

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 541.64: [54-44 + 544.478-03] (043.3)

ЗУРАЕВ
Александр Викторович

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛАТОВ Cu, Ni, Pd
И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2019

Научная работа выполнена в Белорусском государственном университете и в Учреждении Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Научный руководитель **Григорьев Юрий Викторович**,
кандидат химических наук, заведующий
лабораторией химии конденсированных сред
Учреждения Белорусского государственного
университета «Научно-исследовательский
институт физико-химических проблем»

Официальные оппоненты: **Блохин Андрей Викторович**,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической химии
химического факультета
Белорусского государственного университета

Барановский Александр Вячеславович,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией
физико-химических методов исследования
ГНУ «Институт биоорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»

Оппонирующая организация Государственное научное учреждение
«Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «21» мая 2019 г. в 10.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (юридический факультет), ауд. 407. Телефон ученого секретаря: +375 (17) 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «19» апреля 2019 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
доктор химических наук, профессор

Е.А. Стрельцов

ВВЕДЕНИЕ

На фоне почти 130-летней истории химии тетразолов химия тетразолсодержащих полимеров является относительно молодой ее частью: первые сведения об их синтезе и свойствах появились около 50 лет назад и были связаны с перспективами использования в качестве компонентов высокоэнергетических композиций специального назначения. К настоящему времени накопилось достаточно значительное количество публикаций по синтезу и свойствам тетразолсодержащих полимеров и показана возможность их использования для селективного извлечения переходных и благородных металлов из различных систем, изготовления рН-термочувствительных материалов, протонпроводящих мембран для топливных элементов, мембран для разделения газов, хемосенсоров, супервлоадсорбентов, микрокаеистых монолитных материалов с высокой механической прочностью и др. Тем не менее, широкое практическое использование тетразолсодержащих полимеров в настоящее время сдерживается недостаточной изученностью химии этих соединений, а также, в определенной степени, сложностью и повышенной опасностью методов их получения. В этом плане, поли-5-винилтетразолаты переходных металлов не являются исключением: в научной литературе отсутствуют какие-либо сведения, касающиеся разработки способов их синтеза и исследования физико-химических свойств. С учетом этого, тема диссертации представляется весьма актуальной как в научном, так и в практическом отношении. Немаловажно также, что указанные металлсодержащие полимеры могут быть получены на основе отечественного сырья.

Таким образом, выполнение настоящего исследования было мотивировано, с одной стороны, наличием указанных выше проблем, а с другой – возможностью получения новых фундаментальных результатов, имеющих важное значение для развития химии и технологии тетразолсодержащих полимеров. При постановке диссертационной работы предполагалось, что ее выполнение приведет к тому, что тетразолсодержащие полимеры станут более доступным классом соединений, имеющим перспективы практического использования, в том числе и в химической промышленности Республики Беларусь.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг., а именно направлениям 2. «Химический синтез и продукты» и 3. «Медицина и фармация», утвержденных постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 г. № 190 «Об утверждении перечня

приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы».

Работа выполнялась на кафедре неорганической химии Белорусского государственного университета и в лаборатории химии конденсированных сред Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» в рамках ГПНИ «Химические технологии и материалы» (подпрограмма «Новые химические технологии и продукты») по заданию 1.08 «Формирование и изучение взаимосвязи «состав-структура-свойства» новых молекулярно-организованных, гибридных и координационных соединений на основе полиазотистых гетероциклов» (2016–2020 гг., № гос. рег. 20161364).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка методов получения, исследование строения и физико-химических свойств поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II), палладия (II) и продуктов их термолиза.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать рациональные методы получения поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II) и с использованием современных физико-химических методов исследования изучить их состав и строение;
- исследовать физико-химические свойства поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II), включая процессы их термического разложения;
- исследовать состав и строение продуктов термолиза поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II);
- изучить возможность использования продуктов термолиза поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II) в качестве катализаторов в различных процессах органического синтеза.

Научная новизна и практическая значимость полученных результатов работы состоит в том, что впервые разработан метод получения поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II) с максимальным содержанием металла в их составе, предложены модели их строения и изучены физико-химические свойства. Впервые исследованы процессы термического разложения поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II) и показана возможность получения таким путем металлосодержащих полимерных композитов, являющихся перспективными для практического использования гетерогенными рециклируемыми катализаторами различных процессов органического синтеза. С использованием полученных металлосодержащих полимерных композитов в качестве катализаторов разработаны эффективные методы получения широкого круга труднодоступных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов, исследо-

вана их антибактериальная активность и показана перспективность использования для создания новых антимикробных лекарственных средств.

Положения, выносимые на защиту:

– экспериментально обоснованные условия получения поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II), позволяющие достичь максимального содержания металла (не менее 96 % от теоретически возможного) в их составе;

– совокупность экспериментальных (ИК-спектроскопия) и теоретических (квантово-химические расчеты в рамках методов теории функционала плотности) результатов изучения поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II), палладия (II) и продуктов их термического разложения, позволившая предложить модели их строения;

– совокупность экспериментальных (физические и физико-химические методы анализа) результатов по исследованию процессов термического разложения поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II), на основании которой разработан метод получения металлсодержащих композитов, состоящих из полимерной матрицы и инкорпорированных в неё наноразмерных частиц меди, никеля и палладия;

– результаты исследования каталитической активности продукта термического разложения поли-5-винилтетразолат меди (II), которые позволили предложить его в качестве высокоэффективного гетерогенного рециклируемого катализатора реакций окислительного кросс-сочетания терминальных арилацетиленов и 1,3-диполярного циклоприсоединения органических азидов к терминальным ацетиленовым углеводородам;

– результаты исследования каталитической активности продукта термического разложения поли-5-винилтетразолат палладия (II), подтверждающие его высокую эффективность в качестве гетерогенного рециклируемого катализатора реакций C–C сочетания по Сузуки-Мияура и восстановления нитроароматических соединений до ароматических аминов;

– результаты фармакологического скрининга синтезированных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов, свидетельствующие о перспективности их дальнейшего изучения с целью создания на их основе новых эффективных антимикробных препаратов.

Личный вклад соискателя ученой степени. Соискатель принимал непосредственное участие в анализе научной и патентной литературы, выполнении эксперимента, интерпретации полученных результатов и подготовке публикаций. Постановка цели и задач диссертационной работы, а также планирование и обсуждение полученных результатов осуществлялось совместно с научным руководителем к.х.н. Ю.В. Григорьевым. Количественный анализ образцов на содержание металлов методом иодометрического титрования проводился н. сотр. И.М. Григорьевой (НИИ ФХП БГУ). Рентгенодифракционный анализ и энерго-

дисперсионная спектроскопия проводились совместно с к.х.н., доцентом Л.С. Ивашкевич (НИИ ФХП БГУ) и к.х.н., доцентом А.С. Ляховым (НИИ ФХП БГУ). Термогравиметрические кривые записывались вед. химиком-инженером Л.И. Панько (НИИ ФХП БГУ). ИК-спектры и гранулометрические кривые записывались мл. н. сотр. В.А. Будевичем (ГУ «НПЦ Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь»). Квантово-химические расчеты проводились совместно с к.х.н., доцентом Вит.Э. Матулисом (БГУ). Хромато-масс-спектрометрический анализ низкомолекулярных органических соединений проводился совместно с к.х.н. И.П. Едимечевой (НИИ ФХП БГУ).

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты исследований докладывались и обсуждались на Всероссийской школе-конференции с международным участием «Байкальская школа-конференция по химии–2017» (Иркутск, 2017), на XX молодежной школе-конференции по органической химии (Казань, 2017), 27-ой Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017), 8-ой Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения 2018» (Минск, 2018), пятой Республиканской конференции по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ–2017» (Минск, 2017), второй Всероссийской школе-конференции с международным участием «Байкальская школа-конференция по химии» (Иркутск, 2018). Результаты работы используются в учебном процессе при проведении лабораторного практикума по курсу «Высокомолекулярные соединения» на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета БГУ и лабораторного практикума по курсу «Фармацевтическая химия» на кафедре фармацевтической химии фармацевтического факультета БГМУ, что подтверждено актами об их практическом использовании.

Опубликование результатов диссертации. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 2 статьи в зарубежных и 4 статьи в отечественных рецензируемых научных журналах и сборниках научных трудов, включенных в Перечень научных изданий, рекомендованных ВАК Беларуси, 1 статья в сборнике научных трудов конференций и 7 тезисов докладов научных конференций. Получен 1 евразийский патент на изобретение. Общий объем опубликованных материалов составляет 4,0 авторского листа, что соответствует пункту 18 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоения ученых званий в Республике Беларусь».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, перечня сокращений и условных обозначений, общей характеристики работы, трех глав, заключения, библиографического списка и приложений. Диссертация изложена на 148 стр. и включает 67 рисунков (на 56 стр.), 24 таблицы (на 24 стр.), 6 приложений (на 6 стр.). Библиографический список объемом 15 стр. содержит 192 наименования, включая 15 публикаций соискателя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе приведен обзор литературных источников по синтезу, свойствам и использованию тетразолсодержащих полимеров, а также выявлены некоторые из нерешенных вопросов в области химии этих соединений, определившие цели и задачи данного исследования.

Во второй главе описаны использованные при выполнении работы реагенты и методы исследования, разработанные методы синтеза и термолиза поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II), а также методики использования продуктов термолиза поли-5-винилтетразолатов Cu(II) и Pd(II) в реакциях получения 1,4- и 1,4,5-замещенных-1*H*-1,2,3-триазолов, в процессах кросс-сочетания терминальных ароматических ацетиленов, в реакции кросс-сочетания иодбензола и фенилборной кислоты по Сузуки-Мияура и в восстановлении нитробензола в анилин по Мотт-Шоттки.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов.

Синтез поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II). Известно, что наиболее удобным в экспериментальном плане путем получения тетразолатов металлов является смешивание водных растворов соли металла и NH-незамещенного тетразола. В случае поли-5-винилтетразола (ПВТ) (степень тетразолирования 97–98 %) этот подход к получению поли-5-винилтетразолатов многовалентных металлов неприемлем, поскольку исходный полимер абсолютно нерастворим в воде. В связи с этим в рамках настоящей работы изучена возможность получения медной соли ПВТ (Cu-ПВТ) путем добавления раствора ПВТ в диметилформамиде в водные растворы CuX_2 ($X = Cl, Br$ или NO_3). В результате установлено, что, независимо от соотношения используемых реагентов и концентрации их растворов, этот подход позволяет получать Cu-ПВТ с массовой долей меди не более 12 %, что составляет около половины от теоретически возможного количества и свидетельствует о неполном протекании процесса замещения ионов водорода в тетразольных фрагментах ПВТ ионами Cu^{2+} . Такое протекание процесса, в первую очередь, может быть связано с нерастворимостью ПВТ в воде, что приводит к параллельному протеканию процессов как ионного обмена, так и осаждения исходного полимера в неизменном виде.

Поли-5-винилтетразолат меди с содержанием меди, близким к теоретически возможному (~ 24 %), удалось получить путем взаимодействия раствора поли-5-винилтетразолатата натрия с водными растворами CuX_2 ($X = Cl, Br$ или NO_3). При этом максимальный выход поли-5-винилтетразолатата меди, составляющий 95 % от теоретического, достигается при использовании мольного соотношения ПВТ и CuX_2 , равного 1 : 2. Схема синтеза приведена на рисунке 1.

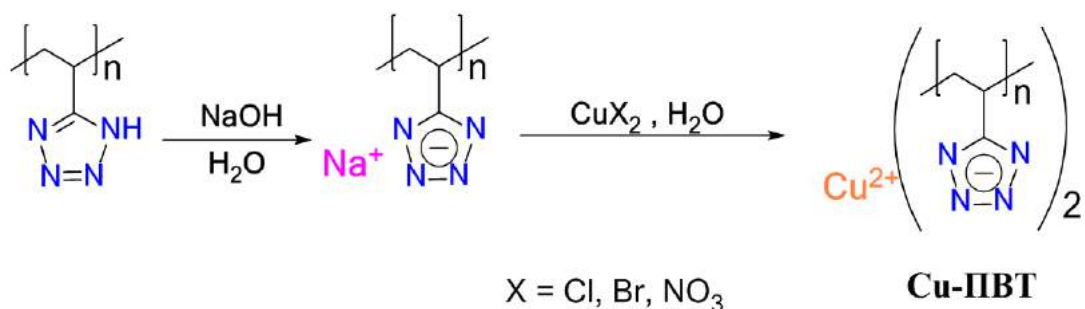


Рисунок 1. – Схема синтеза медной соли ПВТ

На основании данных, полученных методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, из исследованных солей меди для получения Cu-ПВТ наиболее предпочтительным является использование $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, поскольку только в этом случае в получаемом продукте примесей исходного нитрата меди (II) не обнаруживается. При использовании хлорида или бромиды меди (II) полностью освободить получаемый Cu-ПВТ от примесей галогенид ионов не удастся.

Детальное изучение процесса получения Cu-ПВТ позволило установить, что окраска и внешний вид, а следовательно, и структура получаемой соли существенно зависят от концентраций используемых растворов, а также от мольного соотношения Na-ПВТ – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Таблица 1).

Таблица 1. – Влияние концентрации раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на внешний вид и содержание Cu в получаемой Cu-ПВТ¹⁾

№ Образца Cu-ПВТ	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		Внешний вид полученного Cu-ПВТ	Масс. доля меди, % ²⁾
	V _{р-ра} , мл	n, ммоль		
1	10	13,5	Темно-синий аморфный порошок	20,7
2	20	13,5	Синий аморфный порошок	21,3
3	40	13,5	Светло-синий пластинчатый порошок	21,9
4	80	13,5	Изумрудно-зеленый пластинчатый порошок	21,2
5	10	67,0	Темно-синий аморфный порошок	23,6
6	10	13,5	Темно-синий аморфный порошок	21,1
7	10	6,7	Синий аморфный порошок	22,5
8	10	3,4	Светло-синий пластинчатый порошок	19,1
9	10	1,7	Изумрудно-зеленый пластинчатый порошок	20,2

Примечания:

- 1) в каждом случае использовали 20 мл раствора, содержащих 6,7 ммоль Na-ПВТ;
- 2) массовую долю меди (%) определяли как среднее арифметическое от трёх параллельных определений.

Образцы 1, 2 и 5–7 выпадают в осадок из реакционной смеси непосредственно после смешивания исходных растворов, что дает основание сделать

предположение о том, что это связано с более высокой ионной силой раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ используемого для получения Cu-ПВТ. При получении образцов 3, 4, 8 и 9 в результате смешивания водных растворов Na-ПВТ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ образование осадка не происходит и наблюдается повышение вязкости реакционной смеси вплоть до полной потери её текучести.

Анализ результатов, полученных при исследовании методом ротационной вискозиметрии изменений динамической вязкости образцов 3, 8 и 9, позволяет сделать вывод о том, что в растворах с концентрацией ионов $\text{Cu}(\text{II})$, близким к $0,23 \text{ моль/дм}^3$, полимерная цепь склонна к нахождению преимущественно в глобулярной форме за счет образования внутримолекулярных ионных и координационных связей ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с атомами азота тетраэдрических циклов. Для растворов с содержанием ионов $\text{Cu}(\text{II})$, близким к $0,11 \text{ моль/дм}^3$ наблюдается переход полимера из более развернутой в более свернутую форму, а в растворах с содержанием ионов $\text{Cu}(\text{II})$, близким к $0,06 \text{ моль/дм}^3$, полимерная цепь преимущественно находится в более развернутой форме.

Подход, разработанный для получения Cu-ПВТ, оказался оптимальным и для получения никелевой и палладиевой солей ПВТ с максимальным содержанием металла в составе. При этом закономерности, обнаруженные при изучении процессов синтеза Cu-ПВТ, в полной мере проявляются и при синтезе Ni-ПВТ и Pd-ПВТ.

Определение состава продуктов взаимодействия ионов Ni(II) и Cu(II) с раствором Na-ПВТ методом абсорбционной спектрофотометрии. При до-

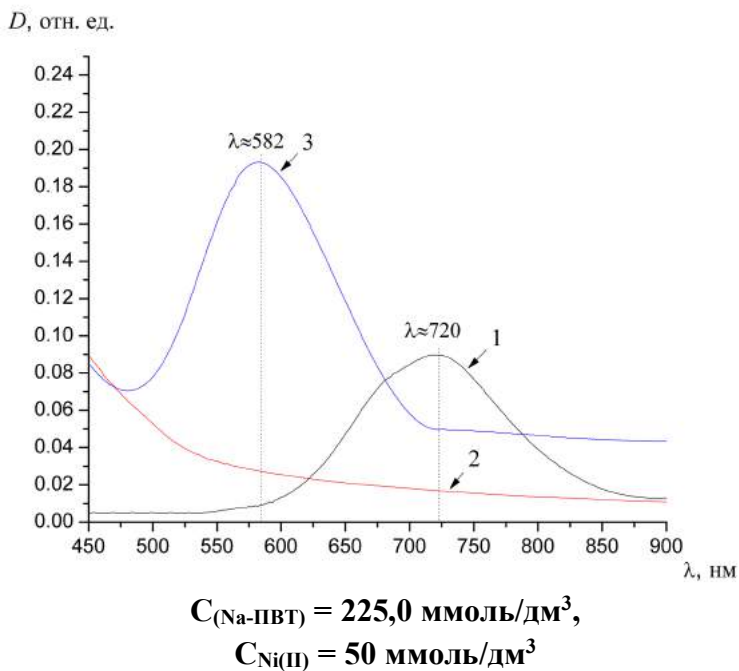


Рисунок 2. – Фрагменты электронных спектров поглощения водных растворов нитрата Ni(II)(1), Na-ПВТ(2) и продуктов их взаимодействия(3)

бавлении нитрата Ni(II) к водному раствору Na-ПВТ наблюдается смещение полосы поглощения при 720 нм (Рисунок 2), характерной для свободных ионов Ni(II), в область меньших значений длины волны 582 нм, а также возрастание ее интенсивности, что связано с изменением коэффициентов молярной экстинкции при образовании макромолекулярного металлокомплекса (ММК) Na-ПВТ с ионами Ni(II).

Образование ММК хорошо проявляется и в электронно-абсорбционных спектрах водных растворов продук-

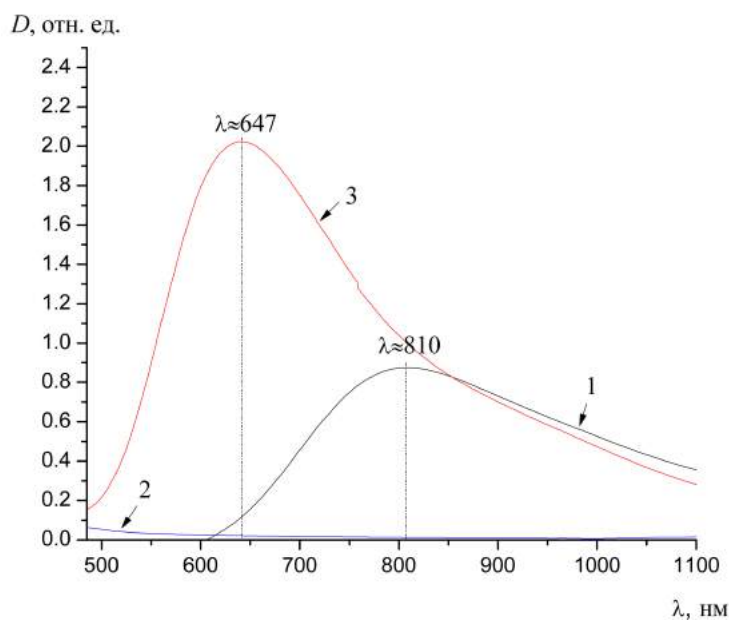
тов взаимодействия Na-ПВТ с нитратом Cu(II): в видимой области электронного спектра поглощения наблюдается гипсохромный сдвиг максимума, соответствующего нитрату Cu(II) (Рисунок 3). Исчезновение максимума поглощения при 810 нм, характерного для водного раствора нитрата Cu(II), сопровождается появлением максимума поглощения при 647 нм, что может быть объяснено разрушением связи Cu(II) с нитрат ионом и образованием ММК.

Образование ММК состава 1 : 1 ($\lg \beta = 0,75 \pm 0,19$) на начальном этапе формирования поли-5-винилтетразолата меди при добавлении нитрата Cu(II) к водным растворам Na-ПВТ подтверждено также методом абсорбционной спектроскопии.

Квантово-химическое и ИК-спектроскопическое исследование структуры поли-5-винилтетразолата Cu(II). Для оценки координационных свойств аниона поли-5-винилтетразолия был проведен квантово-химический расчет распределения в нём молекулярного электростатического потенциала и установлено, что наибольшая электронная плотность в поли-5-винилтетразолий анионе сконцентрирована на атомах N(1), N(2) и N(3) тетразольного цикла, что дает основание с высокой вероятностью полагать, что формирование медной соли поли-5-винилтетразола протекает за счет взаимодействия между ионами Cu(II) и одним из вышеперечисленных атомов азота.

Принимая во внимание тот факт, что медная соль ПВТ представляет собой нерастворимый ни в каких растворителях аморфный порошок, и единственным доступным методом установления структуры соли является ИК-спектроскопия, этот метод в сочетании с квантово-химическими расчетами был использован для установления мест наиболее вероятной координации ионов меди (II) с циклическими атомами азота N(1), N(2) и N(3) в поли-5-винилтетразолий анионе.

В результате показано, что наибольшая согласованность между экспериментальным и расчетным ИК-спектрами наблюдается для модели включающей два типа координационных центров: первый тип реализуется за счет координации двух ионов Cu(II) с лигандом через атомы N(1) и N(3) тетразольного цикла,



$$C_{(\text{Na-ПВТ})} = 225,0 \text{ ммоль/дм}^3,$$

$$C_{\text{Cu(II)}} = 50 \text{ ммоль/дм}^3$$

Рисунок 3. – Фрагменты электронных спектров поглощения водных растворов нитрата Cu(II)(1), Na-ПВТ(2) и продуктов их взаимодействия(3)

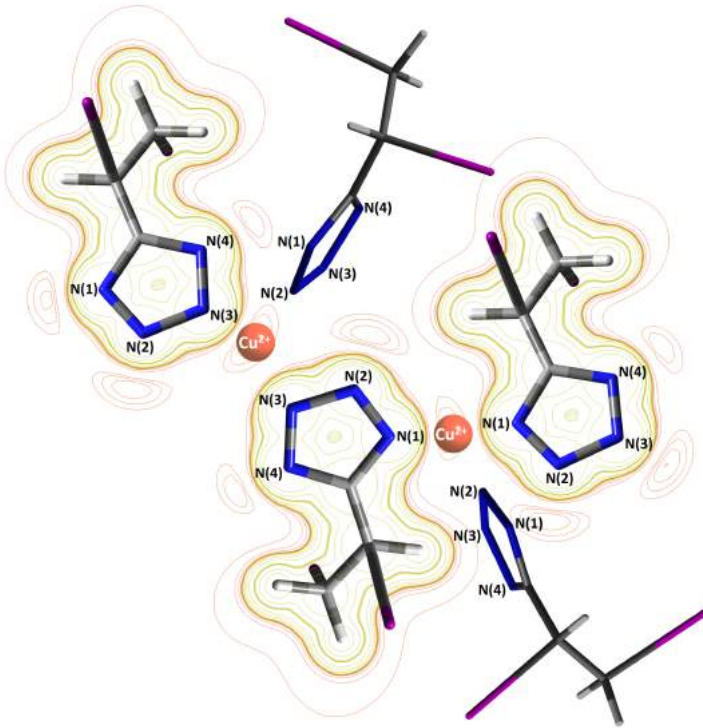


Рисунок 4. – Предлагаемая модель строения поли-5-винилтетразолата меди (II)

а второй тип – посредством координации одного иона Cu(II) с лигандом через атом N(2) тетразольного цикла (Рисунок 4).

Термолиз поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II) и палладия (II). Образцы поли-5-винилтетразолата Cu(II) , полученные в различных условиях, исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты ТГ- и ДСК анализа приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 следует, что термическое разложение в атмосфере воздуха всех полученных

образцов поли-5-винилтетразолата Cu(II) протекает экзотермично, при этом для образцов 1–7 наблюдается два экзоэффекта с максимумами в интервалах 225–234 и 359–372 °С. Следует отметить, что интенсивность экзоэффекта 1 существенно снижается при уменьшении концентрации раствора $\text{Cu(NO}_3)_2$, применяемого для получения соответствующего образца поли-5-винилтетразолата Cu(II) , а для образцов 8 и 9, полученных с использованием 0,34 и 0,17 моль/дм³ раствора $\text{Cu(NO}_3)_2$, этот экзоэффект исчезает полностью. Учитывая примерно равное содержание меди во всех изученных образцах, а также тот факт, что для их получения использовался ПВТ с одинаковой степенью тетразо-

Таблица 2. – Данные ТГ- и ДСК-исследования полученных образцов Cu-ПВТ

№ Образца Cu-ПВТ	Экзоэффект 1		Экзоэффект 2		Масс. доля остатка, %
	T, °C	$-\Delta H_1$, Дж/г	T, °C	$-\Delta H_2$, Дж/г	
1	233,3	1021	360,6	520	44,6
2	234,0	694	362,1	572	53,6
3	227,2	443	360,1	450	53,7
4	231,0	340	361,6	393	54,5
5	232,5	1066	363,1	455	44,6
6	234,0	940	358,9	560	46,2
7	225,3	177	362,6	499	58,1
8	–	–	372,0	617	61,2
9	–	–	369,6	580	66,7

Примечание – условия синтеза образцов (1–9) приведены в таблице 1.

лирования (97–98 %), такая зависимость характера термического разложения образцов Cu-ПВТ от условий их получения может быть связана с особенностями строения образующегося сшитого полимера и, как следствие, с различиями механизмов термического распада тетразольных циклов, входящих в его состав. С большей долей вероятности, экзоэффект 1, проявляющийся при термолизе поли-5-винилтетразолату Cu(II), обусловлен разложением тетразольных циклов, координирующихся с двумя ионами Cu(II) через атомы N(1) и N(3) тетразольного цикла, а экзоэффект 2 может быть связан с разложением тетразольных циклов, координирующихся с одним ионом Cu(II) через атомы N(2) тетразольного цикла.

В результате термолиза поли-5-винилтетразолату Cu(II) образуется продукт, представляющий собой порошок черного цвета, морфология поверхности которого исследована методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 5) и установлено, что он представляет собой пористый материал с однородной структурой, имеющий макропоры округлой формы диаметром от 0,1 до 5 мкм. Для описания полученного материала по типу пор исследована его сорбционная активность по отношению к веществам-маркерам – метиленовому голубому (МГ) и иоду – из водных растворов.

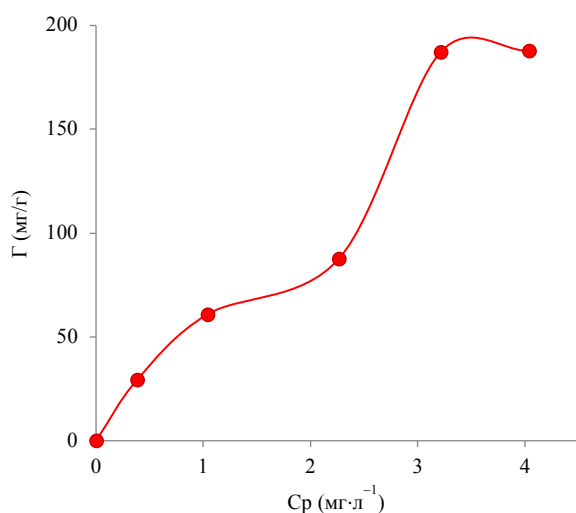


Рисунок 6. – Изотерма адсорбции метиленового голубого продуктом термолиза Cu-ПВТ

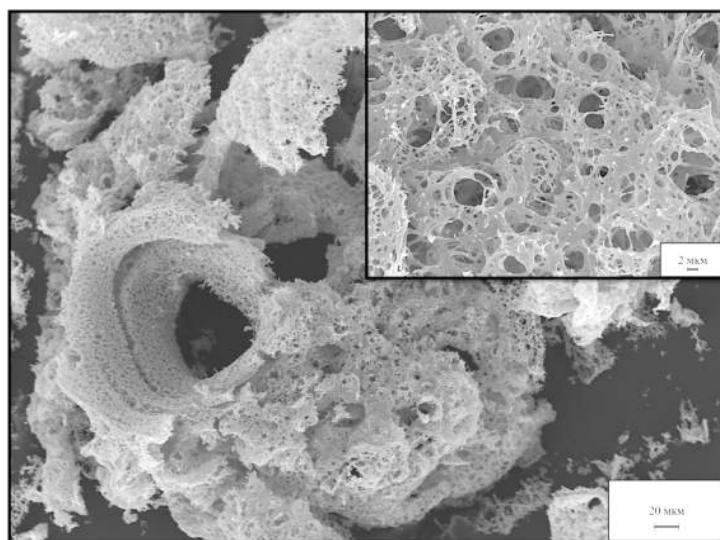


Рисунок 5. – Данные сканирующей электронной микроскопии, фотографии продукта термолиза поли-5-винилтетразолату Cu(II)

Согласно классификации изотерм адсорбции по IUPAC, изотерма адсорбции метиленового голубого продуктом термолиза Cu-ПВТ (Рисунок 6) относится к типу IV, характерному для материалов с преимущественным преобладанием мезопор. При этом сорбционная емкость продукта термолиза Cu-ПВТ по МГ составляет 188 ± 8 мг/г, что свидетельствует о наличии мезопор в продукте термолиза Cu-ПВТ. Сорбционная активность продукта термолиза Cu-ПВТ в отношении иода, являющегося маркером микропор, составила 1524 ± 2 мг/г.

Таким образом, на основании проведенного морфологического исследования поверхности продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата меди(II) и его сорбционной активности можно заключить, что продукт термоллиза Cu-ПВТ представляет собой пористый материал, содержащий макро-, мезо- и микропоры. В результате изучения распределения частиц продукта термоллиза Cu-ПВТ по размерам методом лазерной дифракции в водной и воздушной дисперсионных средах установлено, что минимальный размер частицы продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата Cu(II) составляет $28,0 \pm 0,2$ мкм.

Фазовый состав продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата Cu(II) был определен методом рентгенодифракционного анализа (Рисунок 7). На рентгенограмме в диапазоне $2\theta = 5-80^\circ$ наблюдаются брэгговские отражения (111), (200) и (220) металлической меди (PDF # 4-836). Определенный по уширению рефлексов на рентгенограмме примерный размер кристаллов меди позволяет отнести их к нанокристаллам и составляет около 30 нм. Наличие на рентгенограмме аморфного гало в диапазоне $2\theta = 5-35^\circ$ свидетельствует о наличии в составе продукта термоллиза Cu-ПВТ аморфной органической матрицы.

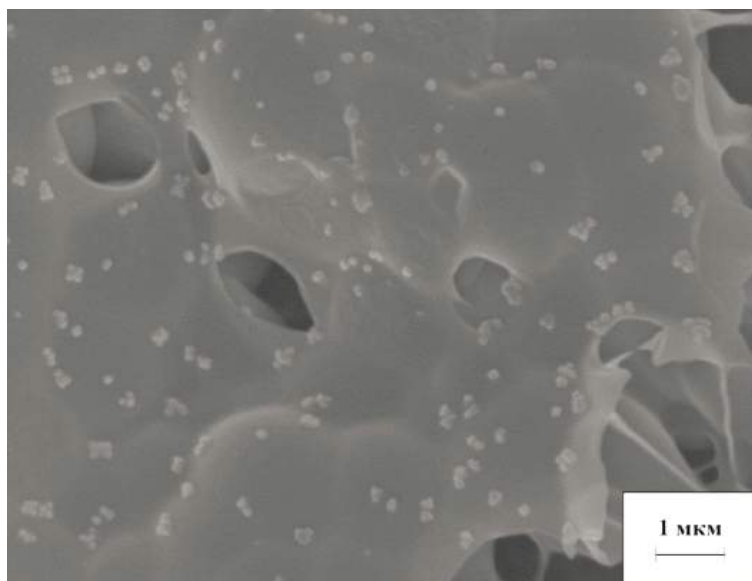


Рисунок 8. – Данные сканирующей электронной микроскопии, фотография отдельно взятой частицы продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата Cu(II)

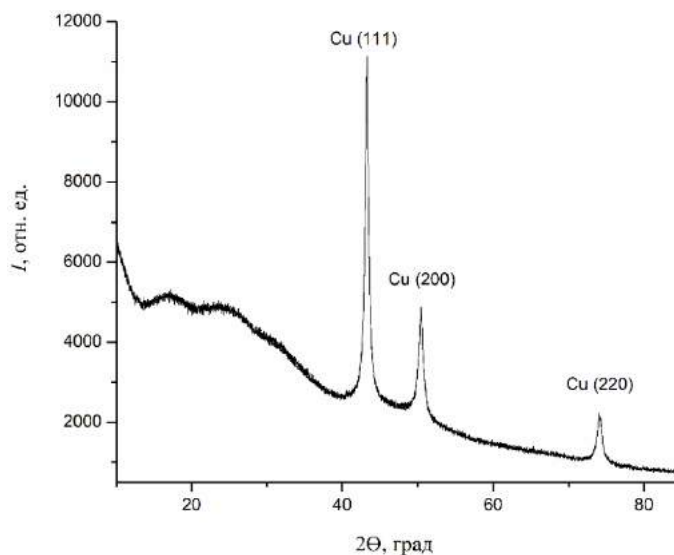


Рисунок 7. – Рентгенограмма порошка, полученного термоллизом поли-5-винилтетразолата Cu(II)

Анализ изображения продукта термоллиза Cu-ПВТ, полученного методом СЭМ (Рисунок 8), позволяет сделать вывод о том, что вышеупомянутое аморфное гало соответствует полимерному компоненту, в который инкорпорированы наночастицы меди.

С целью определения строения полимерной матрицы, образующейся в результате термоллиза Cu-ПВТ, в рамках настоящей работы проведено

ИК-спектроскопическое и квантово-химическое исследование продуктов термоллиза поли-5-винилтетразола и Cu-ПВТ. Сравнение экспериментальных ИК-спектров продуктов термоллиза поли-5-винилтетразола и его медной соли показало их высокую схожесть, что позволяет сделать вывод о том, что термическое разложение ПВТ и Cu-ПВТ

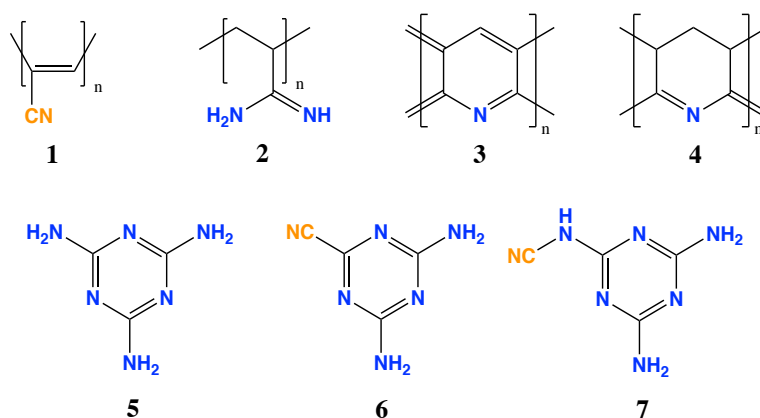


Рисунок 9. – Качественный состав продуктов термоллиза ПВТ

приводит к образованию идентичных по строению продуктов. С учетом проведенного анализа, а также основываясь на возможностях распада химических связей в процессе термоллиза, нами были предложены структуры семи наиболее возможных структур, образующихся в результате термоллиза ПВТ (Рисунок 9), и рассчитанные для них ИК-спектры сопоставлены с экспериментальным ИК-спектром продукта термоллиза. Сравнение расчетных и экспериментальных частот ИК-спектров показало, что наилучшее соответствие между спектрами наблюдается для структуры **1**, что также согласуется с данными элементного анализа. Присутствие в продукте термоллиза других структур, в частности, **3**, также представляется возможным, так как, согласно расчетным данным, пики от данных структур могут маскироваться пиками, принадлежащими структуре **1**.

Как и в случае Cu-ПВТ, разложение поли-5-винилтетразолатов Ni(II) и Pd(II) также проходит в экзотермичном режиме и характеризуется наличием двух экзоэффектов: для Ni-ПВТ в интервале 240–280 и 320–370 °С, а для Pd-ПВТ в интервале 275–308 и 320–390 °С. Исследование продуктов термоллиза поли-5-винилтетразолатов никеля и палладия методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенодифракционного анализа показало, что в результате их термического разложения в атмосфере воздуха, также как и в случае термоллиза Cu-ПВТ, образуются порошки черного цвета, представляющие собой полимерные рентгеноаморфные пористые матрицы с инкорпорированными наночастицами никеля и палладия, соответственно. Из уширения рефлексов на рентгенограммах следует, что средний размер кристаллов никеля и палладия в продуктах термоллиза Ni(II)- и Pd(II)-ПВТ составляет порядка 20 нм, что позволяет отнести их к нанокристаллам. Других кристаллических фаз в изученных образцах не обнаружено.

Продукт термоллиза Cu-ПВТ как эффективный гетерогенный катализатор реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения и кросс-сочетания терминальных ацетиленовых углеводородов. Исследование каталитической

активности продукта термолитиза Cu-ПВТ в качестве гетерогенного катализатора (*Cu-Kam*) в реакциях получения 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных триазолов проводилось как в системе с непосредственным использованием соответствующего органического азида, так и в мультикомпонентной системе, в которой органический азид получали *in situ* (Рисунок 10).

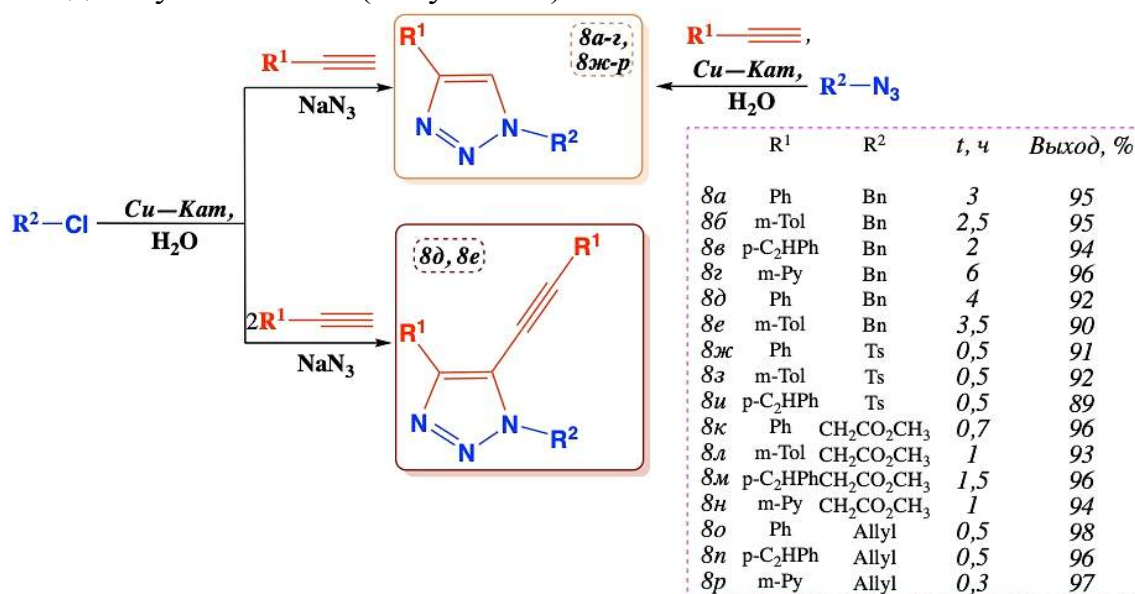
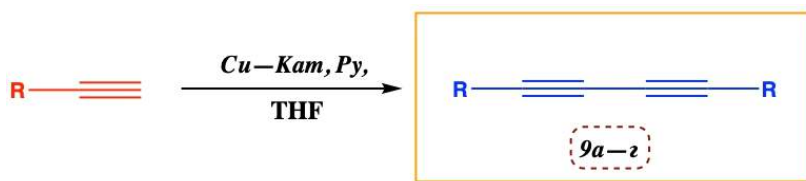


Рисунок 10. – Общая схема синтеза 1,4- и 1,4,5-замещённых 1H-триазолов

В качестве модельной реакции, используемой для подробного изучения каталитической активности продукта термолитиза Cu-ПВТ, была выбрана реакция одностадийного трехкомпонентного синтеза 1-бензил-4-фенил-1H-1,2,3-триазола **8а**.

В результате установлено, что максимальный выход соединения **8а** достигается при проведении процесса при комнатной температуре в присутствии 5 и более мол. % *Cu-Kam* в качестве катализатора и при использовании в качестве растворителя деионизированной воды. Активность катализатора без уменьшения выхода целевого продукта сохраняется на протяжении семи циклов. В оптимизированных условиях в рамках настоящей работы в аналогичных условиях был проведен каталитический синтез широкого круга 1,4-ди- и 1,4,5-тризамещенных 1H-1,2,3-триазолов (**8б–п**). Каталитическая активность *Cu-Kam* в реакциях окислительного кросс-сочетания терминальных арилацетиленов изучена на примере синтеза 1,4-дифенилбута-1,3-диена **9а** (Рисунок 11) и установлено, что катализатор сохраняет свою эффективность на протяжении семи реакционных циклов при проведении процесса при комнатной температуре и использовании в качестве



9а: R=Ph, 98%; **9б:** R=m-Tol, 90%; **9в:** R=m-Py, 91%; **9г:** R=m-Aniline, 82%.

Рисунок 11. – Схема синтеза 1,4-диарилбута-1,3-диена

растворителя ТГФ, а в качестве основания – пиридина. После оптимизации условий проведения реакции кросс-сочетания на примере синтеза 1,4-дифенилбута-1,3-диина в аналогичных условиях был проведен каталитический синтез 1,4-диарилбута-1,3-дионов (**96–г**).

Продукт термолиза Pd-ПВТ как эффективный катализатор реакции Сузуки-Мияура и восстановления нитроароматических соединений. Как правило, для получения 1,1'-биариллов используют реакции образования углерод-углеродной связи, катализируемые различными нерезицируемыми комплексными соединениями палладия. Наиболее перспективной из них является катализируемая палладий-органическими соединениями реакция Сузуки-Мияуры, представляющая собой сочетание арилгалогенидов с арилборными кислотами. Нами, на примере получения 1,1'-бифенила, изучена возможность использования в качестве гетерогенного катализатора в этой реакции продукта термолиза поли-5-винилтетразолата палладия (*Pd-Kam*) (Рисунок 12).

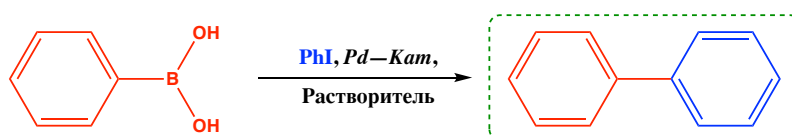


Рисунок 12. – Схема синтеза 1,1'-бифенила

В результате установлено, что использование 5 и более мол. % *Pd-Kam* в этой реакции позволяет получать целевой продукт при комнатной температуре при проведении процесса в воде. Катализатор сохраняет высокую каталитическую активность, обеспечивая выход целевого продукта более 90 %, на протяжении шести реакционных циклов.

Как показано на примере реакции каталитического восстановления нитробензола до анилина с использованием в качестве восстановителя муравьиной кислоты, продукт термолиза поли-5-винилтетразолата также является эффективным катализатором восстановления нитроароматических соединений (Рисунок 13).

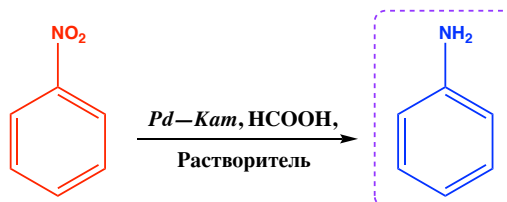


Рисунок 13. – Схема каталитического гидрирования нитробензола

Реакция практически полностью проходит за 3 ч в присутствии 1 и более мол. % *Pd-Kam* с выходом целевого продукта более 90 % на протяжении восьми реакционных циклов. Наиболее эффективным, доступным, дешёвым и безопасным для окружающей среды растворителем для изученной реакции является деионизированная вода.

Антимикробная активность синтезированных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов в отношении к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам. Антимикробная активность триазолов (**8а–р**) исследована по отношению к *E. coli* (АТСС 25922), *S. aureus* (АТСС 6538) и выделенного от пациента мутантного патогенного штамма *S. aureus*. В качестве стандарта использовали применяемый в клинической практике антибиотик «Цефотаксим».

В результате проведенных исследований установлено, что все из исследованных соединений обладают умеренной антимикробной активностью в отношении штаммов *E. coli* (АТСС 25922) и *S. aureus* (АТСС 6538), уступая стандарту примерно на 25–35 %. В отношении мутантного патогенного штамма *S. aureus*, выделенного от пациента, активность большинства из исследованных триазолов близка к активности антибиотика «Цефотаксим», а соединения **8б**, **8е** и **8ж** ее превосходят на 8–16 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработан новый метод получения медной, никелевой и палладиевой солей поли-5-винилтетразола с содержанием меди, никеля и палладия, близким к теоретически возможному. Установлено, что вторичные структуры поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) существенно зависят от концентраций растворов Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂ и PdCl₂, применяемых в процессе их получения [3, 5, 6, 9, 10].

2. С использованием методов теории функционала плотности и ИК-спектроскопии предложена модель строения поли-5-винилтетразолатов Cu(II) и показано, что наилучшее соответствие между расчетным и экспериментальным ИК-спектрами наблюдается для модели, включающей два типа координационных центров: первый тип реализуется за счет координации двух ионов Cu(II) с лигандом через атомы N(1) и N(3) тетразольного цикла, а второй тип – посредством координации одного иона Cu(II) с лигандом через атом N(2) тетразольного цикла. Путём сопоставления расчетных и экспериментально полученных ИК-спектров установлено, что основной составляющей полимерной матрицы, образующейся в результате термолитиза поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) является полицианоацетилен [6, 12].

3. Методами ТГ и ДСК анализа установлено, что термическое разложение поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) характеризуется наличием двух экзоэффектов, величина одного из которых снижается (вплоть до полного исчезновения) с уменьшением концентраций растворов Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂ и PdCl₂, используемых для получения поли-5-винилтетразолатов вышеуказанных металлов. С использованием методов рентгенодифракционного анализа и СЭМ уста-

новлено, что продукты термоллиза поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) представляют собой пористую полимерную рентгеноаморфную матрицу с инкорпорированными наночастицами меди, никеля и палладия, соответственно. Результаты исследования сорбционной активности продуктов термоллиза поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) позволяют заключить, что они содержат в своем составе, помимо макропор, мезопоры и микропоры. Методом лазерной дифракции изучено распределение частиц продуктов термоллиза поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) по размерам и установлено, что они представляют собой конгломераты из частиц следующих размеров: для продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата Cu(II) – $28,0 \pm 0,2$ мкм, продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата Ni(II) – $21,0 \pm 0,5$ мкм и для продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата Pd(II) – $37,5 \pm 0,4$ мкм [1, 3, 5, 10].

4. Установлено, что продукт термоллиза поли-5-винилтетразолата Cu(II) является эффективным катализатором реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения арилазидов к терминальным ацетиленовым углеводородам и окислительного кросс-сочетания арилацетиленов. При этом он выгодно отличается от применяемых в настоящее время катализаторов данных реакций возможностью многократного применения, высокой каталитической активностью, низкой каталитической нагрузкой, простотой в использовании и устойчивостью к действию воды и окислению кислородом воздуха [1, 2, 7, 8, 13–15].

5. Установлено, что продукт термоллиза поли-5-винилтетразолата Pd(II) является эффективным гетерогенным катализатором реакций C–C сочетания Сузуки-Мияура и восстановления нитроароматических соединений до ароматических аминов. При этом он является рециклируемым, имеет низкую каталитическую нагрузку, прост в получении и использовании, устойчив к действию воды и окислению кислородом воздуха [6, 11].

6. В результате проведенных микробиологических испытаний установлено, что полученные 1,4- и 1,4,5-замещенные 1*H*-1,2,3-триазолы обладают антимикробной активностью как в отношении грамположительных (*S. aureus* (АТСС 6538)), так и грамотрицательных микробиологических (*E. coli* (АТСС 25922)) АТСС-культур. В случае мутантного штамма *S. aureus*, антибактериальная активность ряда изученных соединений близка к активности широко применяемого в клинической практике антибиотика «Цефотаксим», а некоторые соединения ее превосходят на 8–16 %, что свидетельствует о перспективности дальнейшего изучения биологической активности и токсичности синтезированных 1,2,3-триазолов с целью создания на их основе новых антимикробных препаратов [4].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные методы синтеза поли-5-винилтетразолатов меди(II), никеля(II) и палладия(II) имеют универсальный характер и могут быть использованы для получения широкого круга металлосодержащих солей поли-5-винилтетразола.

Поли-5-винилтетразолаты Cu(II), Ni(II) и Pd(II), удобные методы получения которых разработаны при выполнении диссертационной работы, потенциально перспективны для практического использования в качестве регуляторов скорости горения твердых энергоемких составов, компонентов пиротехнических смесей и др., а продукты их термического разложения, содержащие вышеуказанные металлы в наноразмерном состоянии, могут использоваться в качестве катализаторов в различных процессах органического синтеза:

– продукт термолиза поли-5-винилтетразолат Cu(II) является перспективным для практического использования катализатором реакций окислительного кросс-сочетания арилацетиленов и 1,3-диполярного циклоприсоединения арилизидов к терминальным ацетиленовым углеводородам.

– продукт термолиза поли-5-винилтетразолат Pd(II) высокоэффективен в качестве катализатора реакций C–C сочетания Сузуки-Мияура и восстановления нитроароматических соединений до ароматических аминов.

Результаты проведенного исследования антибактериальной активности синтезированных в работе 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов в отношении как грамположительных (*S. aureus* (ATCC 6538)), так и грамотрицательных (*E. coli* (ATCC 25922)) культур микроорганизмов свидетельствуют о перспективности дальнейшего их изучения с целью создания новых антимикробных лекарственных средств.

В настоящее время полученные при выполнении работы результаты используются в учебном процессе при проведении лабораторных занятий для студентов III курса химического факультета БГУ по дисциплине «Высокомолекулярные соединения», а также лабораторных занятий для студентов IV курса фармацевтического факультета БГМУ по дисциплине «Фармацевтическая химия».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных рецензируемых изданиях:

1. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of 1,4-diphenylbutadiyne-1,3 / **A.V. Zuraev**, Y.V. Grigoriev, L.S. Ivashkevich, A.S. Lyakhov, O.A. Ivashkevich // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2017. – Vol. 643, № 19. – P. 1215–1219.

2. Copper-polymer nanocomposite: An efficient catalyst for green Huisgen click synthesis / **A.V. Zuraev**, Y.V. Grigoriev, V.A. Budevich, O.A. Ivashkevich // *Tetrahedron Lett.* – 2018. – Vol. 59, № 16. – P. 1583–1586.

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

4. Синтеза и антибактериальная активность некоторых 1,4- и 1,4,5-замещенных-1*H*-1,2,3-триазолов по отношению к штамму *Staphylococcus aureus* / **А.В. Зураев**, А.В. Лишай, Ю.В. Григорьев, О.А. Ивашкевич // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 3. – С. 293–297.

5. **Зураев А.В.** Поли-5-винилтетразолаты меди, никеля и палладия: синтез и свойства / А.В. Зураев, Ю.В. Григорьев, О.А. Ивашкевич // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: О.А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. – Минск, 2018. – Вып. 14. – С. 64–71.

6. Исследование строения поли-5-винилтетразолата меди (II) и продукта его термоллиза методами DFT и ИК-спектроскопии / Вит.Э. Матулис, Е.Г. Рагойжа, **А.В. Зураев**, О.А. Ивашкевич // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: О.А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. – Минск, 2018. – Вып. 14. – С. 104–112.

Статьи в сборниках научных трудов конференций:

7. **Зураев, А.В.** Каталитическая активность медно-полимерного нанокompозита в синтезе 1,4-дифенилбутадиина-1,3 / А.В. Зураев, Ю.В. Григорьев, П.О. Дудченко // Байкальская школа-конференция по химии – 2017 : сб. науч. тр. Всерос. школы-конф. с межд. уч. БШКХ–2017, Иркутск, 15–19 мая 2017 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ» ; редкол.: И.А. Бабенко [и др.]. – Иркутск, 2017. – С. 225–226.

Тезисы докладов:

8. **Зураев, А.В.** Определение степени тетразолирования поли-5-винилтетразола / А.В. Зураев, И.М. Григорьева // Пятая Республиканская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ–2017» : сб. тез. докл., Минск, 19–20 мая 2017 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: Е.М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2017. – С. 115.

9. **Зураев, А.В.** Каталитическая активность медно-полимерного нанокompозита в синтезе 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов / А.В. Зураев, Ю.В. Григорьев // Тез. докл. XX Молодежн. школы-конф. по органической химии, Казань, 18–21 сентября 2017 г. / редкол.: В.П. Анаников [и др.] – Казань, 2017. – С. 138.

10. Synthesis and thermolysis of some salts of poly-5-vinyltetrazole / **A.V. Zuraev**, Y.V. Grigoriev, I.M. Grigorieva, O.A. Ivashkevich // Book of Abstr. 27-th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, 4-th Yang Conference School «Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds», Nizhny Novgorod, 2–6 October 2017 / ed.: I.L. Eremenko [et al.]. – Nizhny Novgorod, 2017. – P. P178.

11. **Зураев, А.В.** Каталитическая активность палладий-полимерного нанокompозита в синтезе 1,1'-бифенила / А.В. Зураев, Ю.В. Григорьев, О.А. Ивашкевич // Sviridov Readings 2018 : Book of Abstr. 8-th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, 10–13 April 2018 / ed.: T.N. Vorobyova [et al.]. – Minsk, 2018. – P. 106–107.

12. Quantum-chemical and IR-spectroscopic study of the processes of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate thermolysis / Vit.E. Matulis, E.G. Ragoyja, **A.V. Zuraev**, O.A. Ivashkevich // Sviridov Readings 2018 : Book of Abstr. 8-th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, 10–13 April 2018 / ed.: T.N. Vorobyova [et al.]. – Minsk, 2018. – P. 122–124.

13. **Зураев, А.В.** Катализируемый медно-полимерным нанокompозитом «click»-синтез 1-бензил-4-арил-1H-1,2,3-триазолов / А.В. Зураев, Ю.В. Григорьев, О.А. Ивашкевич // Sviridov Readings 2018 : Book of Abstr. 8-th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, 10–13 April 2018 / ed.: T.N. Vorobyova [et al.]. – Minsk, 2018. – P. 145–146.

14. Verbilo, С.М. Copper-polymer nanocomposite catalyst for synthesis of methyl-2(4-aryl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)acetates / С.М. Verbilo, **A.V. Zuraev** // Байкальская школа-конференция по химии : сб. тез. докл. II Всерос. школы-конф., посвящ. 100-летию Иркутского гос. ун-та и 85-летию хим. ф-та ИГУ БШКХ-2018, Иркутск, 24–28 сентября 2018 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ» ; редкол.: И.А. Бабенко [и др.]. – Иркутск, 2018. – С. 70.

Патенты:

15. Способ получения 1,4-дифенилбутадиина-1,3 реакцией кросс-сочетания : пат. 031533 ЕА : МПК С07С 2/76 (2006.01), С07С 15/50 (2006.01), В01J 23/70 (2006.01), В01J 31/06 (2006.01), В82У 40/00 (2011.01) / **А.В. Зураев**, Ю.В. Григорьев, И.М. Григорьева, О.А. Ивашкевич ; дата публ.: 31.01.2019.

РЕЗЮМЕ

Зураев Александр Викторович

Синтез и физико-химические свойства поли-5-винилтетразолатов Cu, Ni, Pd и продуктов их термолиза

Ключевые слова: поли-5-винилтетразол (ПВТ), ионы Cu(II), Ni(II), Pd(II), макромолекулярные металлокомплексы, термолиз поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II), Pd(II), наночастицы Cu, Ni, Pd, полицианоацетилен, гетерогенные рециклируемые катализаторы, клик-синтез, окислительное кросс-сочетание, микробиологическая активность.

Цель работы: целью исследования является разработка методов синтеза и исследование строения и физико-химических свойств поли-5-винилтетразолатов меди (II), никеля (II), палладия (II) и продуктов их термолиза.

Методы исследования: Фурье-ИК спектроскопия, спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C , абсорбционная спектрофотометрия, энергодисперсионная спектроскопия, лазерная дифракция, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, хромато-масс-спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия, ротационная вискозиметрия, элементный C, H, N анализ, рентгенофазовый анализ, метод функционала плотности.

Результаты работы и их новизна: разработан удобный и безопасный метод получения поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) с содержанием металла, близким к теоретически возможному. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что характер и энергетические параметры термического разложения поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II) существенно зависят от условий их получения. С использованием методов функционала плотности и ИК-спектроскопии впервые установлены структуры поли-5-винилтетразолатов Cu(II), Ni(II), Pd(II) и продуктов их термолиза. Показано, что продукты термолиза Cu(II)-, Ni(II)- и Pd(II)-ПВТ, представляют собой пористую полимерную матрицу с инкорпорированными наночастицами Cu, Ni и Pd, соответственно. Впервые установлено, что продукты термолиза Cu(II)- и Pd(II)-ПВТ являются эффективными гетерогенными катализаторами реакций кросс-сочетания терминальных арилацетиленов, клик-синтеза 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов, каталитического восстановления нитробензола в анилин и кросс-сочетания по Сузуки-Мияура. Установлена антибактериальная активность каталитически полученных 1,4- и 1,4,5-замещенных 1*H*-1,2,3-триазолов и показана перспективность их использования для создания новых антимикробных лекарственных средств.

Область применения: гетерогенный катализ, создание энергоемких материалов, медицина, учебный процесс.

РЭЗІЮМЭ

Зураеў Аляксандр Віктаравіч

Сінтэз і фізіка-хімічныя ўласцівасці полі-5-вінілтэтразалатаў
Cu, Ni, Pd і прадуктаў іх тэрмараскладу

Ключавыя словы: полі-5-вінілтэтразол (ПВТ), іёны Cu(II), Ni(II), Pd(II), макрамалекулярныя металакомплексы, тэрмарасклад полі-5-вінілтэтразалатаў Cu(II), Ni(II), Pd(II), наначасцінкі Cu, Ni, Pd, поліцыянаацэтылен, гетэрагенныя рэцыкліруемыя каталізатары, клік-сінтэз, акісляльнае крос-спалучэнне, мікрабіялагічная актыўнасць.

Мэта працы: мэтай даследвання з'яўляецца распрацоўка метадаў сінтэзу і даследаванне будовы і фізіка-хімічных ўласцівасцяў полі-5-вінілтэтразалатаў медзі (II), нікелю (II), паладыю (II) і прадуктаў іх тэрмолізу.

Метады даследавання: Фур'е-ІЧ спектраскапія, спектраскапія ЯМР ^1H і ^{13}C , абсарбцыйныя спектрафатометрыя, энергадысперсійная спектраскапія, лазерная дыфракцыя, тэрмагравіметрыя, дыферэнцыяльная сканавальная каларыметрыя, храмата-мас-спектраметрыя, сканавальная электронная мікраскапія, ратацыйная вісказіметрыя, элементны C, H, N аналіз, рэнтгенафазавы аналіз, метады функцыяналу шчыльнасці.

Вынікі працы і іх навізна: распрацаваны зручны і бяспечны метады атрымання полі-5-вінілтэтразалатаў Cu(II), Ni(II) і Pd(II) з утрыманнем металу, блізкім да тэрэтычнай магчымасці. Метадам дыферэнцыяльнай сканавальнай каларыметрыі вызначана, што характар і энергетычныя параметры тэрмічнага раскладання полі-5-вінілтэтразалатаў Cu(II), Ni(II) і Pd(II) істотна залежаць ад умоў іх атрымання. З выкарыстаннем метадаў функцыяналу шчыльнасці і ІЧ-спектраскапіі ўпершыню вызначаны структуры полі-5-вінілтэтразалатаў Cu(II), Ni(II), Pd(II) і прадуктаў іх тэрмараскладу. Паказана, што прадукты тэрмараскладу Cu(II)-, Ni(II)- і Pd(II)-ПВТ, уяўляюць сабой сітаватую палімерную матрыцу з інкарпараванымі наначасцінкамі Cu, Ni і Pd, адпаведна. Упершыню вызначана, што прадукты тэрмараскладу Cu(II)- і Pd(II)-ПВТ з'яўляюцца эфектыўнымі гетэрагеннымі каталізатарамі рэакцый крос-спалучэння тэрмінальных арылацэтыленаў, клік-сінтэзу 1,4- і 1,4,5-замешчаных 1*H*-1,2,3-трыазолаў, каталітычнага аднаўлення нітрабензолу ў анілін і крос-спалучэння па Сузукі-Міяура. Выяўленая антыбактэрыяная актыўнасць каталітычна атрыманых 1,4- і 1,4,5-замешчаных 1*H*-1,2,3-трыазолаў і паказана перспектыўнасць іх выкарыстання для стварэння новых антымікробных лекавых сродкаў.

Галіна ўжывання: гетэрагенны каталіз, стварэнне энергаёмістых матэрыялаў, медыцына, навучальны працэс.

SUMMARY

Zuraev Alexander Victorovich

Synthesis and physical-chemical properties of poly-5-vinyltetrazolates of Cu, Ni, Pd and their thermolysis products

Key words: poly-5-vinylterazole (PVT), Cu(II), Ni(II), Pd(II) ions, macromolecular metal complexes, thermolysis of poly-5-vinylterazolates of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Cu, Ni, Pd nanoparticles, polycyanoacetylene, heterogenous recycled catalysts, click-synthesis, oxidative cross-coupling, microbiological activity.

Aim of the work: the aim of the research is to develop methods for the synthesis and to investigate structure and physical-chemical properties of poly-5-vinyltetrazolates of copper (II), nickel (II), palladium (II) and the products of their thermolysis.

Methods of investigation: FT-IR spectroscopy, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, absorption spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, laser diffraction, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, gas chromatography–mass spectrometry, scanning electron microscopy, rotational viscometry, elemental C, H, N analysis, X-ray phase analysis, density functional method

Results and their novelty: Convenient and safety method for the preparation of poly-5-vinyltetrazolates of Cu(II), Ni(II) and Pd(II) with metal content close to the theoretically possible was developed. Using differential scanning calorimetry it was established that character and energetic parameters of thermal decomposition of poly-5-vinyltetrazolates of Cu(II), Ni(II), Pd(II) substantially depend on the their preparation conditions. With density functional method and IR spectroscopy it was first established the structures of poly-5-vinylterazolates of Cu(II), Ni(II), Pd(II) and their thermolysis products. It was shown that products of thermolysis of Cu(II)-, Ni(II)- and Pd(II)-PVT are porous polymeric matrix with incorporated Cu, Ni and Pd nanoparticles respectively. For the first time it was established that products of thermolysis of Cu(II)-, Ni(II)- and Pd(II)-PVT are effective heterogenous catalysts for the cross-coupling of terminal arylacetylenes, click-synthesis of 1,4- and 1,4,5-substituted 1*H*-1,2,3-triazoles, catalytic reduction of nitro-benzene to aniline and Suzuki-Miyaura cross-coupling. Antibacterial activity of catalytic prepared 1,4- and 1,4,5-substituted 1*H*-1,2,3-triazoles was established and perspectives for their use to create new antimicrobial pharmaceuticals was shown.

Fields of application: heterogeneous catalysis, creation of high-energy materials, medicine, training process.