

АННОТАЦИЯ

на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы

Государственный контракт № П1474

Создание гетероциклических полиядерных неконденсированных систем, как мономеров для нетрадиционных подходов синтеза полимеров различной архитектуры

Цель работы - разработка путей конструирования неконденсированных полиядерных азол- и азинсодержащих систем, являющихся потенциальными мономерами для синтеза высокомолекулярных соединений различной архитектуры и многоцелевого назначения

Приведены результаты исследования перегруппировки азидов гетероциклических кислот в изоцианаты, с последующим их взаимодействием с азолсодержащими спиртами и аминами, приводящая к моно- и диазолзамещенным уретанам и мочевинам. Как известно, карбонилазиды при нагревании подвергаются перегруппировке с превращением в алкил- и арилизотиоцианаты. Последние легко реагируют с соединениями, несущими активный атом водорода, такими как спирты, амины с образованием уретанов, мочевины и других соединений. Однако до сих пор оставалось неясным поведение в этой реакции спиртов и аминов триазольного и тетразольного рядов, в том числе незамещенных по атому азота данных гетероциклов.

Было продемонстрировано, что азиды тетразол- и триазолкарбоновых кислот со алканолами, гликолями и аминами при 70-95°C в растворе диоксана или толуола подвергаются перегруппировке в соответствующий изоцианат, который с указанными выше спиртами, гликолями и аминами образует блоки неконденсированных триазольных и тетразольных циклов, связанных уретановой и карбамидной группировками. Однако в случае гетероциклических аминов реакционная способность аминогруппы триазола и тетразола существенно зависит как от места ее положения в кольце, так и от природы самого гетероцикла. Так, наличие в кольце электроноакцепторного заместителя препятствует перегруппировке. Отрицательный эффект наблюдался и в реакции гетероциклических изоцианатов с 5-аминотетразолом. Выполнение работ потребовало разработать и эффективные способы синтеза азидов гетероциклических кислот. Установлено, что указанные выше азиды экспериментально более удобно синтезировать взаимодействием моно- и дихлорангидридов кислот, полученных реакцией соответствующих гетероциклических кислот с пятихлористым фосфором, и затем с азидом натрия в условиях межфазного синтеза.

Таким образом, был разработан еще один подход формирования полиядерных блоков, содержащих неконденсированные гетероциклические фрагменты.

Следующей задачей проводимых исследований была разработка методов создания на основе полиядерных блоков высокомолекулярных соединений. На базе этих методов сформирована концепция направленного синтеза азолсодержащих полимеров, заданной архитектуры. В основе большинства методов объединения азольных циклов в цепные полимерные образования лежит реакция алкилирования азольного цикла. Особенно реакция алкилирования имеет чрезвычайно важное значение для поликонденсационного подхода синтеза гетероцепных полимеров с тетразольными фрагментами в основной цепи (политетразолов). С использованием *моно-*, *бис-*, *трис-*, *тетракис-* и политетразолсодержащих соединений был получен ряд уникальных высокоэнергоемких, высокоплотных, с высоким содержанием азота олигомерных соединений различной архитектуры: линейной, разветвленной, гиперразветвленной, звездообразной. Для получения линейных политетразолов были использованы методы гомополиконденсации 5-хлоралкилтетразолов и гетерополиконденсации *бис-*тетразолов в паре с

бифункциональными соединениями, содержащими подвижные атомы галогенов. Таким образом, были получены олигомерные продукты как с исключительно тетразольными циклами в основной цепи, так и тетразо-фуразановые, тетразол-триазиновые сополимеры. Все эти соединения характеризуются высокой энергетикой и большим содержанием азота в структуре. При гомополиконденсации 5-хлоралкилтетразолов в присутствии полимерной матрицы, в роли которой использован поли-5-винилтетразол, были получены разветвленные привитые сополимеры с карбоцепной основной и гетероцепными боковыми цепочками. При гомополиконденсации 5-хлоралкилтетразолов в присутствии *трис*- и *тетракис*-тетразолов были получены звездообразные олигомеры с полиалкилентетразольными лучами, отличающиеся от линейных аналогов более высокими плотностями. Проведение поликонденсации в парах мономеров *бис*-тетразол – тригалогенсодержащее соединение или *трис*-тетразол – дигалогенпроизводное позволило получить гиперразветвленные олигомерные политетразолы. Условия синтеза данных соединений были подобраны таким образом, что внешний слой макромолекулярной частицы политетразола состоит из терминальных N-N незамещенных тетразольных циклов, что способствует проявлению продуктами поликонденсации свойств полимерных кислот. Ряд гиперразветвленных политетразолов в своей структуре содержат нитрогруппы, что обеспечивает им высокую энергоемкость. Главным же примечательным качеством гиперразветвленных политетразолов является высокоразвитая, функционализированная, тем самым высокореакционная, поверхность макромолекулярных частиц. Это представляется интересным в плане создания новых многофункциональных материалов с наноразмерными структурными составляющими. Кроме того, обладая свойствами полимерных кислот, гиперразветвленные тетразолсодержащие полимеры должны проявлять выраженную физиологическую и комплексообразующую активности.

Другим примером использования реакции алкилирования при формировании полимерной структуры является синтез полиэлектролитов катионной природы – ионенов. В качестве исходных мономеров послужили *бис*-имидазолы и *бис*-триазолы, которые в отличие от тетразолсодержащих аналогов, легче вступают в реакцию избыточного алкилирования (кватернизации) под действием дигалогеналканов. По свойствам синтезированные поликатионы во многом идентичны аналогичным алифатическим ионам. Одним из значимых свойств азолсодержащих ионенов является способность к реакциям полиэлектролитного взаимодействия с высокомолекулярными соединениями анионной природы, в том числе и с природным антикоагулянтом крови гепарином.

Еще один подход варьирования макромолекулярной структуры тетразолсодержащих полимеров, основанный на реакции алкилирования, продемонстрирован в настоящей работе. Действием на линейный полимер – поли-5-винилтетразол дигалогеналканами или бифункциональными соединениями с оксирановыми циклами проведена «сшивка» макромолекул данного полимера с образованием трехмерной сетчатой структуры. «Сшитый» полимер, проявляющий свойства кислоты, в ионизованном состоянии обладает высоким термодинамическим средством к воде, что способствует образованию гидрогелей. В зависимости от условий реакции модификации 1 г «сшитого» полимера способен поглощать до 500 г воды. Обладая высокой склонностью к комплексообразованию с ионами металлов, гидрогель на основе поливинилтетразола легко насыщается данными ионами, в частности, ионами меди и никеля. Ионы в гидрогелевой матрице легко восстанавливаются под действием различных реагентов с образованием наноразмерных частиц меди или никеля. Продемонстрировано, что процесс восстановления является обратимым; при контакте с воздухом частицы ноль валентного металла снова окисляются до первоначального ионного состояния. Причем, повторять цикл восстановления – окисления можно многократно.