

СИНТЕЗ И ТЕРМОЛИЗ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТА МЕДИ

**А. В. ЗУРАЕВ¹⁾, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, И. М. ГРИГОРЬЕВА¹⁾,
Л. И. ПАНЬКО¹⁾, Л. С. ИВАШКЕВИЧ¹⁾, А. С. ЛЯХОВ¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ²⁾**

¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Разработан метод получения медной соли поли-5-винилтетразола, основанный на взаимодействии водных растворов поли-5-винилтетразолат натрия и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. При использовании растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией ниже 0,3 моль/л получаемая полимерная соль формируется преимущественно в виде линейных структур с образованием поперечных ионных сшивок, в то время как применение более концентрированных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,6 моль/л и выше) приводит к формированию глобулярных структур за счет реализации в последних внутримолекулярных сшивок ионом металла и различного рода координационных взаимодействий. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что характер и энергетические параметры термического разложения медной соли существенно зависят от условий ее получения. Продукт, образующийся в результате термического разложения медной соли, представляет собой полимерную рентгеноаморфную матрицу с инкорпорированными наночастицами меди, которая проявляет высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания фенилацетилена и клик-синтеза труднодоступных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1H-1,2,3-триазолов.

Ключевые слова: поли-5-винилтетразол; поли-5-винилтетразолат меди(II); наночастицы меди; клик-синтез 1H-1,2,3-триазолов; реакции кросс-сочетания фенилацетилена.

Образец цитирования:

Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Панько Л. И., Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. Синтез и термоллиз поли-5-винилтетразолат меди // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 67–75.

For citation:

Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Grigorieva I. M., Pan'ko L. I., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A. Synthesis and thermolysis of copper poly-5-vinyltetrazolate. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2018. No. 1. P. 67–75 (in Russ.).

Авторы:

Александр Викторович Зураев – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Инна Михайловна Григорьева – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Любовь Ивановна Панько – ведущий химик-инженер.

Людмила Сергеевна Ивашкевич – кандидат химических наук; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.

Александр Семенович Ляхов – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

Authors:

Alexander V. Zuraev, junior researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.

alex.zuraev@gmail.com

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry); head of the laboratory of chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by

Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by

Lyubov I. Pan'ko, leading chemist-engineer.

azole@bsu.by

Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry); head of the laboratory of physico-chemical investigations.

Alexander S. Lyakhov, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.

lyakhov@bsu.by

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; deputy vice chancellor.

ivashkevicho@bsu.by

SYNTHESIS AND THERMOLYSIS OF COPPER POLY-5-VINYLTETRAZOLATE

A. V. ZURAEV^a, Y. V. GRIGORIEV^a, I. M. GRIGORIEVA^a,
L. I. PAN'KO^a, L. S. IVASHKEVICH^a, A. S. LYAKHOV^a, O. A. IVASHKEVICH^b

^aInstitute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. V. Zuraev (alex.zuraev@gmail.com)

The method for synthesis of copper poly-5-vinyltetrazole salt (Cu-PVT) which based on interaction between the aqueous solutions of sodium poly-5-vinyltetrazolate and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ was developed. By using of the solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ with a concentration below then 0.3 mol/l, the polymer salt represents as a linear structures with a transverse ionic crosslinks, while the using of more concentrated solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.6 mol/l and higher) leads to the formation of globular structures due to the realization in obtained salts intramolecular crosslinks by the metal ion and various kind of coordination interactions. Using differential scanning calorimetry method, it was established that character and energetic parameters of thermal decomposition of Cu-PVT are highly dependent on it preparation conditions. Obtained in the result of thermal decomposition of Cu-PVT product have X-ray amorphous polymeric matrix with copper nanoparticles which show high catalytic activity in phenylacetylene cross-coupling reaction and click-synthesis of difficult to approach 1, 4- and 1, 4, 5-substituted 1H-1, 2, 3-triazoles.

Key words: poly-5-vinyltetrazole; copper(II) poly-5-vinyltetrazolate; copper nanoparticles; click-synthesis of 1H-1, 2, 3-triazoles; phenylacetylene cross-coupling reactions.

Введение

Благодаря высоким энтальпиям образования, удовлетворительной чувствительности к удару и трению, а также высокой доле азота в продуктах разложения полиазотистые гетероциклические соединения находят широкое применение в качестве высокоэнергетических компонентов в составе рецептур твердых ракетных топлив, газогенерирующих и взрывчатых составов и др. [1–7]. Тетразолсодержащие полимеры являются перспективными компонентами связующих в различных энергетических составах [8–13].

Способы получения тетразолсодержащих полимеров и их термохимические свойства изучены достаточно хорошо [14], однако, несмотря на высокую комплексообразующую способность тетразольного цикла [14], исследованию методов синтеза и термолizu поли-5-винилтетразолатов переходных металлов, которые потенциально могут быть использованы в качестве компонентов различных пиротехнических составов, регуляторов горения твердых ракетных топлив и др., должного внимания до нынешнего времени не уделялось.

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза поли-5-винилтетразолат меди (Cu-ПВТ), а также исследованию процесса его термолizu и изучению состава и свойств образующихся при этом продуктов.

Материалы и методы исследований

Внимание! Поли-5-винилтетразол и его медная соль являются энергоемкими соединениями, при работе с которыми обязательно использование повышенных мер безопасности и средств индивидуальной защиты.

Поли-5-винилтетразол (ПВТ). К раствору, содержащему 25 г (0,47 моля) полиакрилонитрила в 500 мл диметилформамида, при перемешивании при комнатной температуре добавляли 32,5 г (0,5 моля) азида натрия и 27 г (0,5 моля) хлорида аммония. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 70–80 °С, затем температуру поднимали до 100 °С и в течение 30 мин, не прекращая перемешивания, прикапывали 80 мл дистиллированной воды. Перемешивание продолжали при 100 °С в течение 2 ч, после чего поднимали температуру до 110 °С, добавляли 3,25 г (0,05 моля) NaN_3 и 2,7 г (0,05 моля) NH_4Cl и продолжали перемешивание в течение 2 ч. Затем температуру поднимали до 115–120 °С, добавляли еще 3,25 г (0,05 моля) NaN_3 и 2,7 г (0,05 моль/л) NH_4Cl , реакцию смесь перемешивали при этой температуре в течение 20 ч. По окончании процесса реакцию смесь после охлаждения до комнатной температуры фильтровали, фильтрат разбавляли в два раза дистиллированной водой и полу-

ченный раствор прикапывали к перемешиваемому раствору, содержащему 300 мл концентрированной HCl в 3 л дистиллированной воды. Выпавший в осадок ПВТ отделяли от растворителя, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме при 100 °С до постоянного веса. Получили 42,8 г (95 %) ПВТ. Содержание тетразолильных фрагментов, определенное методом неводного кислотно-основного титрования, составило в полученном продукте 97–98 % от теоретически возможного.

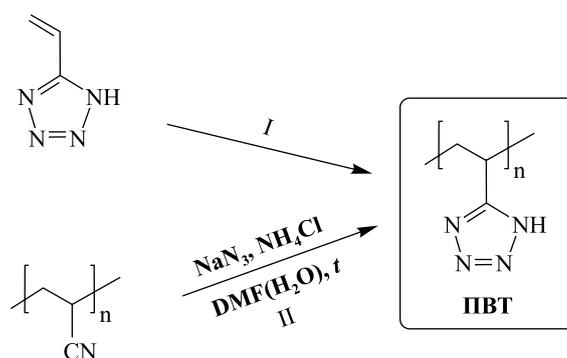
Поли-5-винилтетразолат меди (Cu-ПВТ). К раствору с 2,68 г (0,067 моля) NaOH в 200 мл дистиллированной воды добавляли 6,5 г (0,067 моля) ПВТ. Полученный раствор Na-ПВТ прикапывали при перемешивании при комнатной температуре к водным растворам, содержащим 0,0135 моля нитрата, хлорида или бромида меди(II). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего осадок отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах NO₃⁻, Cl⁻ или Br⁻, затем этиловым спиртом и сушили в вакууме при температуре 80 °С до постоянного веса.

Термолиз поли-5-винилтетразолат меди. Термолиз Cu-ПВТ проводили путем выдерживания навески образца (не более 5 г) в течение 5 мин в предварительно разогретой до 300 °С муфельной печи. В результате термического разложения Cu-ПВТ получали порошок черно-коричневого цвета с содержанием меди около 53 %.

Материалы и методы. Инфракрасные спектры записывали на фурье-ИК-спектрометре Nicolet Thermo Avatar 330 FT-IR (США) в диапазоне от 4000 до 600 см⁻¹, число сканирований – 16. Термогравиметрию со сканирующей дифференциальной калориметрией проводили с использованием термоанализатора Netzsch STA429 (Германия) в атмосфере азота (скорость нагрева составляла 10 °С/мин, применялся корундовый тигель, масса навески равнялась 1–3 мг, температурный диапазон нагрева – от 25 до 500 °С). Морфологию поверхности продуктов термолиза Cu-ПВТ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO-1420 (Нидерланды). Фазовый состав продуктов термолиза устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Emprean (PANalytical, Нидерланды) с использованием CuK_α-излучения (Ni-фильтр). Содержание тетразолильных групп в синтезированном ПВТ устанавливали путем неводного кислотно-основного титрования [15]. Определение количественного содержания меди в образцах Cu-ПВТ и продуктах их термолиза проводили методом иодометрического титрования [16]. Для выполнения исследований применялись коммерческие реактивы и растворители без дополнительной очистки. Для получения ПВТ использовали промышленно выпускаемый сополимер акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1 мол. %), применяющийся для производства полиакрилонитрильного волокна (ПАН) «Нитрон Д-5».

Результаты исследований и их обсуждение

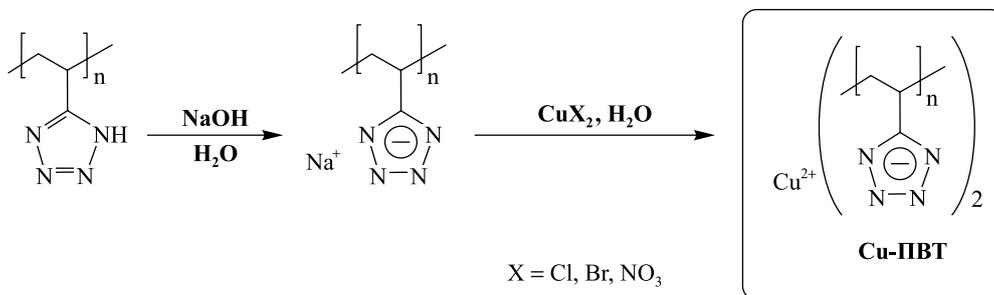
Поли-5-винилтетразол может быть получен двумя методами: полимеризации (I) 5-винилтетразола [14] и азидирования полиакрилонитрила (II) [17]:



Поскольку синтез 5-винилтетразола достаточно сложен и требует использования труднодоступных реагентов, в настоящей работе ПВТ получали посредством полимераналогичной трансформации ПАН. Достоинством данного способа является также то, что в процессе синтеза не происходит заметного изменения молекулярно-массового распределения (ММР) [17]. Это обеспечивает возможность получения продукта с требуемыми молекулярно-массовыми характеристиками путем подбора исходного ПАН с заданным ММР. Последнее обстоятельство представляется весьма важным, так как получение ПВТ с определенным ММР является отдельной и достаточно сложной проблемой, требующей проведения специальных исследований, тогда как синтез ПАН с различными молекулярно-массовыми характеристиками изучен достаточно хорошо [2].

В связи с тем что ПВТ нерастворим в органических растворителях, за исключением диметилформамида и диметилсульфоксида, нами была изучена возможность получения Cu-ПВТ путем осаждения раствора ПВТ в диметилформамиде в водные растворы CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или NO_3). В результате проведенных исследований установлено, что независимо от соотношения используемых реагентов и концентрации их растворов этот подход позволяет получать Cu-ПВТ с массовой долей меди не более 24 %, что составляет около половины от максимально возможного и свидетельствует о неполном протекании процесса замещения ионов водорода в тетразолильных фрагментах ПВТ ионами Cu^{2+} .

Cu-ПВТ с содержанием меди, близким к теоретически возможному, удалось получить путем взаимодействия Na-ПВТ, получаемого *in situ* при растворении ПВТ в водном растворе NaOH, с водными растворами CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ или NO_3). При этом максимальный выход Cu-ПВТ (95 %) достигается при использовании мольного соотношения ПВТ и CuX_2 , равного 1 : 2.



Следует отметить, что из исследованных солей меди для получения Cu-ПВТ наиболее предпочтительным является применение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, поскольку только в этом случае после промывки дистиллированной водой в получаемом продукте полностью отсутствует примесь исходного нитрата меди(II). При использовании хлорида и бромиды меди(II) полностью освободить получаемый Cu-ПВТ от примесей исходных галогенидов меди не удастся. В связи с этим дальнейшие исследования проводили на образцах Cu-ПВТ, полученных с применением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

При детальном изучении процесса образования Cu-ПВТ обнаружено, что окраска и внешний вид получаемой соли существенно зависят от концентраций используемых растворов, а также от мольного соотношения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na-ПВТ (табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и мольного соотношения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na-ПВТ на характеристики получаемого Cu-ПВТ*

Table 1

The influence of concentration of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution of and molar ratio $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: Na-ПВТ on characteristics of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate

№ образца Cu-ПВТ	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		Внешний вид полученного Cu-ПВТ	Массовая доля меди, %**
	$V_{\text{раств}}$, мл	n , моль		
1	10	0,013 5	Темно-синий аморфный порошок	20,65
2	20	0,013 5	Синий аморфный порошок	21,25
3	40	0,013 5	Светло-синий пластинчатый порошок	21,92
4	80	0,013 5	Изумрудно-зеленый пластинчатый порошок	21,15
5	10	0,067	Темно-синий аморфный порошок	23,64
6	10	0,013 5	Темно-синий аморфный порошок	21,06
7	10	0,006 7	Синий аморфный порошок	22,54
8	10	0,003 4	Светло-синий пластинчатый порошок	19,12
9	10	0,001 7	Изумрудно-зеленый пластинчатый порошок	20,21

*В каждом случае использовали 20 мл раствора, содержащего 0,0067 моля Na-ПВТ. **Среднее арифметическое от трех параллельных определений.

В случае одинакового мольного соотношения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na-ПВТ, равного $\approx 1 : 2$, как видно из табл. 1, получаемые продукты, несмотря на примерно одинаковое содержание меди, различаются окраской и внешним видом в зависимости от концентрации используемого раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Аналогичные изменения наблюдаются и при изменении мольного соотношения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na-ПВТ от $10 : 1$ до $0,25 : 1$. Так, образцы 1, 2 и 5–7, полученные с применением концентрированных (0,6 моль/л и выше) растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, представляют собой аморфные порошки темно-синего и синего цветов, а продукты 3, 4, 8 и 9, при получении которых использовался водный раствор нитрата меди с концентрацией ниже 0,3 моль/л, – пластинчатые порошки, имеющие светло-синюю (3, 8) и изумрудно-зеленую (4, 9) окраски. Следует отметить, что образцы 1, 2 и 5–7 выпадают в осадок из реакционной смеси непосредственно после смешивания исходных реагентов, это дает основание сделать предположение о том, что в этом случае Cu-ПВТ формируется преимущественно в глобулярной форме за счет образования внутримолекулярных ионных и координационных связей Cu^{2+} с атомами азота тетразольных циклов. При получении продуктов 3, 4, 8 и 9 в результате смешивания водных растворов Na-ПВТ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ образования осадка не происходит и наблюдается повышение вязкости реакционной смеси вплоть до полной потери ею текучести, что свидетельствует о преимущественном формировании Cu-ПВТ в виде линейных структур с образованием межмолекулярных шивков ионом металла. Cu-ПВТ в этом случае выделяли из реакционной смеси путем осаждения этиловым спиртом.

Образцы Cu-ПВТ, полученные в различных условиях, исследованы методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные ТГ- и ДСК-исследования полученных образцов Cu-ПВТ

Table 2

TG and DSC data of obtained copper(II) poly-5-vinyltetrazolate samples

№ образца Cu-ПВТ	Экзоэффект 1		Экзоэффект 2		Массовая доля остатка, %
	T , °C	ΔH_1 , Дж/г	T , °C	ΔH_2 , Дж/г	
1	233,30	1021,00	360,60	520,00	44,63
2	234,00	694,00	362,10	572,30	53,60
3	227,20	442,70	360,10	450,00	53,71
4	231,00	339,70	361,60	392,50	54,50
5	232,50	1066,00	363,10	454,80	44,62
6	234,00	940,20	358,90	560,30	46,20
7	225,30	177,20	362,60	498,80	58,07
8	–	–	372,00	617,30	61,23
9	–	–	369,60	580,00	66,71

Термическое разложение всех полученных образцов Cu-ПВТ, как видно из табл. 2, протекает экзотермично, при этом для образцов 1–7 наблюдаются два экзоэффекта с максимумами в интервалах 225–234 и 359–372 °C. Интенсивность экзоэффекта 1 существенно снижается при уменьшении концентрации применяемого для получения соответствующего образца Cu-ПВТ раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, а для образцов 8 и 9, полученных с использованием 0,34 и 0,17 моль/дм³ растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, этот экзоэффект исчезает полностью. С учетом того, что содержание меди примерно равно во всех изученных образцах Cu-ПВТ, а также того факта, что для их получения использовался ПВТ с одинаковой степенью тетразолирования (97–98 %), такая зависимость энергоемкости образцов Cu-ПВТ от условий их получения может быть связана, на наш взгляд, только с особенностями строения вторичной структуры образующегося сшитого полимера и, как следствие, с различиями механизмов термического распада тетразольных циклов, входящих в его состав. По этой причине экзоэффект 1, возникающий при термолизе Cu-ПВТ, обусловлен, по-видимому, разложением тетразольных циклов, входящих в состав глобулярных структур, в то время как экзоэффект 2 может быть связан с разложением тетразольных циклов, находящихся в линейных участках полимерной цепи. Подтверждением этого предположения могут служить результаты, полученные авторами [18] при изучении термолиза, имеющего заведомо линейную структуру поли-5-винилтетразолата натрия, термическое разложение которого протекает одностадийно с максимумом экзоэффекта при температуре 418,8 °C.

По данным сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) образца 1, образующийся в результате термического разложения Cu-ПВТ порошок черно-коричневого цвета имеет размер частиц около 150 нм, представляет собой полимерную рентгеноаморфную матрицу с инкорпорированными наночастицами меди. На рентгенограмме этого продукта (рис. 1) в диапазоне $2\theta = 5-80^\circ$ наблюдаются брэгговские отражения (111), (200) и (220) металлической меди (PDF # 4–836). По уширению рефлексов на рентгенограмме можно заключить, что средний размер кристаллов меди составляет около 30 нм. Других кристаллических фаз не обнаружено.

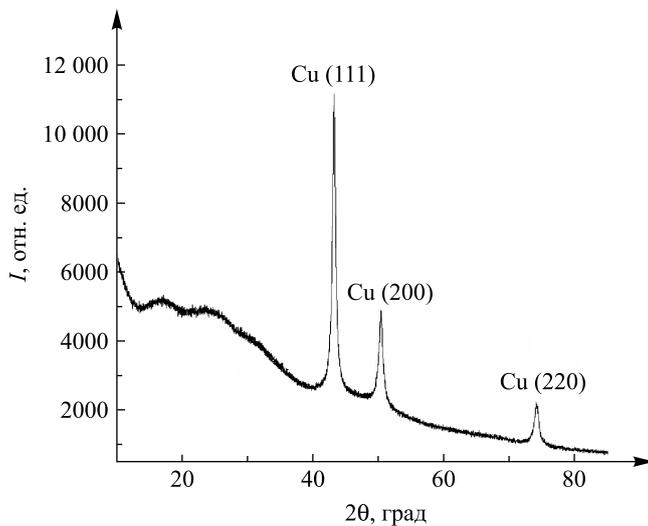


Рис. 1. Рентгенограмма порошка, полученного термолизом образца 1 (излучение CuK_α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

Fig. 1. XRD pattern of a powder, obtained by thermolysis of the first sample (CuK_α radiation, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

На рис. 2 показано СЭМ-изображение отдельной частицы порошка продукта термолиза образца 1. Как видно, продукт термолиза представляет собой полимерную матрицу с осажденными на ее поверхности наночастицами металлической меди. При этом средний размер частиц меди не превышает 100 нм, что соответствует размерному диапазону для наночастиц. Следует отметить, что эти размеры несколько выше по сравнению с результатами, полученными методом рентгенофазового анализа (~30 нм). Поскольку изображенные на СЭМ-фотографии частицы довольно однородны, такие различия в размерах, полученных разными методами, нельзя объяснить агломерацией наночастиц. В связи с этим мы полагаем, что образующиеся в результате термолиза Cu-ПВТ наночастицы меди представляют собой поликристаллы размером ~100 нм, состоящие из нанокристаллов меди (~30 нм).

Полимерная матрица продукта термолиза Cu-ПВТ изучена методом ИК-спектроскопии. Область непрерывного поглощения $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре соответствует деформационным колебаниям N—N-связей. Слабые полосы поглощения в диапазоне длин волн $2800-3000 \text{ см}^{-1}$, вероятно, могут быть обусловлены наличием в продукте деформационных колебаний C—H-связей. Непрерывное поглоще-

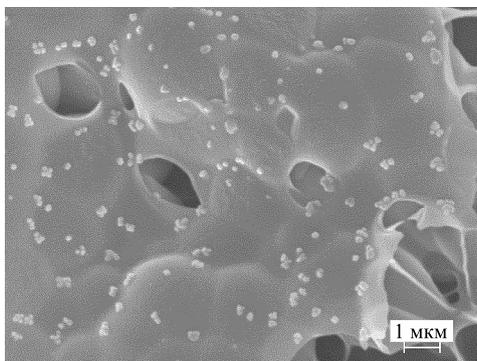
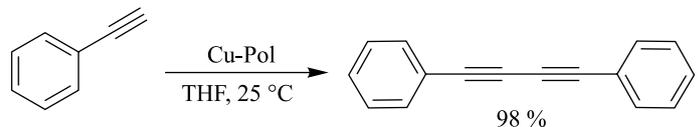


Рис. 2. СЭМ-изображение продукта термолиза образца 1 Cu-ПВТ

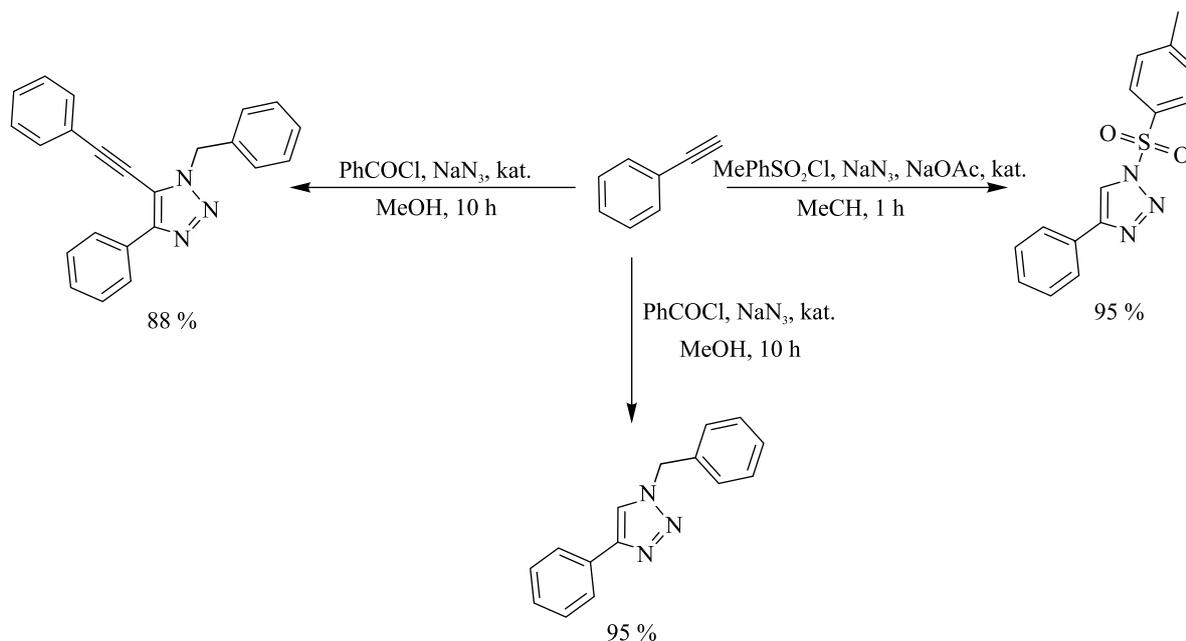
Fig. 2. SEM image of a powder, obtained by thermolysis of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate (sample 1)

ние в области $1000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям C—H ($1378, 1405\text{ см}^{-1}$) и N—H (1536 см^{-1}) связей соответственно. Слабые полосы с максимумами при $2033; 2130$ и 2185 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям нитрильной группы $\text{C}\equiv\text{N}$ или к сопряженным иминовым $\text{C}=\text{N}$ -группам.

В результате изучения каталитической активности продукта термолитиза Cu -ПВТ обнаружено, что он является эффективным катализатором реакции кросс-сочетания фенилацетилена [19; 20]:



а также катализатором клик-синтеза труднодоступных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов [21]:



Заключение

Разработан метод получения медной соли поли-5-винилтетразола (Cu -ПВТ) с содержанием меди, близким к теоретически возможному. Установлено, что вторичная структура Cu -ПВТ существенно зависит от концентраций растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, применяемых для проведения синтеза. При использовании растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией ниже $0,3$ моль/л получаемая полимерная соль формируется преимущественно в виде линейных структур с образованием поперечных ионных швов, в то время как применение более концентрированных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0,6$ моль/л и выше) приводит к формированию глобулярных структур за счет реализации в последних внутримолекулярных швов ионом металла и различного рода координационных взаимодействий. Методом ДСК установлено: характер и энергетические параметры термического разложения Cu -ПВТ существенно зависят от условий его получения. Обнаружено, что продукт термического разложения Cu -ПВТ представляет собой полимерную рентгеноаморфную матрицу с инкорпорированными наночастицами меди и проявляет высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания фенилацетилена и клик-синтеза труднодоступных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов.

Библиографические ссылки

1. Polymers of substituted tetrazoles : pat. 3004959A USA / W. G. Finnegan [et al.]. № 732,780 ; declar. 29.04.1958 ; publ. 30.09.1959.
2. Polymers and copolymers of 5-vinyltetrazole : pat. 3096312A USA / R. A. Henry. № 52,310 ; declar. 26.08.1960 ; publ. 02.07.1963.
3. Островский В. А., Колдобский Г. И. Энергоемкие тетразолы // Рос. хим. журн. 1997. Т. XLI, вып. 1, № 2. С. 84–98.
4. Кижяев В. Н., Верецагин Л. И. Винилтетразолы. Синтез и свойства // Успехи химии. 2003. Т. 72, вып. 2. С. 159–182.

5. Кижняев В. Н., Покатилов Ф. А., Верещачин Л. И. Карбоцепные полимеры с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2008. Т. 50, № 7. С. 1296–1321.
6. Гапоник П. Н. Синтез и свойства N-замещенных тетразолов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 185–214.
7. Ивашкевич О. А. Особенности термического разложения и горения производных тетразола // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 215–236.
8. Алешунин П. А., Дмитриева У. Н., Островский В. А. Винилтетразолы II. Синтез 1(2)-винил-5-R-тетразолов // Журн. орг. химии. 2011. Т. 47, № 12. С. 1846–1852.
9. Алешунин П. А., Островский В. А. Синтез новых серосодержащих винильных мономеров – производных меркаптотетразолов // Журн. орг. химии. 2012. Т. 48, № 6. С. 879–880.
10. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. Квантовохимическое и спектроскопическое исследование N-замещенных тетразолов // Избранные научные труды Белорусского государственного университета : в 7 т. / отв. ред. В. В. Свиридов. Минск : БГУ, 2001. Т. 5 : Химия. С. 353–381.
11. Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вад. Э. и др. Квантовохимическое исследование относительной устойчивости изомеров N-замещенных тетразолов // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73, № 2. С. 296–303.
12. Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вад. Э. и др. Квантовохимическое исследование электронного и пространственного строения винилтетразолов I. 2-замещенные 5-винилтетразолы // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74, № 1. С. 146–152.
13. Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Матулис Вад. Э. и др. Квантово-химическое исследование электронного и пространственного строения 1-винилтетразолов // Химия гетероцикл. соед. 2005. № 4. С. 537–548.
14. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2013. № 1. С. 3–29.
15. Зураев А. В., Григорьева И. М. Определение степени тетразолирования поли-5-винилтетразола // Аналитика РБ – 2017 : материалы V Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием (Минск, 19–20 мая 2017 г.). Минск, 2017. С. 115.
16. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М. ; Л. : Химия, 1965.
17. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Karavai V. P., et al. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles, 1. Synthesis of poly(5-vinyltetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile // Makromol. Materials eng. 1994. Vol. 219, issue 1. P. 77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.
18. Ивашкевич О. А., Левчик С. В., Гапоник П. Н. и др. Термическое разложение натриевой соли поли-5-винилтетразола // Докл. АН Беларуси. 1994. Т. 38, № 2. С. 59–62.
19. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S., et al. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3 // ZAAS. 2017. Vol. 643, issue 19. P. 1215–1219. DOI: 10.1002/zaac.201700213.
20. Zuraev A., Grigoriev Y., Grigorieva I., et al. Synthesis and thermolysis of poly-5-vinyltetrazole // Physico-chemical Methods in Coordination Chemistry : XXVII Int. Chugaev conf. coord. chem. (Nizhny Novgorod, 2–6 Oct., 2017). Nizhny Novgorod, 2017. P. 178.
21. Зураев А. В., Григорьев Ю. В. Каталитическая активность медно-полимерного нанокомпозита в синтезе 1,4- и 1,4,5-замещенных 1H-1,2,3-триазолов // XX Молодежная школа-конференция по органической химии : тез. докл. (Казань, 18–21 сент. 2017 г.). Казань, 2017. С. 138.

References

1. Polymers of substituted tetrazoles : pat. 3004959A USA. W. G. Finnegan, et al. No. 732,780 ; declar. 29.04.1958 ; publ. 30.09.1959.
2. Polymers and copolymers of 5-vinyltetrazole : pat. 3096312A USA. R. A. Henry. No. 52,310 ; declar. 26.08.1960 ; publ. 02.07.1963.
3. Ostrovskii V. A., Koldobsky G. I. [Highenergetic tetrazoles]. *Russ. khim. zh.* 1997. Vol. XLI, issue 1, No. 2. P. 84–98 (in Russ.).
4. Kizhnyaev V. N., Vereshchagin L. I. [Vinyltetrazoles. Synthesis and properties]. *Usp. khim.* [Russ. Chem. Rev.]. 2003. Vol. 72, issue 2. P. 159–182 (in Russ.).
5. Kizhnyaev V. N., Pokatilov F. A., Vereshchagin L. I. [Carbon-chain polymers with oxodiazole, triazole and tetrazole cycles]. *Vysokomol. soedin. Ser. A.* 2008. Vol. 50, No. 7. P. 1296–1321 (in Russ.).
6. Gaponik P. N. [Synthesis and properties of N-substituted tetrazoles]. In: *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii* : collect. articles. Minsk : BSU, 1998. P. 185–214 (in Russ.).
7. Ivashkevich O. A. [Peculiarities of thermal decomposition and burning of tetrazol derivatives]. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii* : collect. articles. Minsk : BSU, 1998. P. 215–236 (in Russ.).
8. Aleshunin P. A., Dmitrieva U. N., Ostrovskii V. A. [Vinyltetrazoles II. Synthesis of 5-substituted 1(2)-vinyltetrazoles]. *Zh. org. khim.* [Russ. J. Org. Chem.]. 2011. Vol. 47, No. 12. P. 1846–1852 (in Russ.).
9. Aleshunin P. A., Ostrovskii V. A. [Synthesis of new sulfur-containing vinyl monomers derived from tetrazole-5-thiols]. *Zh. org. khim.* [Russ. J. Org. Chem.]. 2012. Vol. 48, No. 6. P. 879–880 (in Russ.).
10. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. [Quantum-chemical and spectroscopic study of N-substituted tetrazoles]. In: *Izbrannye nauchnye trudy Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta* : in 7 vol. Minsk : BSU, 2001. Vol. 5 : Khimiya. P. 353–381 (in Russ.).
11. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Matulis Vad. E., et al. [Quantum-chemical study of the relative stability of N-substituted tetrazole isomers]. *Zh. obshchei khim.* [Russ. J. Gen. Chem.]. 2003. Vol. 73, No. 2. P. 296–303 (in Russ.).
12. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Matulis Vad. E., et al. [Quantum-chemical study of electronic and steric structure of vinyltetrazoles I. 2-substituted 5-vinyltetrazoles]. *Zh. obshchei khim.* [Russ. J. Gen. Chem.]. 2004. Vol. 74, No. 1. P. 146–152 (in Russ.).
13. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Matulis Vad. E., et al. [Quantum-chemical study of the electronic and spatial structure of 1-vinyltetrazoles]. *Khim. geterocikl. soedin.* 2005. No. 4. P. 537–548 (in Russ.).

14. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. Tetrazole-containing polymers: synthesis and properties. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2013. No. 1. P. 3–29 (in Russ.).
15. Zuraev A. V., Grigorieva I. M. [Determination of the degree of tetrazolization of poly-5-vinyltetrazole]. *Analitika RB – 2017 : materialy V Resp. konf. po anal. khim. s mezhdunar. uchastiem* (Minsk, 19–20 May, 2017). Minsk, 2017. P. 115 (in Russ.).
16. Charlot G. [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]. Moscow ; Leningrad : Khimiya, 1965 (in Russ.).
17. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Karavai V. P., et al. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles, 1. Synthesis of poly(5-vinyltetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile. *Makromol. Materials eng.* 1994. Vol. 219, issue 1. P. 77–88. DOI: 10.1002/apmc.1994.052190107.
18. Ivashkevich O. A., Levchik S. V., Gaponik P. N., et al. [Thermal decomposition of the sodium salt of poly-5-vinyltetrazole]. *Dokl. Akad. Nauk Belarusi.* 1994. Vol. 38, No. 2. P. 59–62 (in Russ.).
19. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S., et al. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3. *ZAAC.* 2017. Vol. 643, issue 19. P. 1215–1219. DOI: 10.1002/zaac.201700213.
20. Zuraev A., Grigoriev Y., Grigorieva I., et al. Synthesis and thermolysis of some salts of poly-5-vinyltetrazole. *Physicochemical Methods in Coordination Chemistry : XXVII Int. Chugaev conf. coord. chem.* (Nizhny Novgorod, 2–6 Oct., 2017). Nizhny Novgorod, 2017. P. 178.
21. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V. [Catalytic activity of copper-polymeric nanocomposite in synthesis 1,4- and 1,4,5-substituted 1H-1,2,3-triazoles]. *XX Molodezhnaya shkola-konferentsiya po organicheskoi khimii : abstracts* (Kazan, 18–21 Sept., 2017). Kazan, 2017. P. 138 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 20.11.2017.
Received by editorial board 20.11.2017.