Оригинальная статья / Original article

УДК 541.64: 547.792:547.678.74

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-536-540>

Новые функциональные сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с аллиламином

© Г.Ф. Прозорова, А.И. Емельянов, С.А. Коржова

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация

Резюме: Новые водорастворимые функциональные сополимеры на основе 1-винил-1,2,4-триазола и аллиламина синтезированы в условиях свободно-радикального инициирования под действием динитрила азобисизомасляной кислоты. Варьированием условий реакции получены сополимеры различного состава с молекулярной массой 1287–30204 Да. Структуру, молекулярную массу и физико-химические свойства сополимеров определяли с помощью методов элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, потенциометрического и турбидиметрического титрования, динамического светорассеяния, термogravиметрического анализа. Установлено, что сополимеры проявляют свойства высокоомных органических полупроводников, характеризуются удельной электрической проводимостью порядка 10^{-13} – 10^{-14} См/см, обладают высокой стойкостью к термической деструкции (до 260–280 °C). Полученные сополимеры являются перспективными в качестве стабилизирующих полимерных матриц при формировании водорастворимых гибридных органо-неорганических нанокмполитов, обладающих биологической активностью.

Ключевые слова: 1-винил-1,2,4-триазол, аллиламин, радикальная сополимеризация

Благодарности: Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00168). Основные результаты получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Информация о статье: Дата поступления 2 февраля 2020 г.; дата принятия к печати 31 августа 2020 г.; дата онлайн-размещения 30 сентября 2020 г.

Для цитирования: Прозорова Г.Ф., Емельянов А.И., Коржова С.А. Новые функциональные сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с аллиламином. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 3. С. 536–540. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-536-540>

New functional copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole with allylamine

Galina F. Prozorova, Artem I. Emel'yanov, Svetlana A. Korzhova

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: New water-soluble functional copolymers based on 1-vinyl-1,2,4-triazole and allylamine were synthesized under the action of free-radical initiation conditions and azobisisobutyric acid dinitrile. Copolymers of various compositions with a molecular weight of 1287–30204 Da were obtained by varying reaction conditions. The structure, molecular weight and physicochemical properties of the copolymers were determined using elemental analysis, IR and NMR ^1H -spectroscopy, gel permeation chromatography, potentiometric and turbidimetric titration, as well as dynamic light scattering and thermogravimetric analysis. It was established that the obtained copolymers, exhibiting the properties of high-resistance organic semiconductors, are characterized by a specific electrical conductivity of 10^{-13} – 10^{-14} S/cm and high resistance to thermal destruction (up to 260–280 °C). These copolymers are promising as stabilizing polymer matrices in the formation of biologically active water-soluble hybrid organic-inorganic nanocomposites.

Keywords: 1-vinyl-1,2,4-triazole, allylamine, radical copolymerization

Acknowledgments: The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the research project No. 18-03-00168. The main results were obtained using the equipment of the Baikal Analytical Centre for Collective Use of the SB RAS.

Information about the article: Received February 02, 2020; accepted for publication August 31, 2020; available online September 30, 2020.

For citation: Prozorova GF, Emel'yanov AI, Korzhova SA. New functional copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole with allylamine. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2020;10(3):536–540. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-3-536-540>

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением в полимерной химии является разработка новых функциональных полимеров с широким комплексом практически значимых свойств. В зависимости от природы полимеров можно создавать эффективные полимерные материалы для решения ряда проблем развивающихся технологий: прочности, перерабатываемости, пластичности, стойкости к агрессивным средам и т.п. [1–4]. Наиболее эффективным способом усиления функциональности полимеров является направленная сополимеризация различных мономеров, позволяющая синтезировать оригинальные сополимеры с синергическим сочетанием уникальных свойств сомономеров. Особое внимание уделяется водорастворимым полимерам, перспективным для разработки современных медико-биологических материалов. Ранее нами была показана возможность синтеза новых полимеров и сополимеров, в том числе водорастворимых, на основе 1-винил-1,2,4-триазола, а также получения, в зависимости от условий реакции и природы сомономера, (со)полимеров и нанокомпозитов, имеющих высокие термостойкость [5, 6], биологическую активность [7–9], сорбционную способность [10].

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования физико-химических свойств новых сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с аллиламином (АА). Основная цель заключалась в разработке новых перспективных полимерных материалов с практически значимыми свойствами, а именно, в усилении биологической активности наноматериалов на основе ВТ путем введения в макроструктуру аллиламинного фрагмента, обладающего фунгистатическим и фунгицидным действием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполняли на анализаторе Thermo Finnigan Flash EA 1112 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). ИК-спектры регистрировали на спектрометре FT-IR Bruker Vertex 70 (Bruker Corporation, Германия). Молекулярные массы измеряли методом гель-проникающей хроматографии на приборе Shimadzu LC-20 (Shimadzu Corporation, Япония). Гидродинамический диаметр макромолекул определяли с помощью фотонного анализатора Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Электрическую проводимость измеряли на тераомметре Е6-13А. Устойчивость сополимеров к термоокислительной деструкции изучали методами термогравиметрического ана-

лиза и дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием дериватографа STA 449 Jupiter (Netzsch, Германия). Измерения проводили в интервале температур 25–700 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в воздушной атмосфере. Масса образцов составляла 5 мг. ВТ синтезировали по методике, представленной в работе [11], аллиламин и динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Синтез сополимеров. Сополимеризацию ВТ с АА проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона в воде в присутствии ДАК (1% масс. от массы мономеров) при 60 °С в течение 72 ч при разном соотношении мономеров. Сополимеры выделяли двукратным осаждением из раствора ДМФА в диэтиловый эфир, сушили в вакууме при 40 °С над P₂O₅ до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сополимеризацию 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с аллиламином (АА) проводили в условиях свободно-радикального иницирования с использованием динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора. Реакции осуществляли в воде при 60 °С в течение 72 ч при разном соотношении мономеров. Сополимеризация протекает по винильным группам мономеров, в результате образуются соответствующие сополимеры:

Варьированием соотношения мономеров в исходной реакционной смеси синтезированы сополимеры разного состава с молекулярной массой 1287–30204 Да, которые представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в воде и биполярных органических растворителях (ДМФА, ДМСО, ДМАА) (таблица).

Из полученных результатов следует, что с увеличением содержания АА в исходной реакционной смеси происходит понижение выхода и уменьшение молекулярной массы сополимеров. Это обусловлено характерным поведением аллильных соединений в реакциях полимеризации, а именно, деградационной передачей цепи на мономер, что связано с большой подвижностью аллильного водорода и стабилизацией образующегося аллильного радикала вследствие

Условия синтеза и характеристики сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола с аллиламином
 Synthesis conditions and characteristics of the copolymers of 1-vinyl-1,2,4-triazole with Allylamine

Состав исходной смеси, мол. %		Выход, %	Состав сополимера, мол. %		M_w , Да*	M_w/M_n **	d , нм***	T , °C
BT	AA		BT	AA				
70	30	61	73	27	30204	2,40	19,67	280
50	50	43	67	33	6222	2,73	18,96	270
30	70	14	59	41	1287	1,44	17,45	260

* M_w – молекулярная масса;

** M_w/M_n – молекулярно-массовое распределение;

*** d – средний диаметр макромолекулы.

делокализации неспаренного электрона на π -орбитали. Из-за малой активности аллильный радикал не может инициировать реакцию роста и участвует лишь в реакциях бимолекулярного обрыва. Поэтому из-за передачи цепи на мономер полимеризация аллиловых мономеров протекает с малой скоростью и приводит к образованию низкомолекулярных продуктов. Ширина молекулярно-массового распределения (M_w/M_n) уменьшается от 2,40 до 1,44, что свидетельствует о более узкой дисперсности молекулярно-массового распределения в сополимере с большим содержанием аллиламинных звеньев (41 мол.%).

В ИК-спектрах сополимеров отсутствует полоса поглощения валентных колебаний связей $C=C$ винильной группы (1654 см^{-1}) и сохраняются характерные полосы поглощения мономеров, см^{-1} : валентные и деформационные колебания триазольного цикла 1503–1505 ($C=N$), 1430–1433 ($C-N$), 1273–1275 ($N-N$), 1001–1004 ($C-H$), 660–665 ($C-N$); аллиламина 909 ($N-H$), 1135–1250 ($C-N$), 1658 ($N-H$) и полимерной цепи 3110 (CH), 2922–2925 (CH_2). Широкая полоса с центром при 3430 см^{-1} относится к колебаниям группы $-OH$ молекулярной воды, взаимодействующей с сополимером.

Об образовании истинных сополимеров свидетельствуют результаты турбидиметрического титрования. Характер кривых (отсутствие площадок и перегибов, плавный ход зависимости оптической плотности от доли осадителя) соответствуют однокомпонентной системе.

ли измерены средние диаметры макромолекул сополимеров в водно-солевых растворах. Соплимеры характеризуются мономодальным распределением частиц по размерам с максимумами, соответствующими средним диаметрам (d) 17,45–19,67 нм. Макромолекулы сополимера с меньшей молекулярной массой (1287 Да) характеризуются меньшим гидродинамическим диаметром (17,45 нм).

Синтезированные сополимеры проявляют свойства высокоомных органических полупроводников: характеризуются удельной электрической проводимостью порядка 10^{-13} – 10^{-14} См/см. По данным термогравиметрического анализа сополимеры обладают высокой термостойкостью, которая уменьшается с 280 до 260 °C при уменьшении доли триазольных фрагментов в макромолекулах сополимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом радикальной сополимеризации синтезированы новые водорастворимые сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с аллиламином разного состава и различной молекулярной массы. Соплимеры проявляют свойства высокоомных органических полупроводников и обладают высокой стабильностью к термоокислительной деструкции. Наличие в макромолекулах сополимеров триазольных циклов и аллил-аминных фрагментов обуславливает их перспективность для разработки новых водорастворимых гибридных нанокомпозитов с высокой биологической активностью.

Методом динамического светорассеяния бы-

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Tiantian G.T., Gu X., Guo S., Wang G. Synthesis, self-assembly of perfluoropolyether based ABA-triblock copolymers for superhydrophobic surface applications // *Polymer*. 2020. Vol. 205. 122732.
2. Shinde S., Gavvalapalli N. Impact of amine additives on the mechanical properties of hydrogen bonding π -conjugated polymers // *Polymer*. 2020. Vol. 204. 122856.
3. Zezin A.A. Synthesis of metal-polymer complexes and functional nanostructures in films and coatings of interpolyelectrolyte complexes // *Polymer Science. Series A*. 2019. Vol. 61. Issue 6. P. 754–764. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19060154>
4. Dağış D.E., Danelyan G.V., Ghaffarlou M., Zezina E.A., Abramchuk S.S., Feldman V.I., et al. Generation of spatially ordered metal-polymer nanostructures in the irradiated dispersions of poly(acrylic acid)-poly(vinylimidazole)- Cu^{2+} complexes // *Colloid and Polymer Science*. 2020. Vol. 298. Issue 2. P. 193–202. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04592-5>
5. Прозорова Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Коржова С.А., Емельянов А.И. Новые термостойкие функциональные сополимеры // *Известия*

вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. N 4. С. 192–196. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-192-196>

6. Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Korzhova S.A., Khutsishvili S.S., et al. Synthesis and characterization of silver-containing nanocomposites based on 1-vinyl-1,2,4-triazole and acrylonitrile copolymer // *Journal of Nanomaterials*. 2019. Article ID 4895192, 7 p. <https://doi.org/10.1155/2019/4895192>

7. Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., et al. Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles // *International Journal of Nanomedicine*. 2014. Vol. 9. Issue 1. P. 1883–1889. <https://doi.org/10.2147/IJN.S57865>

8. Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Fadeeva T.V., Sosedova L.M., et al. Nontoxic hydrophilic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles with strong antimicrobial activity // *International Journal*

of Nanomedicine. 2016. Vol. 11. P. 1295–1304. <https://doi.org/10.2147/IJN.S98995>

9. Shurygina I.A., Prozorova G.F., Trukhan I.S., Korzhova S.A., Fadeeva T.V., Pozdnyakov A.S., et al. Nontoxic silver/poly-1-vinyl-1,2,4-triazole nanocomposite materials with antibacterial activity // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. Issue 8. P. 1477. <https://doi.org/10.3390/nano10081477>

10. Prozorova G., Kuznetsova N., Shaulina L., Bolgova Yu., Trofimova O., Emel'yanov A., et al. Synthesis and sorption activity of novel cross-linked 1-vinyl-1,2,4-triazole(trimethoxysilyl)methyl-2-methacrylate copolymers // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2020. Vol. 916. P. 121273. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121273>

11. Pozdnyakov A.S., Ivanova A.A., Emel'yanov A.I., Bolgova Yu.I., Trofimova O.M., Prozorova G.F. Water-soluble stable polymer nanocomposites with AuNPs based on the functional poly(1-vinyl-1,2,4-triazole-co-N-vinylpyrrolidone) // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2020. Vol. 922. P. 121352. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121352>

REFERENCES

1. Tiantian GT, Gu X, Guo S, Wang G. Synthesis, self-assembly of perfluoropolyether based ABA-triblock copolymers for superhydrophobic surface applications. *Polymer*. 2020;205:122732.

2. Shinde S, Gavvalapalli N. Impact of amine additives on the mechanical properties of hydrogen bonding π -conjugated polymers. *Polymer*. 2020;204:122856.

3. Zezin AA. Synthesis of metal-polymer complexes and functional nanostructures in films and coatings of interpolyelectrolyte complexes. *Polymer Science. Series A*. 2019;61(6):754–764. 1. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19060154>

4. Dağış DE, Danelyan GV, Ghaffarlou M, Zezina EA, Abramchuk SS, Feldman VI, et al. Generation of spatially ordered metal-polymer nanostructures in the irradiated dispersions of poly(acrylic acid)-poly(vinylimidazole)- Cu^{2+} complexes. *Colloid and Polymer Science*. 2020;298(2):193–202. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04592-5>

5. Prozorova GF, Ermakova TG, Kuznetsova NP, Korzhova SA, Emel'yanov AI. New heat-resistant functional copolymers. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2018;8(4):192–196. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-4-192-196>

6. Pozdnyakov AS, Emel'yanov AI, Kuznetsova NP, Ermakova TG, Korzhova SA, Khutsishvili SS, et al. Synthesis and characterization of silver-containing nanocomposites based on 1-vinyl-1,2,4-triazole and acrylonitrile copolymer. *Journal of Nanomaterials*. 2019. Article ID 4895192, 7 p. <https://doi.org/10.1155/2019/4895192>

7. Prozorova GF, Pozdnyakov AS, Kuznetsova NP, Korzhova SA, Emel'yanov AI, Ermakova TG, et al. Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*. 2014;9(1):1883–1889. <https://doi.org/10.2147/IJN.S57865>

8. Pozdnyakov AS, Emel'yanov AI, Kuznetsova NP, Ermakova TG, Fadeeva TV, Sosedova LM, et al. Nontoxic hydrophilic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles with strong antimicrobial activity. *International Journal of Nanomedicine*. 2016;11:1295–1304. <https://doi.org/10.2147/IJN.S98995>

9. Shurygina IA, Prozorova GF, Trukhan IS, Korzhova SA, Fadeeva TV, Pozdnyakov AS, et al. Nontoxic silver/poly-1-vinyl-1,2,4-triazole nanocomposite materials with antibacterial activity. *Nanomaterials*. 2020;10(8):1477. <https://doi.org/10.3390/nano10081477>

10. Prozorova G, Kuznetsova N, Shaulina L, Bolgova Yu, Trofimova O, Emel'yanov A, et al. Synthesis and sorption activity of novel cross-linked 1-vinyl-1,2,4-triazole(trimethoxysilyl)methyl-2-methacrylate copolymers. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2020;916:121273. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121273>

11. Pozdnyakov AS, Ivanova AA, Emel'yanov AI, Bolgova Yul, Trofimova OM, Prozorova GF. Water-soluble stable polymer nanocomposites with AuNPs based on the functional poly(1-vinyl-1,2,4-triazole-co-N-vinylpyrrolidone). *Journal of Organometallic Chemistry*. 2020;922:121352. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121352>

Критерии авторства

Прозорова Г.Ф., Емельянов А.И., Коржова С.А. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных Авторы имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Прозорова Галина Фирсовна,
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
✉ e-mail: prozorova@irioch.irk.ru

Емельянов Артем Иванович,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
e-mail: emelyanov@irioch.irk.ru

Коржова Светлана Анатольевна,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
e-mail: korzhova@irioch.irk.ru

Contribution

Galina F. Prozorova, Artem I. Emel'yanov, Svetlana A. Korzhova carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. The authors have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

AUTORS' INDEX

Galina F. Prozorova
Dr. Sci. (Chemistry), Leading Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, A.E. Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
✉ e-mail: prozorova@irioch.irk.ru

Artem I. Emel'yanov,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Scientist,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, A.E. Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
e-mail: nkuznetsova@irioch.irk.ru

Svetlana A. Korzhova,
Cand. Sci. (Chemistry), Senior Scientist,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, A.E. Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
e-mail: korzhova@irioch.irk.ru