. 216.
107. Смирнов А.И., Антонович А.А., Кижняев В.Н., Афанасьева Г.В., Чернова О.В., Ефимов В.С. // *Хим.-фармацевт. журн.* 1990. Т. 24. № 4. С. 28.
108. Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1983. Т. 25. № 1. С. 72.
109. Полинский А.С., Ребров А.В., Стародубцев Т.Г., Пшежецкий В.С., Овчинников Ю.К., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1983. Т. 25. № 4. С. 283.
110. Круглова В.А., Анненков В.В., Сараев В.В., Давыдов Р.В., Крайковский П.Б. // *Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 7. С. 1257.
111. Анненков В.В., Круглова В.А., Алсарсур И.А., Швецова Ж.В., Априлкова Н.Ф., Сараев В.В. // *Высокомолек. соед. Б.* 2002. Т. 44. № 11. С. 2053.
112. Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Смирнов А.И. // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 5. С. 883.
113. Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Гуцин В.П., Смирнов А.И. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1997. № 5. С. 507.
114. Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Горковенко О.П., Смирнов А.И., Гуцин В.П., Зарубин С.В. Пат. 2146236 Россия // Б.И. 1997. № 15. С. 112.
115. Нефедов Н.К., Касаикин В.А., Татарова Л.А., Ивлева Е.М., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1418.
116. Нефедов Н.К. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИОХ СО РАН, 1987.
117. Анненков В.В., Круглова В.А., Шевчук О.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1990. Т. 32. № 10. С. 723.
118. Annenkov V.V., Kruglova V.A., Mazyar N.I. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. P. 597.
119. Annenkov V.V., Mazyar N.L., Kruglova V.A., Anan'ev S.M. // *J. Mol. Liq.* 2001. V. 91. P. 109.
120. Анненков В.В., Мазяр Н.Л., Круглова В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 8. С. 1308.
121. Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Кедрин Н.Ф., Касаикин В.А., Новиков Д.Д., Лопырев В.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1982. Т. 24. № 9. С. 687.
122. Круглова В.А., Кижняев В.Н., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Верецагин Л.И. // *Высокомолек. соед. Б.* 1987. Т. 29. № 6. С. 416.
123. Рошупкин В.П., Неделько В.В., Ларикова Т.С., Курмаз С.В., Афанасьев Н.А., Фрончек Э.В., Королев Г.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 8. С. 1726.

124. Неделько В.В., Рошупкин В.П., Асатрян Г.Г., Асратян Г.В., Афанасьев Н.А., Королев Г.В., Ларинова Г.С., Фрончек Э.В. // *Высокомолек. соед.* А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2088.
125. Levchik S.V., Bolvanovich E.E., Lesnikov A.I., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N., Vyazovkin S.V. // *Thermochim. Acta*. 1990. V. 168. P. 211.
126. Levchik S.V., Ivashkevich O.A., Costa L., Gaponik P.N., Andreeva T.N. // *Polym. Degrad. Stab.* 1994. V. 46. P. 225.
127. Ивашкевич О.А., Левчик С.В., Гапоник П.Н., Крацетский В.А. // *Докл. АН БССР*. 1994. Т. 38. № 2. С. 59.
128. Lesnikov A.I., Ivashkevich O.A., Levchik S.V., Balabanovich A.I., Gaponik P.N., Kulak A.A. // *Thermochim. Acta*. 2002. V. 388. № 1–2. P. 233.
129. Говорков А.Т., Фомина М.П., Баннова Е.А. // *Химия высоких энергий*. 1990. Т. 24. № 6. С. 509.
130. Тагер А.А., Сафронов А.П. // *Высокомолек. соед.* А. 1991. Т. 33. № 1. С. 67.
131. Кижняев В.Н., Астахов М.Б., Смирнов А.И. // *Высокомолек. соед.* А. 1994. Т. 36. № 1. С. 104.
132. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Баженов Д.Н., Смирнов А.И. // *Высокомолек. соед.* А. 1997. Т. 39. № 5. С. 856.
133. Цыпина Н.А., Кижняев В.Н., Адамова Л.В. // *Высокомолек. соед.* А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1718.
134. Макитра Р.Г., Пуриг Я.М., Кивелюк Р.Б. *Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ*. Львов: Изд-во АН УССР, 1986.
135. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Смирнов А.И. // *Высокомолек. соед.* А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1757.
136. Бычкова Т.И., Изюмников А.Л., Работнова Е.Н., Цайлингольд В.Л., Ермакова В.Д., Кригер А.Г., Фрончек Э.В. // *Высокомолек. соед.* Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 456.
137. Кижняев В.Н., Горковенко-Спирина О.П., Смирнов А.И. // *Высокомолек. соед.* Б. 2002. Т. 44. № 6. С. 1079.
138. Кижняев В.Н., Суханов Г.Т., Смирнов А.И. // *Высокомолек. соед.* Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 681.
139. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Анненков В.В., Верещагин Л.И. // *Высокомолек. соед.* Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.
140. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // *Высокомолек. соед.* А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1997.
141. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Сафронов А.П., Адамова Л.В. // *Высокомолек. соед.* А. 1997. Т. 39. № 3. С. 527.
142. Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Адамова Л.В., Горковенко О.П. // *Высокомолек. соед.* Б. 2000. Т. 42. № 7. С. 1246.
143. Цыпина Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2003.
144. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Корень А.О., Андреева Т.Н. // *Докл. АН БССР*. 1989. Т. 33. № 11. С. 1014.
145. Горковенко-Спирина О.П. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2002.

Carbochain Polymers with Oxadiazole, Triazole, and Tetrazole Cycles

V. N. Kizhnyayev, F. A. Pokatilov, and L. I. Vereshchagin

*Irkutsk State University,
ul. Karla Marksa 1, Irkutsk, 664003 Russia
e-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru*

Abstract—The synthesis and properties of carbochain polymers with side azole fragments containing three and four heteroatoms are considered. The data on the synthesis of vinyl derivatives of oxadi-, tri-, and tetrazoles and their polymerizability are systemized and generalized. The potentialities of polymer-analogous transformations for preparation and modification of polyvinylazoles are demonstrated. The structure–property relationships reported for the mentioned polymers are analyzed.