

УДК 541.678.745

А. В. ЗУРАЕВ<sup>1,2</sup>, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ<sup>1</sup>,  
О. А. ИВАШКЕВИЧ<sup>2</sup>**ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТЫ  
МЕДИ, НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ:  
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Обобщены результаты исследований, проведенных в НИИ ФХП БГУ за последние несколько лет, в области синтеза и термоллиза металлсодержащих производных поли-5-винилтетразола. Подробно описаны каталитические свойства продуктов термоллиза поли-5-винилтетразолатов Cu(II) и Pd(II). Так, продукт термоллиза поли-5-винилтетразолат Cu(II), представляющий собой полимерную матрицу с инкорпорированными наночастицами меди, показал высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания фенилацетилена и в клик-синтезе 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов. Продукт термоллиза поли-5-винилтетразолат Pd(II), представляющий собой полимерную матрицу с инкорпорированными наночастицами палладия, проявил высокую каталитическую активность в процессе восстановления нитробензола в анилин, а также в реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияуры.

Results of the research of metal-containing poly-5-vinyltetrazole derivatives synthesis and thermolysis obtained at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the BSU within the last few years are generalized in this article. The catalytic properties of the products of Cu(II) and Pd(II) poly-5-vinyltetrazolates thermolysis are described in detail. Thus, the product of thermolysis of Cu(II) poly-5-vinyltetrazolate presents the material, in which copper nanoparticles are supported by polymeric matrix, and it shows high catalytic activity in cross-coupling processes of phenylacetylene and in click-synthesis of 1,4- and 1,4,5-substituted 1*H*-1,2,3-triazoles. The product of Pd(II) poly-5-vinyltetrazolate thermolysis represents polymeric matrix with included palladium nanoparticles and it shows high catalytic activity in reduction of nitrobenzene to aniline and in Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction.

*Ключевые слова:* поли-5-винилтетразол; поли-5-винилтетразолаты металлов; клик-синтез 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов; реакция кросс-сочетания; нанохимия.

*Keywords:* poly-5-vinyltetrazole; metal poly-5-vinyltetrazolates; click-synthesis of 1,4- and 1,4,5-substituted 1*H*-1,2,3-triazoles; cross-coupling reactions; nanochemistry.

Производные тетразола находят широкое практическое применение в различных областях жизнедеятельности человека: в промышленности, в качестве



Благодаря низкой чувствительности к удару и трению, а также высокому содержанию азота в продуктах разложения синтезированные поли-5-винилтетразолаты Cu(II), Ni(II) и Pd(II) представляются перспективными материалами для практического использования в качестве компонентов различных пиротехнических составов, регуляторов скорости горения твердых ракетных топлив и др.

Детальное изучение процесса образования металлсодержащих производных ПВТ, проведенное на примере поли-5-винилтетразола меди (Cu-ПВТ), показало, что, несмотря на одинаковый количественный состав, окраска, внешний вид и плотность, а следовательно, и структура получаемого продукта существенно зависят от концентраций используемых растворов и мольного соотношения соль меди : Na-ПВТ. Установлено, что образцы Cu-ПВТ, получаемые из растворов солей меди с концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  выше 0,3 моль/дм<sup>3</sup>, представляют собой аморфные порошки темно-синего или синего цвета с плотностью 1,835–2,340 г/см<sup>3</sup>, в то время как использование водных растворов солей меди с концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ниже 0,3 моль/дм<sup>3</sup> приводит к формированию устойчивых во времени гидрогелей, в результате осаждения которых в этиловом спирте образуются порошки с плотностью около 0,982 г/см<sup>3</sup>, имеющие окраску, варьируемую от светло-синей до изумрудно-зеленой [4].

Методом ротационной вискозиметрии изучена динамическая вязкость растворов Na-ПВТ с различным содержанием ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Данные измерений позволили сделать вывод о том, что в растворах с содержанием  $\text{Cu}^{2+}$ , близким к 0,06 моль/дм<sup>3</sup> (рис. 2, кривая 1), макромолекулярный металлокомплекс Cu-ПВТ имеет преимущественно линейную конформацию. В случае растворов с содержанием  $\text{Cu}^{2+}$ , близким к 0,11 моль/дм<sup>3</sup> (рис. 2, кривая 2), наблюдается переход линейной конформации Cu-ПВТ в клубковую. Cu-ПВТ, получае-

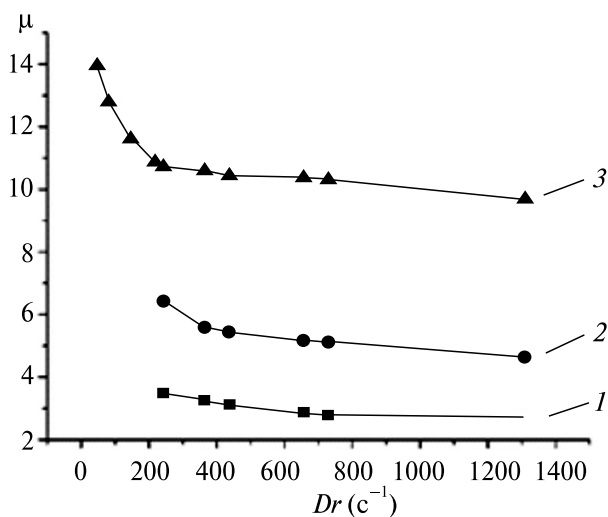


Рис. 2. Диаграмма зависимости динамической вязкости ( $\mu$ ) растворов Na-ПВТ с различным содержанием  $\text{Cu}^{2+}$  от скорости сдвига ( $Dr$  (с<sup>-1</sup>))

мый с использованием растворов солей меди с концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$ , близкой к  $0,3 \text{ моль/дм}^3$  (рис. 2, кривая 3), формируется преимущественно в виде глобулярных структур, что обусловлено образованием внутримолекулярных ионных и координационных связей  $\text{Cu}^{2+}$  с атомами азота тетразольных циклов.

Поскольку аналогичные закономерности наблюдаются и при получении из Na-ПВТ поли-5-винилтетразолатов Ni(II) и Pd(II), можно предполагать, что вышеописанный метод синтеза Cu-ПВТ перспективен и для получения поли-5-винилтетразолатов других металлов.

### ТЕРМОЛИЗ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТОВ Cu(II), Ni(II) И Pd(II)

Термическое разложение Cu-ПВТ независимо от условий получения протекает с экзотермическим эффектом [4]. На диаграммах термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ-ДСК) образцов Cu-ПВТ отмечается наличие двух экзоэффектов с максимумами в интервалах 225–234 и 359–372 °С (рис. 3). При этом интенсивность первого экзоэффекта существенно зависит от условий получения образца Cu-ПВТ и снижается вплоть до полного исчезновения при уменьшении концентрации раствора соли меди(II), используемого в синтезе. Поскольку по данным элементного анализа состав получаемых образцов Cu-ПВТ не зависит от концентрации раствора соли меди(II), а также учитывая тот факт, что при получении всех образцов Cu-ПВТ исходный ПВТ имел одинаковую степень тетразолирования (97–98 %), такая зависимость энергоемкости образцов

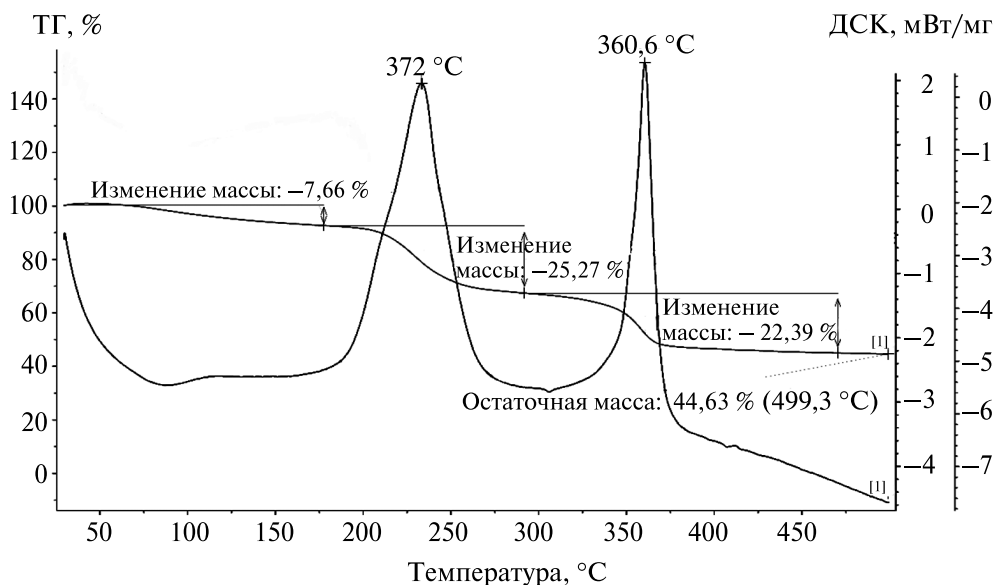


Рис. 3. Кривые термогравиметрического (ТГ) анализа с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) поли-5-винилтетразолата меди(II)

Cu-ПВТ от условий их синтеза связана исключительно с особенностями строения вторичной структуры формирующегося сшитого ионами металла полимера и, как следствие, с различиями механизмов термического распада тетразольных циклов, входящих в его состав [4].

Картина термического разложения поли-5-винилтетразолатов Ni(II) и Pd(II) имеет характер, схожий с наблюдаемым в случае Cu-ПВТ, и аналогичным образом зависит от условий их получения.

Исследование продуктов термического распада (термолиз образцов проводили при 300 °С) поли-5-винилтетразолатов меди, никеля и палладия методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенодифракционного анализа показало, что в результате их термического разложения образуются порошки черного цвета со средним размером частиц 150–200 мкм, представляющие собой полимерную рентгеноаморфную матрицу с инкорпорированными наночастицами меди, никеля и палладия соответственно. Согласно данным рентгенодифракционного анализа на рентгенограммах полученных продуктов наблюдаются брэгговские рефлексы в диапазоне  $2\theta$  5–80°, соответствующие металлическим Cu, Ni и Pd. Исходя из результатов анализа размер получаемых наночастиц металлов, инкорпорированных в полимерную матрицу, составляет около 30 нм для меди, а в случае никеля и палладия не превышает 20 нм.

В ИК-спектрах продуктов термолиза Cu-, Ni- и Pd-ПВТ наблюдается область непрерывного поглощения 3000–3600 см<sup>-1</sup>, соответствующая деформационным колебаниям связей N–H. Слабые полосы поглощения в диапазоне длин волн 2800–3000 см<sup>-1</sup>, вероятно, обусловлены наличием в продуктах деформационных колебаний связей C–H. Непрерывное поглощение в области 1000–1600 см<sup>-1</sup> соответствует валентным колебаниям связей C–N и N–H. Слабые полосы с максимумами при 2030, 2130 и 2185 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к валентным колебаниям нитрильной группы или сопряженным иминовым фрагментам [5]. Следует отметить хорошее сходство спектральных линий в ИК-спектрах продуктов термолиза металлсодержащих производных ПВТ, свидетельствующее о том, что термический распад поливинилтетразолатов Cu, Ni и Pd протекает по одному и тому же механизму [5].

### **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТОВ МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ**

Медь- и палладийсодержащие металлокомплексы известны как катализаторы реакций окислительного кросс-сочетания ацетиленовых углеводородов и Хьюзеновского [3+2]-циклоприсоединения азидов к терминальным алкинам. Известны многочисленные варианты таких катализаторов [6–10], однако процессы их получения, как правило, трудоемки и дорогостоящи, что делает поиск новых, более простых в получении и доступных катализаторов этих реакций актуальной задачей.

На примере фенилацетилена нами показано [5], что продукт термического разложения Cu-ПВТ проявляет себя как высокоэффективный гетерогенный катализатор реакции окислительного гомосочетания терминальных ацетиленовых углеводородов (рис. 4).

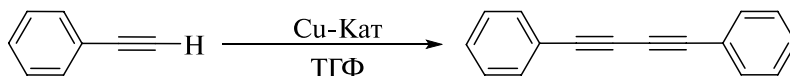


Рис. 4. Схема реакции окислительного гомосочетания фенилацетилена

При этом, в отличие от известных медьсодержащих катализаторов этой реакции, термолизат Cu-ПВТ является рециклируемым и сохраняет свою эффективность на протяжении девяти каталитических циклов. Следует также отметить, что возможность использования нанодисперсной меди для проведения реакций подобного типа показана впервые [5].

Продукт термолиза Cu-ПВТ проявил высокую эффективность в качестве катализатора и в синтезе 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов с использованием реакции Хьюзеновского [3+2]-циклоприсоединения арилазидов к терминальным ацетиленам [6]. Общая схема синтеза приведена на рис. 5.

Следует отметить, что замещенные 1*H*-1,2,3-триазолы являются труднодоступными соединениями, синтез которых в настоящее время проводится преимущественно с использованием в качестве катализаторов комплексных солей

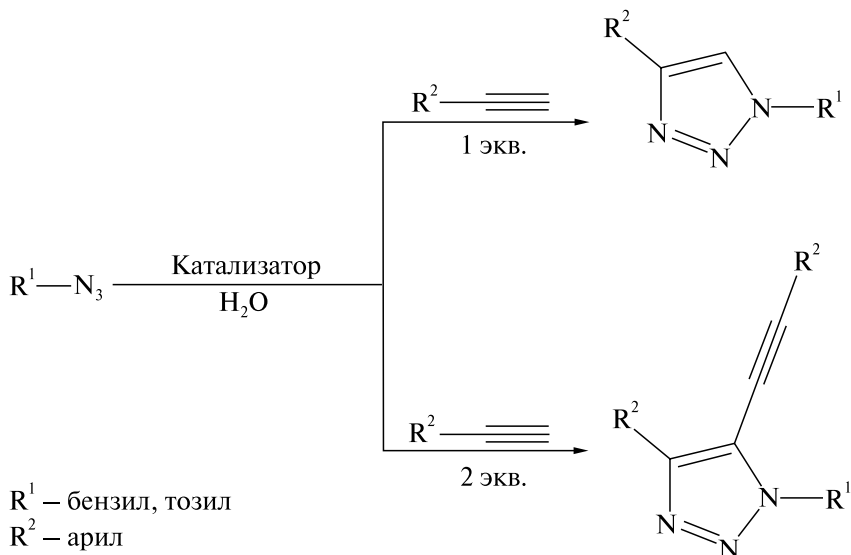


Рис. 5. Схема синтеза 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов с использованием продукта термолиза Cu-ПВТ в качестве катализатора

меди и палладия в кислотных средах [8]. Применение продукта термического разложения Cu-ПВТ в качестве рециклируемого гетерогенного катализатора позволяет проводить процесс в воде и получать 1,4- и 1,4,5-замещенные 1*H*-1,2,3-триазолы с широким рядом заместителей в гетероцикле. При этом катализатор сохраняет высокую эффективность на протяжении восьми каталитических циклов без существенного снижения препаративных выходов получаемых продуктов [6].

Немаловажно, что функционально замещенные производные 1,2,3-триазола, несмотря на свою труднодоступность, составляют класс перспективных для практического использования азотистых гетероциклов, поскольку они, как правило, проявляют весьма разнообразную биологическую активность. Так, например, представители этого класса соединений применяют в клинической практике для терапии многих разновидностей рака, ряда проявлений аллергических реакций и др.

При изучении каталитических свойств продукта термолиза поли-5-винилтетразолатата палладия обнаружено, что он проявляет каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания фенолборной кислоты с фенилиодидом (реакция Сузуки–Мияуры) (рис. 6) и восстановления нитробензола до анилина в присутствии муравьиной кислоты (реакция восстановления нитроаренов по Мотт–Шоттки) (рис. 7).

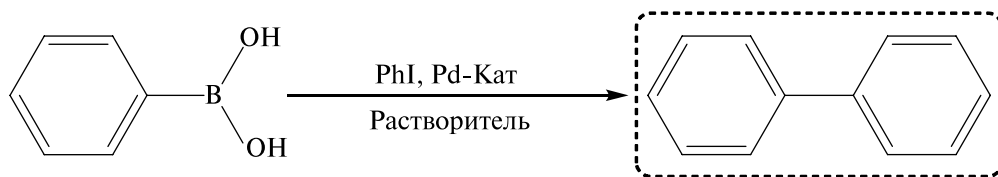


Рис. 6. Схема синтеза 1,1'-бифенила по реакции Сузуки–Мияура

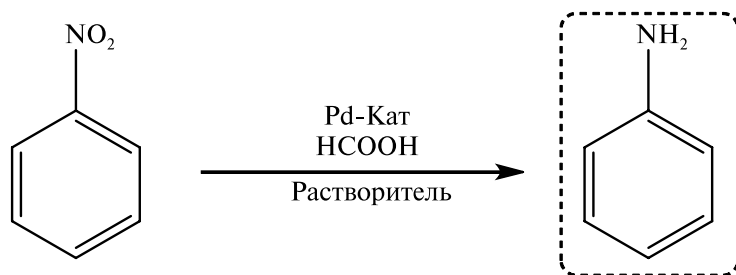


Рис. 7. Схема реакции восстановления нитробензола до анилина

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования в области синтеза и термоллиза поли-5-винилтетразолатов меди, никеля и палладия существенно расширяют возможности целенаправленного получения и использования металлсодержащих производных поли-5-винилтетразола. Метод получения поли-5-винилтетразолатов переходных металлов заключается в обменной реакции, протекающей при смешивании насыщенных водных растворов солей соответствующих металлов и поли-5-винилтетразолат натрия. Предложенный метод получения солей ПВТ с содержанием металла, близким к теоретическому, является сегодня наиболее удобным и безопасным. Кроме того, проведенные исследования открывают новые возможности применения тетразолсодержащих полимеров. Это в первую очередь возможность применения продуктов термоллиза металлсодержащих производных ПВТ, представляющих собой полимерную рентгеноаморфную матрицу с инкорпорированными наночастицами соответствующих металлов, в различных химических процессах в качестве гетерогенных рециклируемых катализаторов, отличающихся относительно простым и незатратным способом получения.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Ostrovskii V. A., Koldobskii G. I., Trifonov R. E.* Tetrazoles // *Compr. Heterocyclic Chem.* III. 2008. Vol. 6. P. 257–423.
2. *Ганоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия, биология, география.* 2013. № 1. С. 3–29.
3. *Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Karavai V. P.* [et al.]. Polymers and Copolymers Based on Vinyltetrazoles. 1. Synthesis of Poly(5-vinyltetrazole) by Polymeranalogous Conversion of Polyacrylonitrile // *Angew. Makromol. Chemie.* 1994. Vol. 219. P. 77–88.
4. *Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М.* [et al.]. Синтез и термоллиз поли-5-винилтетразолат меди // *Журн. БГУ. Химия.* 2018. № 1. С. 67–75.
5. *Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S.* [et al.]. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,4 // *ZAAC.* 2017. Vol. 643, № 19. P. 1215–1219.
6. *Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Budevich V. A., Ivashkevich O. A.* Copper-polymer nanocomposite: An efficient catalyst for green Huisgen click synthesis // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59. P. 1583–1586.
7. *Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Grigorieva I. M.* [et al.]. Synthesis and Thermolysis of Some Salts of Poly-5-vinyltetrazole // 27-th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Nizny Novgorod, 2017. P. P178.
8. *García-Álvarez J., Díez J., Gimeno J.* A highly efficient copper(I) catalyst for the 1,3-dipolar cycloaddition of azides with terminal and 1-iodalkynes in water: regioselective synthesis of 1,4-disubstituted and 1,4,5-trisubstituted 1,2,3-triazoles // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. P. 2127–2130.