

УДК 541.64:547.796.1

**Ю. В. ГРИГОРЬЕВ**

## **РАЗВИТИЕ ХИМИИ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В НИИ ФХП БГУ**

*НИИ физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Обобщены результаты исследований, проведенных в НИИ ФХП БГУ в области химии тетразолсодержащих полимеров за последние 10 лет. Разработаны методы синтеза поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II), которые имеют универсальный характер и могут быть использованы для получения широкого круга металлсодержащих солей поли-5-винилтетразола. Результаты изучения процессов термического разложения поли-5-винилтетразолатов меди, никеля и палладия позволили предложить новый метод получения гетерогенных нанодисперсных металлсодержащих катализаторов, перспективных для органического синтеза. Установлена их высокая эффективность в реакциях получения замещенных 1,2,3-триазолов, 1,4-диарилбута-1,3-дионов, диариллов и ариламинов. Показана возможность использования тетразолсодержащих полимеров для сорбции, в том числе селективной, ионов многовалентных металлов из водных растворов.

The review summarizes the results of research carried out in the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University in the field of the chemistry of tetrazole-containing polymers over the past 10 years. Methods for the synthesis of Cu(II), Ni(II) and Pd(II) poly-5-vinyltetrazolates have been developed. These methods have a general character and can be used for synthesis of a wide range of metal salts of poly-5-vinyltetrazole. The results of studying the processes of copper, nickel and palladium poly-5-vinyltetrazolates thermal decomposition allowed us to propose a new method for preparation of heterogeneous nanodispersed metal-containing catalysts, which are promising for the use in organic synthesis. High efficiency of these catalysts was found in the reactions of formation of substituted 1,2,3-triazoles, 1,4-diarylbuta-1,3-diones, diaryls and arylamines. The possibility of using tetrazole-containing polymers for sorption, including selective sorption, of multivalent metal ions from aqueous solutions has been shown.

*Ключевые слова:* тетразолсодержащие полимеры; синтез; термолиз; сорбционная активность.

*Keywords:* tetrazole-containing polymers; synthesis; thermolysis; sorption capacity.

Впервые тетразолсодержащие полимеры получены около 60 лет назад [1], и на протяжении нескольких десятилетий развитие химии этих соединений было связано с перспективами их использования в технике в качестве связующих компонентов ракетных топлив, порохов, газогенерирующих и взрывчатых композиций, зажигательных составов и т. п. Последнее обусловлено уникальными свойствами тетразольного цикла – высокой энергоемкостью, сочетающейся с термостабильностью и максимальным в ряду азолов содержанием азота. В последние десятилетия в ряде научных публикаций показана возможность использования тетразолсодержащих полимеров различного строения и в «мирных» целях: для селективного извлечения переходных и благородных металлов из различных систем, изготовления pH-термочувствительных материалов, протонпроводящих мембран для топливных элементов, мембран для разделения газов, хемосенсоров, супервдоадсорбентов, микрокапсулированных монослоевых материалов с высокой механической прочностью и др. [2].

Систематические исследования в области методов синтеза тетразолсодержащих полимеров и выявление их новых практически значимых свойств начались в НИИ физико-химических проблем БГУ (НИИ ФХП БГУ) в 1980-х гг. Основные результаты проведенных исследований, полученные до 2012 г. и отражающие вклад коллектива сотрудников БГУ в развитие химии тетразолсодержащих полимеров, опубликованы в обзорных работах [2–6].

Данная работа посвящена систематизации и обобщению результатов исследований в области химии тетразолсодержащих полимеров, полученных в НИИ ФХП БГУ в последнее десятилетие.

## **СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

Известно, что удобным и безопасным методом получения поли-5-винилтетразола (ПВТ) является полимераналогичное превращение, основанное на реакции [2+3]-циклоприсоединения нитрильных групп макромолекул к соединениям, содержащим азидогруппу, и эта реакция достаточно хорошо изучена для гомополимера акрилонитрила [7]. Поскольку гомополимер акрилонитрила не производится в промышленных масштабах и, как следствие, его доступность ограничена, нами изучена возможность применения этого подхода для получения тетразолсодержащих сополимеров путем азидирования промышленно доступного сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1), используемого для производства полиакрилонитрильного волокна Нитрон Д-5 [8]. Процесс протекает в соответствии со схемой, представленной на рис. 1.

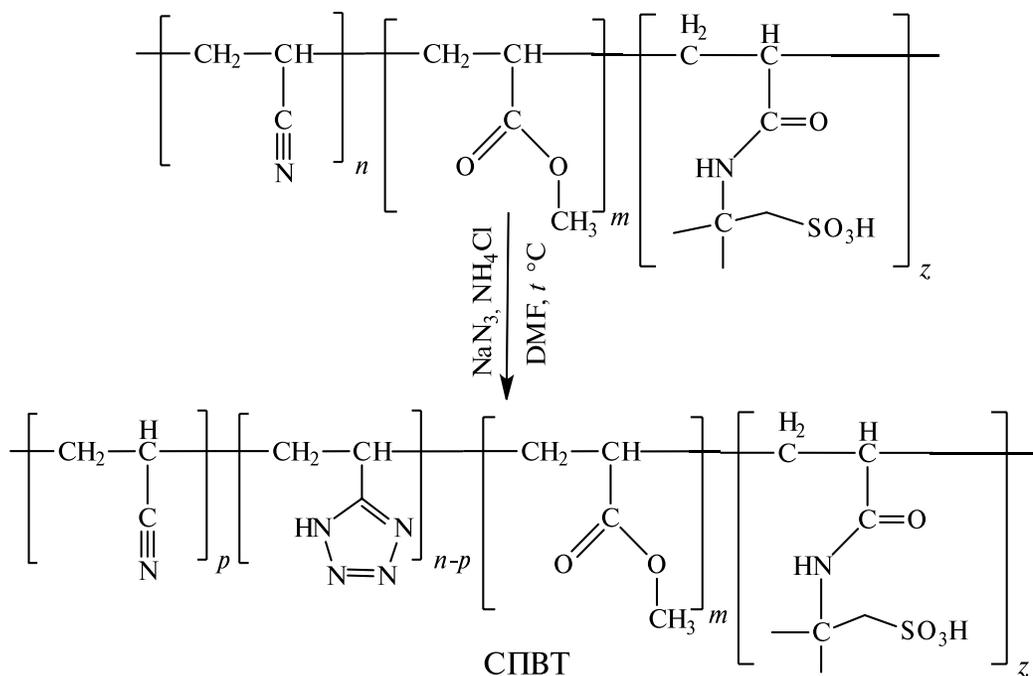


Рис. 1. Схема азидирования сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламида-2-метилпропансульфоукислоты

В результате установлено, что наличие в исходном полимере звеньев метилакрилата и 2-акриламида-2-метилпропансульфоукислоты не препятствует превращению нитрильных группировок в тетразольные и процесс гладко протекает при использовании азидирующей системы  $\text{NaN}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$  в диметилформамиде. Степень превращения нитрильных групп может эффективно регулироваться количеством азидирующей смеси, что позволяет целенаправленно получать полимеры с заданной степенью тетразолирования. Максимальная степень конверсии нитрильных групп в тетразольные достигается при использовании 15 %-ного мольного избытка азидирующей смеси и проведении реакции при 115–120 °С в течение 20 ч. В изученных условиях проведения процесса превращение «нитрил—тетразол» происходит на 90–95 %.

Получаемые сополимеры поливинилтетразола (СПВТ), выделяемые из реакционного раствора осаждением в разбавленный раствор  $\text{HCl}$ , представляют собой, как и ПВТ, липкую резиноподобную массу, которая после высушивания превращается в твердый стеклообразный продукт. Порошкообразный СПВТ может быть получен в результате осаждения реакционной массы в трифторуксусную кислоту или в избыток уксусной кислоты. Получаемые СПВТ, так же как и исходный сополимер, нерастворимы, за исключением диметилформамида и диметилсульфоксида, в органических растворителях, однако становятся рас-

творимыми в водных растворах оснований при достижении степени тетразолирования более 30 %. Термическое разложение полученных СПВТ, независимо от степени тетразолирования, начинается при температуре около 200 °С и протекает экзотермично с максимумом при 275–280 °С, что обусловлено раскрытием тетразольного цикла с последующим элиминированием азота.

Как и низкомолекулярные NH-незамещенные тетразолы, ПВТ и СПВТ могут быть модифицированы путем алкилирования моно- и бифункциональными реагентами [8]. При этом могут целенаправленно регулироваться такие важные физико-химические характеристики поли-5-винилтетразолов, как растворимость, пластичность, температура стеклования и др.

Известно, что удобным способом селективной функционализации N-незамещенных тетразолов является алкилирование третичными спиртами в кислотных средах [9]. Именно этот подход применен нами для получения частично *трет*-бутилированного СПВТ (рис. 2). В качестве растворителя в процессе *трет*-бутирования использовали концентрированную серную кислоту, в качестве алкилирующего агента – *трет*-бутиловый спирт. Показано, что введение *трет*-бутильных группировок в СПВТ приводит к получению полимера с большей пластичностью в сравнении с исходным СПВТ [8].

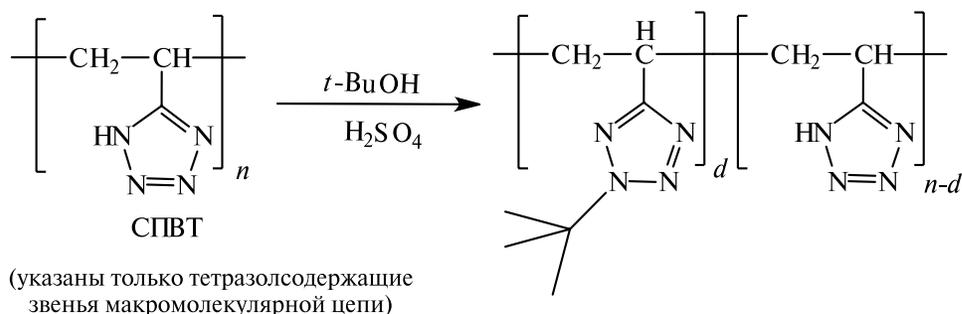


Рис. 2. Схема получения частично *трет*-бутилированного СПВТ

Алкилирование СПВТ бифункциональными галоген- и гидроксилсодержащими соединениями, в частности дийодметаном и 2,5-диметилгексан-2,5-диолом, приводит к получению сетчатых полимеров (рис. 3), степень сшивки которых регулируется изменением соотношения исходный полимер – сшивающий агент [8].

Ранее нами разработан двухстадийный способ получения метилированного поли-5-винилтетразола (МПВТ) [10], заключающийся в азидировании полиакрилонитрила (ПАН) и последующем метилировании образующегося поли-5-винилтетразола (ПВТ) диметилсульфатом в присутствии карбоната калия (рис. 4).

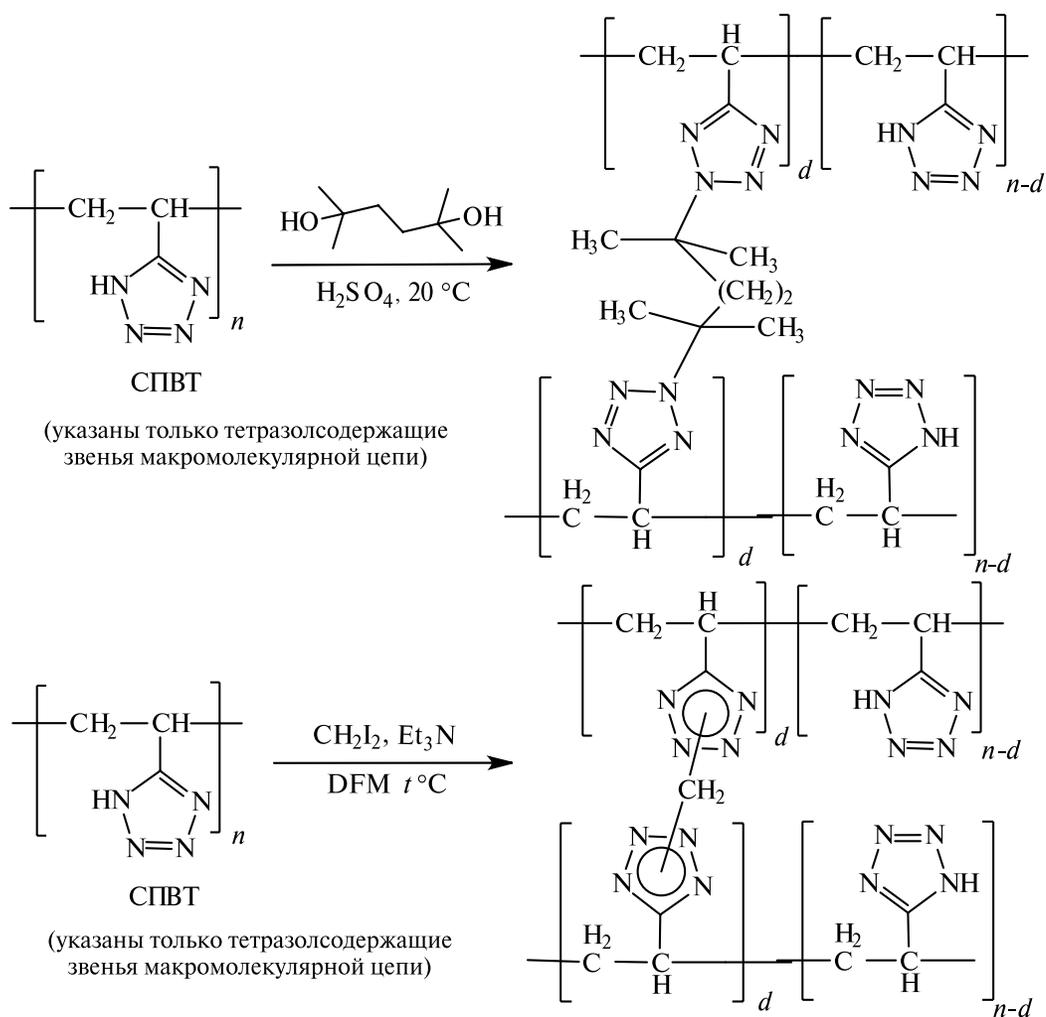


Рис. 3. Схема реакций алкилирования СПВТ бифункциональными алкилирующими агентами

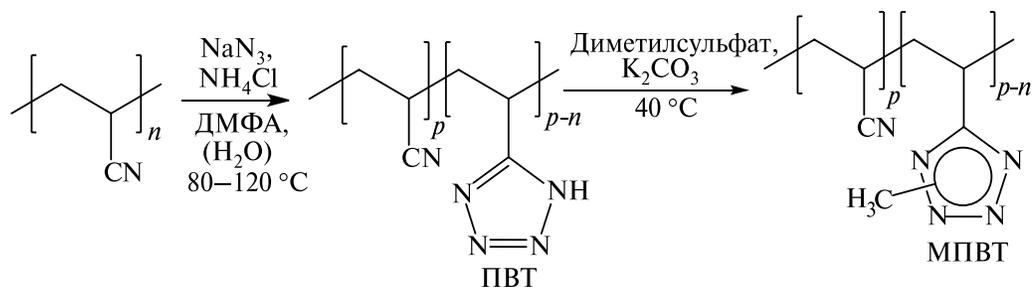


Рис. 4. Схема двухстадийного процесса получения метилированного поли-5-винилтетразола

Способ предполагает обязательное выделение промежуточного ПВТ и его сушку. В связи с трудоемкостью этой стадии, а также необходимостью большого количества растворителей на стадии промежуточного выделения ПВТ нами была исследована возможность осуществления аппаратурно одностадийного получения МПВТ путем непосредственного метилирования диметилсульфатом в присутствии  $K_2CO_3$  в качестве конденсирующего агента реакционной смеси, образующейся при азидировании ПАН, т. е. без промежуточного выделения поли-5-винилтетразола [11].

Проведенные исследования показали, что процесс получения МПВТ как при использовании в качестве исходного сырья гомополимера акрилонитрила, так и промышленно выпускаемого его сополимера с метилакрилатом и 2-акриламидо-2-метил-пропансульфокислотой может быть осуществлен без промежуточного выделения ПВТ при замене азидирующей смеси  $NaN_3-NH_4Cl$  предварительно приготовленным раствором азиды аммония. При этом получаемый продукт по составу, структуре и свойствам практически идентичен таковому, полученному в две стадии. Возможность отказа от промежуточного выделения ПВТ позволяет в два раза уменьшить количество необходимого для получения МПВТ диметилформамида, исключить из процесса использование раствора  $HCl$ , а также существенно уменьшить временные и энергетические затраты на проведение процесса.

### **ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛ КАК ИОНООБМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ И СТАБИЛИЗАТОР ЗОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

В последние десятилетия одной из глобальных экологических проблем современного общества является загрязнение воды. При этом токсичность сточных вод часто определяется наличием в них ионов тяжелых и переходных металлов [12, 13]. Так, например, концентрация меди в сточных водах свыше  $1,9 \text{ мг/дм}^3$  тормозит сбраживание осадков на очистных сооружениях, при  $1,0 \text{ мг/дм}^3$  снижается эффективность очистки на 5 %, а  $75 \text{ мг/дм}^3$  – залповый выброс металла и представляет опасность для оборудования очистных сооружений [14]. Для очистки сточных вод, содержащих тяжелые и переходные металлы, наиболее перспективными считаются сорбционные методы, отличающиеся высокой эффективностью, отсутствием вторичных загрязнений и возможностью извлечения металлов практически до любых остаточных концентраций [14]. В связи с этим весьма актуальной задачей является расширение ассортимента сорбционных материалов, пригодных для извлечения переходных и тяжелых металлов из водных растворов.

Нами изучена возможность применения СПВТ для извлечения ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  из их разбавленных водных растворов [15]. В результате установлено, что сорбционная емкость СПВТ в отношении катионов вышеуказанных металлов увеличивается с повышением степени тетразолирования используемого полимера, что свидетельствует об участии в ионообменной сорбции именно тетразолильных фрагментов, входящих в состав СПВТ. Существенная

зависимость сорбционной емкости СПВТ от площади поверхности образца свидетельствует о том, что для СПВТ наблюдается преимущественно поверхностная, а не объемная ионообменная сорбция. Интересно, что при изучении совместной сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из их водного раствора обнаружено, что в начале процесса СПВТ одновременно сорбирует ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , однако со временем ионы  $\text{Cu}^{2+}$  практически полностью вытесняют ионы  $\text{Co}^{2+}$ , что позволяет говорить о селективной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из растворов, одновременно содержащих  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Регенерация сорбента по окончании ионообменной сорбции может быть проведена путем его обработки разбавленными растворами  $\text{HCl}$ .

На примере восстановления солей  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  водным раствором гидразина показана возможность получения стабильных золей меди, кобальта, никеля в присутствии ПВТ. Получаемые золи стабильны при длительном (более 12 месяцев) хранении без доступа воздуха.

Подтверждением участия именно молекул ПВТ в процессах стабилизации золей металлов являются результаты холостых опытов, проведенных в аналогичных условиях, но в отсутствие ПВТ. В этих условиях получали мелкодисперсные осадки меди, кобальта, никеля. Вероятнее всего, стабилизация металлических наночастиц в водной среде происходит за счет взаимодействия их поверхности с тетразолильными фрагментами ПВТ (рис. 5).

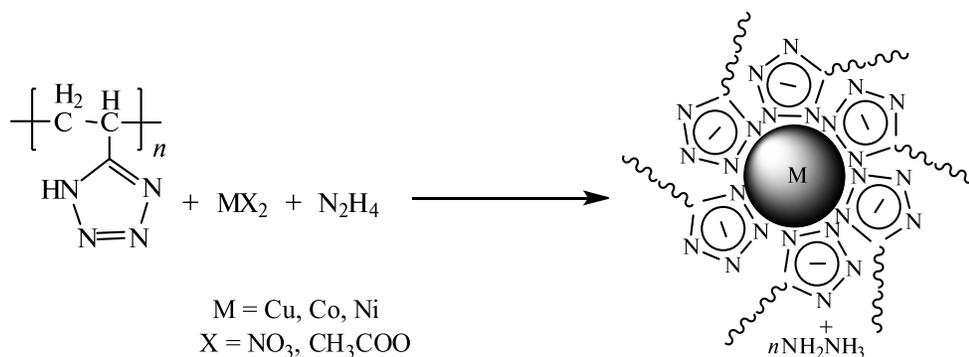


Рис. 5. Схема получения стабильных золей меди, кобальта, никеля в присутствии ПВТ

Согласно проведенным измерениям диаметр синтезированных наночастиц составляет преимущественно 20–100 нм для  $\text{Cu}$  и 10–40 нм для  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ .

### СИНТЕЗ И ТЕРМОЛИЗ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Известно, что  $\text{NH}$ -незамещенные тетразолы проявляют слабые кислотные свойства [16] и взаимодействуют с солями металлов с образованием соответствующих тетразолатов. Наиболее удобным в экспериментальном плане путем проведения таких реакций является смешивание водных растворов соли

металла и NH-незамещенного тетразола. Как показали проведенные нами исследования, в случае ПВТ этот подход к получению поли-5-винилтетразолатов многовалентных металлов неприемлем, поскольку исходный полимер нерастворим в воде.

В результате изучения процессов взаимодействия ПВТ с солями  $\text{Cu}^{2+}$  нами установлено, что поли-5-винилтетразолат меди (Cu-ПВТ) с содержанием меди, близким к теоретически возможному, может быть получен в соответствии со схемой, представленной на рис. 6, путем взаимодействия раствора натриевой соли поли-5-винилтетразола, получаемого *in situ* при растворении ПВТ в водном растворе NaOH, с водными растворами  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  или  $\text{NO}_3$ ) [17, 18]. При этом максимальный выход поли-5-винилтетразолат меди, составляющий 95 % от теоретического, достигается при использовании мольного соотношения ПВТ и  $\text{CuX}_2$ , равного 1 : 2. Следует отметить, что на основании данных исследования методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии предпочтительно для получения Cu-ПВТ использовать  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , а не другие соли меди, поскольку только в этом случае в продукте не обнаруживается примесей исходного нитрата меди(II). При использовании хлорида или бромида меди(II) полностью очистить получаемый Cu-ПВТ от примесей галогенид-ионов не удастся.

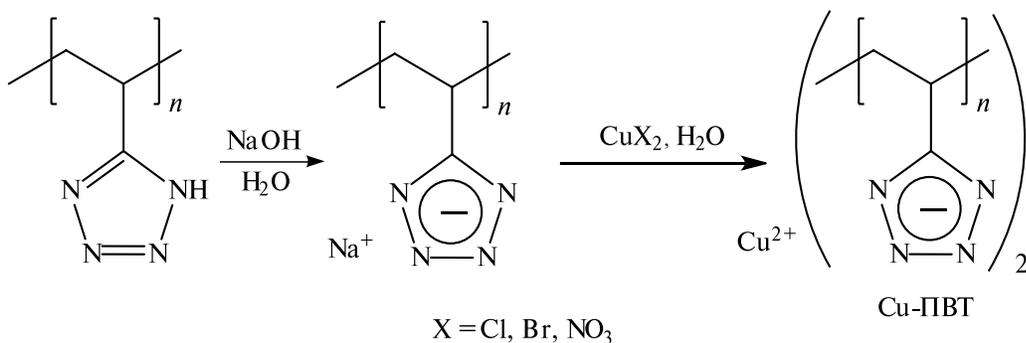


Рис. 6. Схема получения поли-5-винилтетразолат меди

Подход, разработанный для синтеза Cu-ПВТ, оказался оптимальным также для получения никелевой и палладиевой солей ПВТ с максимальным содержанием металла в их составе. При этом закономерности процессов, протекающих при синтезе Ni-ПВТ и Pd-ПВТ, аналогичны обнаруженным при синтезе Cu-ПВТ [18].

Методом ИК-спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами установлена наиболее вероятная структура Cu-ПВТ, в которой координация  $\text{Cu}^{2+}$  осуществляется за счет циклических атомов азота N(1), N(2) и N(3) тетразольного цикла [19] (рис. 7).

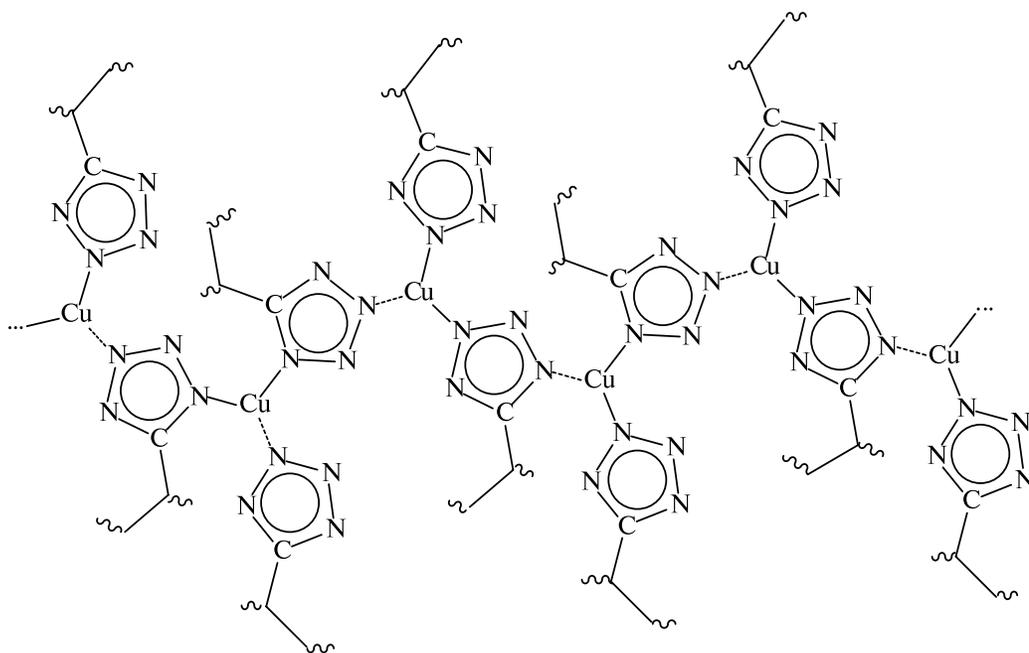


Рис. 7. Наиболее вероятная предполагаемая структура Cu-ПВТ

Термическое разложение Cu-ПВТ, Ni-ПВТ и Pd-ПВТ протекает однотипно: экзотермично в две стадии с максимумами в температурных интервалах 225–234 и 359–372 °С для Cu-ПВТ, 240–280 и 320–370 °С для Ni-ПВТ и 275–308 и 320–390 °С для Pd-ПВТ. При этом энергетические параметры каждой стадии термического разложения изученных солей ПВТ существенно зависят от условий их получения, что может быть связано только с особенностями строения их вторичной структуры и, как следствие, с различиями механизмов термического распада тетразольных циклов, входящих в их состав [18].

В результате термолиза поли-5-винилтетразолатов меди, никеля и палладия формируется пористая, судя по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полимерная матрица (рис. 8). В нее инкорпорированы однородные по размеру частицы нульвалентного металла, представляющие собой в случае Cu-ПВТ нанокристаллы меди с размером около 30 нм, а в случае Ni-ПВТ и Pd-ПВТ – нанокристаллы Ni и Pd, имеющие средний размер около

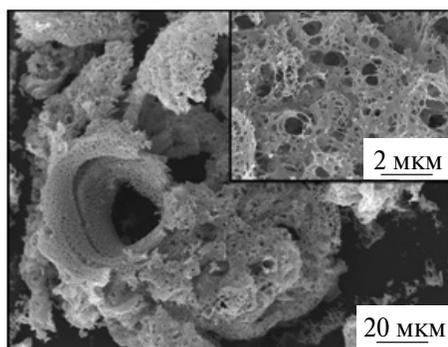


Рис. 8. СЭМ-фотографии продукта термолиза поли-5-винилтетразолат Cu(II)

20 нм [18–20]. Путем сопоставления результатов квантово-химических расчетов и экспериментально полученных ИК-спектров установлено, что основной составляющей пористой полимерной матрицы, образующейся в результате термоллиза поли-5-винилтетразолатов меди(II), никеля(II) и палладия(II), является полицианоацетилен.

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

Известно, что 1,2,3-триазолы являются важными в практическом плане пятичленными азотсодержащими гетероциклическими соединениями, которые находят широкое применение в синтезе новых лекарственных соединений, производных природных веществ, супрамолекулярных структур, высокомолекулярных соединений и др. [21–24]. В настоящее время синтез 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1H-1,2,3-триазолов чаще всего проводят с использованием гомогенного металлокомплексного катализа соединениями меди и палладия при повышенных температурах [25–28]. Несмотря на то что гомогенный металлокомплексный катализ является высокоэффективным, стоит отметить, что металлокомплексные катализаторы все же обладают рядом недостатков, а именно: они нерезицилируемые и, как правило, труднодоступные и дорогостоящие. Таким образом, несмотря на огромное количество известных каталитических систем, успешно применяющихся в синтезе 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1H-1,2,3-триазолов, поиск альтернативных, более простых в получении и менее дорогостоящих, катализаторов – актуальная задача.

Принимая во внимание данные обстоятельства, мы исследовали возможность применения продукта термоллиза поли-5-винилтетразолатата Cu(II) в качестве гетерогенного катализатора (Cu-Кат) в синтезе 1,4- и 1,4,5-замещенных 1H-1,2,3-триазолов [29, 30]. Исследование проводили как в системе с непосредственным использованием соответствующего органического азида, так и в мультикомпонентной системе, в которой органический азид получали *in situ*. В результате показано, что продукт термоллиза Cu-ПВТ – эффективный катализатор реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения арилазидов к терминальным ацетиленовым углеводородам (рис. 9). При этом он выгодно отличается от традиционных катализаторов данных реакций возможностью многократного применения, высокой каталитической активностью, низкой каталитической нагрузкой, простотой в использовании и устойчивостью к действию воды и окислению кислородом воздуха.

Продукт термоллиза Cu-ПВТ проявил также высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания терминальных арилацетиленов. Процесс был подробно изучен на примере наиболее доступного фенилацетилена [20, 31] (рис. 10), и после оптимизации условий синтеза 1,4-дифенилбутадиина-1,3 в аналогичных условиях был проведен каталитический синтез ряда других 1,4-диарилбута-1,3-диенов.

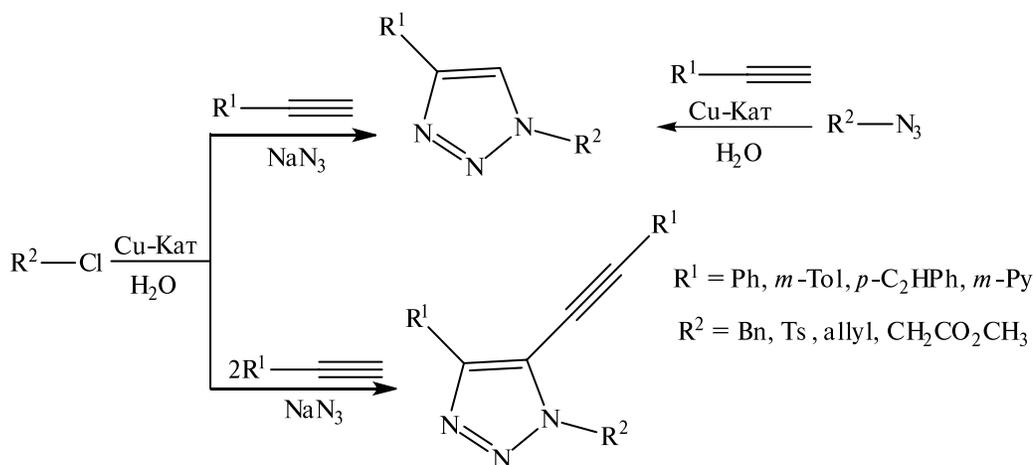


Рис. 9. Схема каталитического синтеза 1,4- и 1,4,5-замещенных 1H-1,2,3-триазолов

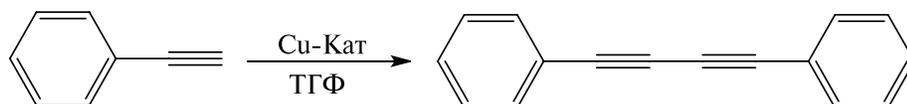


Рис. 10. Схема каталитического кросс-сочетания фенилацетилена

Следует отметить, что 1,4-дифенилбутадиин-1,3 представляет собой мономер для синтеза парамагнитного полифенилбутадиина, находящего применение в качестве компонента фотопроводящих материалов и электрофотографических слоев, а также широко используемого в термореактивных композициях и в качестве прекурсора в синтезе природных и биологически активных соединений.

В последнее десятилетие, ввиду уникальной каталитической активности палладия в различных процессах органического синтеза, внимание большинства исследователей сосредоточено на получении оптимальных вариантов гетерогенных катализаторов с наночастицами металлического палладия на их поверхности [32–34]. Наночастицы палладия наносят на поверхность различных неорганических, органических и гибридных пористых систем, в частности таких, как полимеры, цеолиты и различные металлоорганические каркасы [35–37]. Безусловно, такие катализаторы являются эффективными, однако их получение зачастую сопряжено с рядом трудностей, к основным из которых можно отнести следующие: дороговизна и трудоемкость проведения синтеза как самих наночастиц заданного размера и определенной формы, так и необходимых для них подложек. В связи с этим поиск альтернативных палладий-содержащих гетерогенных катализаторов, менее дорогих и более удобных для производства, остается актуальной задачей.

Проведенное нами исследование каталитической активности продукта термоллиза Pd-ПВТ показало, что этот продукт (Pd-Кат) проявляет высокую каталитическую активность в реакции С–С кросс-сочетания Сузуки–Мияура, представляющей собой сочетание арилгалогенидов с арилборными кислотами, и в процессах восстановления нитрогруппы до аминогруппы по Мотт–Шоттки [18] (рис. 11).

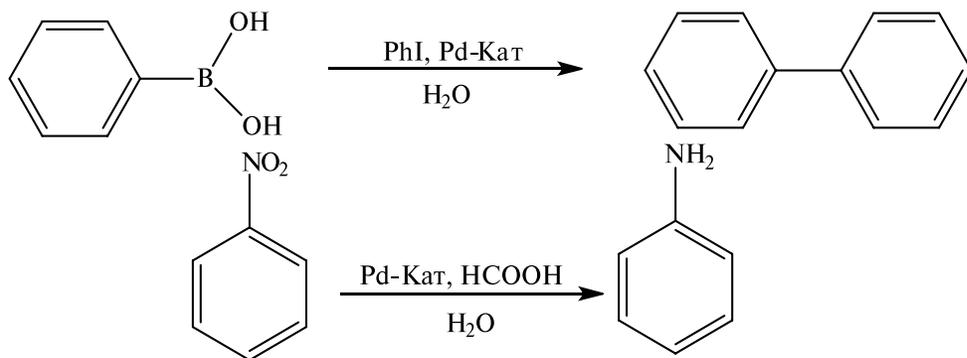


Рис. 11. Схема, демонстрирующая каталитическую активность продукта термоллиза Pd-ПВТ

Использование 5 и более мол. % Pd-Кат в реакции кросс-сочетания фенилборной кислоты с фенилиодидом позволяет получать целевой бифенил при комнатной температуре и проведении процесса в воде. Катализатор сохраняет высокую каталитическую активность, обеспечивая выход целевого продукта более 90 %, на протяжении шести реакционных циклов.

Реакция восстановления нитробензола до анилина практически полностью проходит за 3 ч в присутствии 1 и более мол. % Pd-Кат с выходом целевого продукта более 90 % на протяжении восьми реакционных циклов. Наиболее эффективным, доступным, дешевым и безопасным для окружающей среды растворителем для проведения реакции является вода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в последнее десятилетие в лаборатории химии конденсированных сред НИИ ФХП БГУ исследования внесли существенный вклад в развитие синтетической химии тетразолсодержащих полимеров, включая их металлсодержащие производные. Разработанные методы синтеза поли-5-винилтетразолов  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Pd}(\text{II})$  имеют универсальный характер и могут быть использованы для получения широкого круга металлсодержащих солей поли-5-винилтетразола. Результаты изучения процессов термического разложения поли-5-винилтетразолов меди, никеля и палладия позволили предложить новый метод получения гетерогенных нанодисперсных металлсо-

держащих катализаторов, перспективных для использования в органическом синтезе. В частности, установлена их высокая эффективность в реакциях получения замещенных 1,2,3-триазолов путем циклоприсоединения арилазидов к терминальным ацетиленовым углеводородам; 1,4-диарилбута-1,3-дионов путем окислительного кросс-сочетания арилацетиленов; диариллов путем сочетания арилгалогенидов с арилборными кислотами; ариламинов путем восстановления соответствующих нитропроизводных. Показана возможность использования тетразолсодержащих полимеров для сорбции, в том числе селективной, ионов металлов из водных растворов.

Результаты получены в рамках выполнения ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал» на 2011–2015 годы, задание 2.70, ГПНИ «Химические технологии и материалы» на 2016–2020 годы, задание 1.39, ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» на 2021–2025 годы, задание 2.1.01.01.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Finnegan W. G., Henry R. A., Skolnik S.* Polymers of Substituted Tetrazoles // Pat. 3004959. USA. (1961).
2. *Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2013. № 1. С. 3–28.
3. *Гапоник П. Н.* Синтез и свойства N-замещенных тетразолов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий / под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 185–214.
4. *Ивашкевич О. А.* Особенности термического разложения и горения производных тетразола // Химические проблемы создания новых материалов и технологий / под ред. В. В. Свиридова. Минск : БГУ, 1998. С. 215–236.
5. *Gaponik P. N., Ivashkevich O. A.* Tetrazoles: Synthesis, Structures, Physico-Chemical Properties and Application // Chemical problems of the development of new materials and technologies : сб. ст. Вып. 1 / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск : БГУ, 2003. С. 193–233.
6. *Лесникович А. И., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Тетразолсодержащие полимеры: некоторые достижения и перспективы // Двадцать конкурсных лет (БРФФИ:1991–2011) : сб. ст. / под общ. ред. В. А. Орловича. Минск : Беларус. навука. 2012. С. 465–474.
7. *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. Chem.* 1994. Vol. 219. P. 77–88.
8. *Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Ивашкевич О. А.* Синтез тетразолсодержащих полимеров на основе промышленно выпускаемого сополимера полиакрилонитрила // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59, № 6. С. 67–72.
9. *Корень А. О., Гапоник П. Н.* Селективное N(2)-алкилирование 5-R-тетразолов спиртами // Химия гетероциклических соединений. 1990. № 12. С. 1643–1647.
10. *Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Karavai V. P.* [et al.]. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles. 2. Alkylation of poly(5-vinyl tetrazole) // *Angew. Makromol. Chem.* 1994. Vol. 219. P. 89–99.

11. Щербакова О. С., Григорьев Ю. В., Зураев А. В. [и др.]. Оптимизация метода синтеза метилированного поли-5-винилтетразола // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2019. № 1. С. 45–50.
12. Боковикова Т. Н., Марченко Л. А., Шабанов А. С. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод // Успехи современного естествознания. 2001. № 9. С. 88–89.
13. Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Маслий А. И. [и др.]. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод // Цветные металлы. 2008. № 1. С. 19–22.
14. Климов Е. С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск : УлГТУ. 2011.
15. Григорьев Ю. В., Григорьева И. М., Войтехович С. В. [и др.]. Сорбционное извлечение  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из водных растворов тетразолсодержащими полимерами на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила // Докл. НАН Беларуси. 2016. Т. 60, № 6. С. 59–63.
16. Ostrovskii V. A., Koldobskii G. I., Trifonov R. E. Tetrazoles // Compr. Heterocyclic. Chem. III. 2008. Vol. 6. P. 257–423.
17. Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М. [и др.]. Синтез и термолит поли-5-винилтетразолат меди // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2018. № 1. С. 67–75.
18. Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Ивашкевич О. А. Поли-5-винилтетразолаты меди, никеля и палладия: синтез и свойства // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2018. Вып. 14. С. 64–71.
19. Матулис Вит. Э., Рагойжа Е. Г., Зураев А. В. [и др.]. Исследование строения поли-5-винилтетразолат меди(II) и продукта его термолита методами DFT и ИК-спектроскопии // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2018. Вып. 14. С. 104–112.
20. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Ivashkevich L. S. [et al.]. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3 // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. Vol. 643, № 19. P. 1215–1219.
21. Nandivada H., Jiang X. W., Lahann J. Click Chemistry: Versatility and Control in the Hands of Materials Scientists // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. P. 2197–2208.
22. Tron G. C., Piralì T., Billington R. A. [et al.]. Click chemistry reactions in medicinal chemistry: applications of the 1,3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes // Med. Res. Rev. 2008. Vol. 28, № 2. P. 278–308.
23. Ye C., Gard G. L., Winter R. W. [et al.]. Synthesis of Pentafluorosulfanylpyrazole and Pentafluorosulfanyl-1,2,3-triazole and Their Derivatives as Energetic Materials by Click Chemistry // J. M. Org. Lett. 2007. Vol. 9, № 19. P. 3841–3844.
24. Aher N. G., Pore V. S., Mishr N. N. [et al.]. Synthesis and antifungal activity of 1,2,3-triazole containing fluconazole analogues // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2009. Vol. 19, № 3. P. 759–763.
25. Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V. [et al.]. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41, № 14. P. 2596–2599.
26. Camp C., Dorbes S., Picard C. [et al.]. Efficient and tunable synthesis of new polydentate bifunctional chelating agents using click chemistry // Tetrahedron Lett. 2008. Vol. 49, № 12. 1979–1983.
27. Pathigoolla A., Pola R. P., Sureshan K. M. A versatile solvent-free azide-alkyne click reaction catalyzed by in situ generated copper nanoparticles // Appl. Catal. A: Gen. 2013. Vol. 453. P. 151–158.

28. Kumar A., Datta K. K. R., Rao T. S. [et al.]. Aminoclay-Supported Copper Nanoparticles for 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azides with Alkynes via Click Chemistry // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. Vol. 13, № 4. P. 3136–3141.
29. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Budevich V. A. [et al.]. Copper-polymer nanocomposite: An efficient catalyst for green Huisgen click synthesis // *Tetrahedron Lett.* 2018. Vol. 59, № 16. P. 1583–1586.
30. Зураев А. В., Лушай А. В., Григорьев Ю. В. [и др.]. Синтез и антибактериальная активность некоторых 1,4- и 1,4,5-замещенных-1Н-1,2,3-триазолов по отношению к штамму *Staphylococcus aureus* // Докл. НАН Беларуси. 2018. Т. 62, № 3. С. 293–297.
31. Зураев А. В., Григорьев Ю. В., Григорьева И. М. [и др.]. Способ получения 1,4-дифенилбутадиина-1,3 реакцией кросс-сочетания // Пат. 031533 ЕА (2019).
32. Barbalò P., Liguori F. Ion Exchange Resins: Catalyst Recovery and Recycle // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, № 2. P. 515–529.
33. Chartorje A., Nolan S. P. Advances in C–C and C–X Coupling Using Palladium–N-Heterocyclic Carbene (Pd-NHC) Complexes // *New Trends in Cross-Coupling: Theory and Applications* / Th. J. Colacot (eds.) [et al.]. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014. P. 139–227.
34. Jakab A., Dalicsek Z., Holczbauer T. [et al.]. Superstable Palladium(0) Complex as an Air- and Thermostable Catalyst for Suzuki Coupling Reactions // *Eur. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 2015, № 1. P. 60–66.
35. Cantillo D., Kappe C. O. Immobilized Transition Metals as Catalysts for Cross-Couplings in Continuous Flow – A Critical Assessment of the Reaction Mechanism and Metal Leaching // *Chem. Cat. Chem.* 2014. Vol. 6, № 12. P. 3286–3305.
36. Farrusseng D., Tuel A. Perspectives on zeolite-encapsulated metal nanoparticles and their applications in catalysis // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40. P. 3933–3949.
37. Kalidindi S. B., Nayak S., Briggs M. E. [et al.]. Chemical and Structural Stability of Zirconium-based Metal-Organic Frameworks with Large Three-Dimensional Pores by Linker Engineering // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. Vol. 54, № 1. P. 221–226.

Поступила в редакцию 14.05.2021