

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
Химико-технологический институт  
Кафедра органической и биомолекулярной химии  
Лаборатория перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий

На правах рукописи

Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмед

**Разработка методов механосинтеза оксо- и азацепных олиго/полимеров и  
их производных**

Специальность 2.6.10. Технология органических веществ

Диссертация  
на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
Профессор РАН  
Зырянов Г. В.

Екатеринбург – 2023

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. МЕХАНОСИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1 Механосинтез проводящих полимеров.....	11
1.2 Механосинтез полистиролов и поли(2-винилнафталина) .....	13
1.3 Механосинтез полиазаметина .....	16
1.4 Механосинтез биополимеров и (био)деградируемых полимеров .....	17
1.5 Механосинтез полифенилонов.....	20
1.6 Механосинтез полианилинов и полиаминов .....	23
1.7 Механосинтез органических пористых полимеров .....	29
1.8 Механохимическая постмодификация полимеров.....	39
Выводы по литературному обзору .....	40
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	45
2.1. Механосинтез полиазаметинов .....	46
2.2. Механосинтез полимочевин .....	59
2.3. Механосинтез полиэфиров и поликарбонатов .....	64
2.3.1. Механосинтез пористых полимеров.....	64
2.3.2. Механосинтез хиральных полимеров.....	70
2.4. Механосинтез фосфор содержащих полимеров .....	74
2.5. Исследование прикладных свойств полученных соединений .....	78
2.5.1. Исследование электрохимических свойств полимеров 21,31 .....	78
2.5.2. Визуальное обнаружение цианид-аниона .....	80
2.5.3. Использование полимочевин для обнаружения анионов .....	84
2.6. Материальный баланс получения полиазаметина 15.....	89

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	111
Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.....	111
Список сокращений и условных обозначений.....	113
Список литературы .....	115

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Развитие современного общества требует создания новых функциональных материалов, включая полимеры, композиты и др., различного назначения. В свою очередь, растущая экологическая нагрузка на окружающую среду, прежде всего, из-за роста отходов химической промышленности и смежных отраслей, требует развития экологически безопасных и малоотходных методологий синтеза упомянутых выше материалов. Поэтому большое внимание уделяется так называемым «зеленым методам» лабораторного и промышленного синтеза. В частности, актуальными для производственных процессов являются направления синтеза, связанные с минимизацией реакционных стадий, протекающих в отсутствие катализаторов на основе переходных металлов, в водных растворах, в отсутствие растворителя, при комнатной температуре и др. Все эти подходы могут эффективно быть использованы в механохимических процессах. Принято считать, что в условиях механического воздействия можно эффективно осуществлять механодеполимеризацию/деструкцию полимеров, что сопровождается уменьшением их молекулярного веса, либо образованием сополимеров вследствие рекомбинации механорадикалов, и лишь на примере относительно немногочисленных исследований была продемонстрирована возможность механосинтеза некоторых полимеров. Последнее же десятилетие было отмечено взрывным ростом исследований в области механосинтеза прежде всего малых органических молекул. На настоящий момент опубликованы десятки исследований, посвященных синтезу функциональных полимеров, таких как полианилины, полифенилены, полиацетилены и др., а также композитов на их основе. Все эти исследования пока разобцены разными условиями получения, природой реагирующих веществ и полученных полимеров и т.д., и малопримемлемы для масштабирования в промышленное

производство. В связи с этим актуальным являются исследования, направленные на систематизацию условий механосинтеза полимеров, а также направленные на расширение применимости механополимеризации для синтеза новых представителей полимеров.

### **Степень разработанности темы исследования.**

Следует отметить, что первые работы по механосинтезу полимеров были опубликованы академиками В.А. Каргиным и Н.А. Платэ в начале 1960-х годов. В настоящее время механосинтез полимеров и композитов на их основе в основном ограничен работами нескольких исследовательских групп, например, проф. С. Гратца и Л. Борхарда (Германия), проф. Ж. Г. Кима (Корея), а также проф. Т. Фрисцича (Т. Friščić) (Канада).

**Объекты и предмет исследования.** Объектами настоящего исследования являются оксо- и азацепные полимерные материалы, а также их производные, включая мономеры и олигомеры. Предметом исследования данной диссертационной работы являются процессы механополиконденсации в условиях измельчения в шаровой мельнице.

**Целью работы** является изучение применимости механосинтеза (в частности, с использованием шаровой мельницы) для получения оксо- и азацепных полимеров, содержащих мономерные блоки различной природы и строения, а также функциональные группы.

Реализация поставленной цели достигается путем решения следующих **задач**:

- анализ литературных данных по механосинтезу полимеров/олигомеров, включая гетероцепные;
- подбор оптимальных условий реакций, исходя из природы реагентов и структуры конечного продукта;

- изучение влияния природы реагентов, а также условий реакции на результат реакции;
- установление структуры полученных продуктов, в том числе молекулярной массы и степени полимеризации;
- исследование прикладных свойств некоторых из полученных продуктов.

### **Научная новизна и теоретическая значимость.**

Разработаны эффективные методы механосинтеза функциональных полимеров, содержащих в своем составе фрагменты ароматических иминов, мочевины, полиэфиров, фенолов, хромана, пентиптицена, феназина, пиррола, тиофена, остатков фосфорных кислот.

Впервые осуществлена механополимеризация в условиях реакции Кабачника-Филдса с образованием соответствующих полимерных  $\alpha$ -аминометилфосфонатов.

Впервые методом механосинтеза синтезированы новые гетероциклические полимеры, а именно производные дибензо[*a,c*]феназина и 2,5-дигидропирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4-диона.

Впервые осуществлен механосинтез пентиптицен-содержащих полиэфиров и поликарбонатов.

Впервые осуществлен механосинтез хиральных полиэфиров и поликарбоната с участием природного соединения эквола.

**Практическая ценность работы** заключается в разработке эффективных технологических приемов получения оксо- и азацепных полимеров/олигомеров различной природы, геометрии и степени полимеризации в отсутствие растворителя в условиях шарового измельчения. Продемонстрированы также перспективные электрохимические свойства некоторых из полученных макромолекул, а также способность некоторых из них давать сенсорных отклик на анионы.

**Личный вклад автора** состоял в поиске, анализе и систематизации литературных данных, касающихся цели и задач исследования, формировании на их основе аналитического обзора литературы, планирования, осуществления и описания экспериментальных синтезов, обработке и обсуждения их результатов, подготовке публикаций на их основе, а также представления этих результатов на конференциях.

**Методология и методы диссертационного исследования** заключаются в изучении методов получения гетероцепных полимеров/олигомеров, содержащих *N*- и *O*-атомы. Полученные соединения были выделены и охарактеризованы с применением необходимого набора инструментальных методов. Исходные реагенты являются либо коммерчески доступными, либо природными соединениями, либо были получены по ранее описанным методикам, которые были воспроизведены полностью или оптимизированы.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечена применением необходимого набора инструментальных методов доказательства структуры органических соединений (<sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии, флуоресцентной спектроскопии, элементного анализа, гель-проникающей хроматографии). Исследования проведены при использовании оборудования Центра коллективного пользования «САОС» Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, а также Научно-образовательного и инновационного центра химико-фармацевтических технологий ХТИ УрФУ.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Разработанные основы механосинтеза *N*-содержащих гетероцепных полимеров;

2. Разработанные основы механосинтеза *O*-содержащих гетероцепных полимеров;
3. Методы характеристики полученных полимеров;
4. Исследование прикладных свойств некоторых из полученных полимеров.

**Апробация работы.** Основные результаты данного диссертационного исследования представлены и обсуждены на конференциях различного уровня, таких как, I-VI международных конференциях «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов (MOSM)» (г. Екатеринбург, 2017-2020, 2022, г. Екатеринбург- г. Пермь, 2021).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ, в том числе, в 3 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Scopus и WoS, 1 заявке на патент РФ, а также в 5 тезисах докладов на конференциях всероссийского и международного уровней.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа общим объёмом 149 страниц состоит из трех основных глав: аналитического обзора литературы, обсуждения результатов и экспериментальной части, а также оглавления, введения, заключения, списка литературы и условных сокращений. Работа содержит 259 ссылок на литературные источники, 5 таблиц, 34 схемы и 52 рисунка.

**Благодарности.** Автор выражает сердечную благодарность и глубочайшую признательность за научное руководство и поддержку научному руководителю диссертационной работы д.х.н., профессору РАН Г. В. Зырянову; д.х.н., доценту, Э. В. Носовой, д.х.н. Д.С. Копчуку, к.х.н. И. С. Ковалеву, к.х.н.

И. А. Халымбадже к.х.н. А. П. Криночкину, за неоценимую помощь в проведении исследования; к.х.н. А. Ф. Хасанову и к.х.н. И. Л. Никонову, за измерение фотофизических характеристик; к.х.н. О. С. Ельцову и всему коллективу лаборатории структурных исследований и физико-химических методов анализа ХТИ УрФУ за проведение спектроскопии ЯМР; заведующему кафедрой органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, д.х.н., профессору, чл.-корр. РАН В. Л. Русинову, д.х.н. профессору, академику РАН В. Н. Чарушину, д.х.н., профессору, академику РАН О. Н. Чупахину, а также коллективам кафедры органической и биомолекулярной химии УрФУ и ИОС УрО РАН за помощь и поддержку при проведении диссертационного исследования.

Работа выполнена в рамках Мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1118 от «29» июня 2022 г.).

## **ГЛАВА 1. МЕХАНОСИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ.**

### **АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

По данным Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), среди 10 химических инноваций, которые могут повлиять на общество, реакции в отсутствие химических реакторов могут быть наиболее многообещающим, поскольку они позволяют полностью проводить химические реакции в условиях отсутствия растворителей с хорошими E-факторами и, таким образом, с меньшим негативным воздействием на окружающую среду [1]. Одним из примеров такого подхода является использование механосинтеза, такого как измельчение, например, в шаровой мельнице и др. В свою очередь, наиболее ярким примером таких реакций является полимеризация в условиях пониженного содержания или отсутствия растворителя, включая процессы образования координационных связей [2] в механохимических, конкретно в шаровой мельнице, условиях. Поэтому методы получения полимеров в условиях измельчения в мельнице, которые ранее использовались для их разрушения, вызывают широкий интерес в химическом сообществе во всем мире [3]. Стоит отметить, что в последние десятилетия механохимические процессы/реакции привлекают все большее внимание в связи с экологическими аспектами этого типа синтеза [4], особенно для утилизации вторсырья [5, 6], получения биологически активных соединений [7, 8], получения различных типов полимеров [9] и др. типов материалов [10, 11]. В настоящем обзоре литературы представлены наиболее значимые примеры механосинтеза функциональных полимеров. Полученные полимеры располагаются в соответствии с их возможным применением и/или условиями полимеризации.

## 1.1 Механосинтез проводящих полимеров

Высокая электропроводность полиацетилена и полиэтилена впервые была обнаружена в 1970-х годах [12], и с тех пор эти полимеры стали перспективными материалами для молекулярной электроники [13–16]. В ряду данных соединений на примере поли(*n*-фениленвинилена) (ППВ) было обнаружено, что он обладает необычными свойствами: настраиваемыми оптическими свойствами, высокой реакционной способностью и электропроводностью [17], поэтому они считаются передовыми материалами для применения в электронике, особенно для OLED [18]. В 2014 году группа Свагера сообщила о механохимическом синтезе полимера **2Л** [19] (Схема 1.1). Для этого авторы использовали твердофазную полимеризацию Гильча, катализируемую основанием, в вибрационной мельнице Retsch с использованием шаров из оксида циркония. В зависимости от продолжительности измельчения, силы основания, твердофазного разбавления, частоты измельчения и размера мелющих шаров наблюдалась различная степень полимеризации. В наиболее типичном случае, а именно после 30-минутного измельчения с 6 экв. KOtBu, были получены полимеры **2Л** с молекулярной массой до 40 кДа с выходом до 70%. Молекулярные массы полимеров и индексы полидисперсности оценивали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием полистиролов в качестве стандартов.

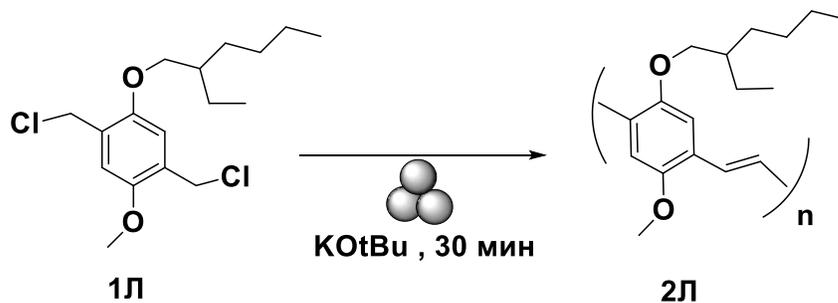


Схема 1.1

Среди полупроводниковых полимеров полипирролы (ПП) являются наиболее привлекательными из-за их высокой проводимости, хорошей стабильности и применимости для решения различных задач, таких как, хранение и передача энергии, создание сенсоров [20-23] и функциональных мембран [24–26]. Электрохимическая или химическая окислительная полимеризация в воде или органических растворителях является распространенным способом получения ПП. В зависимости от типа окислителя и растворителя могут быть получены ПП с различной электропроводностью [27, 28]. Например, в водной среде в присутствии персульфата аммония был получен ПП с проводимостью, не превышающей  $0,5 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  [29]. Посудиевский и Козаренко [30] сообщили о синтезе с высокими выходами ПП в шаровой мельницы в отсутствие растворителя в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя при необычном (для подходов с использованием растворителя) значении мольного соотношения мономер/окислитель (персульфат аммония). При этом были достигнуты высокие значения как выхода реакции, так и уровня электропроводности ( $6,5 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ). В более поздней работе [31] те же авторы предложили образование высокопроводящего ПП при высоком мольном соотношении мономер/окислитель (персульфат аммония) по цепному механизму с промежуточным образованием поли(3-пирролина) и его дальнейшую ароматизацию как окислительным (персульфат аммония) способом, так и при действии механических сил. У полученного ПП значения проводимости оказались выше  $5 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ , что может быть достигнуто только при относительно низком содержании окислителя в исходной реакционной смеси. По данным СЭМ ПП с наибольшей проводимостью состоял из наночастиц размером до  $\sim 100 \text{ нм}$  со структурой ядро-оболочка, при этом материал оболочки аморфен, а ядро образовано более плотно упакованными полимерными макромолекулами.

## 1.2 Механосинтез полистиролов и поли(2-винилнафталина)

Известно, что полистирол (ПС) и поли(2-винилнафталин) **5Л** проявляют эксимер-индуцированные свойства миграции энергии [32, 33], сильную эксимерную флуоресценцию и фосфоресценцию [34, 35]. Кроме того, они являются важными компонентами для пластиковых сцинтилляторов [36–39]. Чо и Белавски опубликовали статью о механосинтезе полимера **5Л** (Схема 1.2) по механизму радикальной полимеризации 2-винилнафталина, фенилэтилбромида в качестве инициатора и CuI/Br/трис(2-пиридилметил)амин в качестве катализатора в атмосфере азота в вибрационной шаровой мельнице с использованием реактора с шарами из диоксида циркония диаметром 10 мм при частоте 30 Гц в течение 6 ч [40]. На построенном полулогарифмическом графике зависимости концентрации мономера от времени наблюдалась линейная зависимость, при этом конверсия реакции полимеризации достигла 97 % через 6 часов. Кроме того, наблюдалась линейная корреляция между  $M_w$  полимера и конверсией мономера, хотя экспериментальные значения  $M_n$ , которые были определены с помощью эксклюзионной хроматографии (ЭХ) с использованием анизола в качестве стандарта, на самом деле были ниже теоретических, что, возможно, связано с преждевременной механической деградацией.

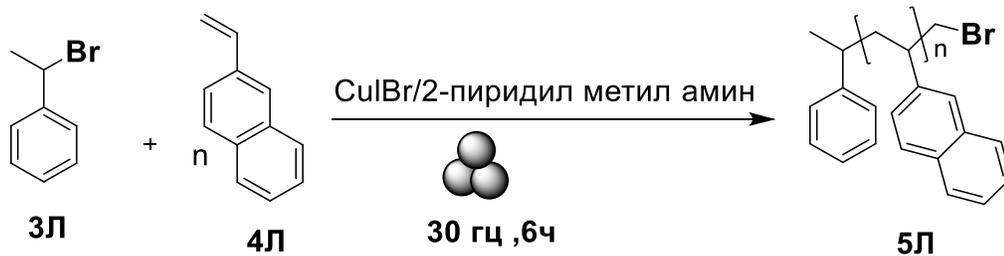
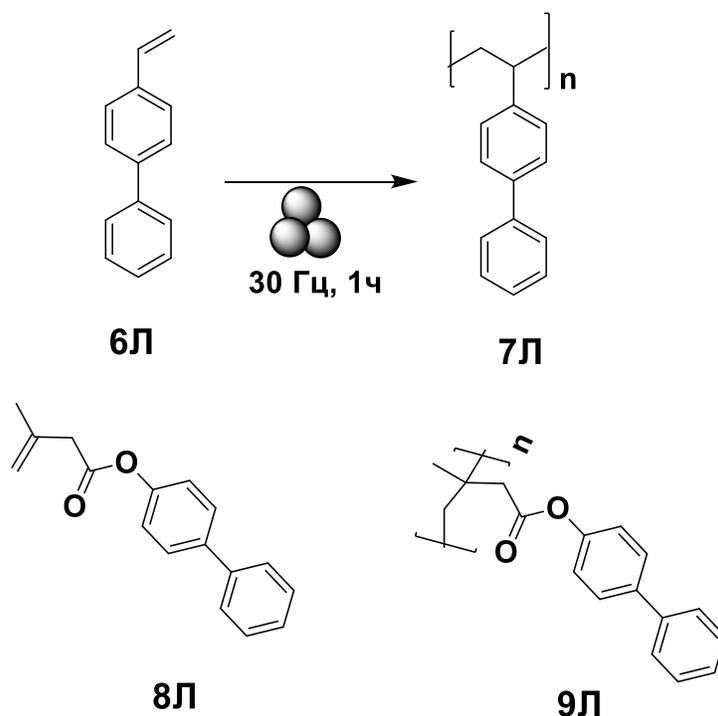


Схема 1.2

Следует отметить, что при частоте 10 Гц в течение 6 ч и при том же соотношении реагентов значительной полимеризации не наблюдалось, а при частоте 20 Гц происходило образование целевого полимера с  $M_n = 16,0$  кДа, хотя и с конверсией мономера 50 % и относительно широкой полидисперсностью ( $PDI = 3,23$ ). В 2007 году Хасегава и соавторы сообщили о механохимически инициированной полимеризации стирола путем его измельчения с тальком в реакторе с мелющими шарами (8,5 мм) из нитрида кремния при 24 Гц в вибрационной шаровой мельнице [41]. Полученные ПС были выделены в виде композитов частиц талька, т.е. полимер был присоединен к частицам талька. Исследования времени их конверсии показали, что полимеризация стирола происходит в течение 1 часа, а конверсия стирола сильно зависит либо от времени измельчения, либо от концентрации талька. Например, конверсия равная 41% наблюдалась при концентрации талька равной 15 мас.% при времени помола 6 часов, в то время как конверсия равная 50% наблюдалась через 24 часа. Молекулярная масса полимеров была измерена с помощью ГПХ, и максимальное наблюдаемое значение  $M_n$  составило  $1,6 \times 10^6$  Да. Таким образом, авторы предложили эффективный способ формирования глинистых нанокompозитов на основе широко используемого ПС, обладающих привлекательными термомеханическими свойствами. Совсем недавно Ким и соавторы сообщили о механохимическом методе полимеризации винила в твердом состоянии [42] (Схема 1.3). В их исследовании либо 4-винилбифенила, либо 4-бифенилметакрилата в реакторе с мелющими шарами (8 мм) из окиси циркония подвергали измельчению в шаровой мельнице Retsch Mixing Mill MM400 при частоте 30 Гц в течение 1 часа с получением полимеров 7Л-9Л с конверсией 99%. Стоит отметить, что на более низкой скорости вращения конверсия была ниже или вообще не наблюдалось образования продукта.



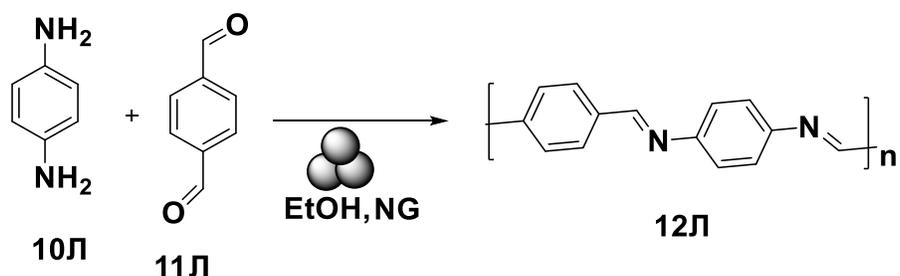
**Схема 1.3**

Таковую же полимеризацию проводили с использованием анионного инициатора, такого как *sec*-BuLi. По мнению авторов, полимеризация, катализируемая алкиланионами, протекает с исключением радикального инициирования, и обычно ожидаемые черты анионной полимеризации, такие как контроль молекулярной массы и узкая дисперсность, не наблюдаются ( $PDI = 1,25\text{--}4,46$ ,  $M_w = 23,5\text{--}309$  кДа). Молекулярные массы полимеров определяли с помощью анализа эксклюзионной хроматографии (SEC) с использованием полистиролов в качестве стандартов, а степень превращения определяли с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Было высказано предположение, что при измельчении в шаровой мельнице механическая сила разрушает вновь образованные полимерные цепи посредством анионного инициирования с образованием макрорадикалов, и эти новообразованные радикалы участвуют в процессе полимеризации. Другими словами, анионный процесс имел место только на стадии инициирования, а затем проходил радикальный процесс с

образованием механорадикалов, который далее занимал основное место в течение полимеризации.

### 1.3 Механосинтез полиазаметина

Основным отличием полиазометинов (ПАМ) от полиацетиленов является наличие фрагментов C=N, которые изоэлектронны фрагментам CH=CH, и оба они имеют сходную плоскую молекулярную структуру и максимальный пик поглощения. Из-за гораздо более легкого образования связей C=N ПАМ могут быть подходящей альтернативой полиацетиленам. ПАМ широко используется в оптоэлектронных устройствах [43], таких как, фотогальванические элементы [44, 45], электролюминесцентные устройства [46] и электрохромные устройства [47–49]. Важно отметить, что динамическая природа азометиновых связей открывает новые возможности для использования ПАМ в качестве компонентов биосовместимой и полностью распадающейся электроники [50]. Однако, как и в случае с большинством сопряженных полимеров с высокой молекулярной массой, низкая растворимость ПАМ в обычных органических растворителях ограничивает их получение, технологичность, характеризацию и применение. Таким образом, механосинтез ПАМ является хорошей альтернативой традиционным процедурам на основе растворителей. В 2016 году Гретц и Борхардт сообщили [51] о самом первом механосинтетическом подходе к получению полиазаметина **12Л** путем смешивания равных молярных количеств *n*-фенилендиамина и терефталевого альдегида в реакторе с 22 шарами из оксида циркония (10 мм) при 800 об/мин в течение 45 мин для получения целевого полимера с  $M_n = 3010$  Da и PDI = 1,36 (по данным MALDI-TOF) (Схема 1.4).



**Схема 1.4**

По данным авторов, полученные полимеры обладали высокой термической стабильностью и малыми значениями оптической ширины запрещенной зоны ( $\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ нм}$ ). Было исследовано влияние размера и материала мелющих шаров, и, хотя шары из карбида вольфрама приводили к наибольшей конверсии, использование шаров из любых материалов приводило к более высоким выходам по сравнению с полимеризацией в растворе из-за отсутствия влияния растворителя. Образование **12Л** можно было легко контролировать с помощью ИК-спектрометрии по появлению колебаний группы C=N при  $1609 \text{ см}^{-1}$ , а также по исчезновению колебаний карбонильной и аминогрупп при  $1686 \text{ см}^{-1}$  и  $1514 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Вся вышеупомянутая информация решительно свидетельствует в пользу эффективности механосинтеза для получения полиазаметинов.

#### **1.4 Механосинтез биополимеров и (био)деградируемых полимеров**

В последние десятилетия замкнутая переработка пластика как процесс, с помощью которого продукт или материал можно использовать, а затем превратить в новый продукт или преобразовать обратно в сырье без потери своих свойств в процессе переработки, вызвала широкий интерес во всем мире [52–61]. Например, динамические ковалентные полимеры, такие как витримеры, были предложены в качестве возможной альтернативы неперерабатываемым полимерам [62–68]. Стоит отметить, что

деполимеризация витримеров по-прежнему представляет собой сложную задачу, поскольку обычно требует высоких температур и во многих случаях не дает исходных мономеров, а дает короткие олигомеры. Кристенсен и др. предложили использовать дикетоенаминовые динамические связи и механические усилия для замкнутого цикла переработки пластиковых поли(дикетоенамин)ов **14Л** [69]. В их работе полимеры **14Л1-3** были получены с высоким выходом (95%) посредством простых реакций поликонденсации между  $\beta$ -трикетонами и ароматическими или алифатическими аминами с использованием реактора/мельющих шаров из нержавеющей стали в приборе SPEX SamplePrep 8000 в течение 15–60 минут (Схема 1.5).

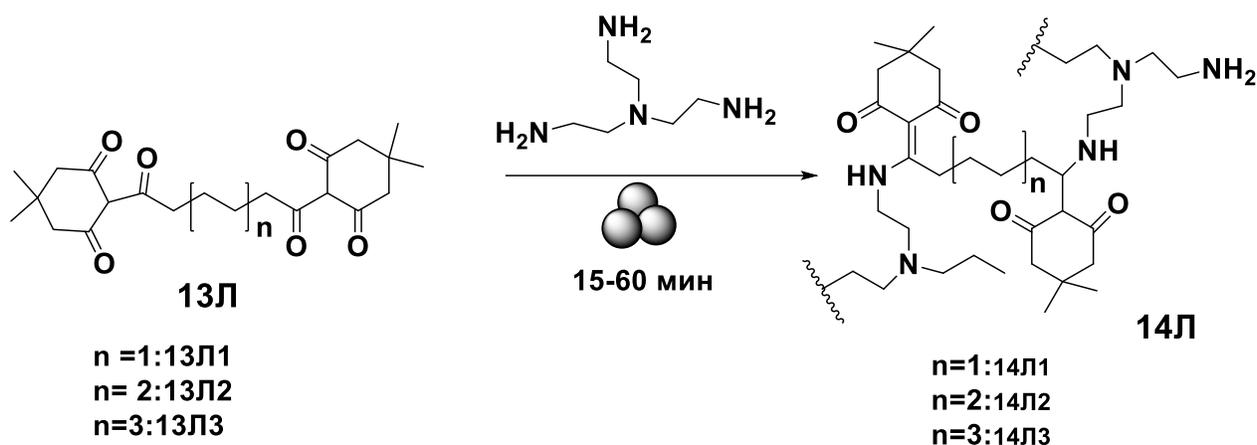
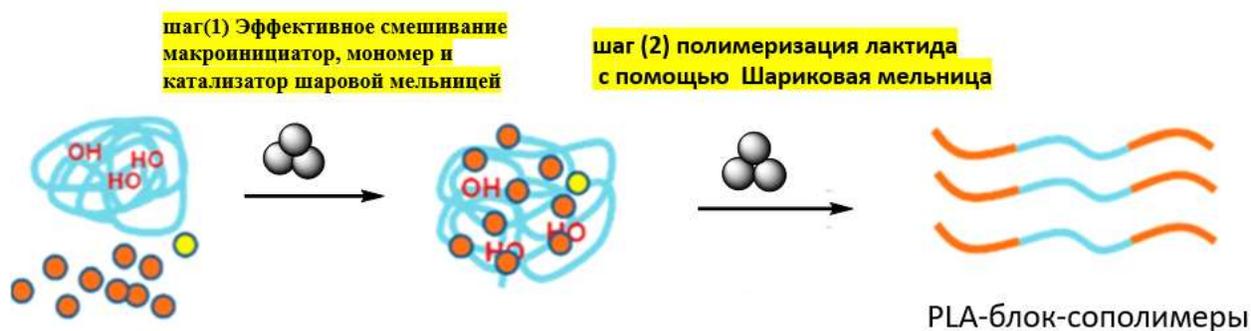


Схема 1.5

Кроме того, авторы сообщили о процессе переработки (деполимеризации) полимера для восстановления использованных мономеров. Процесс дезинтеграции происходил при гидролизе при комнатной температуре в водных растворах сильных кислот с выделением чистых трикетонов, в то время как мономеры амина были извлечены с помощью регенеративного процесса с использованием смол. При взаимодействии с серной или соляной кислотами (5,0 М) в течение 12 ч были выделены чистые мономеры с выходами выше 90%. Более того, экспериментально подтверждено, что наличие различных видов полимеров и пластиков, таких как полиэтилентерефталат

(ПЭТ), нейлон-6,6 (ПА), полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ) и поликарбонат (ПК), а также красителей, неорганических веществ и т.д., не мешало процессу регенерации, тем самым подтверждая высокую способность 14Л восстанавливаться с высокой селективностью. Этот процесс деградации/регенерации представляет собой эффективный замкнутый цикл переработки полимера с потенциальным применением в биоразлагаемых материалах. Полимеры на основе полимолочной кислоты (ПМК) представляют собой еще один тип легко разлагаемых материалов для биопластиков [70]. В 2019 году Ли и его коллеги сообщили о механохимическом синтезе блок-сополимеров ПМК [71] (Рис. 1.1).



**Рисунок 1.1.** Механосинтез блок-сополимеров полимолочной кислоты [71]

В качестве наиболее репрезентативного случая может быть представлено получение блок-сополимера ПМК -PEO- ПМК посредством реакции между *D*-лактидом, полиэтиленоксидом 6000 и DBU в реакторе с шарами (12 мм) из нержавеющей стали в шаровой мельнице Retsch MM 400 при 20 Гц в течение 1 ч с получением целевого полимера с  $M_n = 17,9$  кДа ( $PDI = 1,33$ , исходя из ГПХ) с конверсией >99%. Используя аналогичный подход (шары с  $d=7$  мм), были получены другие ди- и трехблочные сополимеры, такие как PLA4000-PEDL4600-PLA4000 (92%, 19,9 кДа,  $PDI = 1,52$ ), PLA4000-PδDL4400-PLA4000 (88%, 10,7 кДа,  $PDI = 1,41$ ), PECL4800-PLA4000 (89%, 11,3 кДа,  $PDI = 1,20$ ), PLA2000-PTHF2900-PLA2000 (94%, 8,89 кДа,  $PDI = 1,55$ ) и PLA4000-

PTHF2900-PLA4000 (83%, 13,2 кДа, PDI = 1,26). Из-за их биоразлагаемости эти полимеры могут найти применение в биомедицине.

Наряду с фуран-2,5-дикарбоновой кислотой (ФДК) [72, 73] и 5-гидроксиметилфурфуролом (ГМФ) [74], 2,5-бис(гидроксиметил)фуран **15Л** можно рассматривать как один из важных строительных блоков на биологической основе для зеленой химии и в качестве важного мономера для биополимеров. В 2020 году Ох и соавторы [75] сообщили о легком механохимическом синтезе экологически чистых полиуретанов **17Л** на основе **15Л** (Схема 1.6). Для этого **15Л** подвергали реакции с диизоцианатами в присутствии DBTDL, DABCO или DBU при измельчении в шаровой мельнице. В результате этих двухкомпонентных механохимических реакций полимеризации были получены различные **17Л**, содержащие **15Л**, молекулярная масса которых варьировалась от 5 до 163 кДа с PDI = 1,18–2,75. По мнению авторов, эти ПУ были гибкие ( $T_g = 96^\circ\text{C}$ ) и термостойкие ( $T_d = 197^\circ\text{C}$ ). Кроме того, была проведена трехкомпонентная механохимическая полимеризация (с **15Л** и эквимольными количествами либо алифатических диолов, либо диаминов) для получения сополимеров **17Л** с широким диапазоном варьирования свойств полимера, таких как температура стеклования и молекулярная масса ( $M_w = 13\text{--}111$  кДа, PDI = 1,25–1,75).

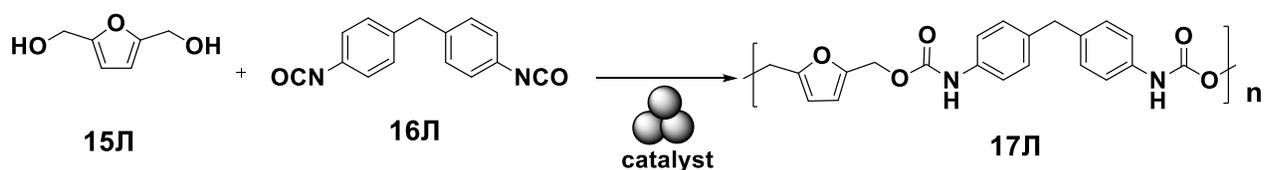


Схема 1.6.

### 1.5 Механосинтез полифенилонов

Получение функциональных полифенилонов (ФПФ) — одно из самых популярных направлений получения материалов, предназначенных для использования в органической электронике [76,77] и фотогальванике [78].

Наиболее распространенными способами получения ФПФ являются реакции Фриделя-Крафтса [79], реакции кросс-сочетания Ульмана и Сузуки. Однако, низкая растворимость ФПФ является основным недостатком их получения посредством методик с использованием растворителей. Поэтому находят свое применение синтетические подходы, основанные на полимеризации на поверхности [80] и постмодификации по Фриделю-Крафтсу [81]. Группа Борхардта сообщила о серии работ по полимеризации путем использования механосинтеза в условиях кросс-сочетания Сузуки [82, 83] (Схема 1.7).

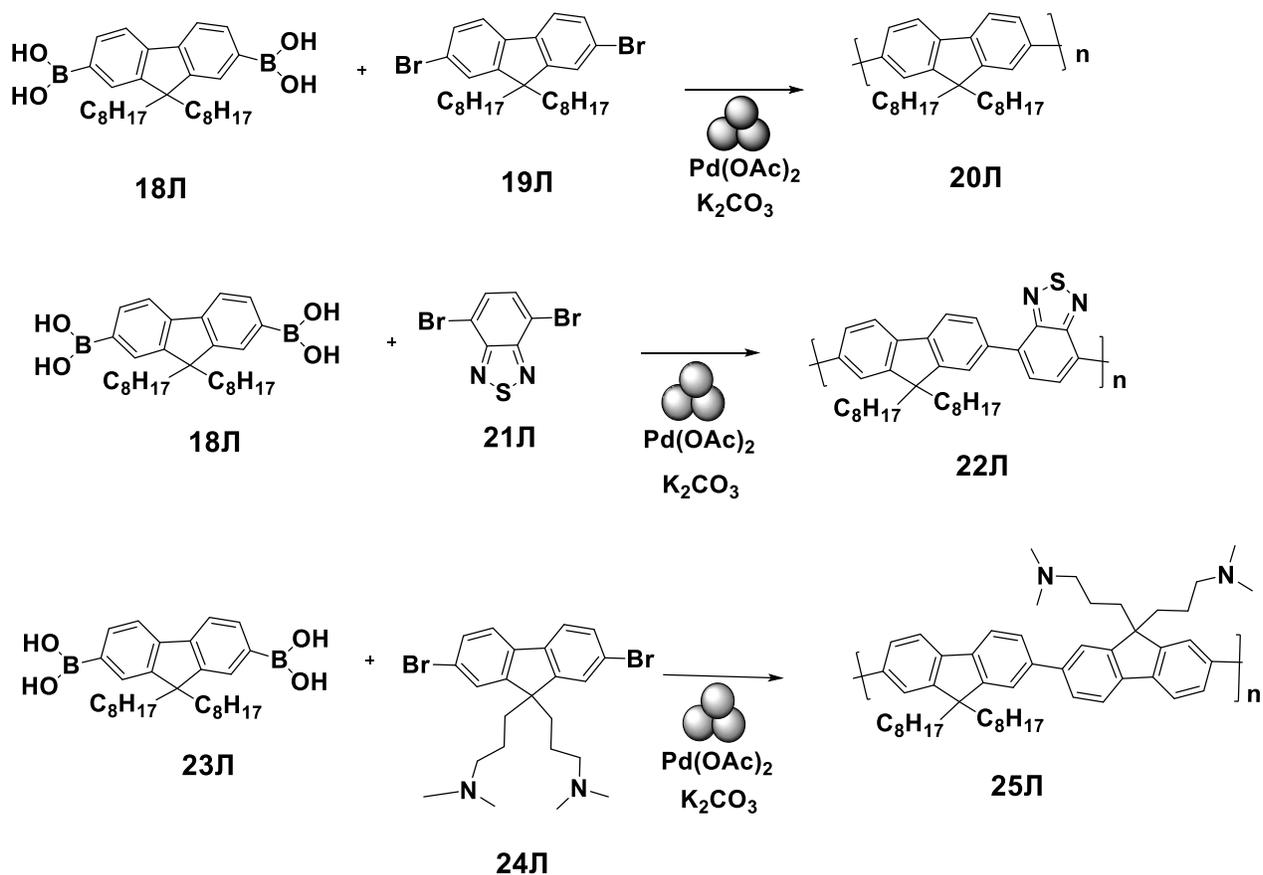
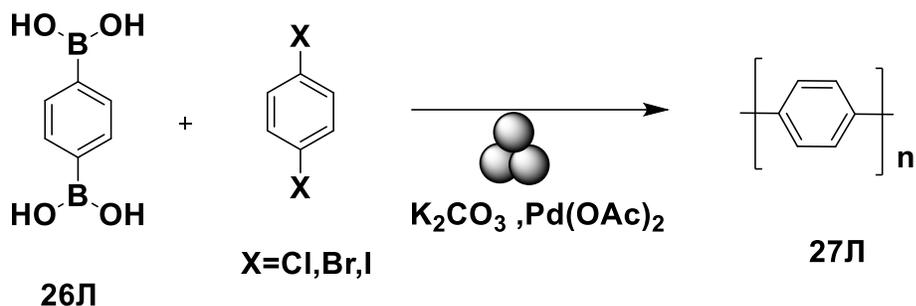


Схема 1.7

В наиболее характерном случае 1,4-дибромбензол реагировал с 1,4-фенилдибороновой кислотой в присутствии ацетата палладия и карбоната калия в реакторе с 22 мелющими шарами (10 мм) из оксида циркония в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisett 7. Реакция проводилась при

800 об/мин в течение 30 минут, давая линейный полифенилен **27Л** с высокой степенью полимеризации (СП) (Схема 1.8). Было обнаружено, что среди всех вводимых атомов галоненов в арилгалогенидах, бром является наилучшей функциональной группой, т.к. приводит к самой высокой СП и выходу, а также определенной структуре полимеров.



**Схема 1.8**

По мнению авторов, атом-экономия реакции Сузуки (38%) была идентична для традиционных подходов с использованием растворителей и механохимической активации. Однако, традиционный подход в растворителях протекал с низкой массовой производительностью равной 1,4% (из-за присутствия растворителей), тогда как механохимический подход обеспечил в три раза более высокие выходы (10,6%). Среди полифениленов полифлуорены **20Л** [84] и их сополимеры [85–87] проявили улучшенные оптоэлектронные свойства за счет влияния микро- и макроструктурной организации в твердотельной и/или полимерной пленке [88–95]. Поэтому способ приготовления **20Л** может сильно влиять на их свойства и характеристики. Совсем недавно группа Нельсона разработала [96] механохимический метод полимеризации Сузуки для получения полифлуорен-сопряженных полимеров, таких как поли(9,9-ди-*n*-октилфлуоренил-2,7-диил) (**20Л**), поли(9,9-диоктилфлуорен-*альт*-бензотиадиазол) (**22Л**), поли[(9,9-бис(3'-(*N,N*-диметиламино)пропил)-2,7-флуорен)-*альт*-2,7-(9,9-диоктилфлуорен)] (**25Л**) (Схема 1.7). Авторы провели детальные исследования по оптимизации условий

реакции, таких как частота вибрации, время измельчения и загрузка катализатора, на молекулярную массу полимера, дисперсность и выход. Было обнаружено, что загрузка Pd-катализатора играет ключевую роль, тогда как время и частота вибрации играют менее важную роль. Кроме того, с использованием полимеризации в шаровой мельнице в присутствии растворителя из полимера ПФН во время механохимической кватернизации по концевым аминогруппам был разработан метод синтеза полиэлектролита ПФН-Br. Этот материал может иметь потенциальное применение в качестве материала межфазного слоя электронов в OFET, OLED, OPV и перовскитных солнечных элементов для улучшения межфазных свойств.

### **1.6 Механосинтез полианилинов и полиаминов**

Полианилины (ПАНИ) являются самыми известными электропроводящими полимерами [97–99] за счет простоты их получения посредством 1,4-сочетанием мономерных звеньев анилина, устойчивости к внешним воздействиям, способности допироваться протонными кислотами и, наконец, способности существовать в различных степенях окисления, таких как (а) лейкоэмералдин, (б) эмералдин (соль/основание) и (в) пернигранилин. ПАНИ и их производные/сополимеры широко применяются в аккумуляторных батареях, фотогальванических элементах, газоразделительных мембранах, химических сенсорах, антикоррозионных покрытиях, в экранировании электромагнитных помех с поглощением микроволн, в электродах и суперконденсаторах, реагентах для фототермической терапии и др. [100–102].

Чжоу и соавторы сообщили о методе синтеза ПАНИ посредством взаимодействия сульфата анилина с персульфатом аммония в тарельчатой мельнице (600 об/мин) и, для сравнения, путем измельчения в ступке в течение 40 мин [103]. Авторы наблюдали, что для двух циклов в тарельчатой мельнице молекулярная масса ПАНИ была ниже, чем для смеси, размолотой в ступке, при

этом она была почти одинаковой после десяти циклов и в два раза больше после двадцати циклов. В 2011 году сообщалось о методе механосинтеза ПАНИ [104] путем измельчения гидрохлорида анилина с различными окислителями (персульфат аммония,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ) в ступке (на протяжении 5 мин.) с последующей обработкой полученного порошка воздухом. По данным авторов, ПАНИ образуется с персульфатом аммония за 24 ч, в то время как через одну неделю с  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{AgNO}_3$  были получены только короткие олигомеры и разветвленные непроводящие полимеры с использованием  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Ag}^+$ . Посудиевский с соавторами сообщили о синтезе высокопроводящего ПАНИ (22,3 См/см) путем измельчения хлорида анилина и персульфата аммония в планетарной мельнице с использованием реактора и мелющих шаров из агата при 300 об/мин [105]. Для сравнения, ПАНИ был получен также в растворителе. Несмотря на то, что молекулярные массы обоих полимеров были сопоставимы, лучшую проводимость наблюдали для ПАНИ, полученного посредством синтеза в метаноле. Это отличие авторы связывают с влиянием механических напряжений на полимер при его механохимическом синтезе, при этом наблюдается повышенная электропроводность ПАНИ, полученного по методике с использованием растворителей при постсинтезной механохимической обработке. Стоит отметить, что ранее Хуанг и соавторы [106] сообщили о методе синтеза ПАНИ путем взаимодействия между хлоридом анилина и персульфатом аммония в реакторе с использованием мелющих шаров из нержавеющей стали (5–10 мм) при 600 об/мин в микромельнице Pulverizette 7 в течение 1 часа. Высокопроводящий ПАНИ был получен с выходом 65% при соотношении персульфат аммония:хлорид аммония = 1:2. При этом наблюдалась проводимость 0,01 См/см. Бхандари и Хастгир сообщили о механосинтезе сверхдлинного нановолокнистого ПАНИ путем измельчения хлорида анилина и пероксидисульфата аммония в

присутствии и в отсутствии лимонной кислоты (в качестве легирующей примеси) с использованием ступки и пестика в течение 30 мин [107]. По мнению авторов, лимонная кислота влияла на морфологию ПАНИ через водородные связи и обеспечивала легирование ПАНИ, в то время как в отсутствие лимонной кислоты ПАНИ был получен «нелегированным». Кроме того, это *in situ* допирование сильно повлияло на электрохимическое поведение ПАНИ. В 2021 г. было сообщено о методе механохимической окислительной полимеризации с использованием ОМе-производного полианилина, поли(о-аниидина) (ПОА) и наночастиц серебра, защищенных ПОА, ПОА@Ag [107] (Схема 1.8.). На первом этапе авторы подвергли механополимеризации сульфат аниидиния ( $A-HSO_4$ ) в качестве мономера для получения ПОА в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя. На втором этапе ПОА формировали *in situ* в присутствии  $AgNO_3$  как окислителя, так и предшественника металла с получением ПОА-защищенных наночастиц серебра, ПОА@Ag. Для получения матрицы использовали эквимолярное количество  $A-HSO_4$  и  $AgNO_3$  (2 мМ, 0,34 г), которое растирали пестиком в ступке вручную в течение 10 мин, в результате чего образовывалась суспензия, которая за 15–45 мин превращалась в соединение бледно-зеленого цвета. В полученную полимерную матрицу также были иммобилизованы наночастицы Ag. На основании электрохимических исследований наблюдали взаимную конверсию ПОА между окислительно-восстановительным превращением лейкоэмеральдина-эмеральдина и эмеральдина-пернигранилина и окислительно-восстановительными реакциями с AgNP. Авторы предложили потенциальное применение ПОА@Ag в качестве электрокатализатора. Кроме того, электрохимический отклик ПОА@Ag на присутствие дофамина был задетектирован с помощью циклической вольтамперометрии (CV), дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ) и

хроноамперометрии. Электрохимическая стабильность ПОА@Ag для определения дофамина сохранялась в диапазоне 10–130 мкМ, а предел обнаружения (LOD) составил всего 2,8 мкМ. Наконец, был изготовлен модифицированный ПОА@Ag/GCE электрод для определения дофамина в смесях, способный работать при разности потенциалов 160 мВ с воспроизводимостью через 15 и 30 дней погружения.

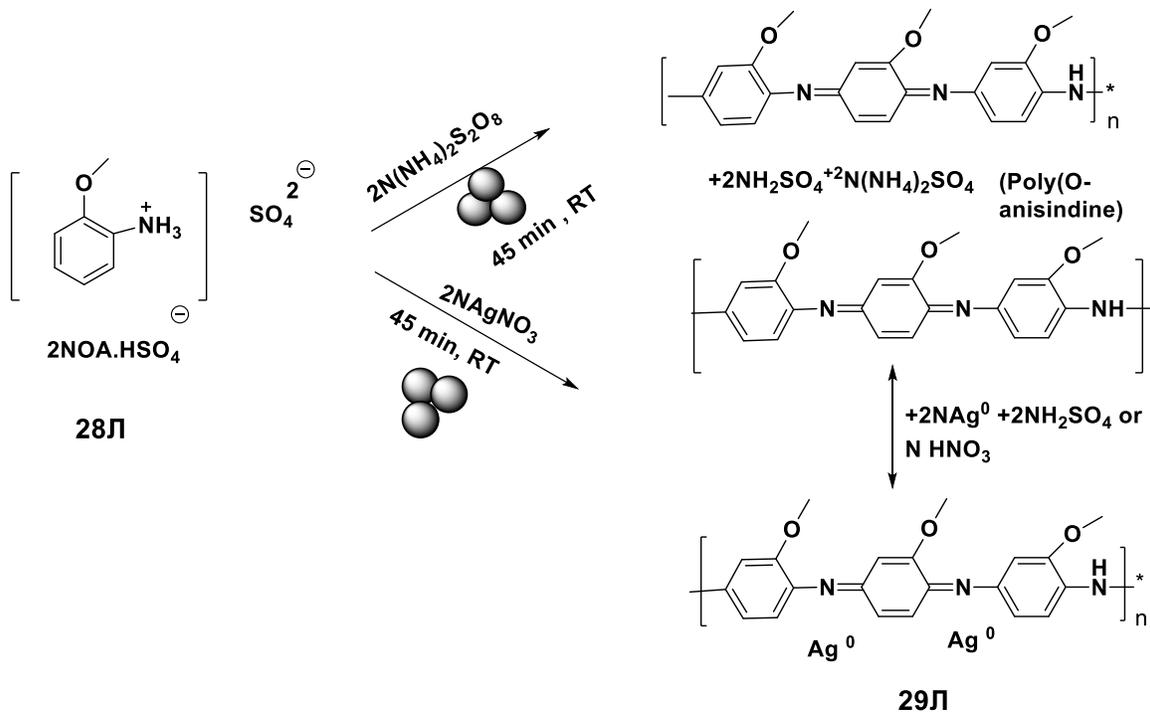
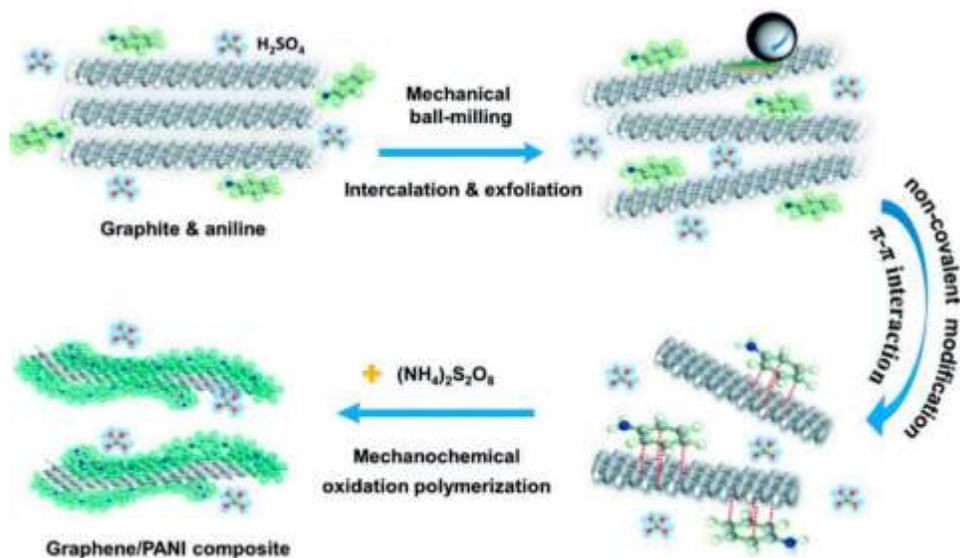


Схема 1.9

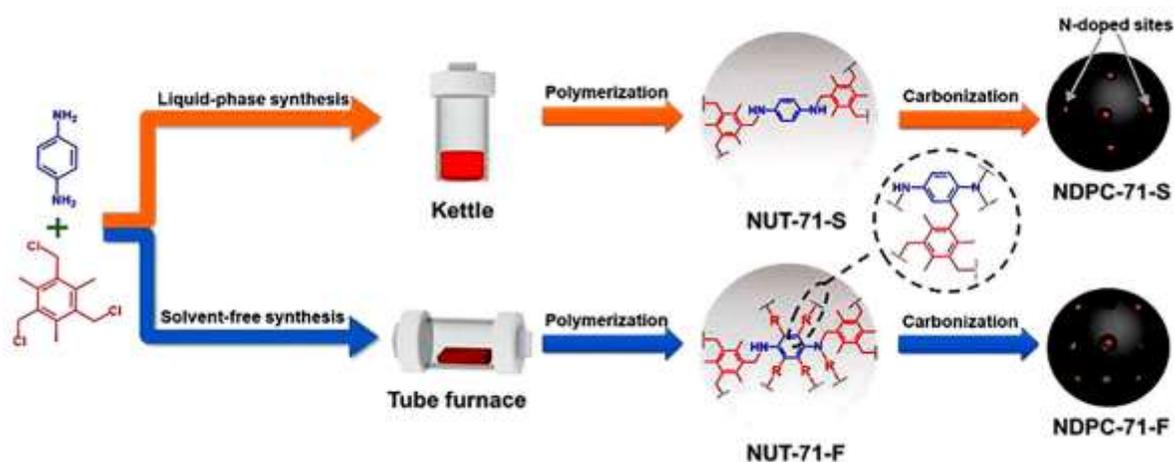
Следует отметить, что для получения нанокомпозитов на основе ПАНИ широко используются подходы механосинтеза путем образования ПАНИ *in situ* в шаровой мельнице или в условиях измельчения анилинов и окислителей (при необходимости) с различными добавками, такими как пористые глины, углеродные нанотрубки, наночастицы металлов и их оксидов и т. д. [108]. Совсем недавно Ян, Хе и соавторы сообщили [109] (Рис. 1.2) об эффективном методе создания композитов графен/ПАНИ с помощью однореакторного процесса в высокоэнергетической шаровой мельнице. В этом процессе молекулы анилина действовали как интеркалятор для эксфолиации графита в монослой для

механохимической полимеризации в кластеры ПАНИ на листах графена *in situ*. Полученный композитный электрод графен/ПАНИ обладает большой удельной емкостью равной  $886 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  при  $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$  с высоким коэффициентом удержания  $73,4\%$  при  $100 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ . Кроме того, была достигнута высокая плотность энергии в  $40,9 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  за счет полученного на основе графена/полианилина симметричного суперконденсатора с удельной мощностью  $0,25 \text{ кВт}\cdot\text{кг}^{-1}$ , при этом суперконденсатор также сохранял  $89,1\%$  начальной емкости в течение 10 000 циклов.



**Рисунок 1.2.** Механосинтез композитов графен/ПАНИ. Воспроизведено с разрешения ссылки [109]

Наряду с ПАНИ анилины могут быть вовлечены в получение других полиаминов с помощью механосинтеза. Например, Лу и соавторы сообщили [110] (Рис. 1.3) о методе механосинтеза высокосшитых азацепных полимеров в отсутствие растворителя (NUT-71-F) и, для сравнения, традиционный подход в растворителе (NUT-71-S). По мнению авторов, при механическом истирании в ступке NUT-71-F показал более высокий выход реакции по сравнению с NUT-71-S ( $70,8\%$  против  $49,8\%$ , соответственно) за счет большей степени сшивки и различных способов связывания.



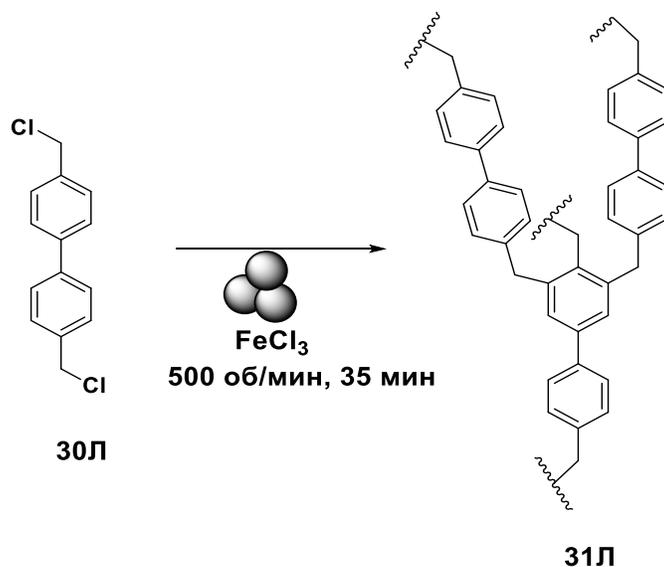
**Рисунок 1.3.** Механосинтез азацепных полимеров [110]

Кроме того, путем карбонизации обоих полимеров при разных температурах (500°C, 600°C, 700°C и 800°C, соответственно) авторы сконструировали *N*-допированные пористые углеродные материалы (NDPC) и оценили их сродство и селективность по отношению к смеси газов N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (85/15, об./об.). Было обнаружено, что NDPC-71-F (из полученного механохимически NUT-71-F) обладает более высокой удельной поверхностью и большим объемом пор по сравнению с NDPC-71-S (получен из NUT-71-S) и может более эффективно отделять CO<sub>2</sub> из смеси N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Например, размер пор варьировался от 0,52 до 0,70 нм в случае NDPC-71-F-700, тогда как у NDPC-71-S-700 он варьировался только от 0,43 до 0,51 нм. Следует отметить, что повышение температуры карбонизации до 800°C приводит к чрезмерному увеличению размера пор, что делает их неспособными эффективно улавливать CO<sub>2</sub>. Кроме того, после шести экспериментов по регенерации не было обнаружено значительного снижения адсорбционной способности NDPC-71-F-700 по отношению к CO<sub>2</sub>, что имеет решающее значение для потенциального практического применения.

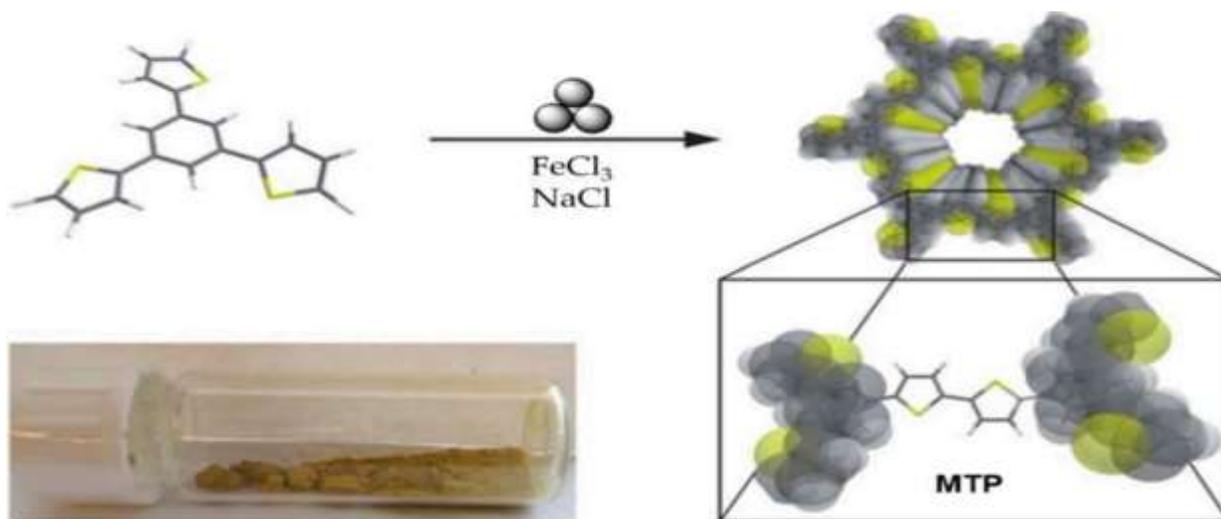
## 1.7 Механосинтез органических пористых полимеров

Органические пористые полимеры (ОПП) обладают рядом уникальных особенностей, таких как большая поверхность/площадь контактной поверхности, жесткая постоянная пористая структура, низкая скелетная плотность наряду с хорошей химической и термодинамической стабильностью, и, таким образом, пористые полимеры имеют широкий спектр применения [111, 112], включая использование в катализе [113–117], улавливание газов [118–122] и их разделение [123, 124]. Наиболее удобным подходом к созданию ОПП является так называемая концепция построения «снизу вверх», которая включает в себя поэтапное создание желаемого материала с использованием мономерных звеньев, содержащих различные функциональные группы, с использованием либо трансформаций, катализируемых переходными металлами, таких как реакции кросс-сочетания [125], алкилирование по Фриделю-Крафтсу [126] и реакции циклотримеризации [127], или подходы без использования переходных металлов, такие как реакции образования оснований Шиффа [128], реакции амидирования [129] и др. В этих подходах для достижения постоянной макро- и микропористости решающее значение имеет первоначальное интенсивное перемешивание. Кроме того, усадка полученного материала на стадии сушки происходит после удаления абсорбированных органических паров или жидкостей. Наконец, низкая растворимость большинства ОПП остается основной проблемой, и в некоторых случаях синтез, осуществляемый в растворе, может сопровождаться выпадением осадков реагентов/продуктов, что в итоге приводит к получению ОПП с низкой степенью полимеризации [130]. Процесс полимеризации в шаровой мельнице позволяет получать полимерные пористые материалы без использования растворителей, имеет широкую применимость, является экономичным и экологичным, имеет простую предварительную и последующую обработку.

Таким образом, полимеризацию с помощью шаровой мельницы можно рассматривать как универсальный инструмент для синтеза ОПП. Например, Грец, Борхардт и соавторы [131] сообщили о механохимическом методе синтеза сверхсшитых полимеров **31Л**, который можно рассматривать как один из наиболее многообещающих кандидатов в ряду ОПП [132], в условиях реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу в отсутствие растворителей, включающим участие 4,4'-бис(хлорметил)-1,1'-бифенила (Схема 1.10). В типичной процедуре 4,4'-бис(хлорметил)-1,10-бифенил) и  $\text{FeCl}_3$  измельчали в реакторе из оксида циркония, заполненным 22 шариками из оксида циркония (10 мм), в мельнице Fritsch Pulverisette 7 при 500 об/мин в течение 35 минут для получения пористого полимера с площадью поверхности по ВЕТ до  $1720 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и объемом пор до  $1,55 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  с более узким распределением пор по размерам по сравнению с их аналогами, полученными методом синтеза в растворах. Полученный полимер селективно адсорбировал пары бензола из смеси бензол/циклогексан циклогексаном, что, по мнению авторов, связано с сильными  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями между бензолом и ароматическим каркасом полимера.



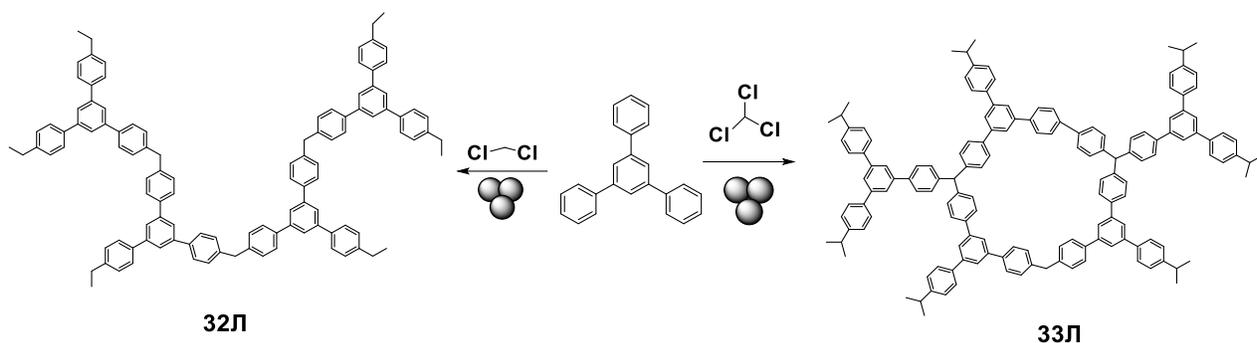
Позже та же группа сообщила [133] о более совершенном методе механосинтеза для получения микропористого тиофенового полимера (МТП) посредством окислительной полимеризации в присутствии NaCl в качестве наполнителя (Рис.1.4). В типичной процедуре 1,3,5-трис(2-тиенил)бензол, FeCl<sub>3</sub> и инертный наполнитель NaCl (для контроля истирания [134]) смешивали в реакторе из нержавеющей стали с 22 мелющими шарами (10 мм) при 400 об/мин в планетарной шаровой мельнице премиум-класса Fritsch Pulverisette 7 в течение 60 мин. В ходе исследований размер шаров (10–15 мм) и скорость измельчения (400–600 об/мин) были оптимизированы для достижения наивысшего выхода (до 98%). Полученный МТП имел удельную поверхность 1850 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и объем пор 0,95 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> с узким распределением пор по размерам и средним размером пор равным 1,6 нм. Полученный материал поглощал такие газы как Ar и N<sub>2</sub>, и авторы не наблюдали типичного набухания, что, скорее всего, было связано с более высокой степенью полимеризации и сшивания и, следовательно, с более жесткой структурой полимера.



**Рисунок 1.4.** Механосинтез МТП [133].

Кроме того, чтобы доказать универсальность разработанной стратегии механосинтеза полимеров, авторы применили методику к синтезу ранее

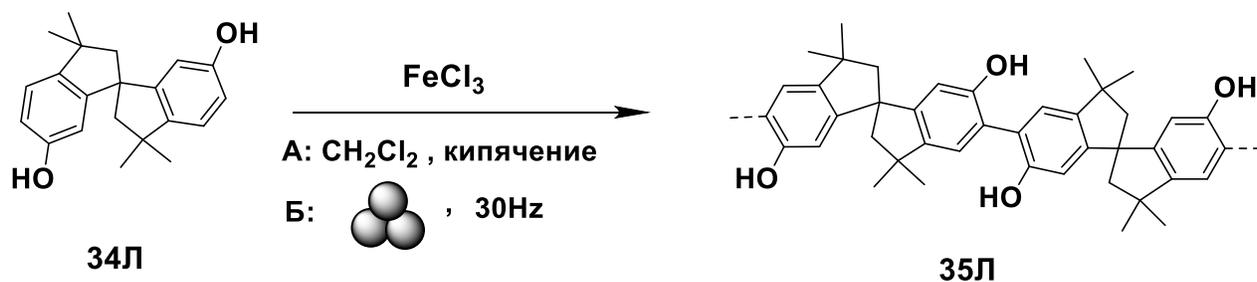
синтезированных поликарбазолов [135] посредством катализируемой  $\text{FeCl}_3$  полимеризации в вибрационной шаровой мельнице миксер Retsch 400 при 30 Гц в течение 0,5 ч для получения микропористого полимера на основе карбазола из 1,3,5-три(9-карбазолил)бензола как перспективного кандидата для улавливания  $\text{CO}_2$ . Поликарбазол, полученный с использованием вышеупомянутого усовершенствованного метода, имел площадь поверхности  $1710 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , что превышало ранее опубликованные значения [136] в два раза. Совсем недавно та же группа сообщила о механосинтезе другого микропористого полимера (**32Л-33Л**) [137] с использованием алкилирования 1,3,5-трифенилбензола по Фриделю-Крафтсу двумя хлорорганическими сшивающими агентами, дихлорметаном (в случае **32Л**) и хлороформом (в **33Л**, соответственно (Схема 1.10). В типичном протоколе реагенты измельчали в реакторе из оксида циркония с 22 мелющими шарами (10 мм) в присутствии  $\text{AlCl}_3$  в течение 1 ч при 30 Гц для получения целевых полимеров. Полимеры, связанные фрагментами дихлорметана, оказались гибкими и чрезвычайно чувствительными к изменению параметров, что позволило даже синтезировать полимер с площадью поверхности по ВЕТ  $1670 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , в то время как полимеры, с фрагментами  $\text{CHCl}_3$ , были более жесткими и обладали высокой пористостью (площадь поверхности составила  $1280 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). Механосинтез имел преимущество над классическим синтезом в растворе по времени реакции (0,5 ч против 48 ч), массоемкости (4 против 31–37), массовой производительности (23 против 3) и в общем *E*-факторе (1,8–2 против 30–36).



**Схема 1.11**

Ранее сообщалось о таких представителях растворимых пористых полимеров, как так называемые лестничные полимеры (ladder polymers), которые обладают высокой внутренней микропористостью и успешно используются в разделении газов [138, 139]. В этих полимерах мономерные звенья вносят основной вклад в достижение высокой пористости получаемых полимеров. Недавно, Тиан и соавторы [140] сообщили об использовании механосинтеза в отсутствие растворителей для получения нового семейства растворимых флуоресцентных нанопористых полимерных сетей на основе 3,3,30,30-тетраметил-2,20,3,30-тетрагидро-1,10-пироби[инден]-6,60-диола

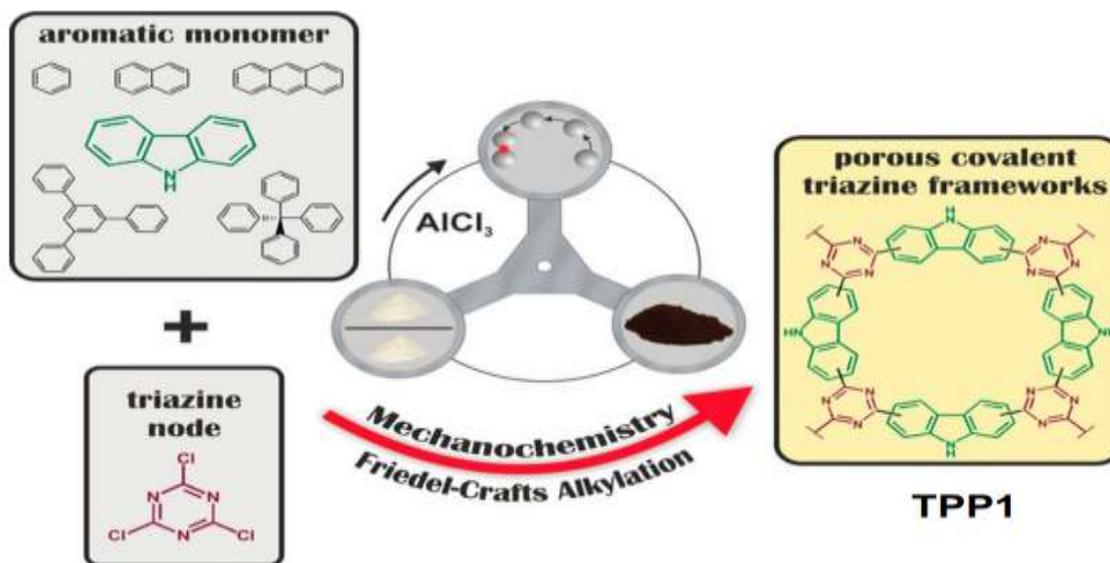
**34Л**. Авторы использовали либо реакцию кросс-сочетания сочетания в растворителе, инициируемую  $\text{FeCl}_3$  (А), либо механохимический подход (Б) (Схема 1.12.). В результате были получены три полимера **35Л**.



**Схема 1.12**

По данным авторов, для полимера **35Л**, полученного с использованием шаровой мельницы в присутствии  $\text{FeCl}_3$ , площадь по ВЕТ меньше, чем у

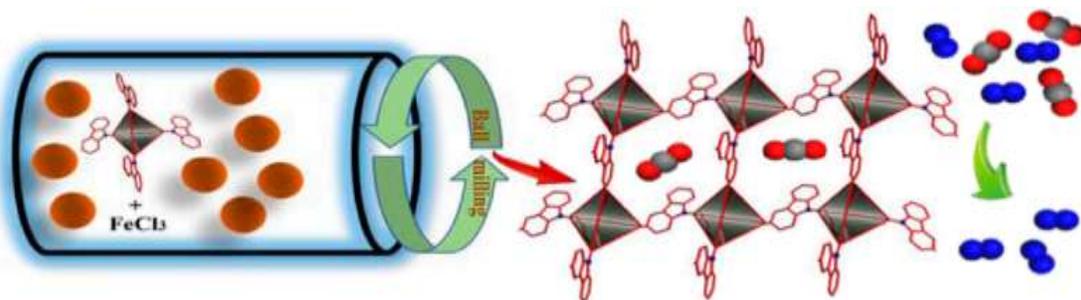
полимера, полученного методом с использованием растворителя (470 против 834 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, соответственно). Более того, растворение и пересаживание полимера из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводило к уменьшению площади поверхности по BET (205 против 470 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) из-за возможного набухания **35Л**. Однако, значение BET может быть увеличено до 319 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> за счет повторного процесса растворения и пересаживания в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:EtOH = 1:4. Для метода с использованием шаровой мельницы содержание FeCl<sub>3</sub> было критическим, и при увеличении количества FeCl<sub>3</sub> до 4 мол. экв. авторы получили **35ЛЗ** с площадью поверхности по BET 733 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. В экспериментах по абсорбции газов образец **35Л** показал селективность к CO<sub>2</sub> по сравнению с CH<sub>4</sub> (20,9 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> против 5,8 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> поглощения). Наконец, была приготовлена смешанная матричная мембрана **35Л**, и эта матричная мембрана показала эффективное разделение CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> с высокой проницаемостью для CO<sub>2</sub> (675) и селективностью для CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (25). 1,3,5-Триазины являются еще одним многообещающим компонентом для создания пористых полимеров с площадью поверхности >3200 м<sup>2</sup>/г [141] в сочетании с высокой химической и термической стабильностью до 700 °С [142, 143]. Такого рода полимеры обычно получают методами циклотримеризации нитрилов [144–146]. Пористые полимеры на основе 1,3,5-триазина находят также широкое применение, например, в электродных материалах, в суперконденсаторах [147] или литий-серных батареях [148–150], в материалах для улавливания CO<sub>2</sub> [151–153] и т. д. Любкен и Борхардт недавно сообщили о механохимическом подходе к получению пористых полимеров (**TRP1**) на основе 1,3,5-триазина [154] с использованием *s*-триазинового узла (цианурхлорид) и различных ароматических партнеров в условиях кросс-сочетания в шаровой планетарной мельнице в присутствии стехиометрических количеств AlCl<sub>3</sub> в качестве активатора и ZnCl<sub>2</sub> в качестве наполнителя (Рис. 1.5).



**Рисунок 1.5.** Синтез полимеров типа TPP1 [154]

В типичной процедуре цианурхлорид,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$  и ароматический партнер перемешивали либо в реакторе из карбида вольфрама с 22 шарами (10 мм), либо в реакторе из оксида циркония с 22 шарами из карбида вольфрама (10 мм) в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 7 при 800 об/мин. В модельных экспериментах с карбазолом авторы наблюдали выход полимера TPP1 равный 32 % через 15 мин и выход равный 98 % через 60 мин, при этом пористость материала с этого момента оставалась постоянной ( $740 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  за счет физической сорбции  $\text{N}_2$ ). Согласно модели BET, удельная площадь поверхности для TPP1 составила  $570 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , и наблюдалось четкое распределение пор по размерам, показывающее две группы микропор со средним размером 0,5 нм и 1,0 нм, соответственно. Используя оптимизированные условия реакции, авторы получили другие полимеры путем использования бензола (удельная поверхность  $170 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , размер пор 0,20 нм, выход 5%), нафталина (удельная поверхность  $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , размер пор 2%, выход 2%) и тетрафениленметана (удельная поверхность  $390 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , размер пор 0,43 нм, выход 3%). В источнике [155] описан ОПП на основе карбазола (CzPP) с большой площадью поверхности, превосходной стабильностью и многообещающими показателями

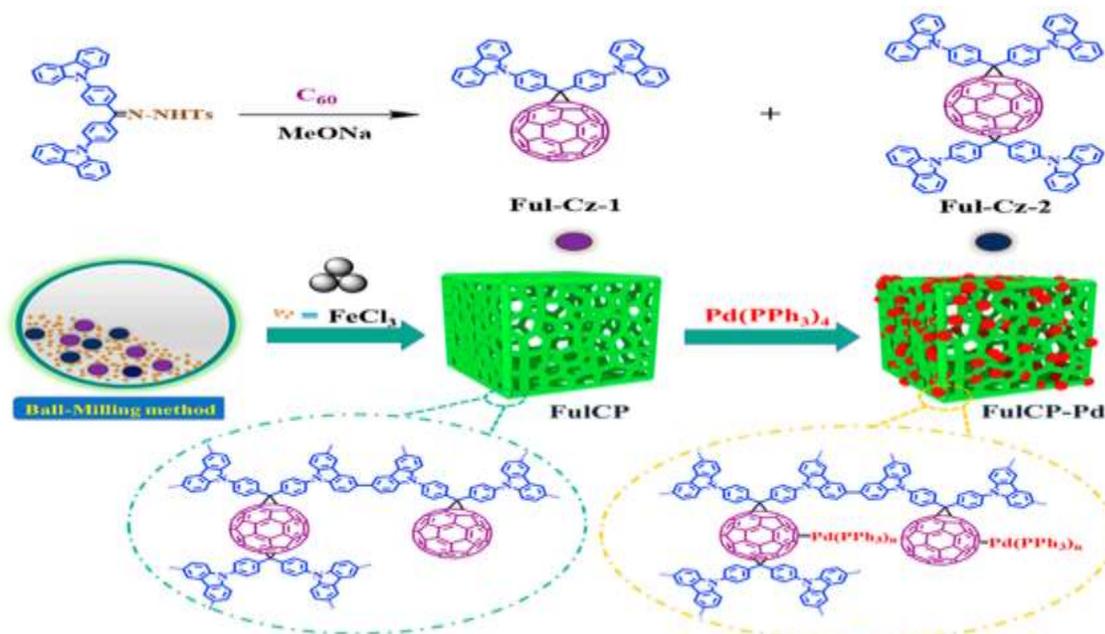
для улавливания и отделения  $\text{CO}_2$  (Рис. 1.6.). Для этого тетраakis(4-(9H-карбазол-9-ил)фенил)метан и  $\text{FeCl}_3$  реагировали в агатовом реакторе в шаровой мельнице в течение 2 ч, что привело к получению CzPP с выходом 91%. По расчетам методом DFT, средняя ширина пор для CzPP составила 0,75 нм, а общий объем пор – 0,63  $\text{см}^3/\text{г}$ . Что касается сорбции газов, CzPP продемонстрировал селективность по отношению к  $\text{CO}_2$  в бинарной газовой смеси  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .



**Рисунок 1.6.** Механосинтез ОПП на основе карбазола [155]

О другом типе механосинтезированного ОПП на основе карбазола сообщили Ванг и соавторы [156] (Рис. 1.7). В дополнение к карбазолу в структуру полимера был введен фуллереновый фрагмент. В типичном случае ди-(9H-карбазол-9-илфенил)метилена фуллерены **Ful-Cz-1** и **Ful-Cz-2** реагировали с  $\text{FeCl}_3$  в реакторе из нержавеющей стали с мелющими шарами из нержавеющей стали в шаровой мельнице Retsch 400 при 30 Гц в течение 30 минут с получением полимера **FulCP** с выходом 82%. Синтез с использованием растворителей требовал 12 часов и сопровождался утомительным методом очистки. Количество  $\text{FeCl}_3$  оказывало большое влияние на удельную поверхность продуктов, приготовленных путем синтеза в растворе, но не повлияло на удельную поверхность продуктов, приготовленных путем механосинтеза. Средний размер пор механохимически приготовленного **FulCP** составил порядка 0,64 нм, что указывает на микропористую природу, в то время как средний размер пор для **FulCP**, приготовленного в растворе, был

равен 0,54 и 1,18 нм. Значения удельной поверхности ВЕТ **FulCP**, полученного методом с использованием шаровой мельницы, было больше, чем при традиционном синтезе в растворе ( $1015 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  против  $920 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , соответственно). Полученный полимер в дальнейшем использовали для получения комплекса палладия на носителе **FulCP** (**FulCP-Pd**) в качестве гетерогенного катализатора в реакции деаллилирования. Эффективность преобразования **FulCP-Pd** с различными субстратами колебалась от 76% до 92%, а конверсия аллилфенилового эфира была самой высокой (92%). На основании всего вышеизложенного было продемонстрировано явное положительное влияние как наличия фуллеренового фрагмента в структуре мономера, так и механополимеризации на повышенную пористость **FulCP** и эффективность **FulCP -Pd**.



**Рисунок 1.7.** Механосинтез фуллеренсодержащих ОПП [156]

Стоит отметить, что фуллерен-содержащие полимеры имеют широкий спектр применения [157], включая использование в катализе [158], в материалах для накопления и передачи энергии [159] и устройствах фотовольтаики [160].

Пан и его коллеги сообщили о чувствительной к присутствию дофамина системе на основе механохимически синтезированного пористого полимера на основе тетрафенилэтилена **38Л** [161] (Схема 1.13). На первом этапе авторы получили пористый органический полимер на основе тетрафенилэтилена **36Л** путем взаимодействия каталитических количеств  $\text{FeCl}_3$ , 1,3,5-триформилбензола и 1,1,2,2-тетрафенилэтена в оксидциркониевом реакторе с шарами из оксида циркония в планетарной мельнице при 500 об/мин в течение 35 мин с получением целевого **38Л**. После этого полученный **38Л** подвергали кальцинированию и получали углеродные квантовые точки (CQDS). На последнем этапе был изготовлен композитный пленочный электрод CQDS/хитозан-графен для определения дофамина с использованием электрохемилюминесценции. Сконструированный таким образом электрод показал хорошую воспроизводимость и высокую чувствительность к дофамину с широким линейным диапазоном от 0,06 до 1,6 мкМ. Кроме того, был определен предел обнаружения – он составил 0,028 мкМ (соотношение сигнал/шум =3). Наконец, авторы продемонстрировали возможность определения концентрации дофамина в биологических жидкостях (а именно, в образцах сыворотки крови).

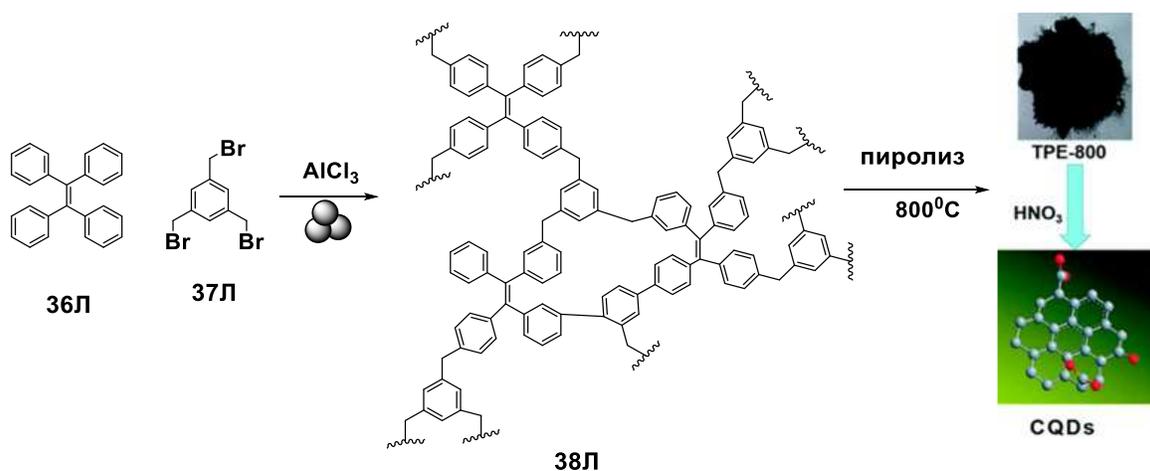
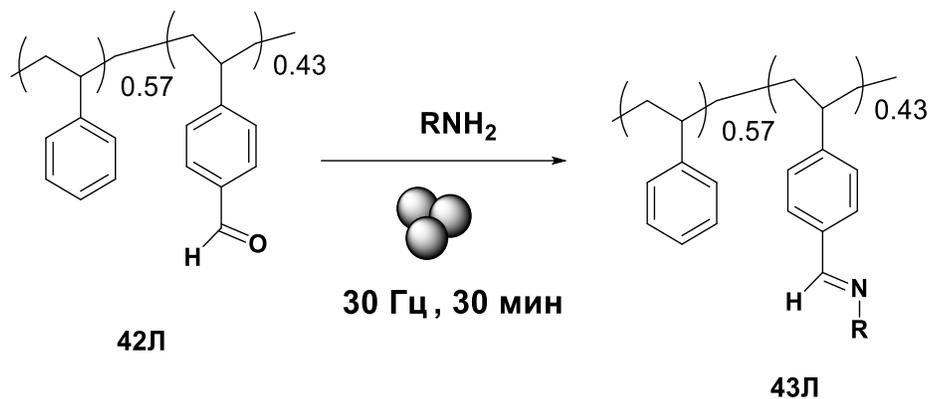


Схема 1.13. Синтез полимера **38Л** и материалов на их основе [161]

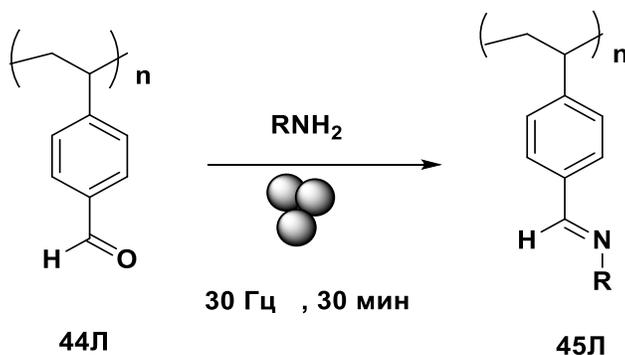


аммоний-карбаматную соль подвергали реакции в реакторе из нержавеющей стали с тремя шариками из нержавеющей стали (7 мм) при 30 Гц в течение 30 мин. Независимо от природы амина наблюдалась конверсия 98–99% при PDI 1,16–1,33.



**Схема 1.15**

Помимо **42Л** была проведена механохимическая постмодификация полимера **44Л** с образованием полимера **45Л** (Схема 1.16).



**Схема 1.16**

### Выводы по литературному обзору

Таким образом, механохимический синтез стал удобным инструментом для создания функциональных гомо- или сополимеров различных типов, а также для быстрого и эффективного введения функциональных заместителей в

концевые связи и в боковые ответвления цепи с высокой степенью превращения исходных полимеров без разрушения основного скелета полимера. Основные преимущества механосинтеза функциональных полимеров перед традиционным синтезом в растворе растворителей включают: гораздо более короткое время реакции (от нескольких минут до нескольких часов), отсутствие влияния растворителя (и связанной с этим проблемы растворимости как целевого полимера, так и исходных мономеров), более низкая массоемкость, более высокая производительность и гораздо низкий общий  $E$ -фактор (из-за отсутствия растворителей). Наиболее распространенный механизм механополимеризации включает образование короткоживущих механорадикалов, генерируемых механической силой, что было подтверждено в некоторых публикациях при использовании радикальных ловушек, таких как ТЕМРО [164]. Влияние механической силы на реакцию, степень твердости и размер/вес мелющих шаров, а также интенсивность шарового помола имеют решающее значение для достижения высокой конверсии мономера. Наилучшие результаты были получены при использовании мелющих шаров из карбида вольфрама (WC) и оксида циркония (ZrO), а также для шаров из агата, при скорости/частоты помола выше 300 об/мин. Отсутствие необходимости в использовании растворителей является выгодным для механосинтеза различных органических полимеров с высокой пористостью/площадью поверхности для разделения газов или катализа, которые трудно получить с помощью традиционных методов и использованием растворителей. Наконец, механохимический синтез является удобным инструментом для получения функциональных полимеров с использованием промышленных побочных продуктов, например, серы [165, 166], промышленных/бытовых отходов [6, 167] или сельскохозяйственных отходов [168]. Для характеристики полимеров обычно используется набор общепринятых методов. Наиболее важным

фактором является молекулярная масса функционального полимера. Чаще всего для оценки молекулярных масс используют гель-проникающую хроматографию (ГПХ) [19, 41, 70] и эксклюзионную хроматографию (ЭХ) [40, 42]. Основным ограничением ЭХ является растворимость анализируемого полимера в органических растворителях (чаще всего в ДМФА и ТГФ). Реже используется анализ MALDI-TOF [51] или, при возможности введения концевых групп, структура полученных полимеров подтверждается с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  или ИК-спектроскопии [169]. Кроме того, анализ ЯМР  $^1\text{H}$  можно использовать для оценки степени конверсии мономера(ов) [40]. При механосинтезе нагревание мелющих шаров и, как следствие, локальный перегрев реакционной среды/получаемого полимера освящался в некоторых источниках [170]. Поэтому термическая деструкция полимеров, т.е. максимальная температура, при которой полимер может быть изготовлен и переработан, является еще одним важным параметром и может использоваться для анализа полимеров. Для оценки термической стабильности полимеров применяют термогравиметрический анализ (ТГА), а для измерения изменения массы полимера в зависимости от температуры и времени – дифференциальный термический анализ (ДТА); для измерения стеклования и других переходов полимера применяют дифференциальную сканирующую колориметрию (ДСК), которую можно использовать для исследования реакции полимеров при нагревании, например, при плавлении кристаллического полимера или стекловании. Для пористых функциональных полимеров, которые используются в катализе и разделении/хранения газов, важны площадь контактной поверхности и размер пор (пустот). Чтобы оценить эти значения, можно рассчитать площадь поверхности Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ) для теоретической оценки степени физической адсорбции молекул газа (чаще всего  $\text{N}_2$ ) на твердой поверхности полимера [132, 137, 140, 154]. Что касается

дальнейших перспектив, то можно отметить следующее. Среди катализируемых переходными металлами механохимических подходов к производству функциональных полимеров, процессы, катализируемые палладием, исследовались в основном для малых молекул [171], и до сих пор были описаны только в нескольких случаях реакция кросс-сочетания Сузуки [81, 82, 95]. Таким образом, в связи с бурным ростом механохимических методов, в ближайшем будущем можно ожидать рост интереса к реакциям механополимеризации, основанным на методах кросс-сочетания Бухвальда, Стилле или Соногаширы. Наконец, с точки зрения экономических систем замкнутого цикла, чтобы решить проблему конечного использования синтетических полимеров, необходимо либо разработать полимеры, состоящие из определенного типа динамических связей, способных к эффективному связыванию и обратимому расщеплению, и/или разработать эффективные способы деполимеризации полимеров в мономеры. При первом подходе для разрыва динамических связей обычно требуются высокие температуры, а в некоторых случаях может происходить термодегградация полимеров, что может влиять на их механические свойства [172, 173]. Выше был упомянут [65] один пример механосинтеза полимеров, связанных дикетонаминовой связью, для механополимеризации/деполимеризации при комнатной температуре. Совсем недавно был создан еще один тип разлагаемого при комнатной температуре полимера, содержащего динамические связи третичного амида малеиновой кислоты [174]. Для коммерческих полимеров их термическая деструкция приводит к образованию множеству продуктов разложения помимо мономеров, например, олигомеры и уголь [175–179]. Кроме того, деполимеризация с помощью шаровой мельницы может быть более экологичной альтернативой подходам, упомянутым выше, – такое предположение было недавно высказано

в литературных данных, посвященных механохимической деполимеризации полиэтилентерефталата (ПЭТ) [180] и полистирола [181].

## ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, механосинтез можно отнести к наиболее перспективному направлению для синтеза полимеров, исходя из короткого времени реакции, возможности проведения полимеризации при комнатной температуре, а также в отсутствие растворителя. Однако, исследования в этой области пока разобщены разными условиями получения, природой реагирующих веществ и полученных полимеров и т.д., и малопримемлемы для масштабирования в промышленное производство. В данной главе представлены результаты исследований, направленных на разработку условий, приемлимых для механосинтеза оксо- и азацепных полимеров различной природы.

Для проведения экспериментов использовалась планетарная мельница Retsch PM-100, изображенная на рисунке 2.1



**Рисунок 2.1.** Планетарная мельница Retsch PM-100

## 2.1. Механосинтез полиазаметинов

Полиазаметины являются типичными материалами для потенциального применения в качестве полупроводниковых материалов [182,183], компонентов аккумуляторов [184], жидких кристаллов [185], материалов для аэрокосмической отрасли [186], компонентов светодиодов и др. [187, 188]. Наиболее растространенным методом получения азометинов, оснований Шиффа [189], в том числе полимерных, является конденсация карбонильных соединений с аминами в растворе [190,191].

Недостатками получения полиазаметинов в растворе являются длительное время поликонденсации, а также низкая растворимость формирующегося в процессе полимера [51]. Для решения данных проблем многими авторами используется ступенчатая поликонденсация [192]. В некоторых случаях проведение процесса осуществляется в растворе с использованием дорогостоящих/токсичных растворителей, например, гексаметилфосфорамида, что малоприменимо в условиях крупнотоннажного синтеза. В связи с вышесказанным в рамках работы была исследована применимость механосинтеза для синтеза ряда полиазаметинов путем взаимодействия ароматических диаминов с диальдегидами.

Наиболее удобными диаминокомпонентами для синтеза полиазометинов являются диаминобифенилы. Для синтеза диаминобифенилов **1-2** были использованы подходы, включающие гомосочетание изомерных иодонитробензолов **5-6** с последующим восстановлением. Получение иодонитробензолов **5-6** было осуществлено путем реакции Зандмаера diazonиевых солей **3-4** (Схема 2.1), полученных из нитроанилинов **1-2**. Последующее гомосочетание **5-6** привело к образованию динитробифенилов, восстановление которых водородом на 10% палладии на углеводе давало

целевые 2,2'-диаминобифенил **9** и 3,3'-диаминобифенил **10** с выходами (96%-98%).

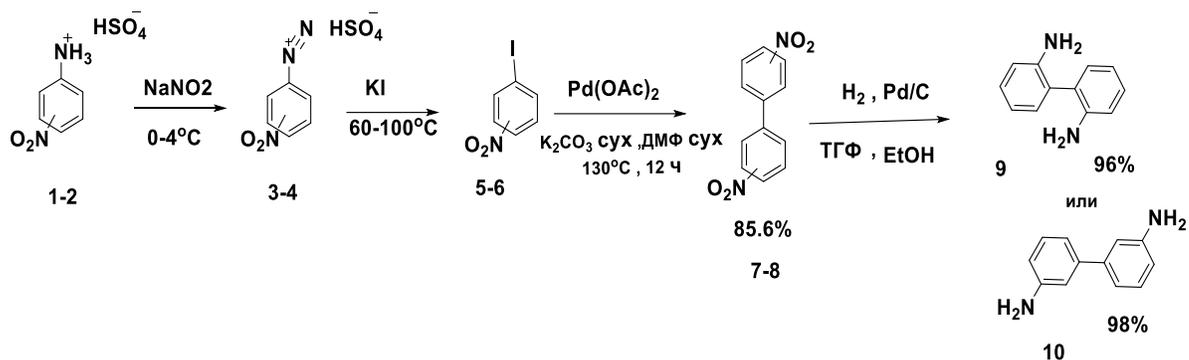


Схема 2.1

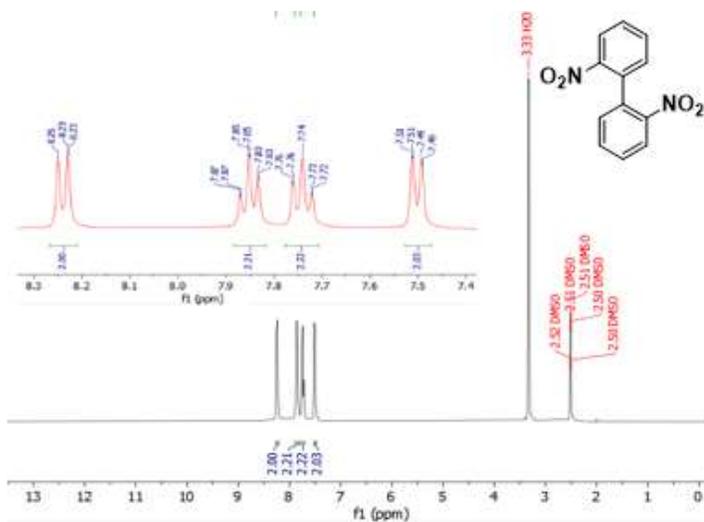


Рисунок 2.1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  2,2'-динитро-1,1'-бифенила в  $\text{DMSO}-d_6$  при к.т.

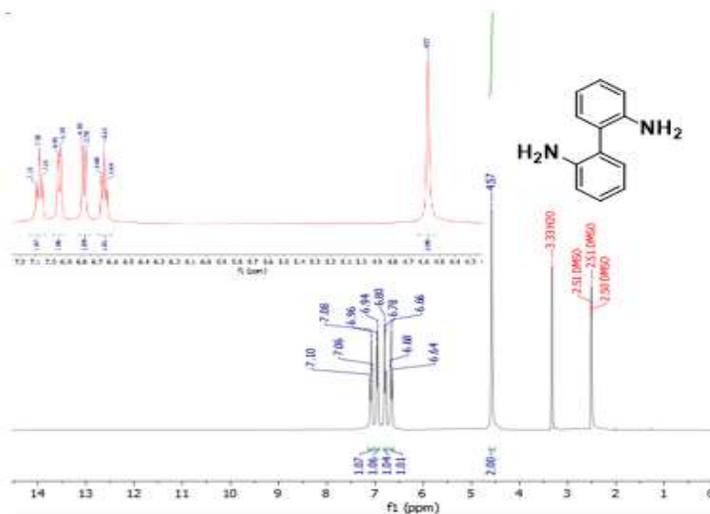
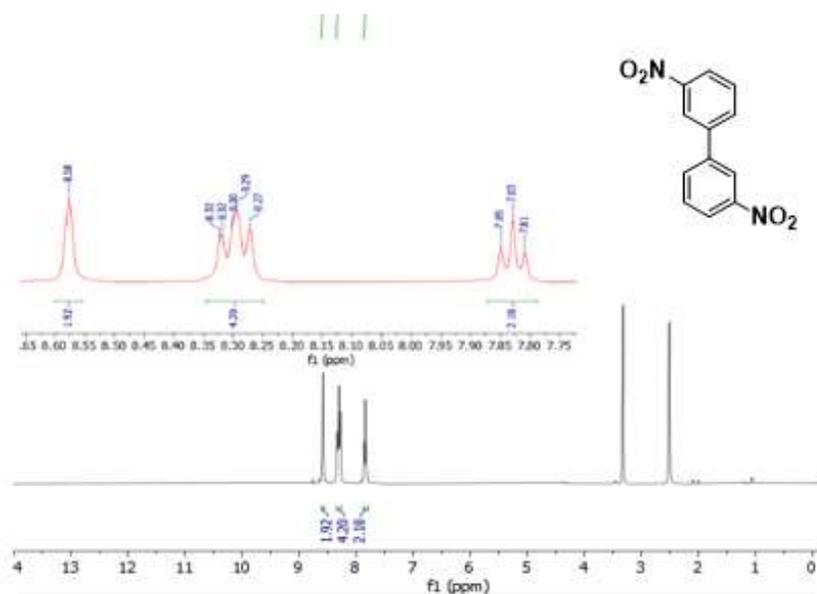
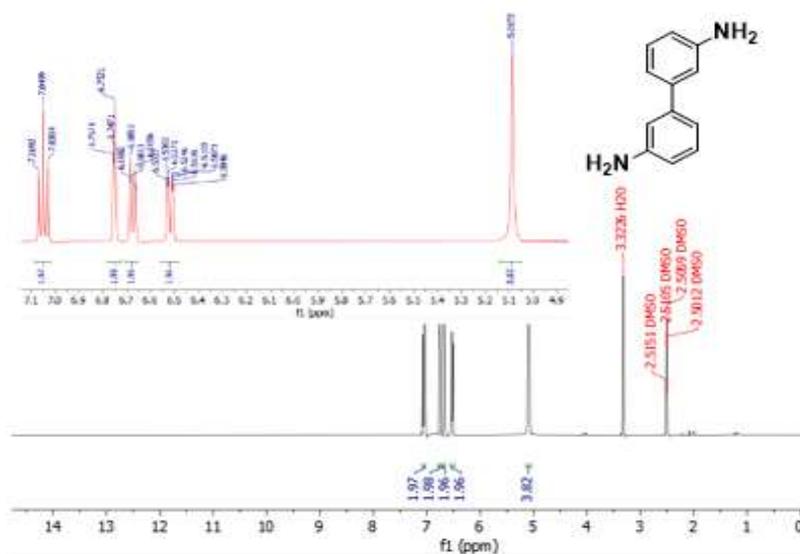


Рисунок 2.2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  2,2'-диамино-1,1'-бифенила в  $\text{DMSO}-d_6$  при к.т.



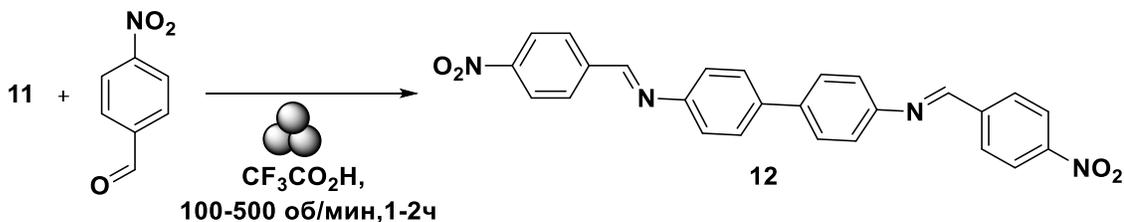
**Рисунок 2.3.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 3,3'-динитро-1,1'-бифенила в ДМСО-*d*<sub>6</sub> при к.т.



**Рисунок 2.4.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 3,3'-диамино-1,1'-бифенила в ДМСО-*d*<sub>6</sub> при к.т.

Строение полученных динитробифенилов и диаминобифенилов подтверждено физико-химическими методами анализа (Рис. 2.1-2.4). Так, в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н полученных изомерных диаминобифенилов (Рисунки 2.2,2.4) присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов в области 6.50-7.10 м.д.в виде мультиплетов, а также сигналы аминогруппы в виде расширенного двухпротонного синглета в области 4.50-5.10 м.д.

С целью оценки оптимальных условий реакции в условиях механосинтеза было исследовано взаимодействие между 4-нитробензальдегидом и коммерчески доступным 4,4'-диаминобифенилом **11** (Схема 2.2) (Таблица 2.1).



**Схема 2.2**

**Таблица 2.1.** Оптимизация условий реакции на примере соединения **12**

Скорость вращения, об/мин	Время реакции	Выход, %	Скорость вращения, об/мин	Время реакции	Выход, %
100	1	32	400	1	63
200	1	38	500	1	70
300	1	41	500	2	90

Так, очевидно, что повышение скорости вращения и времени реакции приводит к увеличению степени конверсии реакции. Эти наблюдения отвечают данным литературы [193], согласно которым наиболее хорошо себя зарекомендовали скорость перемешивания 500 об/мин и выше и время реакции от 1 до 6 часов.

На следующем этапе было исследовано взаимодействие вышеописанных изомерных 2,2'-, 3,3'- диаминобифенилов **9-10**, а также, с терефталевым альдегидом в условиях шарового измельчения в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты (метод А) или *para*-толуолсульфокислоты в присутствии дегидрирующего агента,  $\text{CaCl}_2$  (метод Б) (Схема 2.3). Опираясь на ранее полученные, была выбрана максимально высокая интенсивность перемешивания, а именно 500 об/мин (8.33 Гц). В результате были получены полимеры **13-15**, полученные в виде желто-оранжевых кристаллов.

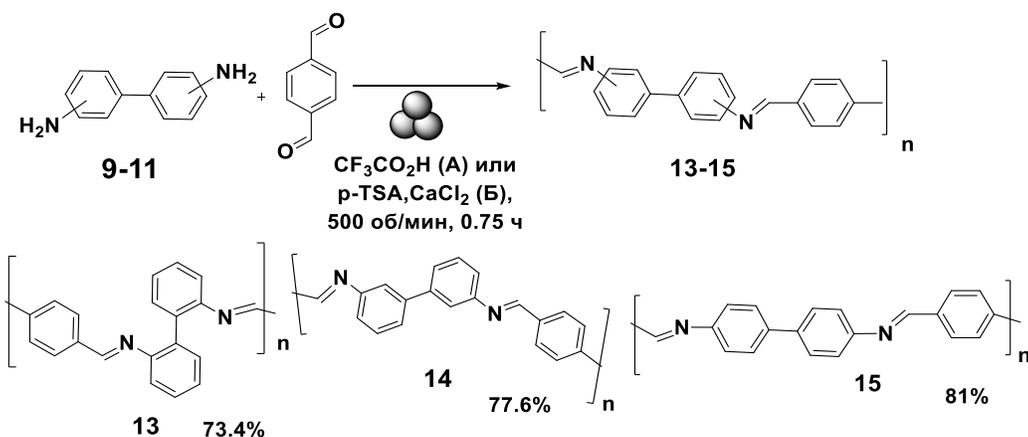


Схема 2.3

Наиболее оптимальным оказалось время проведения реакции 45 мин (0.75 ч). При этом образование полимеров **13-15** легко отслеживается с помощью ИК-спектроскопии по появлению полосы поглощения группы C=N при  $1696\text{ см}^{-1}$ , а также исчезновению полос поглощения карбонильной группы альдегида и аминогруппы при  $1701\text{ см}^{-1}$  и  $1601\text{ см}^{-1}$ , соответственно (Рис. 2.5). В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>) фиксируются сигналы резонанса протонов фрагмента Н-С=N в области 8.13 м.д., сигналы резонанса протонов ароматической части в виде мультиплета в области 7.11-7.55 м.д. (Рис. 2.6), при отсутствии сигналов альдегидной группы и ароматической аминогруппы.

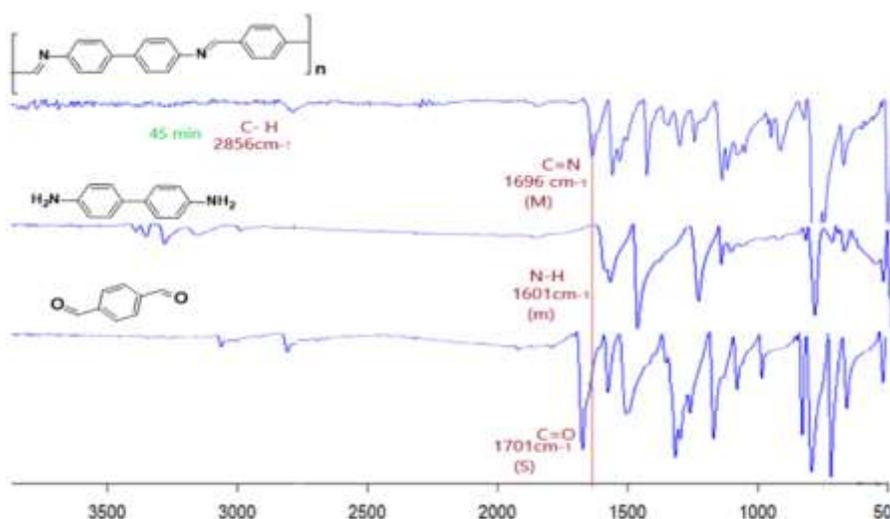
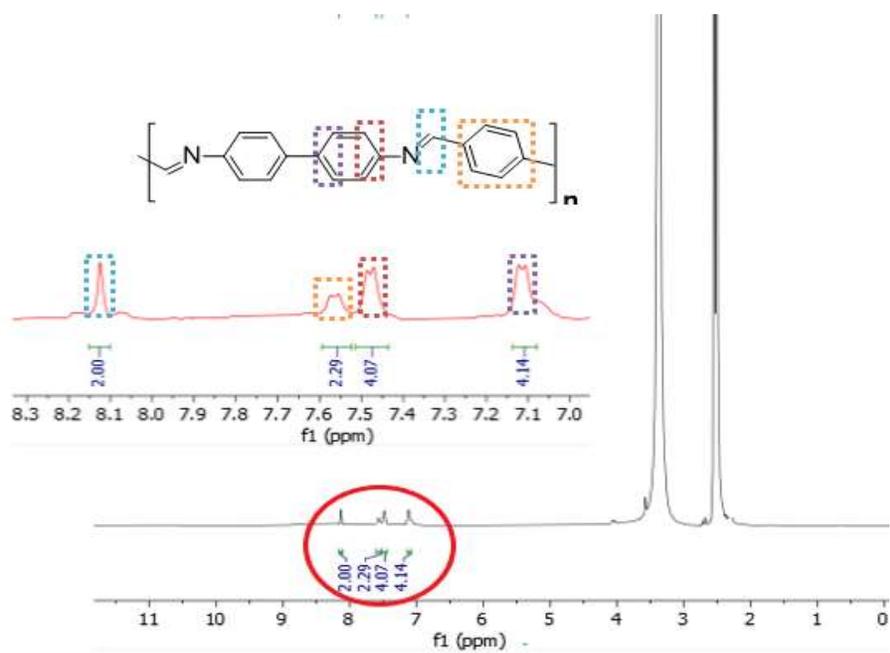


Рисунок 2.5. Сравнение ИК- спектра полимера **15** и исходных соединений



**Рисунок 2.6.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимера **15**

Для определения молекулярной массы полученных полимеров планировалось использовать метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Однако, ни один из полученных полимеров не продемонстрировал растворимости в типичного для ГПХ растворителя, а именно тетрагидрофурана. Также неудачными были попытки определения молекулярного веса посредством масс-спектрометрии (MS-ESI).

Еще одним подходом к анализу полимеров является определение среднечисловой молекулярной массы путем анализа концевой группы [194]. В связи с этим на следующем этапе были синтезированы полиазаметины **16-18**, содержащие *N,N*-диметиланилиновую группу в качестве концевой фрагмента, с использованием трехкомпонентного процесса при мольном соотношении диаминобифенил : терефталевый альдегид: 4-диметиламинобензойный альдегид = 1:1:0.1. Чтобы добиться полного протекания реакции (и, возможно, получить полимер с более высокой молекулярной массы), время реакции было увеличено до 4 часов (Схема 2.4).

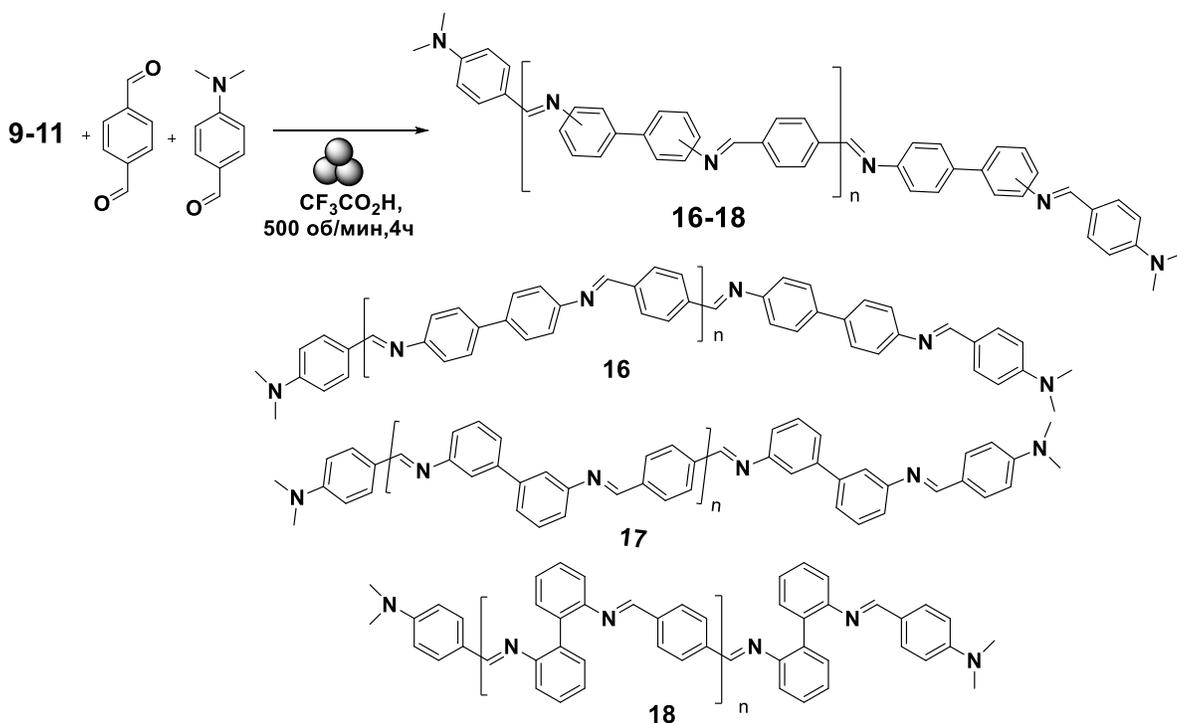


Схема 2.4

Определение молекулярного веса было сделано методом анализа концевых групп, т.е. путем анализа соотношения интегральной интенсивности протонов групп  $NMe_2$  и ароматического фрагмента в спектре ЯМР  $^1H$  полученных продуктов (Рис. 2.7). Так, в спектрах ЯМР  $^1H$  полимеров **16-18** присутствуют сигналы ароматического фрагмента в области 7.00-8.50 м.д., сигналы азометинового фрагмента  $=C-N$  в виде уширенных синглетов в области 8.70-8.75 м.д., а также сигналы фрагментов  $N(CH_3)_2$  концевой группы в виде синглета в области 2.95-3.05 м.д. В таблице 2.2 представлены рассчитанные методом концевых групп среднечисловые массы  $M_n$  полимеров **16-18**. Согласно полученным данным, в независимости от природы диаминодифенилов **9-11** в ходе реакции достигается примерно одинаковая степень полимеризации ( $\pm 10\%$ ), которая при этом была почти в 3 раза выше, чем для описанных в литературе полимеров подобного строения. Основываясь на полученных данных и исходя из того, что введение концевых группы вызывает обрыв

полимерной цепи, можно предположить даже более высокую степень полимеризации в случае механосинтеза полимеров **16-18**.

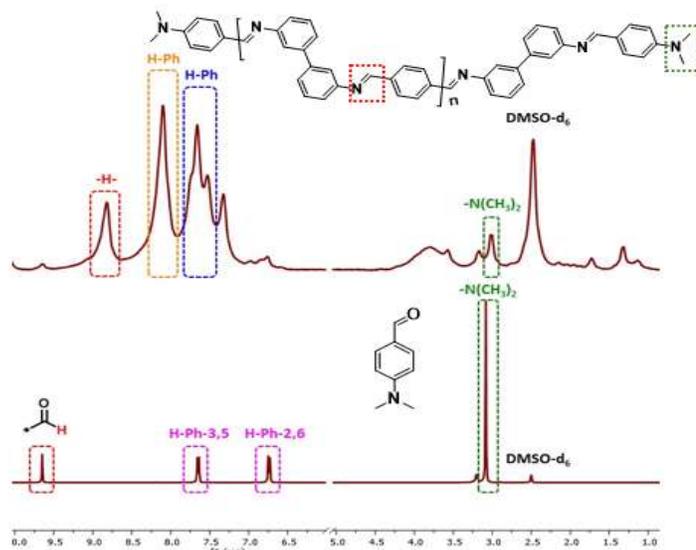


Рисунок 2.7. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимера **17**

Таблица 2.2. Среднечисловая молекулярная масса полимеров **16-18** и степень полимеризации

Диаминобифенил	Полимер	$M_n$ , Da	n
<b>16</b>	<b>7</b>	9503	30
<b>17</b>	<b>8</b>	11386	36
<b>18</b>	<b>9</b>	10677	34

Дибензо[*a,c*]феназин-содержащие полимеры проявляют многообещающие полупроводниковые свойства [195,196] и уже нашли свое применение при создании устройств молекулярной фотовольтаики [197]. Поэтому в рамках развития метода была исследована возможность получения полиазаметинов, содержащих фрагменты феназина. Для этого с выходом 94% был синтезирован соответствующий мономер, 4,4'-(дибензо[*a,c*]феназин-2,7-диил)дианилин **20**, путем реакции кросс-сочетания по методу Сузуки-Мияуры 2,7-дибромдибензо[*a,c*]феназина **19** с 4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-

диоксаборолан-2-ил)анилином (Схема 2.5.). Соединение **19** с выходом 82% было получено путем реакции 2,7-дибром фенантрен-9,10-диона и *орто*-фенилендиамина путем кипячения течение 10 часов в растворе толуола и ДМФА (30%) по методу [198].

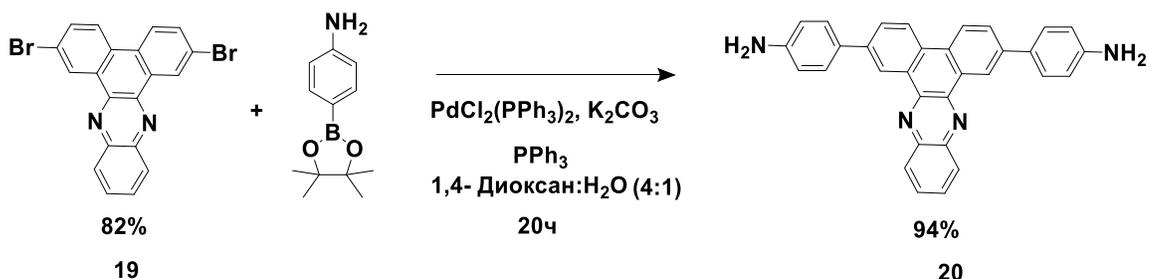


Схема. 2.5

Строение продукта **20** было доказано с использованием физико-химических методов. Так, в спектре ЯМР <sup>1</sup>H (Рис. 2.8) присутствуют сигналы ароматического фрагмента феназина в виде мультиплетов в области 6.80-9.45 м.д., а также сигнал аминогруппы в виде уширенного двухпротонного синглета в области 5.20 м.д.

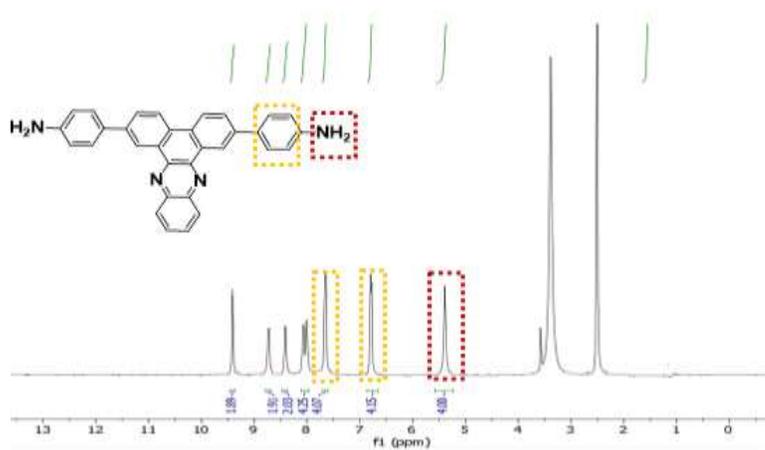


Рисунок 2.8. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H мономера **20**

Для синтеза феназин-содержащего полимера **21** использовались аналогичные условия, а именно реакция поликонденсации между 4,4'-(дibenзо[*a,c*]феназин-2,7-диил)дианилином **20**, терефталевым альдегидом и 4-

диметиламинобензойный альдегидом в мольном соотношении = 1:1:0.1. Как и в случае, описанном выше, добиться полного протекания реакции (время реакции было увеличено до 4 часов (Схема 2.6).

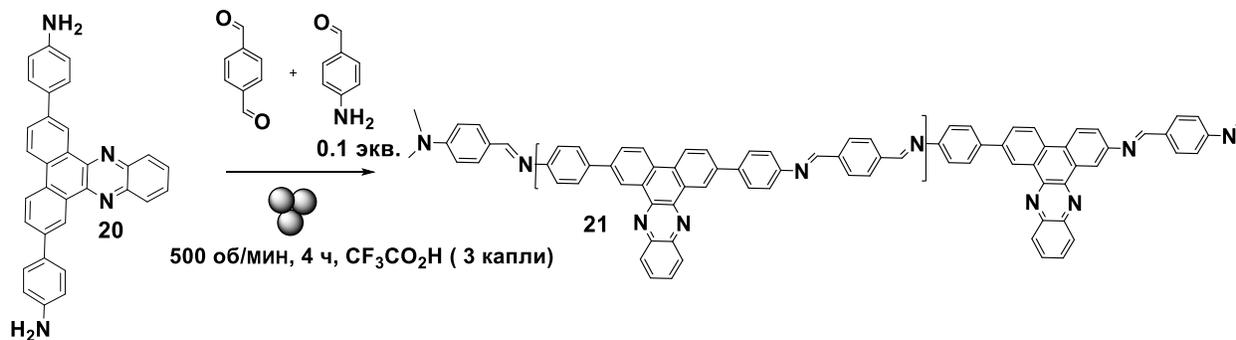


Схема 2.6

Полимер **21** был получен в виде красных кристаллов. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (Рис. 2.9) присутствуют сигналы ароматических фрагментов терефталевого альдегида, феназина, а также концевой группы, анализ соотношения которых позволил определить среднечисловую молекулярную массу **21** как  $M_n = 4\ 626$  Да, что, однако, несколько ниже, чем для описанных выше полимеров **16-18** (Таблица 2.2). Снижение молекулярной массы можно объяснить более низкой реакционной способностью аминогрупп феназинового цикла.

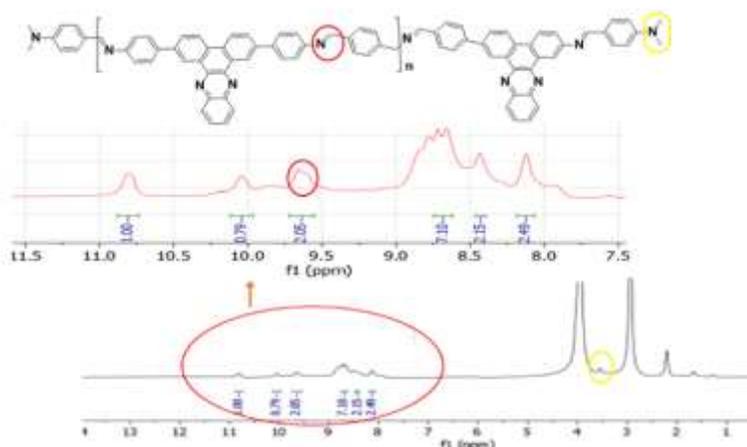
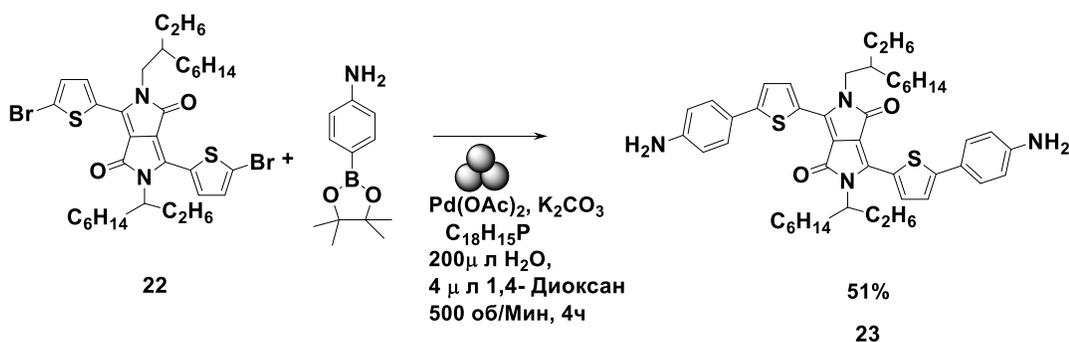


Рисунок 2.9. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимера **12**

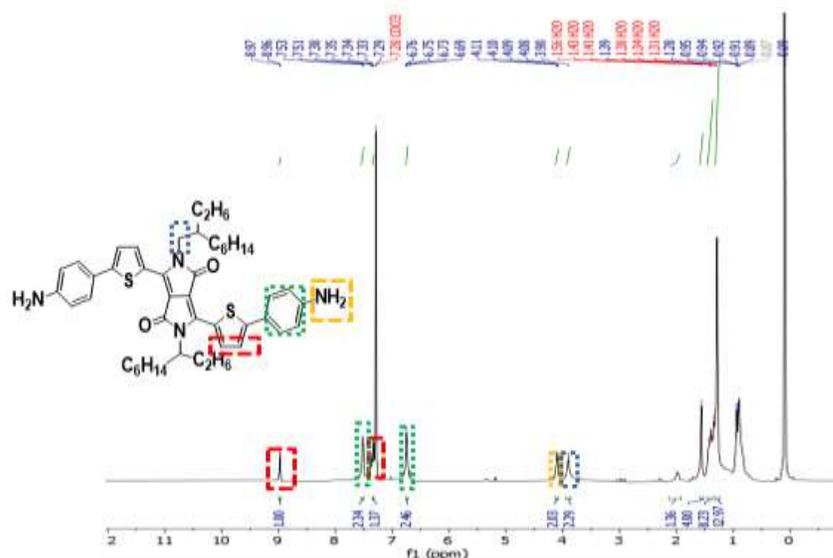
Наконец, разработанный в рамках работы подход был использован для синтеза полимера **23** на основе дикетопирролопиррола (ДПП), исходя из того, что материалы на основе ДПП перспективны для молекулярной электроники [199]. а развитие эффективных методов (в идеале в отсутствие катализа переходными металлами) их получения представляет практический интерес. Для реализации данной задачи был получен мономер, 3,6-бис(5-(4-аминофенил)тиофен-2-ил)-2,5-бис(2-гексидецило)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-дион **22**, причем для этого успешно была использована реакция Сузуки в условиях измельчения в шаровой мельнице в течение 4 часов (Схема 2.7).



**Схема 2.7**

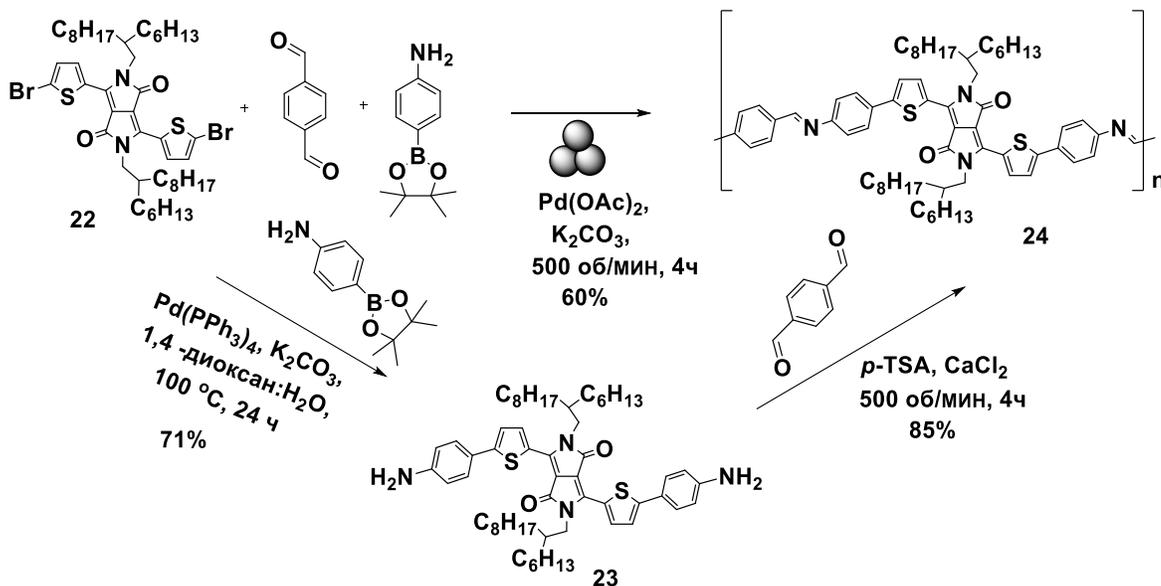
Строение мономера **23** было доказано с использованием физико-химических методов. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (Рис. 2.10) присутствуют сигналы ароматического фрагмента феназина в виде мультиплетов в области 6.80-9.45 м.д., а также сигнал аминогруппы в виде уширенного двухпротонного синглета в области 5.20 м.д.

Для синтеза ДПП-содержащего полимера **24** были исследованы два метода. Первый включал комбинацию реакции кросс-сочетания по Сузуки между 3,6-бис(5-бромотиофен-2-ил)-2,5-бис(2-гексилдецил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-дионом **22** и 4-(4,4,5,5-тетра-метил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилином и последующую реакцию поликонденсации между *in-situ* образующейся диаминокомпонентой **23** с терефталевым альдегидом.



**Рисунок 2.10.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  мономера **23**

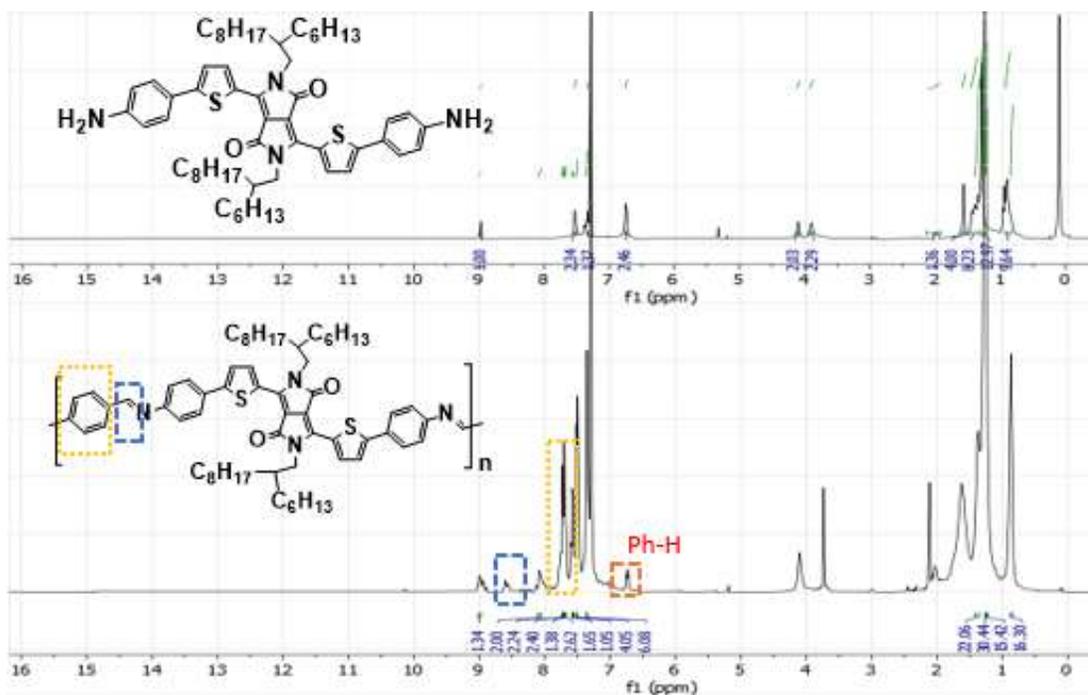
По второму методу взаимодействие протекало между предварительно синтезированным ДПП-мономером **23** и терефталевым альдегидом.



**Схема 2.8**

При проведении экспериментов по определению молекулярной массы полимера **24** путем гель-проникающей хроматографии наблюдалось частичное

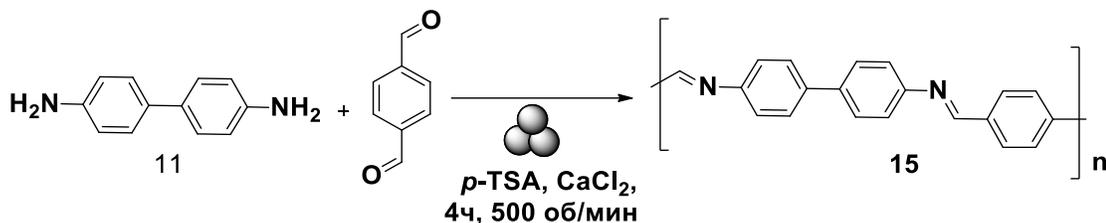
осаждение **24** из раствора в ТГФ. Тем не менее, основываясь на данных литературы и исходя из того, что мономеры **22-23** растворимы в ТГФ, было предположено, что нерастворимая фракция состоит из наиболее высокомолекулярных фракций. Структура полимера **24** была подтверждена на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$  (Рис. 2.11). Так в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют сигналы протонов алкильного заместителя, сигналы протонов ароматических заместителей в виде мультиплетов в области 6.60-8.05 м.д., сигналы тиофенового заместителя ДПП в виде мультиплета в области 9.00 м.д., а также ароматические фрагменты и сигнал  $=\text{C}-\text{H}$  азаметинового фрагмента в виде уширенного синглета в области 8.60 м.д.



**Рисунок 2.11.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимера **24** в сравнении с исходным мономером **23**

Для промышленного использования крайне важно оценить влияние загрузки реагентов на выход реакции. Поэтому в рамках работы было осуществлено масштабирование условий реакции на примере синтеза полиазаметина **15**. Результаты представлены в таблице 2.3.

**Таблица 2.3.** Масштабирование синтеза на примере полимера **15**



Загрузка, г		Выход полимера 6, г	Выход полимера 15, %
11	Альдегид		
1.0	0.728	1.376	80 %
500	364	698.80	81.12 %

Очевидно, что в случае граммовой и килограммовой загрузки выходы продуктов практически не изменяются. Таким образом, увеличение загрузки лишь незначительным образом влияет на выход реакции.

## 2.2. Механосинтез полимочевин

Полимочевина является перспективным материалом для практического использования, благодаря высокой эластичности, высокому сопротивлению на разрыв и истирание, гибкости и твердости, хорошим диэлектрическим показателям в сочетании с высокой химико-биологической стойкостью, а также некоторым другим технологическим преимуществам, например, отсутствием температурной и влаговзависимости [200-202]. Материалы на основе полимочевин также нашли свое применение в качестве селективных адсорбентов для катионов металлов [203,204]. Со времени первого сообщения Велера [205] о получении искусственной мочевины наиболее распространенным способом получения (тио)мочевин является реакция между цианатами и аминами в растворе [206-208]. Симметричные мочевины могут быть получены из карбаматных производных реакцией аминов с диоксидом углерода [209] промышленным некаталитическим процессом Базарова реакцией аммиака с  $sc\text{CO}_2$  [210-213], реакцией аминов с фосгеном [214,215] или

его менее токсичными эквивалентами [216-221]. Наиболее распространённым промышленным методом получения полимочевин является каталитическое взаимодействие изоцианатов с диаминами или переамидирование мочевины, что, однако, не отвечало целям настоящей работы.

Поэтому на начальном этапе был исследован метод получения полимочевин путем взаимодействия 4,4'-диаминобифенила **11** с синтетическими эквивалентами фосгена, а именно трифосгеном и диэтилкарбонатом. Однако, проведение реакции между **11** и диэтилкарбонатом в присутствии карбоната калия при скорости перемешивания 500 об/мин не приводило к протеканию реакции даже при перемешивании в течение 8 часов (Схема 2.9).

Когда же в реакцию был вовлечен трифосген, то результатом взаимодействия в присутствии карбоната калия при скорости перемешивания 500 об/мин в течение 4 часов стало образование полимочевины **27**. С использованием разработанного метода было проведено взаимодействие трифосгена с диаминобифенилами, что привело к образованию других полимочевин. Полимеры **25-27** были получены в виде бежевых осадков. Строение **25-27** было доказано физико-химическими методами. Так, в ИК-спектрах полученных соединений присутствуют полосы поглощения карбонильной группы фрагмента мочевины в области  $1643\text{ см}^{-1}$  и фрагментов NH в области  $1538\text{ см}^{-1}$ , а также в области  $3295\text{ см}^{-1}$  (Рис. 2.12). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ) представлены сигналы ароматического фрагмента в виде мультиплета в области 6.80-7.80 м.д., а также сигналы фрагмента NH в виде уширенного синглета в области 8.60-8.75 м.д. (Рис. 2.13).

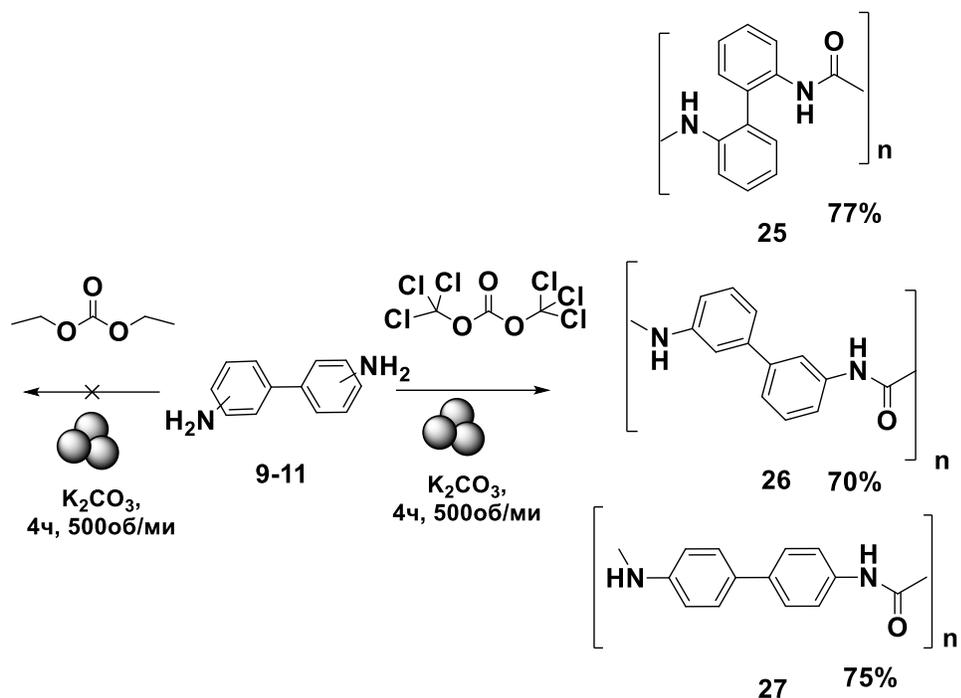


Схема 2.9

К сожалению, попытки определения молекулярной массы полимера методом гель-проникающей хроматографии не увенчались успехом из-за низкой растворимости полимеров **25-27** в ТГФ.

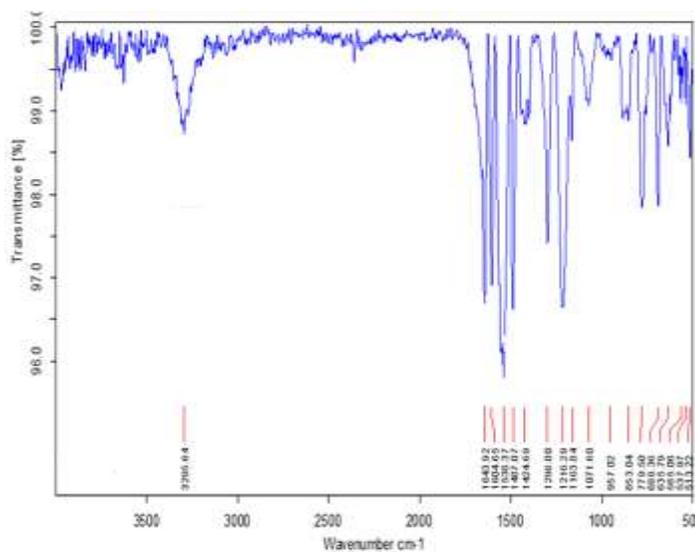


Рисунок 2.12. ИК- спектр полимочевины **25**

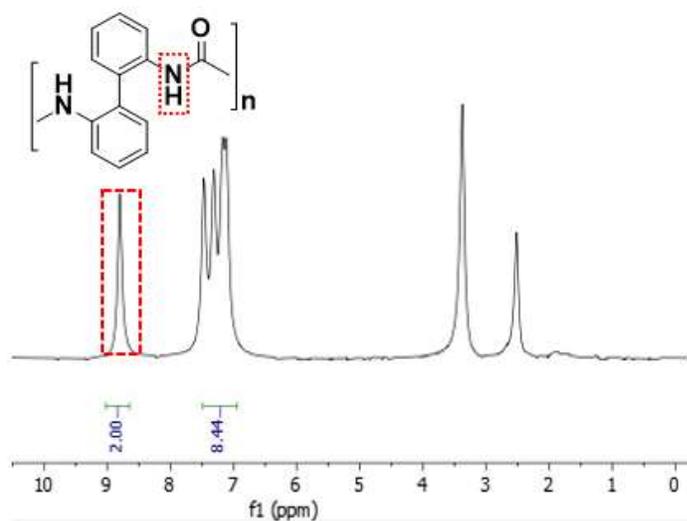


Рисунок 2.13. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимочевины **25**

В связи с этим, для определения среднечисловой молекулярной массы методом ЯМР  $^1\text{H}$  в полимочевины были введены концевые группы  $\text{N}(\text{Me})_2$  путем дополнительного введения в реакционную массу 4-( $\text{N},\text{N}'$ -диметиламино)бензальдегида. В результате взаимодействия эквимольных количеств диаминдифенилов **9-11**, трифосгена и 4-( $\text{N},\text{N}'$ -диметиламино)бензальдегида (0.1 экв.) были получены полимочевины **28-30** (Схема 2.10). Дополнительно, для подтверждения применимости метода в реакцию был вовлечен 4,4'-(дибензо[*a,c*]феназин-2,7-диил)дианилин **22** в качестве аминоконпоненты, что привело к образованию полимочевины **31**.

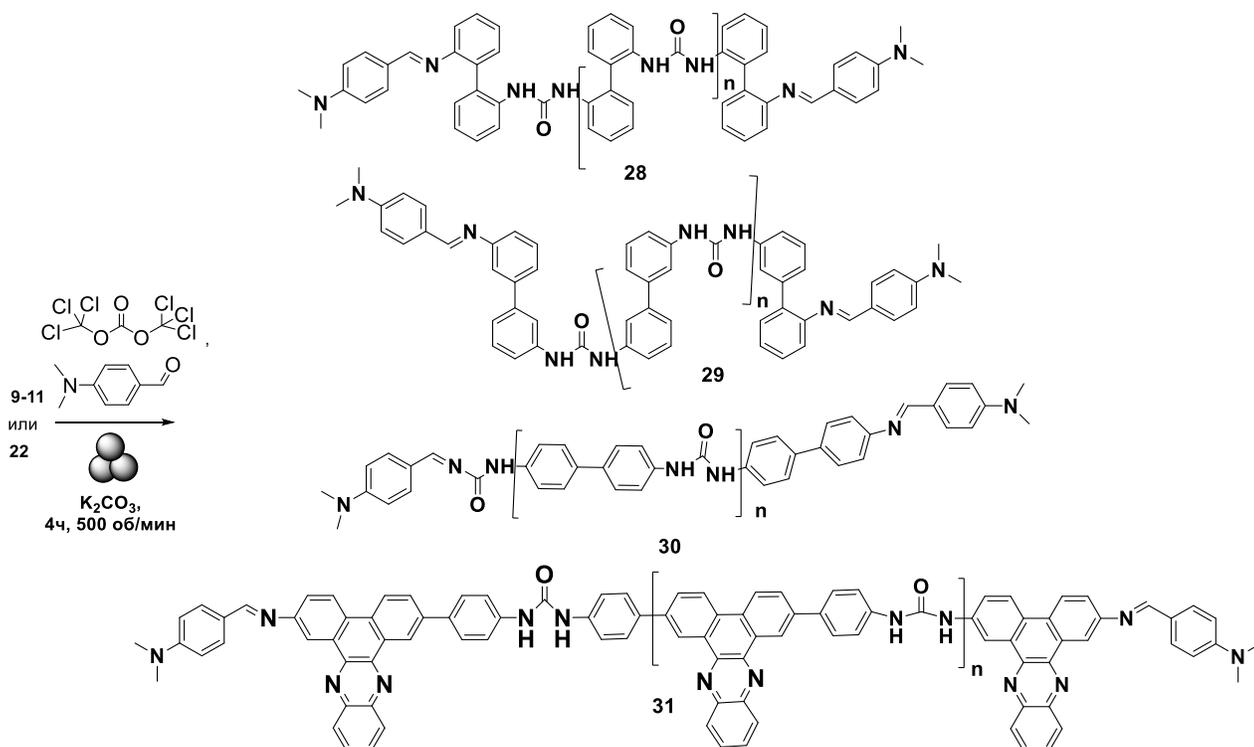
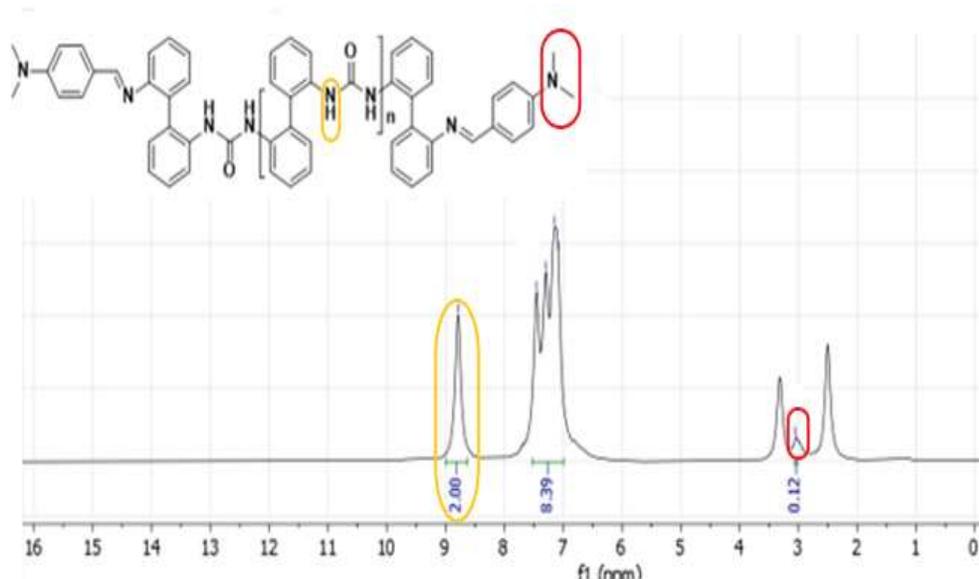


Схема 2.10

Полимочевины **28-31** были выделены в виде осадков с цветом от бежевого до оранжевого и охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ - и ИК-спектроскопии. Так в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ) присутствуют сигналы ароматического фрагмента в виде мультиплета в области 6.50-8.55 м.д.,

фрагмента NH в виде уширенного синглета в области 8.55-8.85 м.д., а также фрагмента N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в виде уширенного синглета в области 3.05-3.15 м.д.) (Рис. 2.14). В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения карбонильной группы, фрагментов NH, а также концевой группы N(Me)<sub>2</sub>.



**Рисунок 2.14.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H полимера **19**

Далее с использованием метода ЯМР <sup>1</sup>H путем анализа по концевой группе были определены среднечисловые молекулярные массы полимочевин **28-31** (Таблица 2.4).

**Таблица 2.4.** Молекулярные массы полимочевин **28-31**

Полимочевина	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>
<b>M<sub>n</sub>, Da</b>	15 448	7 453	12 192	5 928
<b>n</b>	65	31	51	24

Из данных таблицы 2.4. очевидно, что полимочевины с наименьшей степенью полимеризации были получены в случае диаминов, содержащих дибензо[*a,c*]фе-назиноновый каркас, а также, неожиданно, фрагмент 3,3'-диаминобифенила.

## 2.3. Механосинтез полиэфиров и поликарбонатов

### 2.3.1. Механосинтез пористых полимеров

Полиэфиры [222,223] и поликарбонаты [224] представляют собой типичные примеры конструкционных материалов и материалов для биомедицинских приложений, поэтому методы направленного синтеза данных полимеров являются актуальными. С другой стороны, интерес представляют функциональные материалы, например, пористые полимерные материалы [225-228], например, для разделения/хранения газов [229,230]. В связи с вышеизложенным, в рамках работы были разработаны методы механосинтеза ряда полиэфиров и поликарбонатов, содержащих различные мономерные фрагменты. Наиболее перспективным мономером для получения пористых полимеров являются производные иптицена благодаря наличию так называемого «свободного объема» (англ. free volume) [231]. Поэтому производные иптиценов были выбраны в качестве мономерных блоков для синтеза оксо-цепных полимеров.

Так, был синтезирован 5,7,12,14-тетрагидро-5,14:7,12-бис([1,2]бензено)пентацен-6,13-диол (пентиптицен-диол) **35** путем реакции антрацена **32** и *n*-бензохинона **33** с последующим восстановлением хинона **34** (Схема 2.11). Мономер **35** был получен в виде бесцветных кристаллов и был охарактеризован физико-химическими методами. Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ) представлены сигналы ароматического фрагмента в виде мультиплета в области 6.50-7.60 м.д., а также сигналы фрагмента ОН в виде уширенного синглета в области 8.60 м.д и 5.70 сигнал для СН (Рис. 2.15).

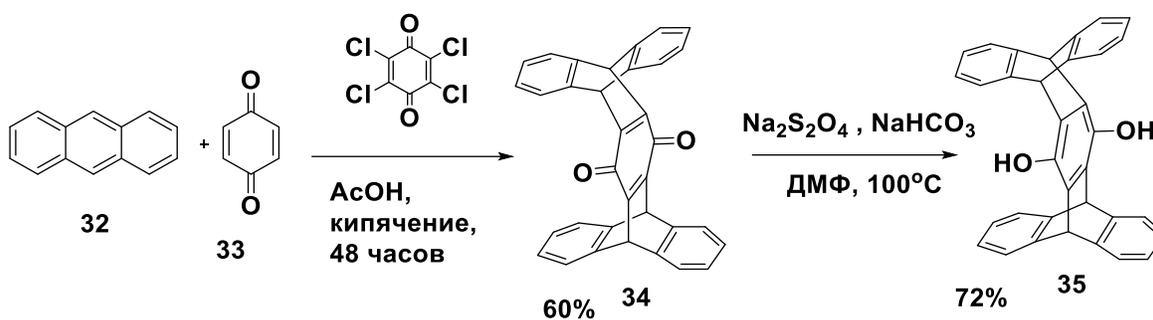


Схема 2.11

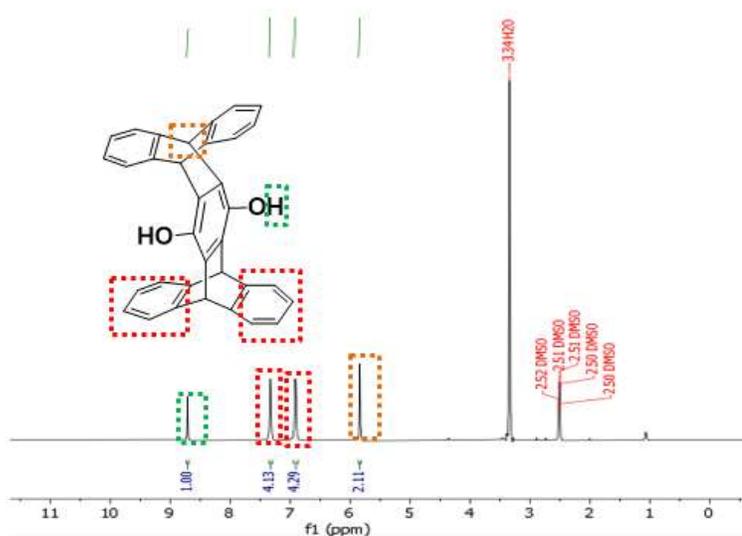


Рисунок 2.15. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  иптицена 35

Далее путем взаимодействия мономера 35 с оксалил хлоридом был синтезирован высокопористый пентиптицен содержащий полиэфир 36, а также путем введения концевой группы был синтезирован полимер 37. Для удобства определения молекулярной массы в качестве источника концевой группы был использован пивалоил хлорид (Схема 2.12).

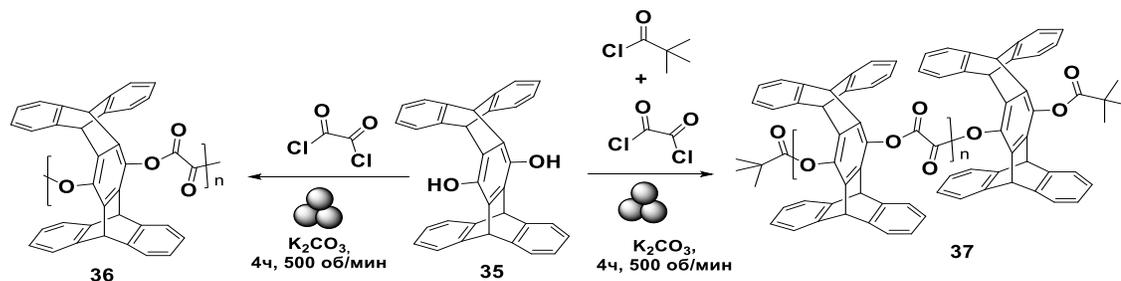
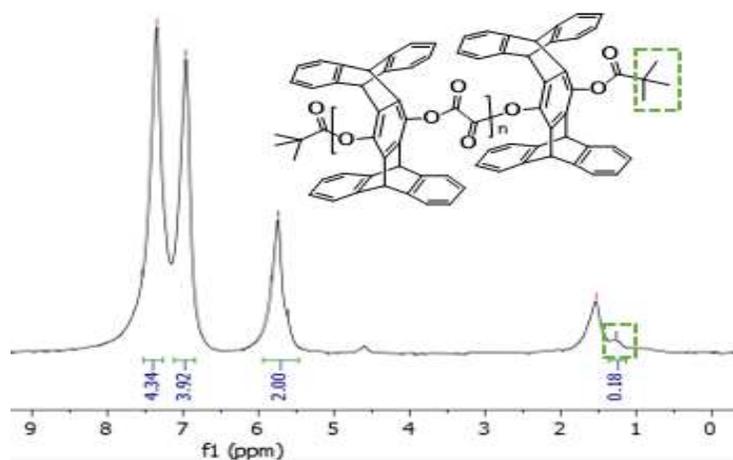


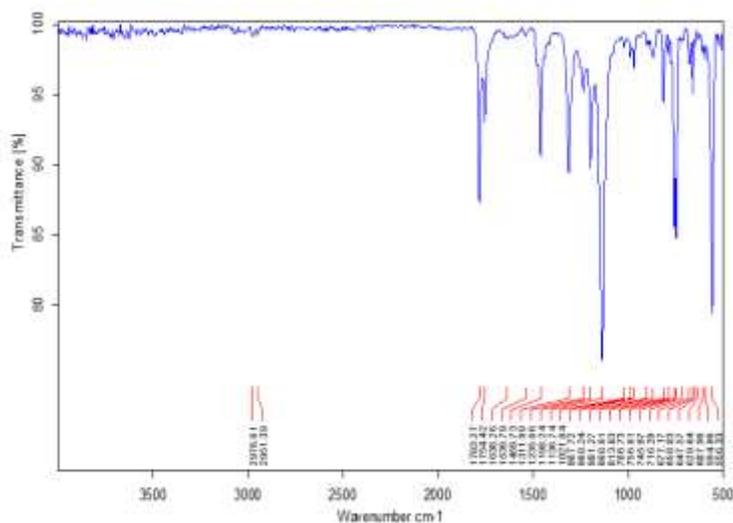
Схема 2.12

Полимеры **36-37**, полученные в виде бесцветных мелкокристаллических осадков, были охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$  – и ИК-спектроскопии. Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  **36-37** присутствуют сигналы ароматических фрагментов иптитцена в виде мультиплетов в области 6.80-7.60 м.д. и сигналов  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода в виде уширенного синглета в области 5.50 м.д. а также, в случае полимера **37**, сигналы *трет*-бутильного остатка концевой группы в виде уширенного синглета в области 1.30 м.д. (Рис. 2.16).



**Рисунок 2.16.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимера **37**

В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения карбонильной группы в области  $1783\text{ cm}^{-1}$  (Рис. 2.17).



**Рисунок 2.17.** ИК-спектр полимера **37**

С использованием ЯМР  $^1\text{H}$  анализа по концевой группе была определена среднечисловая молекулярная масса полимера **37**, которая составила  $M_n = 27\,206\text{ Da}$ .

С целью оценки применимости метода, далее с использованием подхода, описанного для полимочевин (Раздел 2.2), а именно путем реакции пентиптицендиола **35** с трифосгеном, были синтезированы два представителя пентиптицен содержащих поликарбонатов, а именно, полимеры **38-39** (Схема 2.13).

Продукты **38-39** были выделены в виде бесцветных осадков и охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ - и ИК-спектроскопии. Так, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют сигналы ароматических фрагментов пентиптицена в виде мультиплетов в области 6.50-7.50 м.д., а также сигналы  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода в виде уширенного синглета в области 5.50 м.д., а также, в случае полимера **39**, сигналы *трет*-бутильного остатка концевой группы в виде уширенного синглета в области 0.70-0.80 м.д. Среднечисловая молекулярная масса полимера **39** была определена путем ЯМР  $^1\text{H}$  анализа по концевой группе и составила  $M_n = 26\,728\text{ Da}$ .

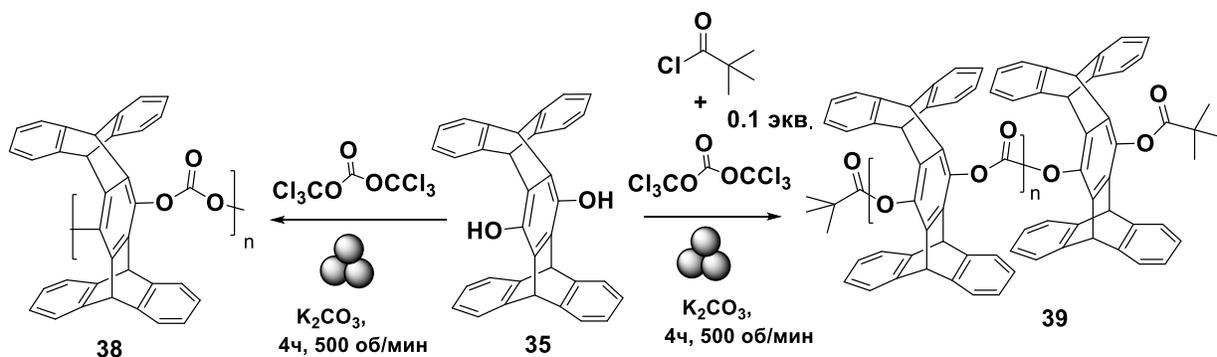


Схема 2.13

В развитие исследований был синтезирован классический поликарбонат **41**, а также полиэфир **42** путем взаимодействия бисфенола **40** с трифосгеном в присутствии пиридина (Схема 2.14). Полимер **41** был выделен в виде

бесцветных кристаллов и охарактеризован методами ЯМР  $^1\text{H}$ - и ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют сигналы ароматических фрагментов в виде двух уширенных синглетов в области 7.15 и 7.25 м.д., сигналы двух метильных фрагментов в виде уширенного синглета в области 1.65 м.д. а также сигналы *трет*-бутильного остатка концевой группы в виде уширенного синглета в области 1.30 м.д. (Рис. 2.18). В ИК-спектре присутствует полоса поглощения карбонильной группы в области  $1765\text{ см}^{-1}$ . Дополнительная полоса поглощения при  $3005\text{ см}^{-1}$  относится к фрагменту С-Н (Рис. 2.19).

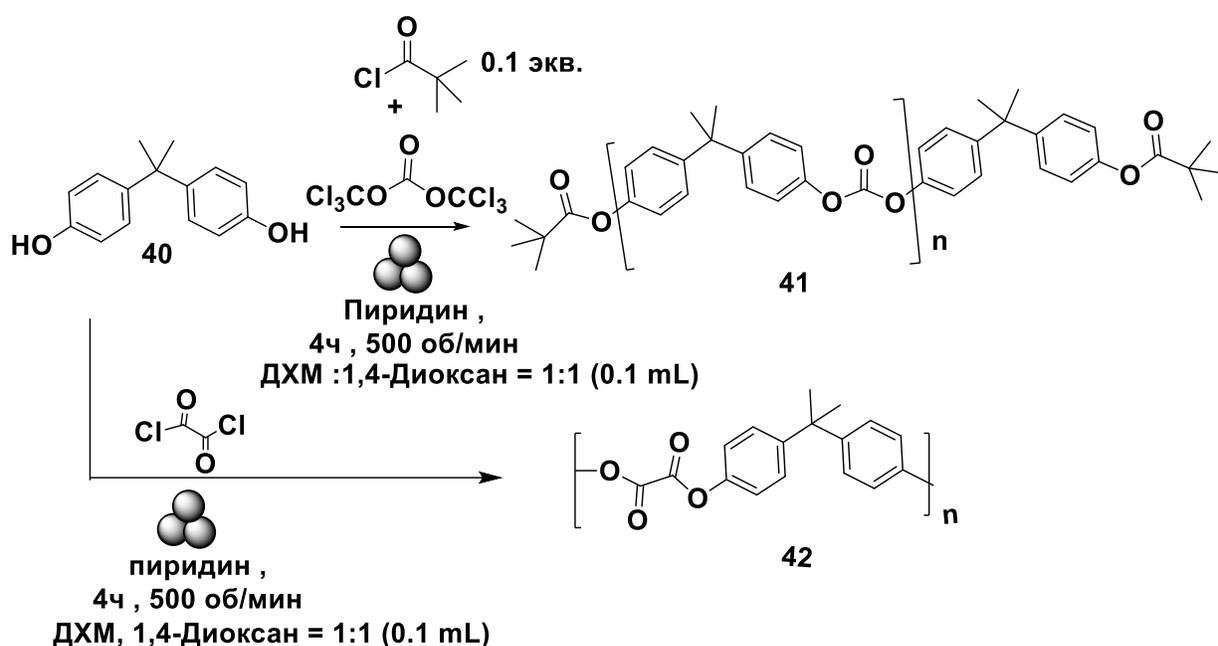
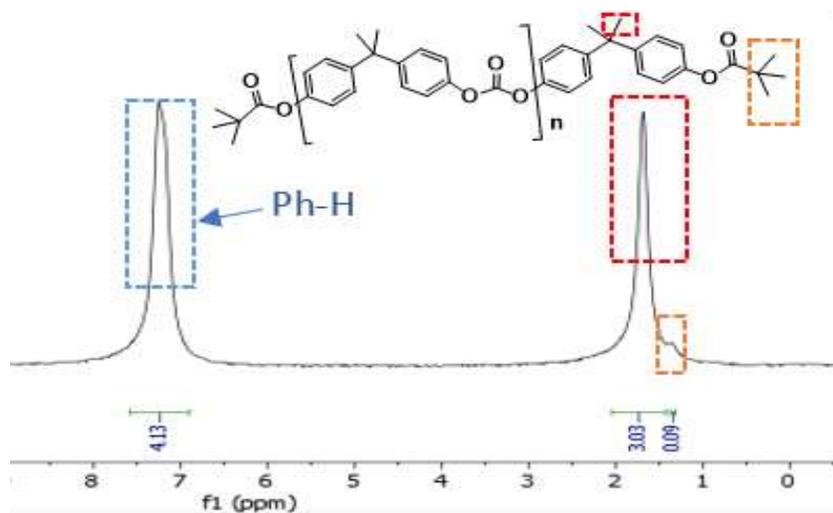


Схема 2.14

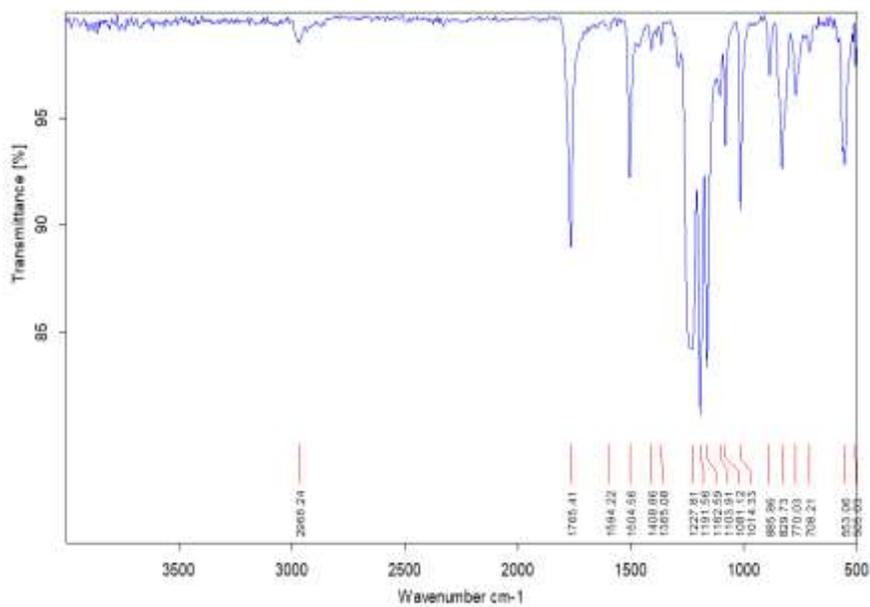
Согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектра среднечисловая масса полученного полимера **41** достигает  $M_n = 12\ 183\text{ Da}$ , тогда как по данным гель-проникающей хроматографии были получены близкие значения  $M_n = 12\ 764\text{ Da}$  ( $M_w = 40\ 060\text{ Da}$ ,  $\text{PDI} = 3.1$ ) (Рис. 2.20).

Полимер **42** был выделен с выходом 83% в виде бесцветных кристаллов и охарактеризован при помощи ЯМР  $^1\text{H}$ - и ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют сигналы ароматических фрагментов в виде двух уширенных синглетов в диапазоне 8.15-7.08 м.д., сигналы двух метильных

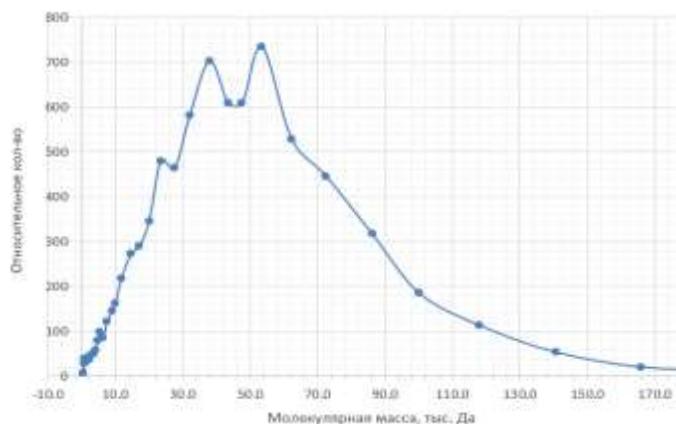
фрагментов в виде уширенного синглета в диапазоне 1.49 м.д. (Рис. 2.21). В ИК-спектре присутствует полоса колебания карбонильной группы в диапазоне 1751 см<sup>-1</sup>.



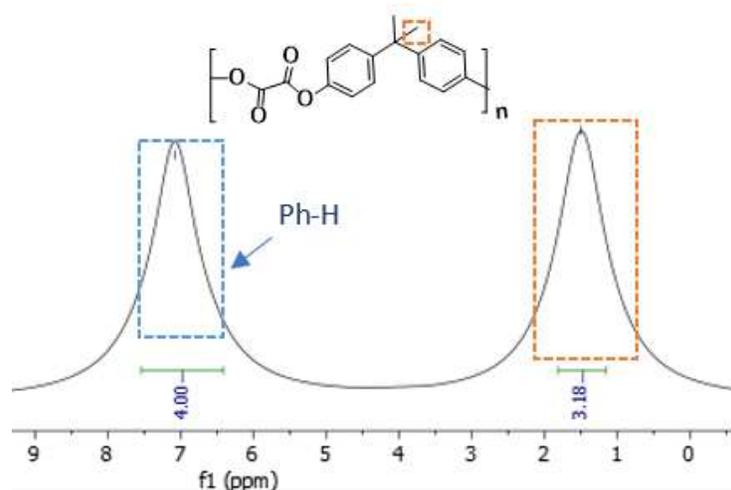
**Рисунок 2.18.** Спектр ЯМР <sup>1</sup>H полимера 41



**Рисунок 2.19.** ИК-спектр полимера 41



**Рисунок 2.20.** ГПХ полимера 41



**Рисунок 2.21.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимера 42

### 2.3.2. Механосинтез хиральных полимеров

Хиральные полимеры представляют интерес для практического применения, например, для получения хиральных мембранных материалов для разделения стереоизомеров [232,233] или для анализа биоактивных веществ [234,235].

Поэтому, на следующем этапе была продемонстрирована применимость разработанного в работе механохимического метода синтеза для получения хиральных полимеров. С этой целью был использован метаболит содержащегося в соевых бобах изофлавонола, даидзеина (7-гидрокси-3-(4-

гидроксифенил)-4*H*-1-бензопиран-4-она), а именно *rac*-эквиол (4',7-изофлавоноидол) **43**.

Хиральный поликарбонат **44** был синтезирован путем взаимодействия **43** с трифосгеном в присутствии пиридина (Схема 2.15) при 500 об/мин в виде бесцветных кристаллов и был охарактеризован физико-химическими методами. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (Рис. 2.22-2.23) **44** наблюдается слабopольное смещение сигналов протонов фрагмента изфлавона при отсутствии сигналов исходного *rac*-эквиола. Согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$  анализа по концевой группе среднечисловая масса полимера **44** достигает  $M_n = 14\ 720$  Да. Также, путем взаимодействия *rac*-эквиола с оксалилхлоридом был получен хиральный полимер **45**.

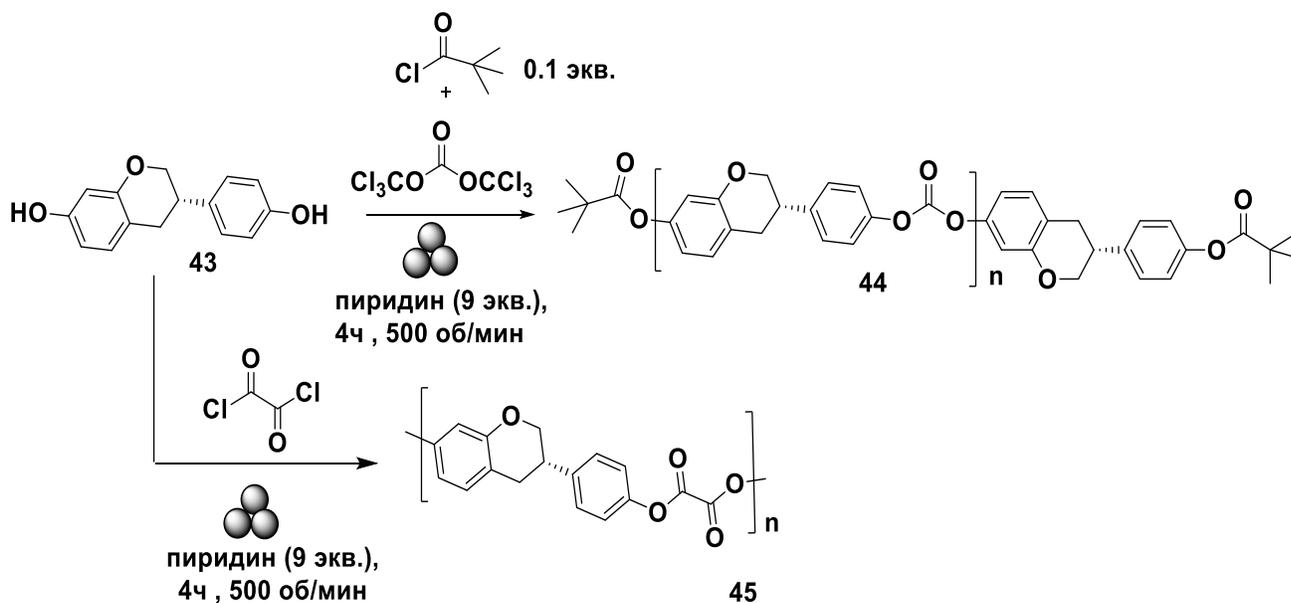


Схема 2.15

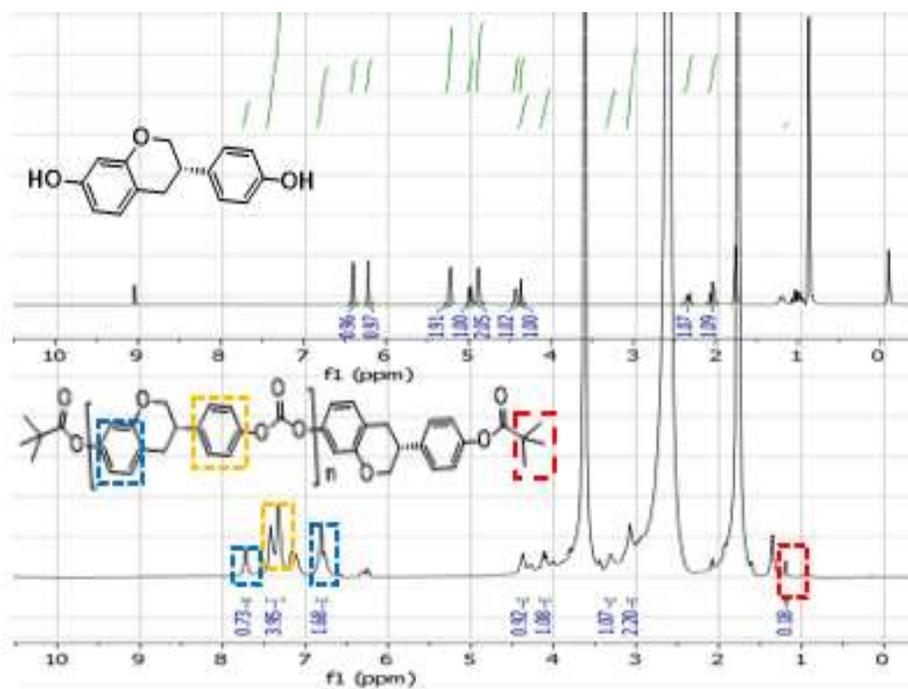


Рисунок 2.22. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимера **30** в сравнении с *гас*-экволом

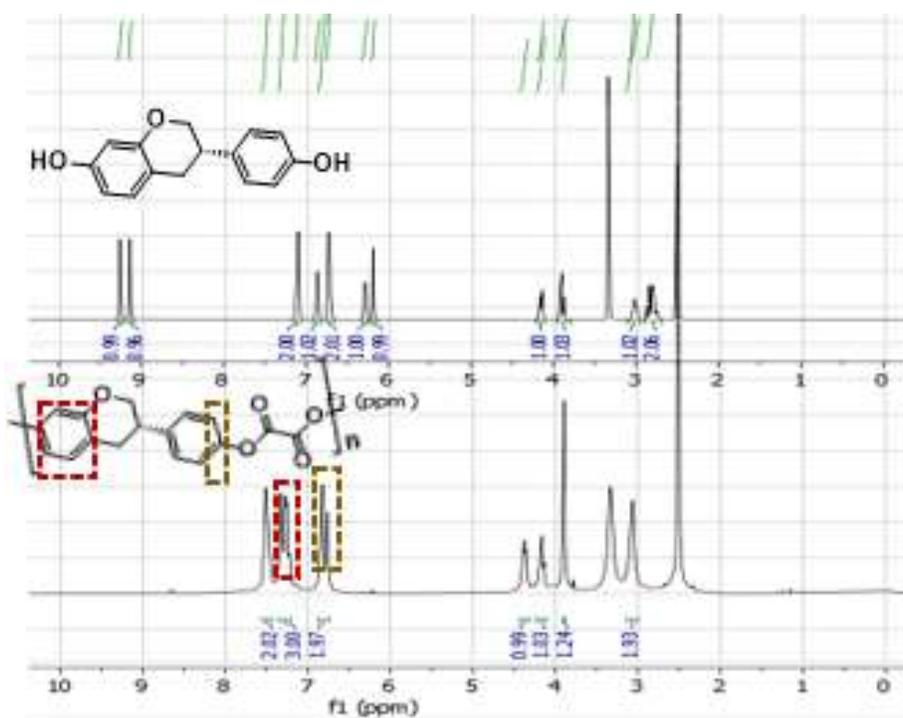
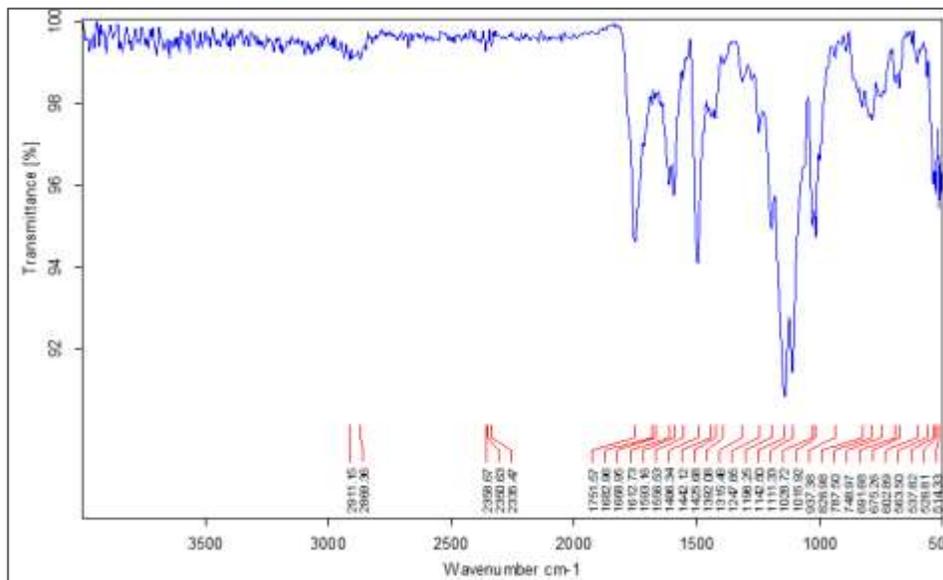
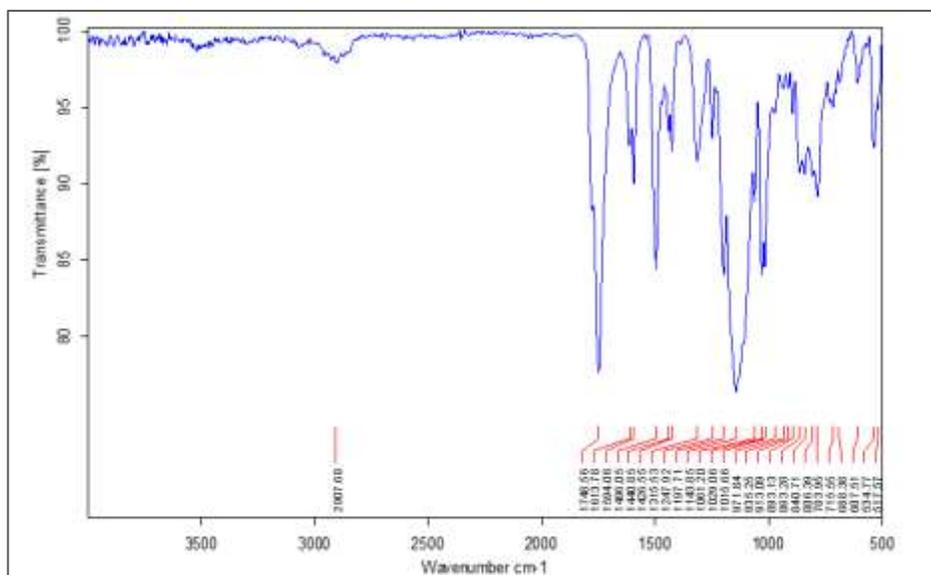


Рисунок 2.23. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимера **31** в сравнении с *гас*-экволом

В ИК-спектрах полимеров **44-45** (Рис. 2.24) присутствует полоса поглощения карбонильной группы в области  $1751\text{ см}^{-1}$ , а для полимера **45** (Рис. 2.25) полоса поглощения карбонильной группы обнаруживалась в области  $1748\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, интенсивность пика поглощения карбонильной группы в полимере **45** превышает таковую для полимера **44**, возможно из-за присутствия двух типов карбонильных групп.



**Рисунок 2.24.** ИК-спектр полимера **30**



**Рисунок 2.25.** ИК-спектр полимера **31**

Таким образом, в данном разделе были предложены основы синтеза практически ценных полиэфиров и поликарбонатов, включая пористые и хиральные полимерные материалы.

#### 2.4. Механосинтез фосфор содержащих полимеров

Реакция Кабачника-Филдса между аминами, карбонильными соединениями и алкилфосфонатами широко используется для синтеза  $\alpha$ -аминометилфосфонатов [236-238], в том числе, в условиях механосинтеза [239]. Полимеры же на основе  $\alpha$ -аминометилфосфонатов обладают обширными перспективами практического использования [240].

Поэтому в качестве завершающего этапа работы был предложен метод получения полимерного  $\alpha$ -аминометилфосфоната **46** путем трехкомпонентной реакции между 3,3'-диаминодифенилом **10**, диэтилфосфонатом и терефталевым альдегидом в присутствии небольших количеств со-растворителя (1,4-диоксан или ДМСО) в условиях шарового измельчения при 500 об/мин в течение 4 часов. Полученный полимер **46** был выделен в виде бесцветного осадка и был охарактеризован ЯМР  $^1\text{H}$  анализом. Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (Рис. 2.26) присутствуют сигналы ароматических фрагментов в виде мультиплетов при 8.62, 8.07 и 7.54 м.д., сигнал протона при  $sp^3$ -гибризованном атоме углерода (уширенный синглет при 3.75 м.д.) и сигналы группы  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (мультиплет при 4.14 м.д. и мультиплет при 1.20 м.д.) фрагмента  $\alpha$ -аминофосфоната. Следует отметить, что определение молекулярного веса полимера **46** методом гель-проникающей хроматографии оказалось невозможным из-за его низкой растворимости в ТГФ.

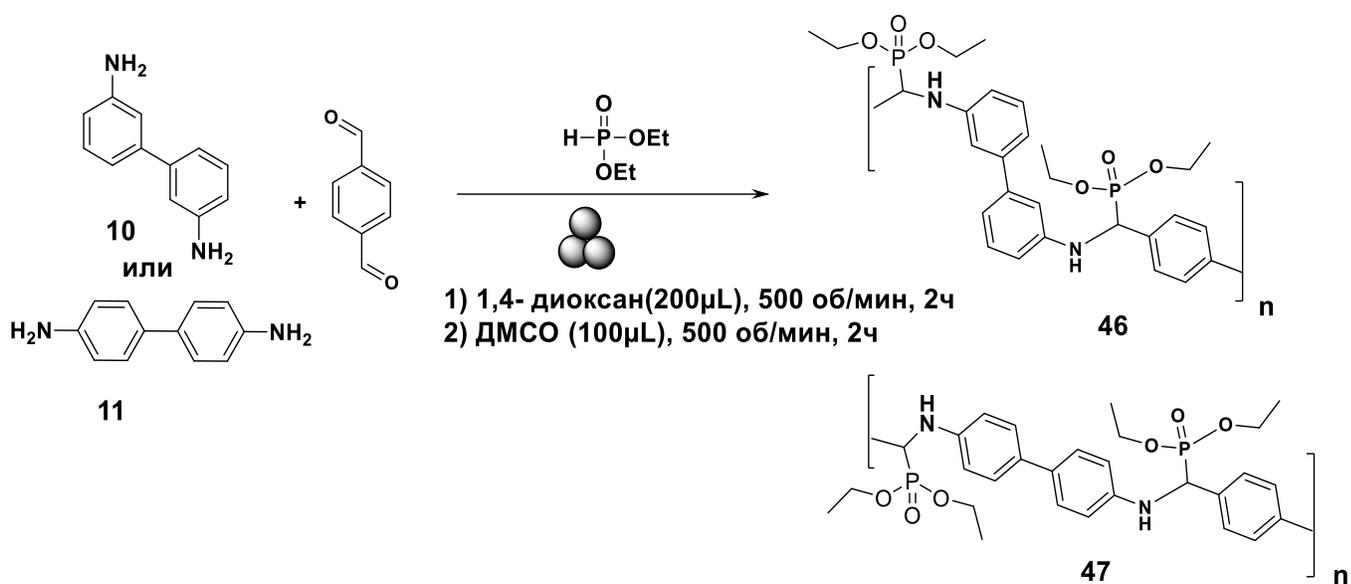


Схема 2.16

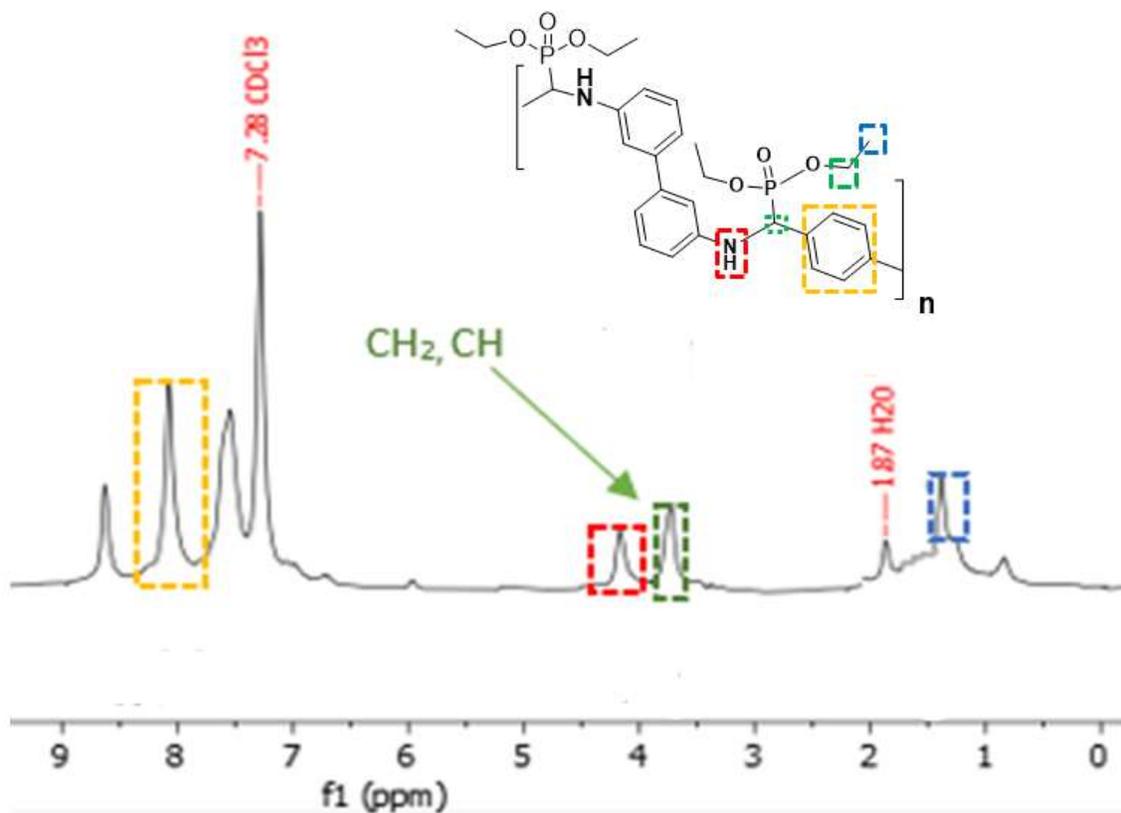
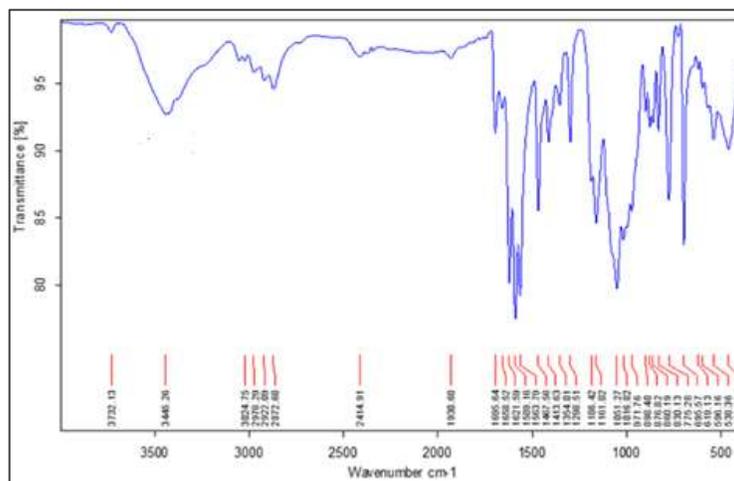
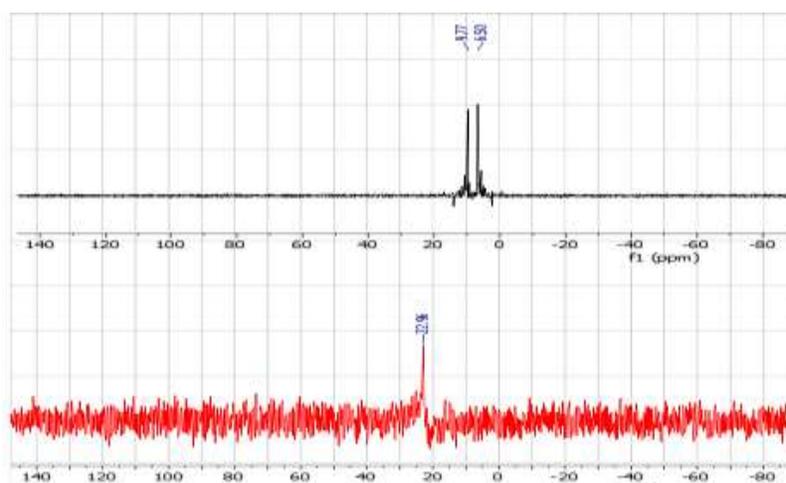


Рисунок 2.26. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полимера 46



**Рисунок 2.27.** ИК-спектр полимера **46**

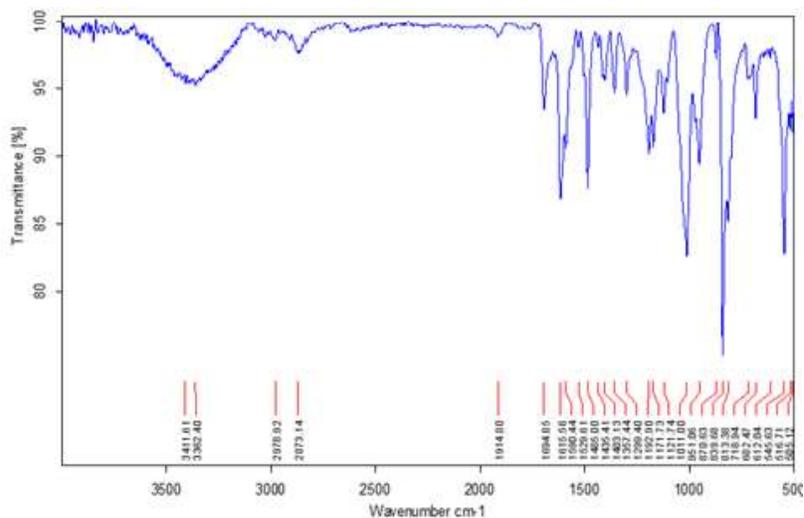
Для подтверждения присутствия фосфорсодержащего фрагмента в составе полимера были зарегистрированы спектры ЯМР  $^{13}\text{P}$ , в которых было подтверждено присутствие сигнала фосфора при 22.96 м.д. (Рис. 2.28), тогда как в исходном диэтилфосфонате фиксировались сигналы атома фосфора при 9.77 м.д. В большинстве литературных источников для  $\alpha$ -аминометилфосфонатов наблюдался пик в спектрах  $^{31}\text{P}$  между 20-30 м.д. [241-244]. В ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения группы  $\text{P}=\text{O}$  при  $1161\text{ см}^{-1}$ , а также полосы поглощения фрагментов  $\text{P}-\text{C}-\text{O}$  при  $1051\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{OCH}_3$  при  $2957\text{ см}^{-1}$  и  $\text{NH}$  фрагмента амида при  $3445\text{ см}^{-1}$  (Рис. 2.27).



**Рисунок 2.28.** Сравнение  $^{13}\text{P}$ -спектров полимера **46** (внизу) и диэтилфосфоната (вверху)

Также присутствие фосфора в полимере **46** подтверждается данными элементного анализа, согласно которым в составе полимера содержание фосфора, азота и углерода соответствует приписываемой структуре.

Аналогичным образом, путем взаимодействия 4,4'-диаминодифенила **11**, диэтилфосфоната и терефталевого альдегида был синтезирован полимер **47**, однако, вследствие низкой растворимости провести его характеризацию методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{P}$  не удалось. В ИК-спектрах полимера **47** присутствуют полосы поглощения, аналогичные таковым для полимера **46** (Рис. 2.29).



**Рисунок 2.29.** ИК-спектр полимера **47**

Таким образом, в данном разделе был предложен метод механо-полимеризации практически полезных поли( $\alpha$ -аминометилфосфонатов).

## 2.5. Исследование прикладных свойств полученных соединений

### 2.5.1. Исследование электрохимических свойств полимеров 21,31

Благодаря низким значениям ширины запрещенной зоны донорно-акцепторные полимеры представляют интерес для создания материалов в устройствах молекулярной электроники [245]. Для создания таких материалов интерес вызывает использование производных феназина [246, 247].

В связи с этим на заключительном этапе методом циклической вольтамперометрии были определены значения ВЗМО и НСМО для феназин-содержащих полимеров **21** и **31** и рассчитана величина запрещенной зоны.

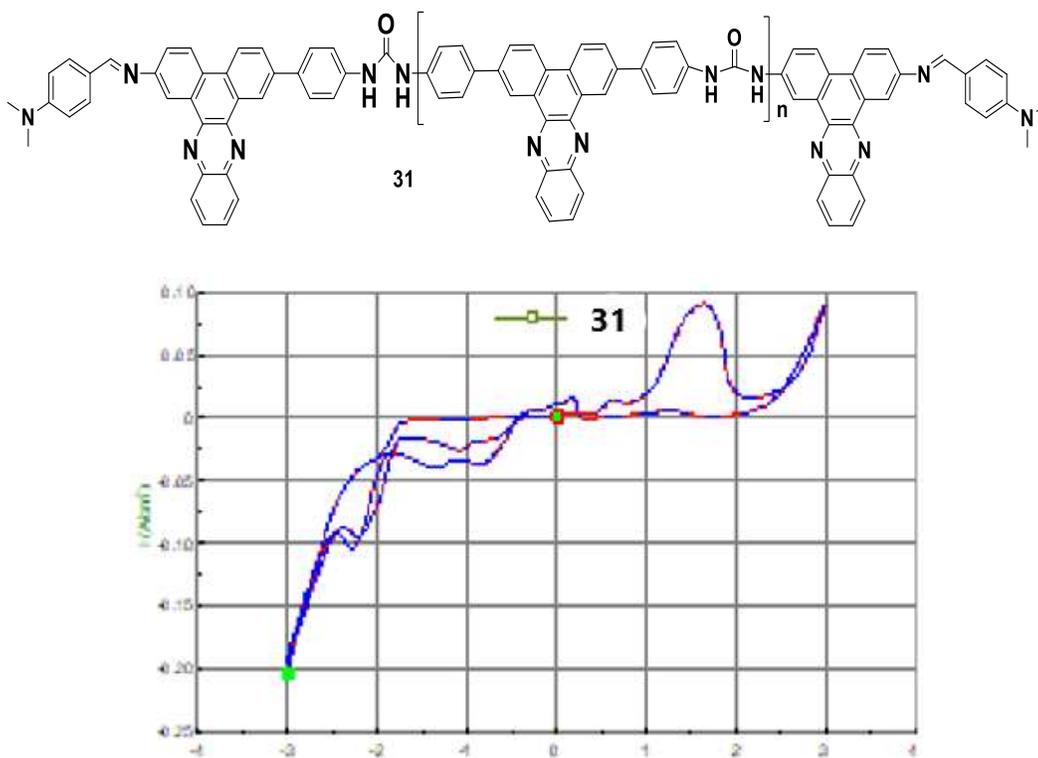
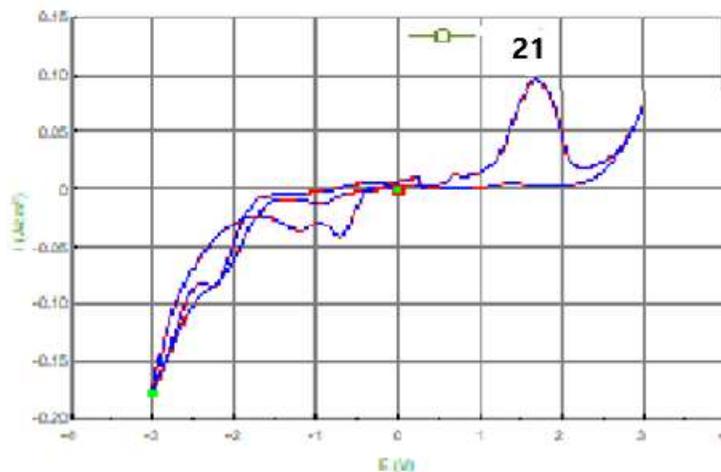
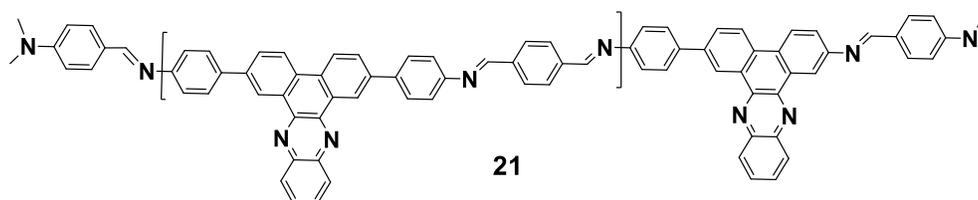


Рисунок 2.30. Циклические вольтамперограммы полимеров **31**



**Рисунок 2.31.** Циклические вольтамперограммы полимеров **21**

Согласно данным таблицы 2.5. оба полимера обладают достаточно низкими значениями запрещенной зоны 0.97 эВ (**31**) и 0.6 эВ (**21**), что позволяет их рекомендовать для использования в качестве материалов для молекулярной электроники.

**Таблица 2.5.** Электрохимические характеристики полимеров **21**, **31**.

Характеристика	Полимер 31	Полимер 21
$E_{ox}$ , eV	-0.18	-0.8
$E_{red}$ , eV	-1.15	-1.4
ВЗМО -[4.8 + $E_{ox}(vs.ferrocene)$ ], eV	- 4.62	- 4.00
НСМО, - [4.8 + $E_{red}(vs. ferrocene)$ ], eV	- 3.65	- 3.4
$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ , eV	0.97	0.60

## 2.5.2. Визуальное обнаружение цианид-аниона

Азометины используются в качестве зондов для визуального обнаружения цианид- [248] и фторид-анионов [249].

В рамках работы была исследована применимость полимеров **13-18** в качестве зондов для обнаружения анионов. Однако, в растворах ДМСО добавление растворов тетрабутиламмонийных солей анионов, таких как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и даже  $\text{F}^-$  не вызывало визуальных изменений.

Для синтезированного ранее олигомера **12** в растворе ДМСО наблюдался визуальный отклик на присутствие  $\text{CN}^-$  (Рис. 2.32).

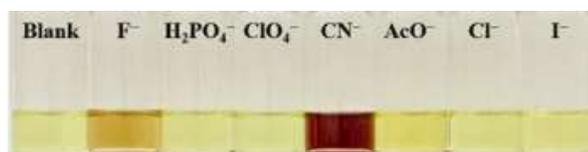


Рисунок 2.32. Визуальный отклик **12** на цианид-анион

Для исследования влияния структуры соединения на фотофизические свойства путем взаимодействия изомерных диаминобифенилов **9-10** с 4-нитробензальдегидом в условиях механосинтеза в шаровой мельнице при 500 об/мин были синтезированы продукты **48-49** (Схема 2.17).

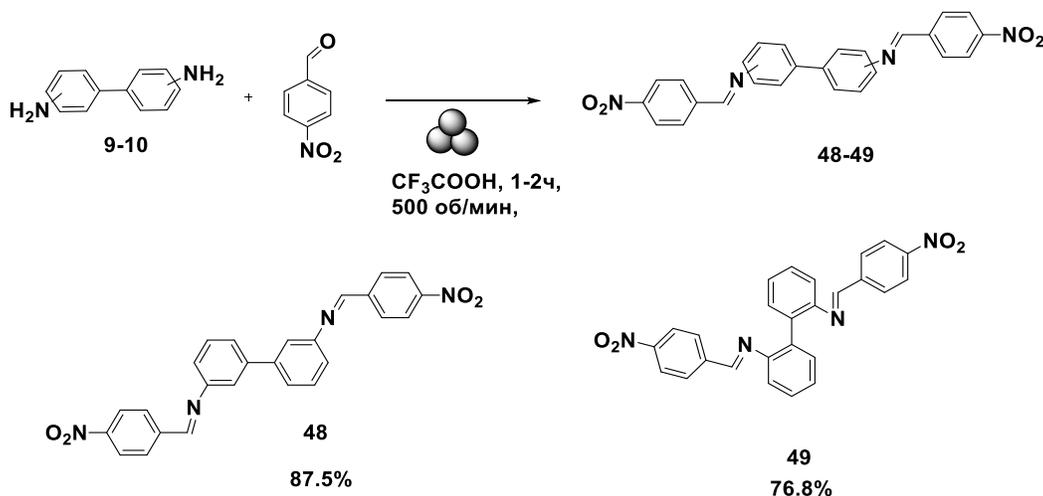
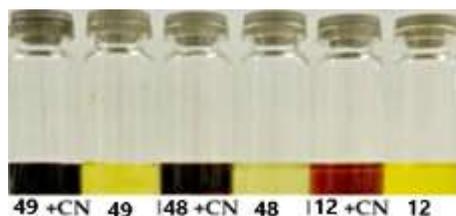
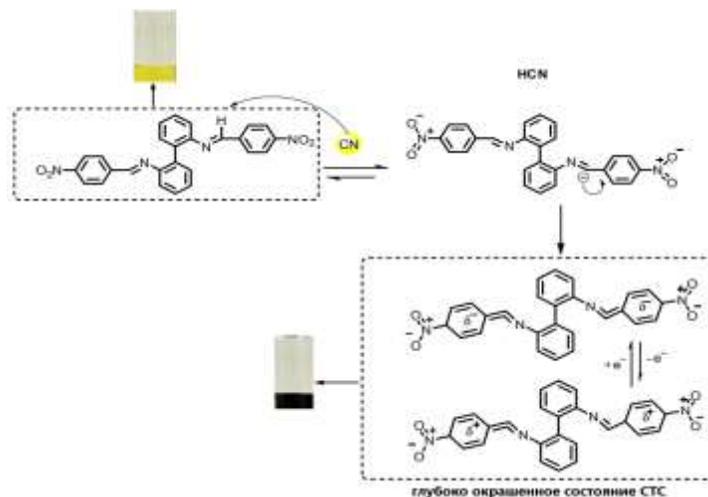


Схема 2.17

Структуры продуктов **48–49** подтверждены методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК-спектроскопии. На следующем этапе был изучен визуальный отклик **48–49** на присутствие  $\text{CN}^-$  в сравнении с **12**. Так, в растворах **12**, **48–49** ( $1,1 \times 10^{-3}$  М) в ДМСО при добавлении тетрабутиламмоний цианида (ТБАСН,  $1,4 \times 10^{-2}$  М) наблюдалось резкое изменение окраски с желтой на оранжево-фиолетовую (Рис. 2.33). В зависимости от структуры **12**, **48–49** цвета варьировались от темно-оранжевого (**12**) до темно-фиолетового (**49**). Вероятный механизм этого взаимодействия представлен ниже (Рис. 2.34). Так, взаимодействие протекает путем начального частичного депротонирования фрагмента  $\text{CH}=\text{N}$  соединений **12**, **48–49**.



**Рисунок 2.33.** Визуальное обнаружение иона  $\text{CN}^-$  ( $1,4 \times 10^{-2}$  М) зондами **12**, **48–49** ( $1,1 \times 10^{-3}$  М).



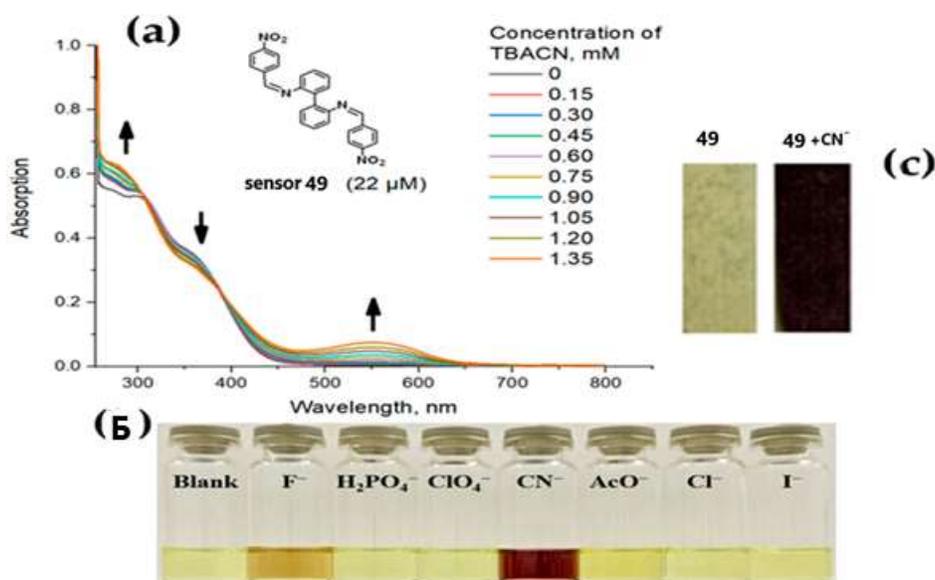
**Рисунок 2.34.** Вероятный механизм отклика проб **12**, **48–49** на ТБАСН

Для получения дополнительных доказательств были проведены фотофизические исследования **12**, **48–49**. Так, в УФ-спектрах раствора ДМСО

проба **12** (22 мкМ) демонстрирует полосу поглощения с максимумом при 295 нм, а добавление ТВАСН в концентрациях 0–1.35 мМ приводит к появлению новой полосы поглощения при 575 нм, которую можно объяснить образованием комплекса с переносом заряда. В случае **48** наблюдался один пик поглощения при 275 нм, а при добавлении ТВАСН был обнаружен новый растущий пик при 475 нм, а для пробы **49** наблюдался один пик поглощения при 295 нм, а при добавлении ТВАСН наблюдался новый пик при 555 нм (Рис. 2.52а). Для наиболее репрезентативного соединения **49** были сделаны попытки проведения джоб-плот экспериментов, чтобы определить стехиометрию комплекса и режим связывания между **49** и ионом  $\text{CN}^-$ . Однако, нарастающий гипохромный сдвиг с увеличением концентрации ТВАСН никогда не достигал стационарного состояния, и математическое представление ( $A = e^x$ ), где  $A$  — поглощение;  $X$  — концентрация, может рассматриваться как экспоненциальная зависимость. Наблюдаемый результат соответствует литературным данным [250-254], согласно которым джоб-плот метод не может быть полностью валидирован в случае супрамолекулярных ансамблей с константами ассоциации от низких до умеренных. Для проб **12**, **48–49** был рассчитан предел обнаружения  $\text{CN}^-$  (LOD) по уравнению (1), который составил  $26 \times 10^3$ ,  $8,7 \times 10^3$  и  $14 \times 10^3$  ppm, соответственно.

$$LOD = \frac{3x\sigma}{k} \quad (1)$$

Уравнение (1): Расчет LOD, где  $\sigma$  — стандартное отклонение интенсивности хромофора в отсутствие аналита (ТВАСН), а  $k$  — наклон линейной калибровочной кривой [255].



**Рисунок 2.35.** (а) УФ-титрование **49** (22 мкМ) раствором ТБАСН (0–1,35 мМ) в ДМСО; (б) селективный отклик **49** ( $1 \times 10^{-3}$  М) на  $\text{CN}^-$  по сравнению с другими анионами; (с) тест-полоска, пропитанная **49**, до (слева) и после (справа) обработки раствором, содержащим  $\text{CN}^-$

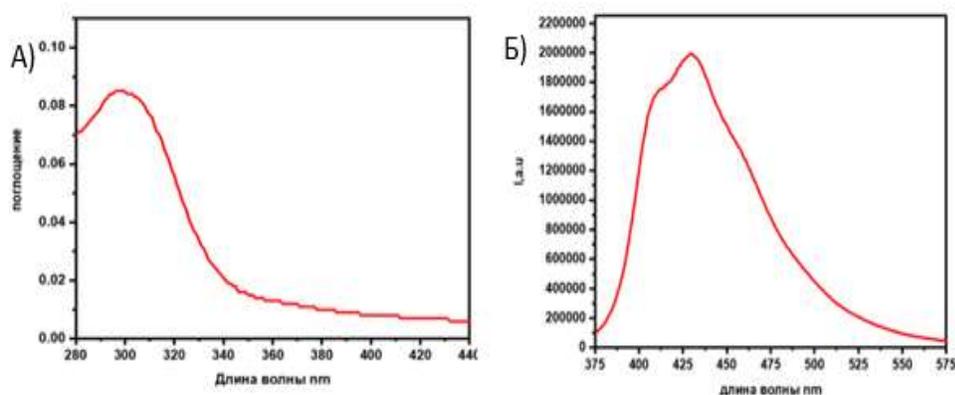
Стоит отметить, что добавление других анионов, таких как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AcO}^-$  и  $\text{F}^-$  к раствору **49** в ДМСО не приводит к изменению цвета или вызывает только незначительные изменения цвета (Рис. 2.35Б).

Присутствие  $\text{CN}^-$  можно легко различить невооруженным глазом из-за резкого изменения цвета, которое также фиксируется в шкале УФ-вид. Все вышеизложенное подтверждает высокую селективность **49** по отношению к аниону  $\text{CN}^-$  среди других анионов.

В качестве последнего шага, чтобы изучить потенциальное применение **12**, **48-49** для мониторинга окружающей среды, были приготовлены тест-полоски для обнаружения ионов  $\text{CN}^-$  путем пропитки фильтровальной бумаги раствором **49** в ДМСО (0,014 М) с последующей сушкой на воздухе. В результате тест-полоски, пропитанные **49**, продемонстрировали селективность и чувствительность к ионам  $\text{CN}^-$  (14 мМ) за счет резкого изменения цвета (Рис. 2.35С).

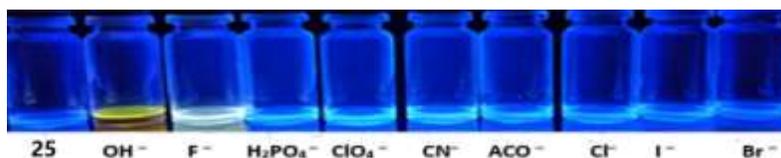
### 2.5.3. Использование полимочевин для обнаружения анионов

Известно, что (тио)мочевины являются типичными рецепторами для распознавания анионов [256,257]. В связи с вышесказанным в рамках работы были исследованы фотофизические свойства полимочевин **25-30**, а также флуоресцентный отклик на присутствие некоторых анионов. Так, в растворах ДМСО в спектрах поглощения полимочевин **25-27** наблюдается максимумы поглощения при 297 (**25**), 299 (**26**), 327(**27**) нм. В спектрах флуоресценции **25-27** наблюдались максимумы при 430 нм (Рис. 2.36 А-Б).



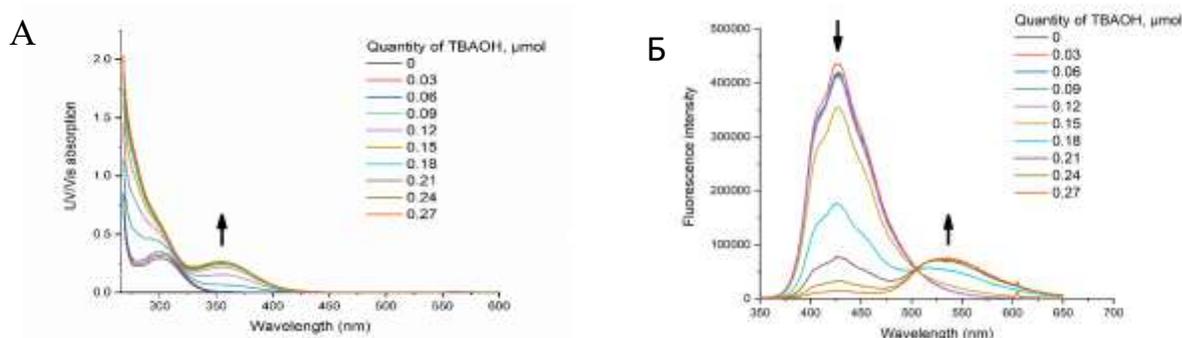
**Рисунок 2.36.** Спектры абсорбции (А) и флуоресценции (Б) полимочевины **25** в растворе ДМСО

Далее была произведена оценка сенсорного отклика полимочевин **25-27** на присутствие основания (тетрабутиламмония гидроксид, ТВАОН), а также анионы,  $F^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CN^-$ ,  $Ac^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ , взятых в виде тетрабутиламмонийных солей в растворе ДМСО (Рис. 2.37). Так, визуально фиксируется отклик полимочевины **25** на присутствие гидроксид-аниона и фторид-аниона, что выражается в проявлении желтой флуоресценции.



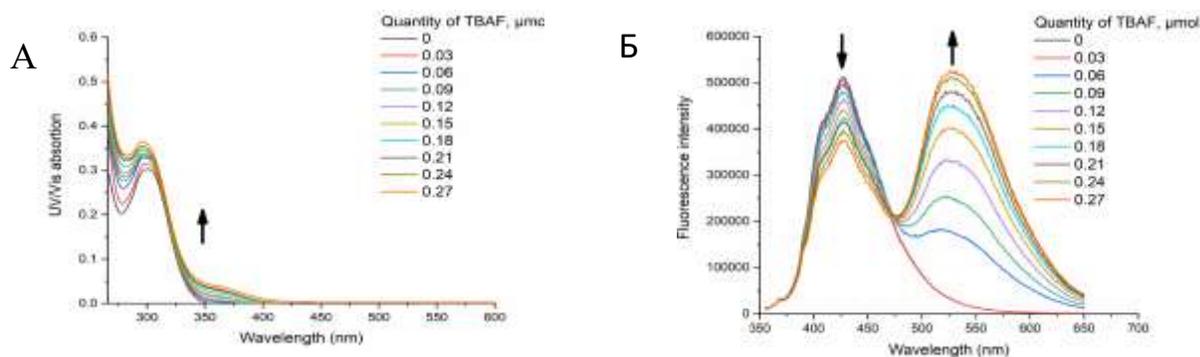
**Рисунок 2.37.** Изменение флуоресценции полимочевины **25** в присутствии различных анионов, а также гидроксид-аниона

Для подтверждения сенсорного отклика полимочевины **25** на присутствие фторид- и гидроксид-анионов было осуществлено УФ- и флуоресцентное титрование (Рис. 2.38).



**Рисунок 2.38.** Результаты УФ- (А) и флуоресцентного титрования (Б) полмочевины **25** раствором ТБАОН

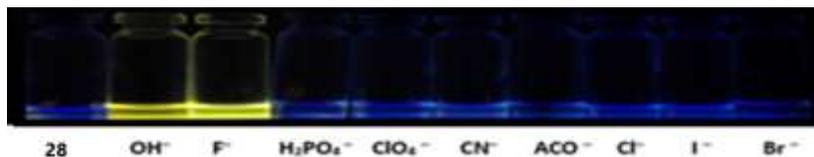
Так в УФ-спектрах полимочевины **25** при увеличении концентрации ТБАОН и ТБАФ наблюдается появление нового пика поглощения в области 360 нм. В спектрах флуоресценции наблюдается убывание пика при 427 нм и появление нового пика при 535 нм.



**Рисунок 2.39.** Результаты УФ- (А) и флуоресцентного титрования (Б) полмочевины **25** раствором ТБАФ

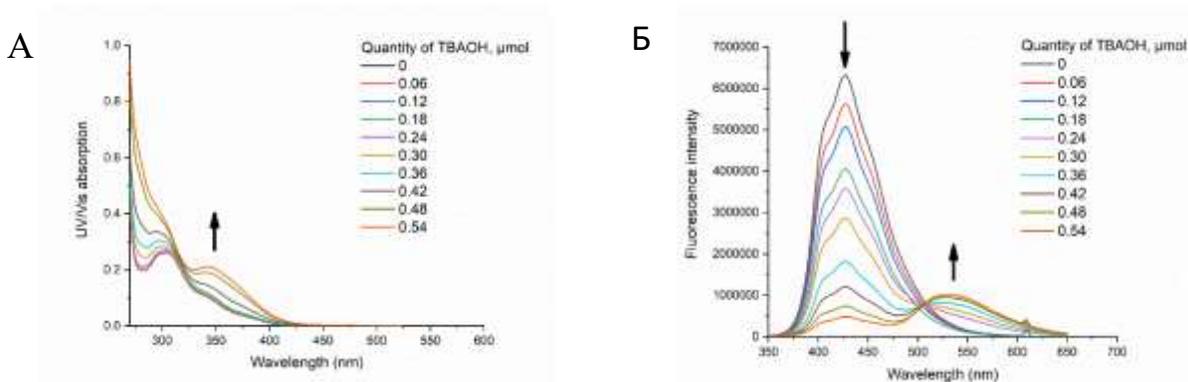
Введение концевой группы в состав полимочевин **28-30** не повлияло на их фотофизические свойства, а также на отклик на присутствие анионов. Так, аналогично полимочевине **25**, для полимочевины на основе 2,2'-диаминобифенила **28** наблюдался аналогичный селективный отклик на

присутствие гидроксид-аниона, а также на присутствие  $F^-$  аниона. На рисунке 2.40 показано изменение флуоресценции **28** в присутствии различных анионов

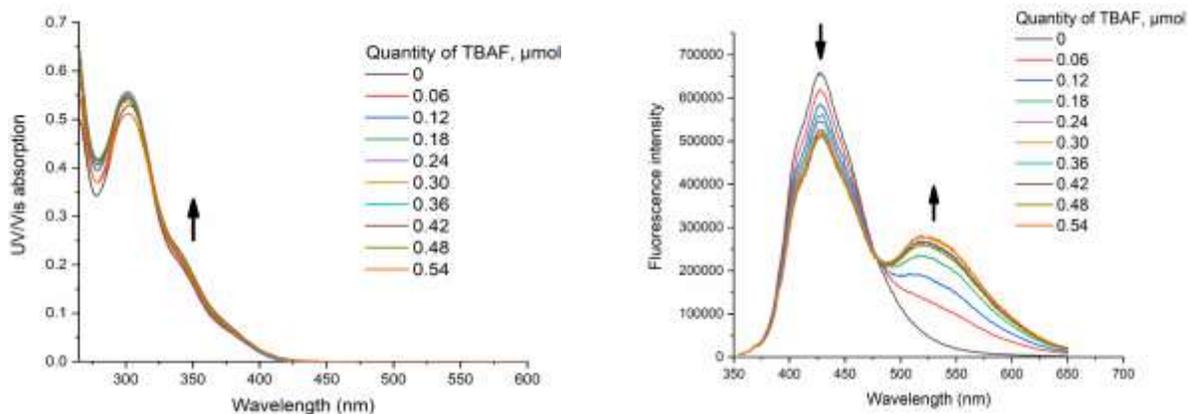


**Рисунок 2.40.** Изменение флуоресценции полимочевины **28** в присутствии различных анионов, а также гидроксид-аниона

Аналогичным образом, УФ- и флуоресцентное титрование растворов **28** позволяет зафиксировать флуоресцентный отклик на присутствие ТБАОН и ТБАФ (Рис. 2.41-2.42).



**Рисунок 2.41.** Результаты УФ- (А) и флуоресцентного титрования (Б) полмочевины **28** раствором ТБАОН



**Рисунок 2.42.** Результаты УФ- (А) и флуоресцентного титрования (Б) полмочевины **28** раствором ТБАФ

Такое поведение полимочевин **25**, **28** на основе мочевины в присутствии фторид- и гидроксид-анионов можно объяснить на основе имеющихся в литературе данных [258, 259]. Так, при увеличении концентрации ТБАФ или ТБАОН, подобно ранее описанным случаям, происходит депротонирование *NH*-фрагментов мочевины с образованием депротонированной формы, например  $[25]^{2-}$ , которая обладает интенсивной флуоресценцией около 530 нм (Рис. 2.42). При протонировании растворов путем добавление нескольких капель  $H_2SO_4$  происходит исчезновение сильной флуоресценции. Депротонирование полимочевины **25** в присутствии ТБАФ или ТБАОН подтверждено экспериментами ЯМР  $^1H$ . Предполагаемый механизм флуоресцентного отклика полимочевины **25** на присутствие  $F^-/OH^-$  представлен на Схеме 2.18.

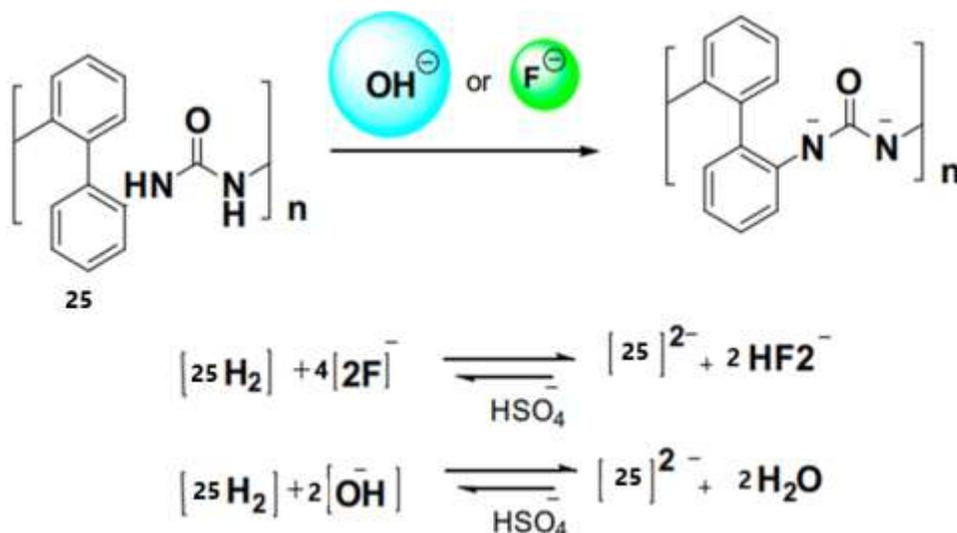
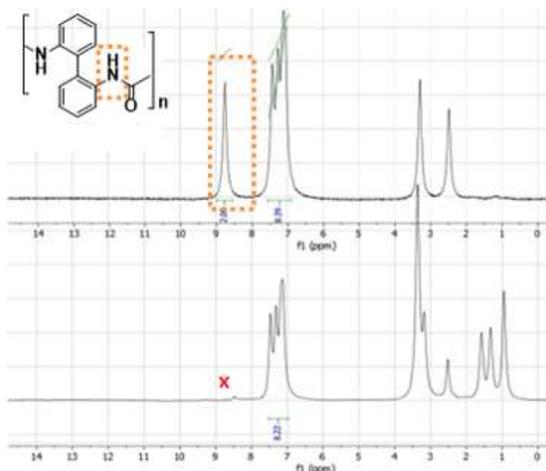
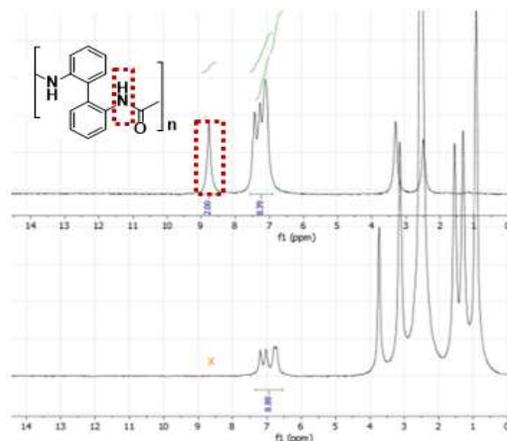


Схема 2.18

Так, в спектрах ЯМР  $^1H$  полимочевины **25** при увеличении концентрации ТБАФ или ТБАОН наблюдается исчезновение пиков, отвечающих резонансу протонов фрагментов *NH* мочевины в регионе 8.80 м.д., что свидетельствует в пользу образования интермедиата  $[25]^{2-}$  (Рис. 2.43-2.44).



**Рисунок.2.43.** Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР **25** в ДМСО- $d_6$  при комнатной температуре в присутствии ТБАФ



**Рисунок.2.44.** Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР **25** в ДМСО- $d_6$  при комнатной температуре в присутствии ТБАОН

Следует отметить, что в случае полимочевин **29-30**, наряду с гидроксид-анионом, фиксировался сенсорный отклик на присутствие  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ , а также  $\text{Ac}^-$  (Рис. 2.45).



**Рисунок 2.45.** Изменение флуоресценции полимочевины **30** в присутствии различных анионов, а также гидроксид-аниона

Таким образом, в рамках раздела были продемонстрированы перспективные электрохимические свойства феназин-замещенных полимеров **21,31**, была показана способность полимочевин **25,28** к селективному флуоресцентному обнаружению гидроксид- и фторид-аниона в растворах, а также была показана способность основания Шиффа **49** (модельного соединения при механосинтезе полиазометинов) для визуального обнаружения цианид-аниона в растворах.

## 2.6. Материальный баланс получения полиазаметина 15

Масштаб расчета:

Принимаем итоговое количество продукта за 100 г.

Состав продукта:

Основное вещество – 95%

Влага – 1,2%

Этанол – 2,8%

Прочие примеси – 1%

Выходы по узлам и общий выход продукта:

Узел 1. Полимеризация  $\eta = 95\%$

Узел 2. Фильтрование  $\eta = 95\%$

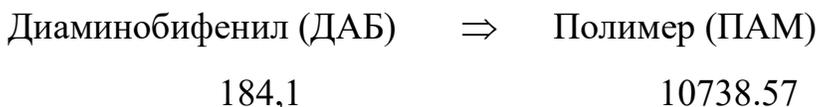
Узел 3. Сушка  $\eta = 100\%$

Общий выход составляет 90,25%

Удельные массы загружаемого сырья, составы полупродуктов, фильтратов, нормативы механических потерь, степень регенерации (возврата) растворителей и др. данные – приводятся в расчетах соответствующих узлов материального баланса.

Определение расхода основного исходного сырья

Соотношение мольных масс исходного вещества и конечного продукта:



На 100 г продукта необходимо загрузить следующее количество исходного вещества с учетом стехиометрического коэффициента:

$$G(\text{ДАБ, 100\%}) = 38 \cdot G(\text{ПАМ, 100\%}) \cdot \gamma(\text{ДАБ}) \cdot M(\text{ДАБ}) / M(\text{ПАМ}) \cdot \eta_{\Sigma} =$$

$$38 \cdot 100 \cdot 0,95 \cdot 184,1 / 10738,57 \cdot 0,9025 = 68,58 \text{ г}$$

Следовательно, загрузка технического ДАБ ( $\gamma = 98\%$ ) составит:

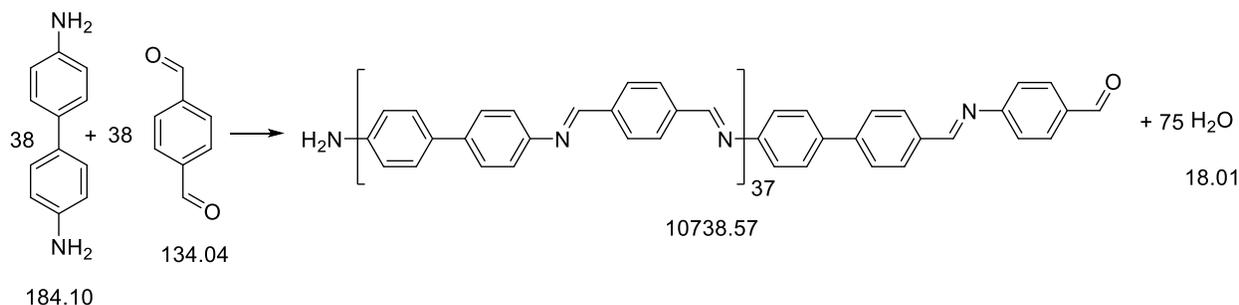
$$G(\text{ДАБ, тех.}) = 68,58 / 0,98 = 69,98 \text{ г}$$

Следовательно, с техническим ДАБ будет внесено 1,40 г примесей.

Расчет материального баланса по узлам производства

Узел 1: Полимеризация

В данном узле осуществляется следующая химическая реакция:



Под соответствующими веществами приведены молекулярные массы (г/моль).

**ЗАГРУЖЕНО:**

Определение количества загружаемого ДАБ приведено выше.

Загрузка терефталевого альдегида (ТА) при мольном соотношении загрузочных количеств ДАБ и ТА 1:1 составляет:

$$G(\text{ТА}, 100\%) = G(\text{ДАБ}) \cdot M(\text{ТА}) / M(\text{ДАБ}) = 68,58 \cdot 134,04 / 184,1 = 49,93 \text{ г}$$

$$G(\text{ТА}, \text{техн.}) = 49,93 / 0,98 = 50,95 \text{ г}$$

Следовательно, с ТА вносится 1,02 г примесей.

Загрузка трифторуксусной кислоты (ТФУК) ( $\gamma = 98\%$ ):

$$G(\text{ТФУК}, \text{техн.}) = G(\text{ТА}, \text{техн.}) / 100 = 50,95 / 100 = 0,51 \text{ г}$$

Примечание: загрузочная норма ТФУК в данном случае составляет 1% по массе относительно количества ТА (техн.). (по экспериментальным данным).

Таким образом, в составе техн. ТФУК вносится 0.50 г ТФУК и 0.01 г примесей.

$$\text{ИТОГО ЗАГРУЖЕНО: } 50,95 + 69,98 + 0,51 = 121,44 \text{ г}$$

ПОЛУЧЕНО:

Состав полученной реакционной массы

$$\begin{aligned} \text{ПАМ:} \quad G(\text{ПАМ}) &= G(\text{ТА}) \cdot M(\text{ПАМ}) \cdot 0,95 / (M(\text{ТА}) \cdot 38) = \\ &= 49,93 \cdot 10738,57 \cdot 0,95 / (134,04 \cdot 38) = 100,00 \text{ г} \end{aligned}$$

$$\text{ТА:} \quad G(\text{ТА}) = G(\text{ТА}, \text{исх.}) \cdot 0,05 = 49,93 \cdot 0,05 = 2,50 \text{ г}$$

$$\text{ДАБ:} \quad G(\text{ДАБ}) = G(\text{ДАБ}, \text{исх.}) \cdot 0,05 = 68,58 \cdot 0,05 = 3,43 \text{ г}$$

$$\text{ТФУК} \quad \text{Количественно не меняется в ходе стадии; } G(\text{ТФУК}) = 0.50 \text{ г}$$

$$\begin{aligned} \text{Вода:} \quad G(\text{вода}) &= G(\text{ТА}) \cdot M(\text{вода}) \cdot 75 \cdot 0,95 / (38 \cdot M(\text{ТА})) = \\ &= 49,93 \cdot 18,01 \cdot 75 \cdot 0,95 / (38 \cdot 134,04) = 12,58 \text{ г} \end{aligned}$$

Примеси: Соответствуют сумме примесей из состава исходных соединений;

$$G(\text{прим}) = 1,02 + 1,40 + 0,01 = 2.43 \text{ г}$$

$$\text{ИТОГО ПОЛУЧЕНО: } 100,00 + 2,50 + 3,43 + 0,50 + 12,58 + 2,43 = 121,44 \text{ г}$$

ЗАГРУЖЕНО			ПОЛУЧЕНО		
Сырье и полупродукты	Масса а тех., г	Масса 100%, г	Продукты, отходы, потери	Масса тех., г	Масса 100%, г
1. Терефталевый альдегид. в т.ч.	50.95		1. Реакционная масса. в т.ч.	121.4	
Терефталевый альдегид		49.93	Полимер	4	100.00
Примеси	69.98	1.02	Терефталевый альдегид		2.50
2. Диаминобифенил. в т.ч.		68.58	Диаминобифенил		3.43
Диаминобифенил		1.40	Трифторуксусная кислота		0.50
Примеси	0.51		Вода		12.58
3. Трифторуксусная кислота. в т.ч.		0.50	Примеси		2.43
Трифторуксусная кислота		0.01			
Примеси					
ИТОГО:		121,44 г	ИТОГО:		121,44 г

### Узел 2: Фильтрация

Указанный выход основного вещества на данном узле обусловлен переходом части ПАМ в фильтрат.

Согласно экспериментальным данным, количество этилового спирта ( $\gamma = 95\%$ ), необходимое для обработки реакционной массы, составляет пятикратную массу по отношению к массе полученной реакционной массы.

$$G (\text{ЭС, тех.}) = 5 \cdot 121,44 = 607,18 \text{ г (в т.ч. 29,75 г воды и 12,14 г примесей)}$$

Остаточные ДАБ, ТА и ТФУК в составе реакционной массы полностью переходят в состав фильтрата.

#### Состав осадка

Полимер:  $G (\text{ПAM, ос.}) = 0,95 \cdot G (\text{ПAM, исx.}) = 0,95 \cdot 100,00 = 95,00 \text{ г}$

Количество примесей в составе осадка принимается равным 2% относительно количества полимера

Примеси:  $G (\text{прим., ос.}) = 0,02 \cdot G (\text{ПМ, ос.}) = 0,02 \cdot 95,00 = 1,90 \text{ г}$

Общая влажность осадка задается равной 25%. Таким образом, общая масса осадка составляет:

$$G (\text{ос.}) = (G (\text{ПМ, ос.}) + G (\text{прим., ос.})) / 0,75 = (95,00 + 1,90) / 0,75 = 129,20 \text{ г}$$

Распределение масс этанола и воды в составе осадка принимается равным 95:5

Этанол:  $G (\text{ЭС, ос.}) = G (\text{ос.}) \cdot 0,25 \cdot 0,95 = 129,20 \cdot 0,25 \cdot 0,95 = 30,69 \text{ г}$

Вода:  $G (\text{вода, ос.}) = G (\text{ос.}) \cdot 0,25 \cdot 0,05 = 129,20 \cdot 0,25 \cdot 0,05 = 1,62 \text{ г}$

### Состав фильтрата

Полимер:  $G(\text{ПАМ, фил.}) = 0,05 \cdot G(\text{ПАМ, исх.}) = 100,00 \cdot 0,05 = 5,00 \text{ г}$

Этанол:  $G(\text{ЭС, фил.}) = G(\text{ЭС, р.м.}) - G(\text{ЭС, ос.}) = 565,28 - 30,69 = 534,60 \text{ г}$

Примеси:  $G(\text{прим, фил.}) = G(\text{прим., исх.}) - G(\text{прим., ос.}) = 2,43 + 12,14 - 1,90 = 12,67 \text{ г}$

Вода:  $G(\text{вода, фил.}) = G(\text{вода, исх.}) - G(\text{вода, ос.}) = 12,58 + 29,75 - 1,62 = 40,72 \text{ г}$

Остальные вещества без изменений переходят в фильтрат в исходном количестве.

Итоговая масса фильтрата:  $5,00 + 3,43 + 2,50 + 0,50 + 40,72 + 12,67 + 534,60 = 599,41 \text{ г}$

Итого получено в рамках узла:  $129,20 + 599,41 = 728,61 \text{ г}$

ЗАГРУЖЕНО			ПОЛУЧЕНО		
Сырье и полупродукты	Масса тех., г	Масса 100%, г	Продукты, отходы, потери	Масса тех., г	Масса 100%, г
1. Реакционная масса. в т.ч.	<b>121.44</b>		1. Осадок. в т.ч.	<b>129.20</b>	
Полимер			Полимер		95.00
Терефталевый альдегид		100.00	Этанол		30.69
Диаминобифенил		2.50	Примеси		1.90
Трифторуксусная кислота		3.43	Вода		1.62
Вода		0.50	2. Фильтрат. в т.ч.	<b>599.41</b>	
Примеси		12.58	полимер		5.00
2. Этиловый спирт. в т.ч.		2.43	диаминобифенил		3.43
Вода	<b>607.18</b>		терефталевый альдегид		2.50
Этанол		29.75	Трифторуксусная		
Примеси		565.28	кислота		0.50
		12.14	Вода		40.72
			Примеси		12.67
			Этанол		534.60
<b>ИТОГО:</b>	<b>728.61 г</b>		<b>ИТОГО:</b>	<b>728.61 г</b>	

### Узел 3: Сушка

Состав высушенного полимера, полученный согласно экспериментальным данным, приведен в начале расчета.

Состав высушенного ПАМ

Полимер Не изменяется; G (ПАМ, продукт) = 95,00 г

Примеси            Количество примесей составляет 1% от общей массы продукта;

$$G (\text{прим., продукт}) = 0,01 \cdot 100 = 1,00 \text{ г}$$

Вода                 $G (\text{вода, продукт}) = (G (\text{продукт}) - G (\text{ПАМ, продукт}) - G (\text{прим., продукт})) \cdot 0,3 = (100,00 - 95,00 - 1,00) \cdot 0,3 = 1,2 \text{ г}$

ЭС                  Остальная масса продукта соответствует массе ЭС;  $G (\text{ЭС, продукт}) = G (\text{продукт}) - G (\text{ПАМ, продукт}) - G (\text{прим., продукт}) - G (\text{вода, продукт}) = 100,00 - 95,00 - 1,00 - 1,2 = 2,80 \text{ г}$

Состав испарившихся веществ:

Вода                 $G (\text{вода, лет.}) = G (\text{вода, исх.}) - G (\text{вода, продукт}) = 1,62 - 1,20 = 0,42 \text{ г}$

ЭС                   $G (\text{ЭС, лет.}) = G (\text{ЭС, исх.}) - G (\text{ЭС, продукт}) = 30,69 - 2,80 = 27,89 \text{ г}$

Примеси             $G (\text{прим., лет.}) = G (\text{прим., исх.}) - G (\text{прим., продукт}) = 1,90 - 1,00 = 0,90 \text{ г}$

Итоговая масса летучих и механических потерь:  $0,42 + 27,89 + 0,90 = 29,20 \text{ г}$

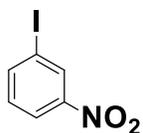
ИТОГО ПОЛУЧЕНО:  $100,00 + 29,20 = 129,20 \text{ г}$

ЗАГРУЖЕНО			ПОЛУЧЕНО			
Сырье и полупродукты	Масса тех., г	Масса 100%, г	Продукты, отходы, потери	Масса тех., г	Масса 100%, г	
1. Осадок. в т.ч.	<b>129.20</b>		1. Высушенный	<b>100.00</b>		
Полимер		95.00	полимер. в т.ч.			
Этанол		30.69	Полимер			95.00
Примеси		1.90	Вода			1.20
Вода		1.62	Примеси			1.00
			Этанол			2.80
			2. Летучие. в т.ч.	<b>29.20</b>		
			Этанол		27.89	
			Вода		0.42	
			Примеси		0.90	
<b>ИТОГО:</b>	<b>129.20 г</b>		<b>ИТОГО:</b>	<b>129.20 г</b>		

### ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые реагенты и растворители были приобретены у коммерческих поставщиков и использовались без дополнительной очистки. Для колоночной хроматографии использовали Силикагель 60 (Kieselgel 60, размер частиц 230-400 mesh). Диаминобифенилены **9-11** получали по методикам, описанным в литературе [50]. Механохимические реакции проводили в шаровой мельнице Retsch PM100 с использованием реактора из нержавеющей стали объемом 25 мл с 4 мелющими шарами из нержавеющей стали диаметром 10 мм при 500 об/мин. Спектры ЯМР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker Avance-400 (или Bruker Avance-500), 298 К, разрешение  $\pm 0,01$  м.д., внутренний стандарт ТМС. Измерения ГПХ проводили на хроматографе Agilent 1200 с детектором аэрозольного светорассеяния (ELSD) (Agilent technologies, США) и колонке Agilent Resipore, 300x7,5 мм - 2 шт. в серии. Спектры поглощения в УФ-видимой области регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, а спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре Horiba FluoroMax-4 с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см при комнатной температуре.

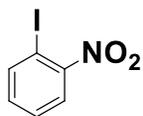
**Йод-3-нитробензол 5:** К раствору 3-нитроанилина (5 г, 36,23 ммоль 1 экв) и



водной  $H_2SO_4$  (45 мл 18 экв.) при 0-5 °С по каплям добавляли раствор нитрита натрия (2,622 г, 38 ммоль 1.05 экв.) в воде с образованием соли диазония. После этого добавляли раствор йодида калия (24 г, 145 ммоль 2.5 экв.) и раствор нагревали при 90 °С в течение 1 часа. Полноту реакции контролировали с помощью ТСХ в системе элюентов ДХМ:гексан = 30:70. Продукт экстрагировали этилацетатом, промыли водным раствором тиосульфата натрия и сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт очищали

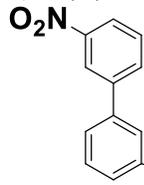
колоночной хроматографией (силикагель, элюент – ДХМ:гексан 30:70). Светло-желтый порошок. Выход 76%.  $T_{пл.}$  36-38 °С. ЯМР<sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 8,5 (с, 1H, 2-H), 8,26-8,20 (м, 2H, 4-H, 5-H, 7,47) (т, 1H, J=8,08 Гц, 6-H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: δ 94.83, 122.78, 131.44, 131.55, 143.64, 148.26. найдено m/z [M<sup>+</sup>] 249. Найдено: С 28.65, Н 1.32. Вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>INO<sub>2</sub>: С, 28.94, Н, 1.62.

**Йод-2-нитробензол 6:** Получен по методике, описанной выше. Желтый



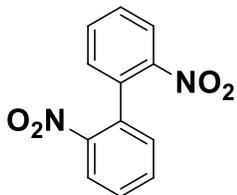
порошок. Выход 80%.  $T_{пл.}$  = 56-58 °С, ЯМР<sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 8.10 (д, 1H, 3-H, J=6.6 Гц (<sup>3</sup>J= 1.32 Гц)), 7.94 (д, 1H, 6-H, J=6.56 Гц (<sup>3</sup>J=1.52 Гц)), 7.65 (т, 1H, 4-H, J = 6.28 Гц (<sup>3</sup>J=1.36 Гц)), 7.42 (1H, 5-H, J= 6.12 Гц (<sup>3</sup>J=1.52)). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 87.7, 124.9, 129.5, 133.8, 141.1, 153.3. GC/MS, m/z: 249 [M<sup>+</sup>]. Найдено: С 28.72, Н 1.84. Вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>INO<sub>2</sub>: С, 28.94; Н, 1.62.

**3,3'-Динитро-1,1'-бифенил 7 :** Смесь 1-йод-3-нитробензола (3 г, 12 ммоль 1



экв.), Pd(OAc)<sub>2</sub> (10 мол.% 0,1 экв.) и сухого карбоната калия (4 г, 30 ммоль 2.5 экв. ) в сухом ДМФА (10 мл) перемешивали при 130° С в течение 12 ч. в атмосфере Ar. Полученную смесь экстрагировали этилацетатом, промывали водой и сушили над безводным сульфатом натрия. Органическую фазу концентрировали при пониженном давлении. Продукт очищали колоночной хроматографией (силикагель, элюент – ДХМ:гексан (30:70)). Желтый порошок. Выход 82%.  $T_{пл.}$  = 205-206 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 8,30 (с, 2H, 2-H, 2'-H), 8,32-8,27 (м, 4H, 4-H, 4'-H, 5-H, 5'-H), 7,83 (т, 2H, 6-H, 6'-H, J=8,04 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 121.79, 123.20, 130.72, 133.72, 139.45, 148.48. GC/MS, m/z: 244 [M<sup>+</sup>]. Найдено: С 59.22, Н 3.08, N 11.35. Вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: С, 59.02; Н, 3.30; N, 11.47.

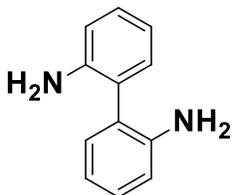
**2,2'-Динитро-1,1'-бифенил 8:** Для синтеза 2,2'-динитро-1,1'-бифенила был



использован новый метод в отсутствие растворителя. 1-иодо-2-нитробензол (3г) с наномедь перемешивали при температуре 215 °С в течение 9 часов в круглодонной колбе под давлением.

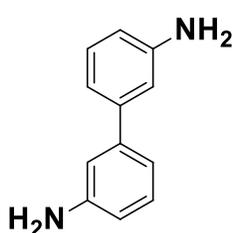
Очищали колоночной хроматографией (силикагель, элюент – ДХМ:гексан (30:70), затем ДХМ: этилацетат (2,5:97,5). Светло-желтый порошок. Выход 94%.  $T_{пл.} = 124-126$  °С. ЯМР  $^1H$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.24 (д, 2H, 3,3'-H,  $J = 7.92$  Гц,  $^3J = 0.8$  Гц), 7.8 (т, 2H, 5,5'-H,  $J = 6.24$  Гц,  $^3J = 1.24$  Гц), 7.74 (т, 2H, 4,4'-H,  $J = 7.12$  Гц,  $^3J = 1.48$  Гц), 7.50 (д, 2H, 6,6'-H,  $J = 6.56$  Гц,  $^3J = 1.44$  Гц). ЯМР  $^{13}C$  (100 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 124.5, 129.7, 131.3, 133.2, 134.0, 146.9. GC/MS, m/z: 244 [ $M^+$ ]. Найдено: С 59.11, Н 3.27. Вычислено для  $C_{12}H_8N_2O_4$ : С, 59.02; Н, 3.30.

**Синтез [1,1'-бифенил]-2,2'-диамина 9:** К раствору динитро-1,1'-бифенила



(500 мг, 1 экв.) в ТГФ добавляли Pd/C (10 мас.%, 50 мг) и реакционную массу перемешивали в атмосфере водорода. По окончании реакции, раствор отфильтровали, упарили и очищали колоночной хроматографией (силикагель, элюент –

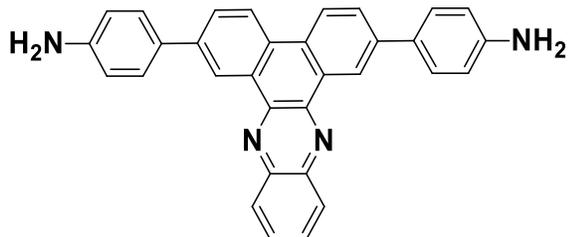
этилацетат). Выход 96%. Белый порошок.  $T_{пл.} 80-82$  °С. ЯМР  $^1H$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.05 (т, 1H,  $J = 5.92$ ,  $^3J = 1.6$  Гц,  $^4J = 1.56$ , 4-Н,4'-Н), 6.91 (д, 2H,  $J = 6.88$  Гц,  $^3J = 1.64$  Гц, 6-Н, 6'Н), 6.75 (д, 2H,  $J = 6.88$  Гц,  $^3J = 1.2$  Гц, 3-Н,3'-Н), 6.61 (т, 2H,  $J = 6.12$  Гц,  $^3J = 1.42$  Гц, 5-Н,5'-Н). ЯМР  $^{13}C$  (100 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.):  $\delta$  115.1, 116.81, 124.0, 128.0, 130.6, 145.2. GC/MS, m/z: 184 [ $M^+$ ]. Найдено: С 77.99, Н 6.82. Вычислено для  $C_{12}H_{12}N_2$ : С, 78.23; Н, 6.57.



**[1,1'-Бифенил]-3,3'-диамин (10):** Получен по методике, описанной выше. Белый порошок. Выход 88%.  $T_{пл.} 88-89$  °С, ЯМР  $^1H$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.04 (т, 2H,  $J = 7.8$  Гц, 5-Н, 5'-Н), 6.75 (с, 2H, 2-Н), 6.67 (д, 2H,  $J = 7.84$  Гц, 4-Н, 4'-Н), 6.51 (дд,

2H,  $^3J=1,24$  Гц,  $^4J=1,13$  Гц, 6-H, 6'-H). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 112.1, 112.8, 114.2, 129.1, 141.8, 148.9. GC/MS, m/z: 184 [M<sup>+</sup>]. Найдено: С 78.44, Н 6.55. Вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>: С, 78.23; Н, 6.57.

**Синтез 4,4'-(дибензо[*a,c*]феназин-2,7-диил)дианилина 20:** Под атмосферой



аргона в колбе высокого давления к раствору

2,7-дибромдибензо[*a,c*]феназина (0.438 г, 1 ммоль, 1 экв.), 4-(4,4,5,5-тетра-метил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилина (0.450

г, 2.05 ммоль, 2 экв.) и карбоната калия (1.38 г, 10 ммоль, 8 экв.) в смеси 1,4-диоксан:вода = 1:4 (50 мл) добавили Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.07 г, 0.1 ммоль, 0.1 экв.) и PPh<sub>3</sub> (0.052 г, 0.2 ммоль, 0.17 экв.) и перемешивали при 100 °С в течение 20 ч.

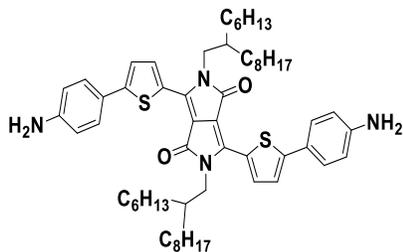
Раствор охладили до комнатной температуры, отфильтровали, маточный раствор упарили наполовину, экстрагировали этилацетатом (3x15 мл), объединенные экстракты промыли 1% водным раствором КОН (10 мл), насыщенным раствором NHCl<sub>4</sub> (10 мл), водой (10 мл) и сушили над CaCl<sub>2</sub>.

После этого раствор отфильтровали, упарили, остаток перекристаллизовали из 1,4-диоксана. Бежевый осадок. Выход, 90%. T<sub>пл.</sub> > 250 °С.

ЯМР<sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 9.40 (с, 1H, H-1), 8.72 (д, J = 8.4 Гц, 1H, H-4), 8.40 (с, 1H, H-10), 8.06 (д, J = 8.4 Гц, 2H, H-3), 8.00 (с, 1H, H-11), 7.65 (д, J = 7.2 Гц, 2H, Ph), 6.78 (д, J = 7.7 Гц, 2H, Ph), 5.38 (с, 2H, NH<sub>2</sub>).

ЯМР<sup>13</sup>C (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ м.д.): 149.4, 142.5, 141.9, 140.4, 130.9, 129.8, 129.7, 129.6, 128.6, 127.9, 126.92, 124.4, 121.7, 114.9. Найдено: С 82.88, Н 5.01. Вычислено для C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>: С 83.09, Н 4.79.

**Синтез ДПП мономера (23):** Смесь 3,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,5-бис(2-гексилдецил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-



диона (46 мг 0,067 ммоль, 1 экв.) и (4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилина (29,5 мг, 0,134 ммоль, 2 экв.) в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> (2 мг 0,0067 ммоль, 0.1 экв), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (158,2 мг, 1,145 ммоль

8 экв, ) с добавлением 2 капель H<sub>2</sub>O и 4 капель 1,4-диоксана перемешивали в течение 4 ч при частоте вращения 500 об/мин. Экстрагировали этилацетатом (2x10 мл), объединенные экстракты промыли 1% водным раствором KOH (10 мл), насыщенным раствором NH<sub>4</sub>Cl (10мл). Очищали колоночной хроматографией (силикагель, элюент – этилацетат: гексан (2:3)). Темно-синий порошок. Выход 51%. T<sub>пл.</sub> 187–189 °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0,78–0,91 (м, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,17–1,38 (м, 48H, CH<sub>2</sub>), 1,96–2,04 (м, 2H, NH<sub>2</sub>CH), 3,88 (уш. с, 4H, NH<sub>2</sub>), 4,06 (д, 4H, <sup>3</sup>J = 7,2 Гц, NH<sub>2</sub>CH), 6,69–6,74 (м, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,30 (д, 2H, <sup>3</sup>J = 4,2 Гц, тиенил), 7,47–7,52 (м, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8,93 (д, 2H, <sup>3</sup>J = 4,2 Гц, тиенил). ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 14,1, 14,1, 22,6, 22,7, 26,4, 26,4, 29,3, 29,6, 29,7, 29,7, 30,1, 31,4, 31,8, 31,9, 37,9, 46,3, 107,7, 115,2, 115,5, 122,5, 127,3, 127,5, 136,9, 139,7, 147,3, 150,6, 161,8. GC/MS, m/z: 931.6 [M<sup>+</sup>]. Найдено, %: С 74,65, Н 8,72, N 6,14. Вычислено для C<sub>58</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, %: С 74,79, Н 8,87, N 6,02.

**Синтез полиазаметинов (13-15).** Диаминобифенилы **9-11** (161 мг, 0,87 ммоль, 1 экв.), терефталевый альдегид (117 мг, 0,87 ммоль 1 экв.) в присутствии трифторусусной кислоты (3 капли) перемешивали в течение 45 минут при скорости вращения 500 об/мин. Осадок суспендировали в метаноле, осадок отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 24 часов.

**Синтез полифеназина (21):** 4,4'-(Дибензо[*a,c*]феназин-2,7-диил)дианилин **20** (0.100 г, 0.21 ммоль), терефталевый альдегид (0.028 г, 0.21 ммоль) и 4-(диметиламино)бензальдегид (0.005 г, 0.031 ммоль), CaCl<sub>2</sub> (0.220, 2 ммоль), 3

капли трифторуксусной кислоты перемешивали при 500 об/мин в течение 4 ч. Полученную массу суспендировали в воде (20 мл), отфильтровали, осадок промыли этиловым спиртом (3x10 мл) и сушили при 50°C в течение 12 ч. Выход 0.126 г (85%). Оранжевый осадок.  $T_{пл.} > 250$  °C. ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ , 400 МГц,  $\delta$ , м.д.): 10.90-10.75 (м), 10.09- 9.95 (м), 9.75-9.50 (м), 8.95-7.85 (м), 7.30 (ус), 6.38 (ус), 2.51 (с, NCH<sub>3</sub>).  $M_n = 4\ 626$  Da.

**Синтез полифеназина (31):** 4,4'-(Дибензо[*a,c*]феназин-2,7-диил)дианилин 20 (0.100 г, 0.21 ммоль 1 экв), трифосген (0.059 г, 0.21 ммоль 1.5 экв) и 4-(диметиламино)бензальдегид (0.005 г, 0.031 ммоль) в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.231 г, 1.68 ммоль 8 экв) перемешивали при 500 об/мин. при комнатной температуре в течение 4 ч. Полученную массу суспендировали в 10% HCl (20 мл), отфильтровывали, осадок промывали этиловым спиртом (3x10 мл), ацетоном (3x10 мл) и сушили при 50°C в течение 12 ч. Оранжевый осадок. Выход (80%).  $T_{пл.} > 250$  °C. ЯМР  $^1H$  (ДМСО- $d_6$ , 400 МГц,  $\delta$ , м.д.): 9.55-9.45 (м), 8.80 (ус), 8.51-7.55 (м, 6.95 (ус), 3.01 (с, NCH<sub>3</sub>).  $M_n = 5\ 928$  Da.

**Синтез (1E,1'E)-N,N'-([1,1'-бифенил]-4,4'-диил)бис(1-(4-нитрофенил)метанимина) (олигомера 12):** Смесь 4,4'-диаминобифенила (225 мг, 0,5 ммоль, 1 экв.) и 4-нитробензальдегида (151 мг, 1 ммоль, 2 экв.) в присутствии 3 капель уксусной кислоты перемешивали при 500 об/мин в течение 1 ч. Реакционную смесь растворили в этилацетате (20 мл), промыли водой (3x10 мл), органический экстракт сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали и упаривали под вакуумом. Остаток затирали в метаноле, фильтровали и сушили 24 часа при комнатной температуре. Выход 90%. Желтый порошок.  $T_{пл.} = 246$ – $248$  °C. ЯМР  $^1H$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.92 (с, 2 H, N=CH), 8.38–8.24 (м, 8 H, Ph-NO<sub>2</sub>), 7.85–7.50 (м, 8H, бифенил). ЯМР  $^{13}C$  (ДМСО- $d_6$ , 100 МГц,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$  158.72, 149.73, 148.86, 141.56, 137.97, 129.65, 127.38, 124.01, 122.05. ИК (KBr),

$\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1342 (-NO<sub>2</sub>), 1531 (C=C), 1683 (C=N). GC/MS,  $m/z$ : 450 [M<sup>+</sup>]. Найдено: С 69.15, Н 4.05. Вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: С, 69.33; Н, 4.03.

**Олигомер (48):** Получен по методике, описанной для олигомера **12**. Желтый порошок. Выход 87.5%  $T_{\text{пл.}} > 250$  °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 8.95 (с, 2Н, N=CH), 8.39 (д, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Гц, 4Н, Ph-NO<sub>2</sub>), 8.24–8.20 (д, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Гц, 8 Н, Ph-NO<sub>2</sub>), 7.73–7.69 (д, 4 Н, бифенил), 7.57 (м, 2Н, бифенил), 7.39–7.37 (м, 2 Н, бифенил). ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, 100 МГц, ТМС,  $\delta$  м.д.):  $\delta$  159.50, 151.26, 148.87, 141.49, 140.83, 129.85, 125.25, 123.99, 121.00, 119.19. GC/MS,  $m/z$ : 450 [M<sup>+</sup>]. Найдено: С 69.45, Н 4.27. Вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: С, 69.33; Н, 4.03.

**Олигомер (49):** Получен по методике, описанной выше. Желтый порошок. Выход 76.8%  $T_{\text{пл.}} = 227$ – $229$  °С. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, ДМСО- *d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$ : 8.41(с, 2 Н, N=CH), 8.21 (д, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Гц, 4 Н, Ph-NO<sub>2</sub>), 7.64 (д, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Гц, 4 Н, Ph-NO<sub>2</sub>), 7.51–7.37 (м, 6Н, бифенил), 7.19 (д, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Гц, 2 Н, бифенил). ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, 100 МГц,  $\delta$ , м.д.): 158.17, 149.79, 148.60, 141.33, 134.35, 130.97, 129.09, 128.83, 126.24, 123.88, 118.08. GC/MS,  $m/z$ : 450 [M<sup>+</sup>]. Найдено: С 69.11, Н 4.20. Вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: С, 69.33; Н, 4.03.

**Синтез ДПП-содержащего полимера (24). Метод А:** В круглодонной колбе на 25 мл смесь 3,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,5-бис(2-гексилдецил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2Н,5Н)-диона **23** (100,0 мг, 0,11 ммоль), (4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилина (24,2 мг, 0,11 ммоль) и терефталевого альдегида (14,8 мг, 0,11 ммоль) в смеси 1,4-диоксана (15 мл) и воды (5 мл) в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7,7 мг, 0,01 ммоль), PPh<sub>3</sub> (5,8 мг, 0,02 ммоль) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (152,4 мг, 1,10 ммоль) нагревали при 100°С в атмосфере аргона в течение 36 часов. Полученный осадок отфильтровали, промыли гексаном, ацетоном, метанолом и сушили в течение 12 часов. Остаток повторно растворили в хлороформе, отфильтровали и упарили в вакууме. Выход 28,0 мг (0,027 ммоль, 25%). Темно-

зеленый порошок. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.79–0.91 (м, 15H), 1.11–1.31 (м, 54H), 1.48–1.73 (м, 18H), 1.95–2.05 (м, 2H), 4.01–4.12 (м, 3H), 6.68–6.73 (м, 1H), 7.28–7.37 (м, 10H), 7.43–7.51 (м, 11H), 7.51–7.58 (м, 5H), 7.63–7.76 (м, 11H), 7.96–8.07 (м, 2H), 7.50–7.60 (м, 1H), 8.90–9.00 (м, 1H).

**Метод Б:** Смесь **23** (44,0 мг, 0,05 ммоль), (4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилина (10,6 мг, 0,05 ммоль), терефталевого альдегида (6,5 мг, 0,05 ммоль),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1,1 мг, 0,005 ммоль) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (134,1 мг, 0,97 ммоль) перемешивали при 500 об/мин в течение 4 часов. Полученный осадок растворили в хлороформе, промыли водным раствором хлорида аммония (10 мл) и сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Раствор отфильтровали, растворитель упарили, остаток растирали с этанолом, отфильтровывали и сушили. Полученный осадок отфильтровали, промыли гексаном, ацетоном, метанолом и высушили. Остаток растворили в хлороформе, упарили досуха, обработали этанолом, отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 30 мг (0,029 ммоль, 60%).

### **Синтез полимочевин 25-27:**

Изомерные 2,2'-, 3,3'- или 4,4'-диаминодифенилы (100 мг, 0,54 ммоль, 1 экв.) и трифосген (242 мг, 0,81 ммоль, 1,5 экв.), в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (540 мг, 3,8 ммоль, 7 экв) перемешивали при 500 об/мин в течение 4 часов. После этого в полученную смесь выливали в 10%-ный водный раствор  $\text{HCl}$ , осадок фильтровали и промывали водой,  $\text{EtOH}$  и ацетоном и сушили.

**Полимочевина 25:** Выход 160 мг (77%). Коричневый порошок.  $T_{\text{пл.}} > 250$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ): 6.82–7.75 (м, 8H, Ph) и 8.77 (с, 2H, NH-). ИК ( $\text{KBr}$ ),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1643 (C=O), 1538, 3295 (NH).

**Полимочевина 26:** Выход 144 мг (70%). Коричневый порошок.  $T_{пл.} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 MHz, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.12–7.55 (м, 6H, Ph), 7.80 (с, 2H, Ph). 8.86 (с, 2H, NH-).

**Полимочевина 27:** Выход 156 мг (75%). Бесцветный порошок.  $T_{пл.} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 MHz, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.51–7.65 (м, 8H, Ph) и 8.97 (с, 2H, NH-). ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1667 (C=O), 1538, 3287 (NH).

**Общий метод синтеза полимочевин 28-31.** Изомерные 2,2'-, 3,3'- или 4,4'-диаминодифенил (100 мг, 0,54 ммоль, 1 экв.), трифосген (242 мг, 0,81 ммоль, 1,5 экв.), 4-*N,N*-диметиламинобензальдегид (16 мг, 0,08 ммоль, 0,15 экв.) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (540 мг, 3,8 ммоль, 7 экв.) перемешивали при 500 об/мин в течение 4 часов. Дальнейшее выделение и очистку проводили как описано выше.

**Полимочевина 28:** Светло-желтый порошок. Выход 165 мг (80%).  $T_{пл.} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 MHz, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.00 (с, 0.06H,  $\text{CH}_3$ -концевая группа), 6.97–7.58 (м, 4H, Ph), 8.79 (с, 1H, NH-). (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1663 (C=O), 1573, 3226 (NH).  $M_n = 15448\text{ Da}$

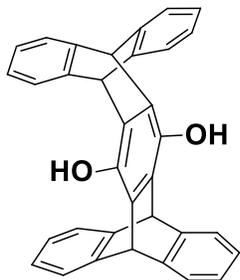
**Полимочевина 29:** Зеленый порошок. Выход 162 мг (78%).  $T_{пл.} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 400 МГц,  $\delta$ , м.д.): 3.00 (с, 0.06H,  $\text{CH}_3$ -концевая группа), 7.00–7.87 (м, 3H, Ph), 7.76 (с, 1H, Ph), 8,99 (с, 1H, NH-). (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1661 (C=O), 1517, 3328 (NH).  $M_n = 7453\text{ Da}$ .

**Полимочевина 30:** Оранжевый порошок. Выход 173 мг (83%).  $T_{пл.} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 MHz, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.05 (с, 0.06H,  $\text{CH}_3$ -концевая группа), 7.26–7.84 (м, 8H, Ph), 8.92 (с, 1H, NH-). (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1660 (C=O), 1584, 3348 (NH).  $M_n = 12\ 192\text{ Da}$ .

**Полимочевина 31:** Оранжевый осадок. Выход 0.081 г (80%).  $T_{пл.} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 MHz, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 3.01 (с,  $\text{CH}_3$  – концевая группа), 6.95 (ус), 8.51-7.55

(м), 8.80 (ус), 9.55-9.45 (м). (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1660 (C=O), 1595, 3329 (NH).  $M_n = 5928$  Da.

**Пентиптицен-диол (35):** В атмосфере азота в трехгорлую колбу, содержащую



150 мл ДМФА, добавили пентиптиценхинон **34** (1,5 г, 3,25 ммоль),  $\text{NaHCO}_3$  (2,73 г, 32,5 ммоль) и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (2,77 г, 15,9 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин. Затем температуру реакции постепенно повысили до  $100^\circ\text{C}$  и реакционную массу выдерживали при

данной температуре в течение 16 ч, добавляя в реакционную смесь раз в 4 часа по 2,77 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и разбавляли 2 л воды. Образовавшийся осадок отфильтровали, промывали водой (3 x 750 мл) и сушили в вакуум-эксикаторе. Затем осадок растворили в ДМФА и перекристаллизовали. Светло-оранжевый порошок. Выход 7,35 г (98%).  $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ ):  $\delta$ : 8.7 (с, 1H, OH), 7.35-7.30 (м, 4H), 6.93-6.89 (м, 4H), 5.83 (с, 2H). GC/MS,  $m/z$ : 462 [ $\text{M}^+$ ]. Найдено C, 88.01; H, 5.02. Вычислено для  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_2$  C, 88.29; H, 4.79.

**Иптицен-замещенные полиэфиры и поликарбонат (36, 38).** Пентиптицен-диол (**35**) (200 мг, 0,43 ммоль), трифосген (128 мг, 0,43 ммоль) или оксалил хлорид (54,8 мг, 0,43 ммоль) в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (9 экв.) перемешивали при 500 об/мин в течение 4 часов. Смесь промывали MeOH, водой, отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 24 часов.

**Полимер 36.** Бесцветный осадок. Выход 73%.  $T_{\text{пл}} > 250^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$ : 7.46 широкий пик (с, 4H), 6.88 (с, 4H), 5.66 (с, 2H), 1.18 (с, 9H). ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1683 (C=O), 1320 (C-O).

**Полимер 38.** Бесцветный осадок. Выход 67 %.  $T_{пл} > 250$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$ : 7.40 – 7.19 (с, 4H), 6.90 – 6.66 (с, 4H), 5.90 – 5.55 (м, 2H). ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1783 (C=O), 3065 (C-H).

**Иптицен-замещенные полиэфир и поликарбонат с концевыми группами (39-37).** Пениптицен-диол (**35**) (200 мг, 0,43 ммоль), трифосген (128 мг, 0,43 ммоль) или оксалил хлорид (54,8 мг, 0,43 ммоль), (3,4 мг, 0,044 ммоль), пивалоил хлорид (0.005 г, 0.043 ммоль) в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (9 экв.) перемешивали при 500 об/мин в течение 4 часов. Смесь промывали MeOH, водой, отфильтровывали и сушили на воздухе в течение 24 часов.

**Полимер 37.** Бесцветный осадок. Выход 69 %.  $T_{пл} > 250$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$ : 7.49 – 7.01 (с, 4H), 6.99 – 6.59 (с, 4H), 5.99 – 5.52 (м, 2H), 1.28 – 0.94 (с, 9H). ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1763 (C=O), 2951 (C-H).  $M_n = 27\ 206$  Da.

**Полимер 39.** Бесцветный осадок. Выход 73 %.  $T_{пл} > 250$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$ : 7.43 – 7.26 (с, 4H), 7.03 – 6.90 (с, 4H), 5.95 – 5.55 (м, 2H), 1.32 – 1.16 (с, 9H). ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1783 (C=O), 2976 (C-H).  $M_n = 26\ 728$  Da

**Механосинтез поликарбонатов (41-42).** Смесь бисфенола (**40**) (200 мг, 0,87 ммоль) с (260 мг, 0,87 ммоль) трифосгена или (111 мг, 0,87 ммоль) оксалил хлоридом в присутствии пиридина (9 экв.) перемешивали при 500 об/мин в течение 4 часов. Смесь суспендировали в MeOH, фильтровали, промывали эфиром и сушили на воздухе в течение 24 часов.

**Полимер 41.** Бесцветный осадок. Выход 83 %.  $T_{пл} > 250$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$ : 7.23 (с, 4H), 1.67 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (с, 9H). ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1765 (C=O), 2966 (C-H).  $M_n = 12\ 764$  Da ( $M_w = 40\ 060$  Da, PDI = 3.1).

**Полимер 42.** Бесцветный осадок. Выход 79.4%.  $T_{пл} > 250$  °С. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$  7.54 – 6.41 (м, 4H), 1.15 (у.с, 3H).

**Механосинтез хиральных полимеров (44-45):** Смесь *rac*-эктола (43) (200 мг, 0,825 ммоль) и трифосгена (245 мг, 0,825 ммоль) или оксалил хлорида (104 мг, 0,824 ммоль) в присутствии пиридина (9 экв.) измельчали в течение 4 часов в при 500 об/мин. Осадок суспендировали в MeOH, фильтровали и промывали эфиром и сушили на воздухе в течение 24 часов.

**Полимер 44.** Бесцветный осадок. Выход 81.3 %.  $T_{пл.} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.71 (1H), 7.43-7.30(м., 4H), 6.8(д., 1H,  $J= 10.32$  Гц), 6.83 (с.,1H), 4.37 (д., 1H,  $J= 10.56$  Гц), 4.11 (с.,1H,  $J=10.12$  Гц), 3.31(с.,1H), 3.07 (д., 2H,  $J= 6.8$  Гц), 1.19 (с., 18H). ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1751 (C=O), 2911 (C-H).

**Полимер 45.** Бесцветный осадок. Выход 79.6%.  $T_{пл.} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 7.55 – 7.44 (м, 2H), 7.35 – 7.21 (м, 3H), 6.87 – 6.74 (дд,  $J = 26.2, 9.4$  Hz, 2H), 4.43 – 4.32 (м, 1H), 4.23 – 4.11 (q,  $J = 10.0, 9.4$  Hz, 1H), 3.91 – 3.88 (д,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 3.13 – 3.00 (д,  $J = 7.7$  Hz, 2H). ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1748 (C=O).

**Механосинтез фосфор-содержащих полимеров (46-47):** Смесь изомерного диаминодифенила **10** или **11** 130 мг (0,70 ммоль, 1 экв.), терефталевого альдегида (95 мг, 0,70 ммоль, 1 экв.) в присутствии 200 мкл сухого 1,4-доксана перемешивали при 500 об/мин в течение 2 часов. Добавляли диалкилфосфонат (6 экв.) в 100 мкл сухого ДМСО и смесь снова перемешивали в течение 2 ч. Полученные осадки суспендировали в ТГФ, осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром. Процедуру повторили 3 раза. После чего осадок сушили в течение 24 часов.

**Полимер 46.** Желтый осадок. Выход 62%.  $T_{пл.} > 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 8.60 (уш.с., 2H), 8.06 (уш.с., 4H), 7.51 (м., 6H), 4.17(с., 2H), 3.75(с., 3H), 1.38 (с., 3H). ЯМР  $^{13}\text{P}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ ): 22.99. ИК (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1161 (P=O), 1051 (P-C-O), 3445, (NH), 3024- 2874 (ОСН<sub>3</sub>). Найдено: С 48.80, Н

4.53, N 4.74, P 14.69 . Вычислено для  $C_{28}H_{38}N_2O_6P_2$ : С 48.74., Н 4.50, N 4.70, P 14.65.

**Полимер 47.** Желтый осадок. Выход 70 %.  $T_{пл.} > 250^{\circ}C$ . ИК (KBr),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1171 (P=O), 1011(P-C-O), 3411, 3362(NH), 2978, 2873 (OCH<sub>3</sub>). Найдено: С 48.80, Н 4.53, N 4.74, P 14.69 . Вычислено для  $C_{28}H_{38}N_2O_6P_2$ : С 48.74., Н 4.50, N 4.70, P 14.65.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Продемонстрирована эффективность механосинтеза для получения функциональных полимеров, содержащих в своем составе фрагменты ароматических иминов, мочевины, полиэфиров, поликарбонатов, фенолов, пентиптицена, (аза)гетероциклов, остатков фосфорных кислот.
2. Впервые осуществлена механополиконденсация в условиях реакции Кабачника-Филдса с образованием соответствующих полимерных  $\alpha$ -аминометилфосфонатов.
3. Впервые методом механосинтеза синтезированы новые гетероциклические полимеры, а именно, производные дибензо[*a,c*]феназина и 2,5-дигидропирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4-диона.
4. Впервые осуществлен механосинтез пентиптицен-содержащих полиэфиров и поликарбонатов.
5. Впервые осуществлен механосинтез хиральных полиэфира и поликарбоната с участием *rac*-эквиола – метаболита природного изофлавона, даидзеина.
6. Для некоторых из полученных полиазаметинов и полимочевин продемонстрированы перспективные электрохимические свойства, а также способность к распознаванию фторид-аниона и гидроксид-иона.

### Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

В рамках дальнейшего развития темы исследования возможно рассмотреть использование полученных полимеров на основе пентиптиценов в качестве материалов для обнаружения взрывчатых веществ. Полиазаметины можно исследовать в качестве лигандов для получения комплексов с катионами металлов, в том числе для каталитических применений, а также

биовизуализации. Фосфор-содержащие полимеры могут быть исследованы в качестве противопожарных материалов.

## Список сокращений и условных обозначений

CQD – углеродная квантовая точка

CV – вольтамперометрия

DBTDL – дибутилдилаурат олова

ДПП – дикето-пирролопирролы

DPV – дифференциальная импульсная вольтамперометрия

ФДСА – 2,5-фурандикарбоновая кислота

ВГП – гипершитые полимеры

ГМФ – 5-гидроксиметилфурфураль

IUPAC – международный союз теоретической и прикладной химии

KOt-Bu – трет-бутоксид калия

LOD – предел обнаружения

MALDI-TOF – времяпролетное MALDI

МППП – микропористый гиперразветвленный полимер

$M_n$  – среднечисловая молекулярная масса

$M_w$  – средневесовая молекулярная масса

ОПТ – органической полевой транзистор

OLED – органической светоизлучающий диод

ОПП – органический пористый полимер

ОФП – органической фотоэлектрический полимер

PDI или  $\bar{D}$  – показатель полидисперсности

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ППВ – поли(п-фениленвинилен)

ПП – полипирролы

ПС – полистирол

SEC – эксклюзионная хроматография

ТС – термически стабильный

ТЕМ – просвечивающая электронная микроскопия

Tg – температура стеклования

ДАБКО – (1,4-диазабцикло[2.2.2]октан)

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

ДХМ – дихлорметан

МТП – микропористый тиофеновый полимер

ПАНИ – полианилин

ПВХ – поливинилхлорид

ПК – поликарбонат

ПУ – полиуретан

ПФ – полифлуорены

ПЭ – полиэтилен

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

ТГФ – тетрагидрофуран

ПП – пористые полимеры

## Список литературы

1. Cintas, P. Alternative reaction conditions: Enabling technologies in solvent-free protocols / P. Cintas, S. Tabasso, V. V. Veselov, G. Cravotto // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* – 2020. – V. 21. – Pp. 44-49.
2. Mottillo, C. Advances in solid-state transformations of coordination bonds: From the ball mill to the aging chamber / C. Mottillo and T. Frišćić // *Molecules.* – 2017. –V. 22. –Is. 1. – Article № 144.
3. Krusenbaum, A. Mechanochemical synthesis of polymers / A. Krusenbaum, S.Grätz, G. T. Tigineh, L. Borchardt and J. Gon Kim // *Chem. Soc. Rev.* – 2022. – V. 51. –Is. 7. – Pp. 2873-2905.
4. Cuccu, F. Mechanochemistry: new tools to navigate the uncharted territory of “impossible” reactions / F. Cuccu, L .De Luca, F. Delogu, E. Colacino, N. Solin, R. Mocci, A. Porcheddu // *ChemSusChem.* – 2022. – V. 15. – Is. 17. – Article № e202200362.
5. Zhang, Z.Y. An environmentally friendly ball milling process for recovery of valuable metals from E-waste scraps / Z.Y Zhang, F.S Zhang and T.Q Yao / *Waste Manag.* – 2017. – V. 68. – Pp. 490-497.
6. Capuano, R. Valorization and mechanical recycling of heterogeneous post-consumer polymer waste through a mechano-chemical process / R .Capuano, I. Bonadies, R .Castaldo, M. Cocca, G. Gentile, A. Protopapa, R. Avolio, M.E Errico // *Polymers.* – 2021. – V. 13. – Is. 16. – Article № 2783.
7. Bento, O. Sustainable mechanosynthesis of biologically active molecules / O. Bento, F. Luttringer, T. Mohy El Dine, N. Pétry, X. Bantreil, F. Lamaty // *Eur. J. Org. Chem.* – 2022. – V. 21. – Article № e202101516.
8. Ying, P. Liquid-assisted grinding mechanochemistry in the synthesis of pharmaceuticals / P. Ying, J. Yu and W. Su // *Adv. Synth. Catal.* – 2021. – V. 363. – Is. 5. – Pp. 1246-1271.

9. R. Pedrazzo. Mechanochemical synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin polymers based on natural deep eutectic solvents / A. R. Pedrazzo, C. Cecone, F. Trotta, and M. Zanetti // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9. – Is. 44. – Pp. 14881-14889.
10. Xuan, M. The Mechanochemical Synthesis and Activation of Carbon-Rich  $\pi$ -Conjugated Materials / M. Xuan, C. Schumacher, C. Bolm, R. Göstl, A. Herrmann // *Adv. Sci.* – 2022. – V. 9. – Is. 19. – Article № 2105497.
11. Friščić, T. Mechanochemistry for synthesis / T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – V. 132. – Is. 3. – Pp. 1030-1041.
12. Chiang, C.K. Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$  / C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100. – Is. 3. – Pp. 1013-1015.
13. Basescu, N. High electrical conductivity in doped polyacetylene / N. Basescu, Z.X. Liu, D. Moses, A.J Heeger, H. Naarmann, N. Theophilou // *Nature.* – 1987. – V. 327. – Is. 6121. – Pp.403-405.
14. Foyle, L.D. Polyacetylene revisited: a computational study of the molecular engineering of N-type polyacetylene / L. D. P. Foyle, G. E. J. Hicks, Ad. A. Pollit, and D. S. Seferos // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2021. – V. 12. – Is. 32. – Pp. 7745-7751.
15. Hernangómez-Pérez, D. Solitonics with polyacetylenes / D. H.-Pérez S. Gunasekaran, L. Venkataraman and F. Evers // *Nano Lett.* – 2020. – V. 20. – Is. 4– Pp. 2615-2619.
16. Bustamante, C.M. Doping and coupling strength in molecular conductors: Polyacetylene as a case study / C.M. Bustamante, D.A. Scherlis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – V. 23. – Is. 47. – Pp. 26974-26980.

17. Banerjee, J. A short overview on the synthesis, properties and major applications of poly (p-phenylene vinylene) / J. Banerjee, K. Dutta // Chem. Pap. – 2021. – V. 75. – Pp. 1-13.
18. Burroughes, J.H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. Nature / J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns & A. B. Holmes // Nature. – 1990. – V. 347. – Is. 6293. – Pp. 539-541.
19. Ravnsbæk, J.B. Mechanochemical synthesis of poly (phenylene vinylenes) / J. B. Ravnsbæk and T. M. Swager // ACS Macro. Lett. – 2014. – V. 3. – Is. 4. – Pp. 305-309.
20. Wang, L.X. Preparation, properties, and applications of polypyrroles / L.X. Wang, X.G. Li, Y.L. Yang // React. Funct. Polym. – 2001. – V. 47. – Is. 2. – Pp. 125-139.
21. Grgur, B.N. Polypyrrole as possible electrode materials for the aqueous-based rechargeable zinc batteries / B.N. Grgur, M.M. Gvozdenović, J. Stevanović, B.Z. Jugović, V.M. Marinović // Electrochim. Acta. – 2008. – V. 53. – Is. 14. Pp. 4627-4632.
22. Wang, G. An aqueous electrochemical energy storage system based on doping and intercalation: PPy // LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / G. Wang, Q. Qu, B. Wang, Y. Shi, S. Tian, Y. Wu // ChemPhysChem. – 2008. – V. 9. – Is. 16. – Pp. 2299-2301.
23. Carquigny, S. Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films / S. Carquigny, J.-B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard, F. Lallemand // Talanta. – 2009. – V. 78. – Is. 1. – Pp. 199-206.
24. Kim, J.H. Performance characteristics of a polypyrrole modified polydimethylsiloxane (PDMS) membrane based microfluidic pump / J. H. Kim, K. T. Lau, R. Shepherd, Y. Wu, G.Wallace, D. Diamond // Sens. Actuators A. – 2008. – V. 148. – Is. 1. – Pp. 239-244.

25. Cui, S. A biocompatible polypyrrole membrane for biomedical applications / S. Cui, J. Mao, M. Rouabhia, S. Elkoun and Z. Zhang // RSC Adv. – 2021. – V. 11. – Is. 28. – Pp. 16996-17006.
26. Sun, J. Facile fabrication of a conductive polypyrrole membrane for anti-fouling enhancement by electrical repulsion and in situ oxidation / J. Sun, G. Wang, H. Zhang, B. Zhang, C. Hu // Chemosphere. – 2021. – V. 271. – Article № 129416.
27. Pang, A.L. Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review/ A.L. Pang, A. Arsad, M. Ahmadipour // Polym. Adv. Technol. – 2021. – V. 32. – Is. 4. – Pp. 1428-1454.
28. Carrasco, P.M. Structure–conductivity relationships in chemical polypyrroles of low, medium and high conductivity / Pedro M. Carrasco, H. J. Grande, M. Cortazar, J. M. Alberdi, J. Areizaga, J. A. Pomposo // Synth. Met. – 2006. – V. 156. – Is. 5-6. – Pp. 420-425.
29. Blinova, N.V. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation / N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, M. Omastová // Eur. Polym. J. – 2007. – V. 43. – Is. 6. – Pp. 2331-2341.
30. Posudievsky, O.Y. Mechanochemical preparation of conducting polymers and oligomers / O.Yu. Posudievsky, O.A. Goncharuk, V.D. Pokhodenko // Synth. Met. – 2010. – V. 160. – Is. 1-2. – Pp. 47-51.
31. Posudievsky, O.Y. Effect of monomer/oxidant mole ratio on polymerization mechanism, conductivity and spectral characteristics of mechanochemically prepared polypyrrole / O.Y. Posudievsky and O.A. Kozarenko // Polym. Chem. – 2011. – V. 2. – Is. 1. – Pp. 216-220.
32. Ueno, N. Electron affinities of polystyrene and poly (2-vinylpyridine) by low-energy electron inelastic scattering / N. Ueno, K. Sugita, K. Seki and H. Inokuch // Jpn. J. Appl. Phys. – 1985. – V. 24. – Is. 9R. – Article № 1156.

33. Semerak, S.N. Energy migration in the aromatic vinyl polymers. 5. Poly (2-vinyl naphthalene) and polystyrene / S.N. Semerak and C.W. Frank // Can. J. Chem. – 1985. – V. 63. – Is. 6. – Pp.1328-1332.
34. Frank, C.W. Excimer formation in vinyl polymers. II. Rigid solutions of poly (2-vinylnaphthalene) and polystyrene / C.W. Frank and L.A. Harrah // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 61. – Is. 4. – Pp. 1526-1541.
35. Aikawa, M. Intramolecular Dimer and Excimer Phosphorescence of Poly (2-vinylnaphthalene) and Copolymers of 2-Vinylnaphthalene and Phenyl Vinyl Ketone / M. Aikawa, T. Takemura, H. Baba, M. Irie and K. Hayashi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1978. – V. 51. – Is. 12. – Pp. 3643-3644.
36. Nakamura, H. Development of polystyrene-based scintillation materials and its mechanisms / H. Nakamura, H. Kitamura, O. Shinji; K. Saito, Y. Shirakawa, and S. Takahash //Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 101. – Is. 26. – Article № 261110.
37. Sen, I. Thermal neutron scintillator detectors based on poly (2-vinylnaphthalene) composite films/ I. Sen, D. Penumadu, M. Williamson, L.F. Miller, A.D. Green, A.N. Mabe // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2011. – V. 58. – Is. 3. – Pp. 1386-1393.
38. Berns, S. A novel polystyrene-based scintillator production process involving additive manufacturing / S. Berns, A. Boyarintsev, S. Hugon, U. Kose, D. Sgalaberna, A. De Roeck, A. Lebedynskiy, T. Sibilieva and P. Zhmurinb // Journal of Instrumentation. – 2020. – V. 15. – Is. 10. – Article № 10019.
39. Kapłon, Ł. Blue-emitting polystyrene scintillators for plastic scintillation dosimetry / Ł. Kapłon, G. Moskal // Bio-Algorithms Med-Syst. – 2021. – V. 17. – Is. 3. – Pp. 191-197.

40. Cho, H.Y. Atom Transfer Radical Polymerization in the Solid-State / H.Y. Cho and C.W. Bielawski // *Angew. Chem.* – 2020. – V. 132. – Is. 33. – Pp. 14033-14039.
41. Hasegawa, M. Mechanochemical polymerization of styrene initiated by the grinding of layered clay minerals / M. Hasegawa, M. Kimata and I. Takahashi // *Adv. Powder Technol.* – 2007. – V. 18. – Is. 5. – Pp. 541-554.
42. Yoo, K. Mechanochemical solid-state vinyl polymerization with anionic initiator/ K. Yoo, G.S. Lee, H.W. Lee, B.S. Kim and J.G. Kim // *Faraday Discuss.* – 2023. – V. 241. – Pp. 413-424.
43. Kim, H.C. Synthesis and characterization of new, soluble polyazomethines bearing fluorene and carbazole units in the backbone and solubility-improving moieties in the side group / H.C. Kim, J.S. Kim, K.S. Kim, H.K. Park, S. Baek and M. Ree // *J. Polym. Sci. A.* – 2004. – V. 42. –Is. 4. – Pp. 825-834.
44. Iwan, A. New air-stable aromatic polyazomethines with triphenylamine or phenylenevinylene moieties towards photovoltaic application / A. Iwan, B. Boharewicz, K. Parafiniuk, I. Tazbir, L. Gorecki, A. Sikora, M. Filapek, E. S.-Balcerzak // *Synth. Met.* –2014. –V. 195. – Pp. 341-349.
45. Wojtkiewicz, J. Towards designing polymers for photovoltaic applications: A DFT and experimental study of polyazomethines with various chemical structures / J. Wojtkiewicz, A. Iwan, M. Pilch, B. Boharewicz, K. Wójcik, I. Tazbir, M. Kaminska // *Spectrochim. Acta A.* – 2017. – V. 181. – Pp. 208-217.
46. Bolduc, A. Insight into the isoelectronic character of azomethines and vinylenes using representative models: a spectroscopic and electrochemical study / A. Bolduc, A. Al Ouahabi, C. Mallet, and W. G. Skene // *J. Org. Chem.*–2013. –V. 78. –Is. 18. – Pp. 9258-9269.

47. Şenol, D. Synthesis, characterization, electrical conductivity and fluorescence properties of polyimine bearing phenylacetylene units / D. Şenol, F. Kolcu and İ. Kaya // *J. Fluoresc.* – 2016. – V. 26. – Pp. 1579-1590.
48. Yen, H.J. Recent advances in triphenylamine-based electrochromic derivatives and polymers / H.J. Yen, G.S. Liou // *Polym. Chem.* – 2018. – V. 9. – Is. 22. Pp. 3001-3018.
49. Kaya, I. Synthesis, characterization, and quantum yields of multichromic poly (azomethine) s containing carbazole unit / İ. Kaya, E. Kılavuz and K.Temizkan // *Arab. J. Chem.* – 2020. – V. 13. – Is. 1. Pp. 1335-1344.
50. Lei, T. Biocompatible and totally disintegrable semiconducting polymer for ultrathin and ultralightweight transient electronics / T. Lei, M. Guan, J. Liu, H.-C. Lin, R. Pfattner, L. Shaw, A. F. McGuire, T.-C. Huang, L. Shao, K.-T. Cheng, J. B.-H. Tok and Z. Bao // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* – 2017. – V. 114. – Is. 20. Pp. 5107-5112.
51. Grätz, S. Mechanochemical polymerization—controlling a polycondensation reaction between a diamine and a dialdehyde in a ball mill / S. Grätz and L. Borchardt // *RSC Adv.*—2016. – V. 6. – Is. 69. – Pp. 64799-64802.
52. Helms, B.A. Reaction: Polymer chemistries enabling cradle-to-cradle life cycles for plastics / B.A. Helms and T.P. Russell // *Chem.* – 2016. – V. 1. – Is. 6. – Pp. 816-818.
53. Rahimi, A. Chemical recycling of waste plastics for new materials production / A.R. Rahimi and J.M. García // *Nat. Rev. Chem.* – 2017. – V. 1. – Is. 6. – Article № 0046.
54. Garcia, J.M. The future of plastics recycling / J.M Garcia and M.L Robertson // *Science.* – 2017. – V. 358. – Is. 6365. – Pp. 870-872.

55. Hong, M. Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability / M Hong , E.Y.X , Chen // Green Chem. –2017. –V. 19. –Is. 16. – Pp. 3692-3706.
56. MacArthur, E. Beyond plastic waste / E. MacArthur // Science. – 2017. – V. 358. – Is. 6365. – Pp. 843-843.
57. Schneiderman, D.K. 50th anniversary perspective: There is a great future in sustainable polymers / D.K. Schneiderman and M.A. Hillmyer // Macromolecules. – 2017. – V. 50. – Is. 10. – Pp. 3733-3749.
58. La Mantia, F.P. Closed-loop recycling. A case study of films for greenhouses / F.P L Mantia // Polym. Degrad. Stab. – 2010. – V.95. – Is.3. – Pp. 285-288.
59. Huang, M. Analysis for strategy of closed-loop supply chain with dual recycling channel / M. Huang, M. Song, L. Hay Lee and W. K. Ching // Int. J. Prod. Econ. – 2013. – V. 144. – Is. 2. – Pp. 510-520.
60. Lacarrière, B. Emergy assessment of the benefits of closed-loop recycling accounting for material losses / B. Lacarrière, K. R. Deutz, N. J.-Zghal, O. L. Corre //Ecol. Model. – 2015. – V. 315. – Pp. 77-87.
61. Denissen, W. Vinylogous urethane vitrimers / W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J.M. Winne, F. E. Du Prez // Adv. Funct. Mater. – 2015. –V. 25. – Is. 16. – Pp. 2451-2457.
62. Fortman, D.J. Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers / D. J. Fortman, J. P. Brutman, C. J. Cramer, M. A. Hillmyer, and W. R. Dichtel // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – Is. 44. – Pp. 14019-14022.
63. Obadia, M.M. Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of C–N bonds / M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, D. Montarnal, and E.

- Drockenmuller // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – Is. 18. – Pp. 6078-6083.
64. Taynton, P. Repairable woven carbon fiber composites with full recyclability enabled by malleable polyimine networks / P Taynton, H. Ni, C. Zhu, K. Yu, S. Loob, Y. Jin, H.J Qi, W. Zhang // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – Is. 15. – Pp.2904-2909.
65. Yu, K. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability / K .Yu, Q. Shi, M.L. Dunn, T. Wang, H.J Qi // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – V. 26. – Is. 33. – Pp. 6098-6106.
66. Röttger, M. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis / M. Röttger, T. Domenech, R. van Der Weegen, A Breuillac, R. Nicolaÿ and L Leibler // *Science.* – 2017. – V. 356. – Is. 6333. – Pp. 62-65.
67. Snyder, R.L. Reprocessable acid-degradable polycarbonate vitrimers / R. L. Snyder, D. J. Fortman, G. X. De Hoe, M. A. Hillmyer, and W. R. Dichtel // *Macromolecules.* – 2018. – V. 51. – Is. 2. – Pp. 389-397.
68. Christensen, P.R. Closed-loop recycling of plastics enabled by dynamic covalent diketoenamine bonds/ P.R Christensen, A.M Scheuermann, K.E Loeffler, B.A Helms // *Nat. Chem.* – 2019. – V. 11. – Is. 5. – Pp. 442-448.
69. Nagarajan, V. Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance / V. Nagarajan, A. K. Mohanty, and M. Misra // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2016. – V. 4. – Is. 6. – Pp. 2899-2916.
70. Lee, G.S. Mechanochemical synthesis of poly (lactic acid) block copolymers: overcoming the miscibility of the macroinitiator, monomer and catalyst under solvent-free conditions / G.S. Lee, B.R. Moon, H. Jeong, J. Shin and J.G. Kim // *Polym. Chem.* – 2019. – V. 10. – Is. 4. – Pp. 539-545.

71. Holladay, J.E. Top value-added chemicals from biomass-Volume II—Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin / J.E. Holladay, J.F. White, J.J. Bozell and D. Johnson //Pacific Northwest National Laboratory, US Department of Energy: Richland, WA, USA – 2004.
72. Marshall, A., 5-Furandicarboxylic Acid: An intriguing precursor for monomer and polymer synthesis /A. Marshall, B. Jiang, R.M. Gauvin and C.M. Thomas // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – Is. 13. – Article № 4071.
73. Bidy, M.J. The techno-economic basis for coproduct manufacturing to enable hydrocarbon fuel production from lignocellulosic biomass / M. J. Bidy, R. Davis, D. Humbird, L. Tao, N. Dowe, M. T. Guarnieri, J. G. Linger, E. M. Karp, D. Salvachúa, D. R. Vardon, and Gregg T. Beckham // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2016. – V. 4. – Is. 6. – Pp. 3196-3211.
74. Oh, C. Facile solid-state mechanochemical synthesis of eco-friendly thermoplastic polyurethanes and copolymers using a biomass-derived furan diol / C. Oh, E. H. Choi, E. J. Choi, T. Premkumar, and C. Song // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2020. – V. 8. – Is. 11. – Pp. 4400-4406.
75. Schmaltz, B. Polyphenylene-based materials: control of the electronic function by molecular and supramolecular complexity / B. Schmaltz, T. Weil and K. Müllen // *Adv. Mat*–2009. –V. 21. – Is. 10-11. – Pp. 1067-1078.
76. Baumgarten, M. Functional polyphenylenes for supramolecular ordering and application in organic electronics / M. Baumgarten and K. Müllen // *In Functional Supramolecular Architectures*; Samorì, P., Cacialli, F., Eds.; Wiley: Hoboken, NJ, USA – 2011. – Pp. 155-194.
77. Li, C. Polyphenylene-based materials for organic photovoltaics / C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, and K. Müllen // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – Is. 11. – Pp. 6817-6855.

78. Chang, Y. Organic semiconductors based on complex diarylfluorenes via Friedel-Crafts protocols of fluorenols / Y.Chang, H.Cao, Q. Feng, Y.Wei, L.Bian, H.Ling, D.Lin, L.Xie and W.Huang // *Chin. Sci. Bull.* – 2021. – V. 66. – Pp. 4268–4283.
79. Lipton-Duffin, J.A. Synthesis of polyphenylene molecular wires by surface-confined polymerization / J.A. Lipton-Duffin, O. Ivasenko, D.F. Perepichka, F. Rosei // *Small.* – 2009. – V. 5. – Is. 5. – Pp. 592-597.
80. Abe, M. Modification of soluble polyphenylene by Friedel–Crafts reactions Introduction of benzyl and toluoyl groups to the polyphenylene and effects of the introduced group on optical properties of the polymer /M. Abe, T. Yamamoto // *Synth. Met.* – 2006. – V. 156. – Is. 16-17. – Pp. 1118-1122.
81. Vogt, C.G. mechanocatalysis: palladium as milling media and catalyst in the mechanochemical Suzuki polymerization/ C.G. Vogt, S. Grätz, S. Lukin, I. Halasz, M. Etter, J.D. Evans and L. Borchardt // *Angew. Chem. Int. Ed.*– 2019. – V. 58. – Is. 52. – Pp. 18942-18947.
82. Grätz, S. Mechanochemical Suzuki polycondensation—from linear to hyperbranched polyphenylenes / S. Grätz, B. Wolfrum and L. Borchardt // *Green Chem.* – 2017. – V. 19. – Is. 13. – Pp. 2973-2979.
83. Skotheim, T.A. Handbook of conducting polymers / T.A. Skotheim // Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA– 1997.
84. Pal, B. Substituent Effect on the Optoelectronic Properties of Alternating Fluorene– Cyclopentadithiophene Copolymers / B. Pal, W. C. Yen, J. S. Yang, C. Y. Chao, Y.C. Hung, S. T.i Lin, C.H. Chuang, C.W. Chen, and W. Fang Su // *Macromolecules.* – 2008. – V. 41. – Is. 18. – Pp. 6664-6671.
85. Inagi, S. Facile functionalization of a thiophene-fluorene alternating copolymer via electrochemical polymer reaction / S. Inagi, S. Hayashi, K.

- Hosaka and T. Fuchigami // *Macromolecules*. – 2009. – V. 42. – Is. 12. – Pp. 3881-3883.
86. Ego, C. Attaching perylene dyes to polyfluorene: three simple, efficient methods for facile color tuning of light-emitting polymers / C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. MacKenzie, C. Silva, and R. H. Friend // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – Is. 2. – Pp. 437-443.
87. Coffin, R.C. Streamlined microwave-assisted preparation of narrow-bandgap conjugated polymers for high-performance bulk heterojunction solar cells / R.C. Coffin, J. Peet, J. Rogers and G.C. Bazan // *Nat. Chem.* – 2009. – V. 1. – Is. 8. – Pp. 657-661.
88. Zhang, Y. Synthesis of all-conjugated deblock copolymers by quasi-living polymerization and observation of their microphase separation / Y. Zhang, K. Tajima, K. Hirota, and K. Hashimoto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – Is. 25. – Pp. 7812-7813.
89. Rothe, C. The  $\beta$ -Phase of Poly (9, 9-dioctylfluorene) as a Potential System for Electrically Pumped Organic Lasing / C. Rothe, F. Galbrecht, U. Scherf and A. Monkman // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18. – Is. 16. – Pp. 2137-2140.
90. Grell, M. Interplay of physical structure and photophysics for a liquid crystalline polyfluorene / M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, and K. S. Whitehead // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. – Is. 18. – Pp. 5810-5817.
91. Hayashi, S., Macrostructural order and optical properties of polyfluorene-based polymer films /S. Hayashi, S. Inagi and T. Fuchigami // *Polym. J.* – 2010. – V. 42. – Is. 9. – Pp. 772-775.
92. Neher, D., Polyfluorene homopolymers: conjugated liquid-crystalline polymers for bright blue emission and polarized electroluminescence / D. Neher // *Macromol. Rapid Commun.*–2001. – V. 22. – Is. 17. – Pp. 1365-1385.

93. Scherf, U. Semiconducting polyfluorenes—towards reliable structure–property relationships / U. Scherf and E. J. W. List // *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14. – Is. 7. – Pp. 477-487.
94. Knaapila, M. Methods for controlling structure and photophysical properties in polyfluorene solutions and gels / M. Knaapila and A.P. Monkman // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – Is. 8. – Pp. 1090-1108.
95. Nirmani, L.T. Mechanochemical Suzuki polymerization for the synthesis of polyfluorenes / L.P.T Nirmani, F.F. Pary and T.L. Nelson // *Green Chem. Lett. Rev.* – 2022. – V. 15. – Is. 4. – Pp. 863-868.
96. Bhadra, J. review of advances in the preparation and application of polyaniline based thermoset blends and composites / *J. Polym. Res.* – 2020. – V. 27. – Pp. 1-20.
97. Gómez, I.J. Carbon nanomaterials embedded in conductive polymers: A state of the art / I. J. Gómez, M.V. Sulleiro, M. Daniele Mantione, and N. Alegret // *Polym.* – 2021. – V. 13. – Is. 5. – Article № 745.
98. Beygisangchin, M. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films - A review/ M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A.R Sadrollhosseini and H.N Lim // *Polym.* – 2021. – V. 13. – Is. 12. – Article № 2003.
99. Jaymand, M. Recent progress in chemical modification of polyaniline / M. Jaymand // *Prog. Polym. Sci.* – 2013. – V. 38. – Is. 9. – Pp. 1287-1306.
100. Liao, G. Green preparation of sulfonated polystyrene/polyaniline/silver composites with enhanced anticorrosive properties / G. Liao // *Int. J. Chem.* – 2018. – V. 10. – Is. 1. – Article № 81.
101. Lu, X., One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications / X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T.C. Wen, Y. Wei // *Prog. Polym. Sci.* – 2011. – V. 36. – Is. 5. – Pp. 671-712.

102. Zhou, Z.H. Solvent free synthesis of polyaniline with improved molecular weight through solid state mechanochemical milling at ambient temperature/ Z.H. Zhou, Z.hang, D. Tian, R. Xiong, and C.H Lu // *Mater. Res. Innov.* – 2013. – V. 17. – Is. 2. – Pp. 84-91.
103. Šeděnková, I. Solid-state oxidation of aniline hydrochloride with various oxidants / I. Šeděnková, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš // *Synth. Met.* – 2011. – V. 161. – Is. 13-14. – Pp. 1353-1360.
104. Posudievsky, O.Y. Structure–property relationship in mechanochemically prepared polyaniline / O. Yu. Posudievsky, O.A. Goncharuk, R. Barillé, V.D. Pokhodenko // *Synth. Met.*–2010. – V. 160. – Is. 5-6. – Pp. 462-467.
105. Huang, J. Mechanochemical route to the conducting polymer polyaniline / J. Huang, J.A. Moore, J.H Acquaye and R.B. Kaner // *Macromolecules.* – 2005. – V. 38. – Is. 2. – Pp. 317-321.
106. Bhandari, S. Template-free solid-state synthesis of ultra-long hairy polyaniline nanowire supercapacitor / S. Bhandari and D. Khastgir // *Mater. Lett.* – 2014. – V. 135. – Pp. 202-205.
107. Pandian, P. Solid phase mechanochemical synthesis of Poly (o-anisidine) protected silver nanoparticles for electrochemical dopamine sensor / P. Paulraj, K. Rajendran, A. Sathamraja and K. Pandian // *Mater. Today Commun.*– 2021. – V. 26. – Article № 02191.
108. Barbero, C.A. Mechanochemical synthesis of polyanilines and their nanocomposites: A critical review / C.A. Barbero and D.F. Acevedo // *Polym.*–2022. – V. 51. – Is. 1. – Article № 133.
109. Jiang, Y. One-pot mechanochemical exfoliation of graphite and in situ polymerization of aniline for the production of graphene/polyaniline composites for high-performance supercapacitors / Y. Jiang, J. Ji, L. Huang,

- C. He, J. Zhang, X. Wang and Y. Yang // RSC Adv. – 2020. – V. 10. – Is. 73. – Pp. 44688-44698.
110. Lou, Y.C. Solvent-free synthesis of N-containing polymers with high cross-linking degree to generate N-doped porous carbons for high-efficiency CO<sub>2</sub> capture / Y.C. Lou, S. C. Qi, D.M. Xue, C. Gu, R. Zhou, X.Q. Liu, L.B. Sun // Chem. Eng. J. – 2020. – V. 399. –Article № 125845.
111. Das, S. Porous organic materials: strategic design and structure–function correlation / S. Das, P. Heasman, T. Ben and S. Qiu // Chem. Rev. – 2017. – V. 177. –Is. 3. – Pp. 1515-1563.
112. Xu, Y. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application / Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai and D. Jiang // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. – Is. 20. – Pp. 8012-8031.
113. Wang, Z. Highly Selective Carbon Dioxide Capture and Cooperative Catalysis of a Water-Stable Acylamide-Functionalized Metal–Organic Framework / Z. Wang, X. Luo, B. Zheng, L. Huang, C. Hang, Y. Jiao, X. Cao, W. Zeng, and R. Yun // Eur. J. Inorg. Chem. – 2018. –V. 2018. –Is. 11. – Pp. 1309-1314.
114. Yoon, M. Homochiral metal–organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis / M. Yoon, R. Srirambalaji and K. Kim // Chem. Rev. – 2012. – V. 112. – Is. 2. – Pp. 1196-1231.
115. Xu, S. Palladium catalyst coordinated in knitting N-heterocyclic carbene porous polymers for efficient Suzuki–Miyaura coupling reactions / S. Xu, K. Song, T. Li and B. Tan // J. Mater. Chem. A – 2015. – V. 3. – Is. 3. – Pp. 1272-1278.
116. Pan, L. Conjugated microporous polycarbazole containing tris (2-phenylpyridine) iridium (iii) complexes: phosphorescence, porosity, and heterogeneous organic photocatalysis / L. Pan, M.Y. Xu, L.J. Feng, Q. Chen,

- Y.J. He and B.H. Han // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – Is. 12. – Pp. 2299-2307.
117. Zhao, X. Polyoxometalate-based metal–organic frameworks as visible-light-induced photocatalysts / X. Zhao, S. Zhang, J. Yan, L. Li, G. Wu, W. Shi, G. Yang, N. Guan, and P.Cheng // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – Is. 9. – Pp. 5030-5037.
118. Zheng, B. Porous NbO-type metal–organic framework with inserted acylamide groups exhibiting highly selective CO<sub>2</sub> capture / B. Zheng, H. Liu, Z. Wang, X. Yu, P Yi and J. Ba // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. –Is. 18. – Pp. 3517-3520.
119. Lu, Z. A highly porous agw-type metal–organic framework and its CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption capacity / Z. Lu, L. Du, B. Zheng, J. Bai, M. Zhang, R. Yun // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – Is. 45. – Pp. 3517-3520.
120. Du, N. Polymer nanosieve membranes for CO<sub>2</sub>-capture applications / N. Du, H.B Park, G.P Robertson, M.M. Dal-Cin, T. Visser, L. Scoles and M.D. Guiver // *Nat. Mater.* – 2011. – V. 10. – Is. 5. – Pp. 372-375.
121. Li, G. Synthesis of stable metal-containing porous organic polymers for gas storage / G. Li, Q. Liu, B. Xia, J. Huang, S. Li, Y. Guan, H. Zhou, B. Liao, Z. Zhou and B. Liu // *Eur. Polym. J.* – 2017. – V. 91. – Pp. 242-24.
122. Zheng, B. A highly porous acylamide decorated MOF-505 analogue exhibiting high and selective CO<sub>2</sub> gas uptake capability / B. Zheng, L. Huang, X. Cao, S. Shen, H. Cao, C. Hang, W. Zeng and Z. Wang // *CrystEngComm.* – 2018. – V. 20. – Is. 13. – Pp. 1874-1881.
123. Zheng, B. An unprecedented water stable acylamide-functionalized metal–organic framework for highly efficient CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> gas storage/separation and acid–base cooperative catalytic activity // B. Zheng, X. Luo, Z. Wang, S.

- Zhang, R. Yun, L. Huang, W. Zeng and W Liu // *Inorg. Chem. Front.* – 2018. – V. 5. – Is. 9. – Pp. 2355-2363.
124. Sun, H. Tuning 1-hexene/n-hexane adsorption on MOF-74 via constructing Co-Mg bimetallic frameworks / H. Sun, D. Ren, R. Kong, D. Wang, H. Jiang, J. Tan, D. Wu, S. Chen and B. Shen // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2019. – V. 284. – Pp. 151-160.
125. Novoa-Cid, M. Photocatalytic water splitting promoted by 2d and 3d porphyrin covalent organic polymers synthesized by Suzuki-Miyaura carbon-carbon coupling / M. N. Cid, A. Melillo, B. Ferrer, M. Alvaro and H.G. Baldovi // *Nanomaterials.* –2022. –V. 21. –Is. 14. – Pp. 5475-5483.
126. Martín, C.F. Hypercrosslinked organic polymer networks as potential adsorbents for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture / C. F. Martín, E.v. Stöcke, R. Clowes, D. J. Adams, A. I. Cooper, J. J. Pis, F. Rubiera and C. Pevida // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – Is. 14. – Pp. 5475-5483.
127. Kuhn, P. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis / P. Kuhn, M. Antonietti and A. Thomas // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – Is. 18. – Pp. 3450-3453.
128. Pandey, P. Imine-linked microporous polymer organic frameworks / P. Pandey, A. P. Katsoulidis, I. Eryazici, Y. Wu, M. G. Kanatzidis, and S. T. Nguyen // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – Is. 17. – Pp. 4974-4979.
129. Ritter, N. Towards chiral microporous soluble polymers—binaphthalene-based polyimides / N. Ritter, I. Senkovska, S. Kaskel and J. Weber // *Macromol. Rapid Commun.* –2011. –V. 32. –Is. 5. – Pp. 438-443.
130. Tan, L. Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications / L. Tan and B. Tan // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – Is. 11. – Pp. 3322-3356.

131. Grätz, S. Mechanochemical synthesis of hyper-crosslinked polymers: influences on their pore structure and adsorption behaviour for organic vapors / S. Grätz, S. Zink, H. Krafczyk, M. Rose and L. Borchardt // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2019. – V. 15. – Is. 1. – Pp. 1154-1161.
132. Giri, A. Nanostructured hypercrosslinked porous organic polymers: morphological evolution and rapid separation of polar organic micropollutants / A. Giri, S. Biswas, M.D. Waseem Hussain, T. K. Dutta, and A. Patra // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2022. – V. 14. – Is. 5. – Pp. 7369-7381.
133. Grätz, S. Solvent-free synthesis of a porous thiophene polymer by mechanochemical oxidative polymerization / S. Grätz, M. Oltermann, E. Troschke, S. Paasch, S. Krause, E. Brunner and L. Borchardt // *J. Mater. Chem. A* – 2018. – V. 6. – Is. 44. – Pp. 21901-21905.
134. Konnert, L. Solventless synthesis of N-protected amino acids in a ball mill / L. Konnert, A. Gauliard, F. Lamaty, J. Martinez, and E. Colacino // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2013. – V. 1. – Is. 9. – Pp. 1186-1191.
135. Chen, Q. Nitrogen-containing microporous conjugated polymers via carbazole-based oxidative coupling polymerization: preparation, porosity, and gas uptake / Q. Chen, D.P. Liu, M. Luo, L.J. Feng, Y.C. Zhao and B.H. Han // *Small.* – 2014. – V. 10. – Is. 2. – Pp. 308-315.
136. Zhu, X. Solid-state synthesis of conjugated nanoporous polycarbazoles / X. Zhu, C. Tian, Tian Jin, K. L. Browning, R. L. Sacci, G. M. Veith, and Sheng Dai // *ACS Macro Lett.* – 2017. – V. 6. – Is. 10. – Pp. 1056-1059.
137. Krusenbaum, A. The mechanochemical Friedel-Crafts polymerization as a solvent-free cross-linking approach toward microporous polymers / A. Krusenbaum, J. Geisler, F.JL Kraus, S. Grätz, M.V Höfler, T. Gutmann and L. Borchardt // *J. Polym. Sci.* – 2022. – V. 60. – Is. 1. – Pp. 62-71.

138. McKeown, N.B. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage / N.B. McKeown and P.M. Budd // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V. 35. – Is. 8. – Pp. 675-683.
139. McKeown, N.B., Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): bridging the void between microporous and polymeric materials /N. B. McKeown, P. M. Budd, K.J. Msayib, B.S. Ghanem, H. J. Kingston, C.E. Tattershall, S. Makhseed , K. J. Reynolds and Detlev Fritsch // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11. –Is. 9. – Pp. 2610-2620.
140. Zhu, X. Accelerating Membrane-based CO<sub>2</sub> Separation by Soluble Nanoporous Polymer Networks Produced by Mechanochemical Oxidative Coupling / X. Zhu, Y. Hua, C.Tian, C. W. Abney, P. Zhang, T. Jin, G. Liu, K. L. Browning, R. L. Sacchi, G. M. Veith, H. C. Zhou, W. Jin and S. Dai // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. –V. 57. –Is. 11. – Pp. 2816-2821.
141. Ma, H. Novel porphyritic porous organic frameworks for high performance separation of small hydrocarbons / H. Ma, H. Ren, S. Meng, F. Sun and G Zhu // *Sci. Re.* – 2013. – V. 3. – Is. 1. – Article № 2611.
142. Kuhn, P. From microporous regular frameworks to mesoporous materials with ultrahigh surface area: dynamic reorganization of porous polymer networks /P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, and M. Antonietti // *J. Am. Chem. Soc.* –2008. – V. 130. – Is. 40. – Pp. 13333-13337.
143. Kuhn, P. Toward tailorable porous organic polymer networks: a high-temperature dynamic polymerization scheme based on aromatic nitriles / P. Kuhn, A. Thomas and M. Antonietti // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. –Is. 1. – Pp. 319-326.

144. Liao, L. Synthesis of Covalent Triazine Frameworks / L. Liao, M. Li, Y. Yin, J. Chen, Q. Zhong, Du, S. Liu, Y. He, W. Fu, and F. Zeng // ACS Omega. – 2023. – V. 8. – Is. 5. – Pp. 4527-4542.
145. Ren, S. Porous, fluorescent, covalent triazine-based frameworks via room-temperature and microwave-assisted synthesis / S Ren, M.J Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y.Z. Khimyak, D.J. Adams and A.I. Cooper // Adv. Mater. – 2012. – V. 24. – Is. 17. – Pp. 2357-2361.
146. Kuecken, S. Conversion of amorphous polymer networks to covalent organic frameworks under ionothermal conditions: A facile synthesis route for covalent triazine frameworks / S. Kuecken, J. Schmidt, L. Zhi and A. Thomas // J. Mater. Chem. A – 2015. – V. 3. – Is. 48. – Pp. 24422-24427.
147. Hao, L. Structural evolution of 2D microporous covalent triazine-based framework toward the study of high-performance supercapacitors / L. Hao, J. Ning, B. Luo, B. W.Y. Zhang., Z. Tang, J. Yang, A. Thomas, and L Zhi // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 13. – Is. 1. – Pp. 219-225.
148. Liao, H. Covalent-organic frameworks: potential host materials for sulfur impregnation in lithium–sulfur batteries / H. Liao, H. Ding, B. Li, X. Ai and C. Wang // J. Mater. Chem. A – 2014. – V. 2. – Is. 23. – Pp. 8854-8858.
149. Talapaneni, S.N. Elemental-sulfur-mediated facile synthesis of a covalent triazine framework for high-performance lithium–sulfur batteries / S. N. Talapaneni, T. H. Hwang, S. H. Je, O. Buyukcakir, J. W. Choi, A. Coskun // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – V. 55. – Is. 9. – Pp. 3106-3111.
150. Borchardt, L. Carbon materials for lithium sulfur batteries—ten critical questions / L. Borchardt, M. Oschatz and S. Kaskel // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22. – Is. 22. – Pp. 7324-7351.

151. Dey, S. Covalent triazine-based frameworks (CTFs) from triptycene and fluorene motifs for CO<sub>2</sub> adsorption / S. Dey, A. Bhunia, D. Esquivel and C. Janiak // *J. Mater. Chem. A* – 2016. – V. 4. – Is. 17. – Pp. 6259-6263.
152. Hug, S. Nitrogen-rich covalent triazine frameworks as high-performance platforms for selective carbon capture and storage / S. Hug, L. Stegbauer, H. Oh, M. Hirscher, and B. V. Lotsch // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – Is. 23. – Pp. 8001-8010.
153. Zhao, Y. A perfluorinated covalent triazine-based framework for highly selective and water-tolerant CO<sub>2</sub> capture / Y. Zhao, K.X. Yao, B. Teng, T. Zhang and Y. Han // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – V. 6. – Is. 12. – Pp. 3684-3692.
154. Troschke, E. Mechanochemical Friedel–Crafts alkylation—A sustainable pathway towards porous organic polymers / E. Troschke, S. Grätz, T. Lübken and L. Borchardt // *Angew. Chem.* – 2017. – V. 56. – Is. 24. – Pp. 6859-6863.
155. Yuan, R. Solvent-free mechanochemical synthesis of a carbazole-based porous organic polymer with high CO<sub>2</sub> capture and separation / R. Yuan, Z. Yan, A. Shaga and H. He // *J. Solid State Chem.* – 2020. – V. 287. – Article № 121327.
156. Wang, S. Fullerene-bearing porous polymer via ball-milling approach and its palladium composite for catalytic deallylation / S. Wang, T. Dai, Y. Lu, Q. Chen, L. Feng and Z. Sui // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2020. – V. 302. – Article № 110187.
157. Giacalone, F. Fullerene polymers: synthesis and properties / F. Giacalone and N. Martin // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – Is. 12. – Pp. 5136-5190.
158. Balch, A.L. Two-component polymeric materials of fullerenes and the transition metal complexes: A bridge between metal–organic frameworks and

- conducting polymers / A.L. Balch and K. Winkler // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – Is. 6. – Pp. 3812-3882.
159. Wang, C. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures / C. Wang, Z.X. Guo, S. Fu, W. Wu and D. Zhu // *Prog. Polym. Sci.* –2004. – V. 29. – Is. 11. – Pp. 1079-1141.
160. Kang, H. Controlling number of indene solubilizing groups in multiadduct fullerenes for tuning optoelectronic properties and open-circuit voltage in organic solar cells / H. Kang, C H. Cho, H.H. Cho, T. E. Kang, H. J. Kim, K.H. Kim, S. C. Yoon, and B.J. Kim // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – V. 4. – Is. 1. – Pp. 110-116.
161. Pan, Q. A mechanochemically synthesized porous organic polymer derived CQD/chitosan–graphene composite film electrode for electrochemiluminescence determination of dopamine / Q. Pan, Z. Xu, S. Deng, F. Zhang, H. Li, Y. Cheng, L. Wei, J. Wang and B. Zhou // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9. – Is. 67. – Pp. 39332-39337.
162. Ohura, T. Novel synthesis of cellulose-based diblock copolymer of poly (hydroxyethyl methacrylate) by mechanochemical reaction / T. Ohura, Y. Tsutaki and M. Sakaguchi // *Sci. World J.* – 2014. – V. 2014. – Article № 127506.
163. Ohn, N. Mechanochemical post-polymerization modification: Solvent-free solid-state synthesis of functional polymers / N. Ohn and J.G. Kim // *ACS Macro Lett.* – 2018. – V. 7. – Is. 5. – Pp. 561-565.
164. Kubota, K. Introduction of a luminophore into generic polymers via mechanoradical coupling with a prefluorescent reagent / K. Kubota, N. Toyoshima, D. Miura, J. Jiang, S. Maeda, M. Jin and H. Ito // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2021. – V. 133. – Is. 29. – Pp. 16139-16144.

165. Chung, W.J. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials *Nat* /W. J. Chung, J. J. Griebel, E. T. Kim, H.Yoon, A. G. Simmonds, H.Jun Ji, P. T. Dirlam, R. S. Glass, J. Jae Wie, N. A. Nguyen, B.W. Guralnick, J.Park, Á.S., P.Theato, M. E. Mackay, Y.E. Sung, K.Char and J. Pyu // *Nat. Chem.* – 2013. – V. 5. –Is. 6. – Pp. 518-524.
166. Yan, P. Mechanochemical synthesis of inverse vulcanized polymers / P. Yan, W. Zhao, F. M.cBride, D. Cai, J. Dale, V. Hanna and T. Hasell // *Nat. Commun.* – 2022. – V. 13. – Is. 1. – Article № 4824.
167. Cavalieri, F. Development of composite materials by mechanochemical treatment of post-consumer plastic waste / F. Cavalieri and F. Padella // *Waste Manag.* – 2002. – V. 22. – Is. 8. – Pp. 913-916.
168. Baheti, V., Ball milling of jute fiber wastes to prepare nanocellulose / V. Baheti, R. Abbasi and J.Militky // *World J. Eng.* – 2012. – V. 9. – Is. 1. – Pp. 45-50.
169. Al-AbdulRazzak, S. End-group determination in poly (ethylene terephthalate) by infrared spectroscopy / S. Al-AbdulRazzak, E.A Lofgren and S.A Jabarin // *Polym. Int.* – 2002. – V. 51. – Is. 2. – Pp. 174-182.
170. Takacs, L. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills / L. Takacs and J.S McHenry // *J. Mater Sci.* – 2006. – V. 41. – Pp. 5246-5249.
171. Kubota, K. Mechanochemical cross-coupling reactions / K. Kubota and H. Ito // *Trends Chem.* – 2020. – V. 2. – Is. 12. – Pp. 1066-1081.
172. Post, W. A review on the potential and limitations of recyclable thermosets for structural applications / W. Post, A. Susa, R. Blaauw, K. Molenveld, R.JI Knoop // *Polym. Rev.* – 2020. – V. 60. – Is. 2. – Pp. 359-388.
173. Worch, J.C. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: Toward catalytic chemical recycling of waste (and future) plastics /J.C Worch and A.P Dove // *ACS Macro Lett.* – 2020. – V. 9. – Is. 11. – Pp.1494-1506.

174. Qin, B. Closed-loop chemical recycling of cross-linked polymeric materials based on reversible amidation chemistry / B. Qin, S. Liu, Z. Huang, L. Zeng, J.F Xu and X. Zhang // *Nat. Commun.* – 2022. – V. 13. – Is. 1. – Article № 7595.
175. Hussain, Z., Microwave–metal interaction pyrolysis of polystyrene / Z. Hussain, K.M Khan and K. Hussain // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2010. – V. 89. – Is. 1. – Pp. 39-43.
176. Bartoli, M. Depolymerization of polystyrene at reduced pressure through a microwave assisted pyrolysis / M. Bartoli, L. Rosi, M. Frediani, A. Undri and P. Frediani // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2015. – V. 113. – Pp. 281-287.
177. Onwudili, J.A., Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time / J. A. Onwudili, N. Insura and P. T. Williams // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2009. – V. 86. – Is. 2. – Pp. 293-303.
178. Undri, A. Reverse polymerization of waste polystyrene through microwave assisted pyrolysis / A. Undri, M. Frediani, L. Rosi and P. Frediani // *J. Anal. Appl. Pyrolysi.* – 2014. – V. 105. – Pp. 35-42.
179. Faravelli, T. Thermal degradation of polystyrene / T. Faravelli, M. Pinciroli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente and E. Ranzi // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2001. – V. 60. – Is. 1. – Pp. 103-121.
180. Štrukil, V. Highly Efficient Solid-State Hydrolysis of Waste Polyethylene Terephthalate by Mechanochemical Milling and Vapor-Assisted Aging / V. Štrukil // *ChemSusChem.* – 2021. – V. 14. – Is. 1. – Pp. 330-338.
181. Balema, V.P. Depolymerization of polystyrene under ambient conditions / V.P. Balema, I.Z. Hlova, S.L. Carnahan, M. Seyedi, O. Dolotko, A.J. Rossini and I. Luzinov // *New J. Chem.* – 2021. – V. 45. – Is. 6. – Pp. 2935-2938.

182. Iwan, A. New air-stable aromatic polyazomethines with triphenylamine or phenylenevinylene moieties towards photovoltaic application / A. Iwan , B. Boharewicz , K. Parafiniuk , I. Tazbir , L. Gorecki , A. Sikora , M. Filapek , E. Schab-Balcerzak // *Syn. Met.* – 2014. – V. 195. – Pp. 341-349.
183. Kaya, I. Synthesis, characterization and quantum yields of multichromic poly (azomethine) s containing carbazole unit / I. Kaya, E. Kılavuz, K. Temizkan // *Arab. J. Chem.* – 2020. – V. 13. – Is. 1. – Pp. 1335-1344.
184. Troschke, E. Schiff-bases for sustainable battery and supercapacitor electrodes / E. Troschke, M. Oschatz, I.K. Ilic // *Exploration.* – 2021. – V. 1. – Is. 3. – Article № 20210128.
185. Hussein, M.A. Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses, and characterization / M.A. Hussein, M.A. Abdel-Rahman, A.M. K.A. Alamry, K.I. Aly, // *Des. Mon. and Poly.* – 2012. – V. 15. – Is. 5. – Pp. 431-463.
186. Iwan, A. Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications / A. Iwan, D. Sek // *Prog. Poly. Sc.* – 2008. – V. 33. – Is. 3. – Pp. 289-345.
187. Wojtkiewicz, J. Towards designing polymers for photovoltaic applications: A DFT and experimental study of polyazomethines with various chemical structures / J. Wojtkiewicz, A. Iwan, M. Pilch, B. Boharewicz, K. Wójcik, I. Tazbir, M. Kaminska // *Spec. Ac. Part A: Mol. and Biom. Spec.* – 2017. – V. – 181. – Pp. 208-217.
188. Lei, T. Biocompatible and totally disintegrable semiconducting polymer for ultrathin and ultralightweight transient electronics / T. Lei, M. Guan, J. Liu, H.-C. Lin, R. Pfattner, L. // *Proc. Nat.Acad. Sc.* – 2017. – V. 114. – Is. 20. – Pp. 5107-5112.

189. Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen / H. Schiff // *Jus. Lieb. Ann. D. Chem.* – 1864. – V.131. – Is.1. – Pp. 118-119.
190. Raczuk, E. Different Schiff bases—structure, importance and classification / E. Raczuk, B. Dmochowska, J. Samaszko-Fiertek, J. Madaj // *Molecules.* – 2022. – V. 27. – Is. 3. – Article № 787.
191. Subasi, N.T. Overview of Schiff Bases / N. T. Subasi // *Sch. B. Org., Inorg. Phy. Chem., IntechOpen.* – 2022.
192. Zotti, G. Polyconjugated Azomethine Layers by Sequential Condensation of  $\alpha, \alpha'$ -Dialdehyde-oligothiophenes and 4, 4'-Diamino-diphenylenes on ITO/Glass Electrodes / G. Zotti, A. Randi, S. Destri, W. Porzio, G. Schiavon // *Chem. Mat.* – 2002. – V. 14. – Is.11. – Pp. 4550-4557.
193. Al-Ithawi, W. K. A. TM-Free and TM-Catalyzed Mechanosynthesis of Functional Polymers/ W. K. A. Al-Ithawi, A. F. Khasanov, I. S. Kovalev, I. L. Nikonov, D. S. Kopchuk, V. A. Platonov, S. Santra, G. V. Zyryanov, B. C. Ranu // *Polymers.* – 2023. – V. 15. – Is. 8. – Article № 1853.
194. Chalmers, J.M. Comprehensive analytical chemistry molecular characterization and analysis of polymers / J.M. Chalmers, R.J. Meier // Elsevier . –2008. – V.53. – C. 239.
195. Unver, E.K. Effect of conjugated core building block dibenzo [a, c] phenazine unit on  $\pi$ -conjugated electrochromic polymers: Red-shifted absorption / E.K. Unver, S. Tarkuc, Y.A. Udum, C. Tanyeli, L. Toppare // *J. Poly. Sc. Part A: Poly. Chem.* – 2010. – V.48. – Is.8. – Pp. 4550-4557.
196. Unver, E.K. Effect of conjugated core building block dibenzo [a, c] phenazine unit on  $\pi$ -conjugated electrochromic polymers: Red-shifted absorption / E.K. Unver, S. Tarkuc, Y.A. Udum, C. Tanyeli and L. Toppare // *J. Polymer. Sci. A, Polymer. Chem* – 2010. – V. 48. – Is. 8. – Pp. 1714-1720.

197. Kim, D.H. A comparative investigation of dibenzo [a,c] phenazine and quinoxaline donor–acceptor conjugated polymers: Correlation of planar structure and intramolecular charge transfer properties / D.H. Kim, Y.W. Han and D.K. Moon // *Polymer*. – 2019. – V. 185. – Article № 121906.
198. Gautrot, J.E. Poly (dibenzo [a, c] phenazine-2, 7-diyl) s–Synthesis and characterization of a new family of electron-accepting conjugated polymers / J.E Gautrot and P. Hodge // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – Is. 24. – Pp. 7065-7077.
199. Bao, W.W. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials and its applications: a review / W.W. Bao, R. Li, Z.C. Dai, J. Tang, X. Shi, J.T. Geng, Z.F. Deng, J. Hua // *Fron. Chem.* – 2020. – V.8. – Article № 679.
200. Raman, S.N. A review on the use of polymeric coatings for retrofitting of structural elements against blast effects. / S.N. Raman, T. Nguyen, P. Mendis // *Electron. J. Struct. Eng.* – 2011. – V. 11. – Pp. 69-80.
201. Ramirez, B.J. High tear strength polyurea foams with low compression set and shrinkage properties at elevated temperatures / B.J. Ramirez, V. Gupta // *Int. J. Mech. Sci.* – 2019. – V. 150. – Pp. 29-34.
202. Vengudusamy, B. On the film forming and friction behaviour of greases in rolling/sliding contacts / B. Vengudusamy, C. Enekes, R. Spallek // *Tribol. Int.* – 2019. – V. 129. – Pp. 323-337.
203. Zhang, X. Easy preparation of porous polyurea through copolymerization of toluene diisocyanate with ethylenediamine and its use as absorbent for copper ions / X. Zhang, S. Li, X. Zhu, X. Jiang, X.Z. Kong // *React. Funct. Polym.* – 2018. – V. 133. – Pp. 143-152.
204. Santana, J.S. Polyureas versatile polymers for new academic and technological applications / J.S. Santana, E.S. Cardoso, E.R. Triboni, M.J. Politi // *Polym.* – 2021. – V.13. – Is.24. – Article № 4393.

205. Wöhler, F. "Ueber künstliche Bildung des Harnstoffs"( On the artificial formation of urea) / *Annalen der Physik*. –1828. –V.88. –Is.2. – Pp. 253-256.
206. Shojaei, B. A review on the applications of polyurea in the construction industry / B.Shojaei, M. Najafi, A. Yazdanbakhsh, M. Abtahi, C. Zhang // *Polym. Adv. Techn.* –2021. –V.32. –Is.8. – Pp. 2797-2812.
207. Gibb, B.C. Teetering towards chaos and complexity / B.C. Gibb // *Nature Chem.* –2009. – V.1. – Pp. 17-18.
208. Shorter, J. The conversion of ammonium cyanate into urea—a saga in reaction mechanisms / J. Shorter // *Chem. Soc. Rev.* – 1978. – V.7. – Is.1. – Pp. 1-14.
209. Hanson, D.S. Catalytic urea synthesis from ammonium carbamate using a copper (II) complex: a combined experimental and theoretical / D. S. Hanson, Y.Wang, X. Zhou, E. Washburn, M. B. Ekmekci, D. Dennis, A. Paripati, D. Xiao, M. Zhou // *Study. Inorg. Chem.* – 2021. – V.60. – Is.8. – Pp. 5573-5589.
210. Barzagli, F. From greenhouse gas to feedstock: formation of ammonium carbamate from CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> in organic solvents and its catalytic conversion into urea under mild conditions / F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini // *Green Chem.* – 2011. – V.13. – Pp. 1267-1274.
211. Barzagli, F. Carbon dioxide uptake as ammonia and amine carbamates and their efficient conversion into urea and 1, 3-disubstituted ureas / F. Barzagli, F. Mani, M. Peruzzini // *J. CO<sub>2</sub> Util.* – 2016. – V. 13. – Pp. 81-89.
212. Tsipis, C.A. Mechanistic insights into the Bazarov synthesis of urea from NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> using electronic structure calculation methods / C.A. Tsipis, P.A. Karipidis // *J. Phys. Chem.* – 2005. – V.109. – Pp. 8560-8567.
213. Müller, T.E. Opportunities for utilizing and recycling CO<sub>2</sub> / T.E. Müller, W. Leitner, P. Markewitz, W. Kuckshinrichs // *Carb. Cap., Stor. and Use: Tech., Ec., En. and Soci. Per.* – 2015. – Pp. 67-100.

214. Yadav, D.K. Bromodimethylsulfonium bromide (BDMS)-mediated Lossen rearrangement: synthesis of unsymmetrical ureas / D. K. Yadav, A.K. Yadav, V. P. Srivastava, G. Watal, L .D.S. Yadav // *Tetrahedron Lett.* –2012. – V. 53. – Is. 23. – Pp. 2890-2893.
215. Stokes, S. A simple and efficient synthesis of N-benzoyl ureas / S. Stokes, N.G. Martin // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – Is. 36. – Pp. 4802-4804.
216. Guan, Z.H. Palladium-Catalyzed Carbonylation of Amines: Switchable Approaches to Carbamates and N, N'-Disubstituted Ureas / Z.H. Guan, H. Lei, M. Chen, Z.H. Ren, Y. Bai, Y..Y Wang // *Adv. Synth. Catal.* – 2012. –V. 354. – Is.2-3. – Pp. 489-496.
217. Zhang, L. Catalytic oxidative carbonylation of arylamines to ureas with  $W(CO)_6/I_2$  as catalyst / L. Zhang, A.K. Darko, J. I. Johns, L . McElwee -Whit // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – Pp. 6261-6268.
218. Vinogradova, E.V. Palladium-catalyzed cross-coupling of aryl chlorides and triflates with sodium cyanate: a practical synthesis of unsymmetrical ureas / E. V. Vinogradova, B. P. Fors , S. L. Buchwald // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V.134. – Is.27. – Pp. 11132-11135.
219. Bjerglund, K. Palladium-Catalyzed N-acylation of monosubstituted ureas using near-stoichiometric carbon monoxide / K. Bjerglund, A. T. Lindhardt, T. Skrydstrup // *J. Org. Chem.* – 2012. – V.77. –Is. 8. – Pp. 3793-3799.
220. Kuwahara, Y. Photochemical molecular storage of  $Cl_2$ , HCl, and  $COCl_2$ : synthesis of organochlorine compounds, salts, ureas, and polycarbonate with photodecomposed chloroform / Y. Kuwahara, A. Zhang, H. Soma, A. Tsuda // *Org. Lett.* –2012. – V. 14. – Is. 13. – Pp. 3376-3379.
221. Bigi, F. Selected syntheses of ureas through phosgene substitutes / F. Bigi, R. Maggi, G .Sartori // *Green Chem.* –2000. –V. 2. –Is. 4. – Pp. 140-148.

222. Darie-Niță, R.N. Special features of polyester-based materials for medical applications / R.N. Darie-Niță, M. Râpă, S. Frackowiak // *Polymers*. – 2022. – V.14. – Is.5. – Article № 951.
223. Kimura, T. One-shot transformation of ordinary polyesters into vitrimers: decomposition-triggered cross-linking and assistance of dynamic covalent bonds / T. Kimura, M. Hayashi // *J. Mater. Chem.* – 2022. – V.10. – Is.34. – Pp. 17406-17414.
224. Brannigan, R.P. Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates / R.P. Brannigan, A.P. Dove // *Biomater. Sci.* – 2017. – V.5. – Is.1. – Pp. 9-21.
225. Wu, D. Design and preparation of porous polymers / D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski // *Chem. Rev.* – 2012. – V.122. – Is.7. – Pp. 3959-4015.
226. Zhang, T. Porous organic polymers: a promising platform for efficient photocatalysis / T. Zhang, G. Xing, W. Chen, L. Chen // *Mater. Chem. Front.* – 2020. – V.4. – Is.2. – Pp. 332-353.
227. Kramer, S. Porous polymers from high internal phase emulsions as scaffolds for biological applications / S. Kramer, N.R. Cameron, P. Krajnc // *Polymers*. – 2021. – V.13. – Is.11. – Article № 1786.
228. Wu, J. Porous polymers as multifunctional material platforms toward task-specific applications / J. Wu, F. Xu, S. Li, P. Ma, X. Zhang, Q. Liu, R. Fu, D. Wu // *Adv. Mat.* – 2019. – V.31. – Is.4. – Article № 1802922.
229. Rodríguez-Jardón, L. Effect of porous organic polymers in gas separation properties of polycarbonate based mixed matrix membranes / L. Rodríguez-Jardón, M. López-González, M. Iglesias, E. M. Maya // *J. Memb. Sci.* – 2021. – V.619. – Article № 118795.

230. Lu, W. Porous polymer networks: synthesis, porosity, and applications in gas storage/separation / W. Lu, D. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J.t Blümel, R. Krishna, Z. Li||, H.-C. Zhou // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – Is.21. – Pp. 5964-5972.
231. Luo, S. Finely tuning the free volume architecture in iptycene-containing polyimides for highly selective and fast hydrogen transport / S. Luo , J. R. Wiegand, B. Kazanowska, C. M. Doherty,K. Konstas, A. J. Hill, R. Guo // *Macromolecules.* – 2016. – V.49. – Is.9. – Pp. 3395-3405.
232. Cheng, Q. Chiral membranes for enantiomer separation: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology* / Q. Cheng, Q. Ma, H. Pei, Z. Mo // *Sep. Pur. Tech.* – 2022. – V.292. – Article № 121034.
233. Zhu, Q. Recent progress of membrane technology for chiral separation: a comprehensive review / Q. Zhu, Z. Cai, P. Zhou, X. Sun, J. Xu // *Sep. Pur. Tech.* – 2023. – V.309. – Article № 123077.
234. Xie, R. Membranes and membrane processes for chiral resolution / R. Xie, L.Y Chu, J.G. Deng // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V.37. – Is.6. – Pp. 3395-3405.
235. Zhao, Y. Chiral recognition for chromatography and membrane-based separations: recent developments and future prospects / Y. Zhao, X. Zhu, W. Jiang, H. Liu, B. Sun // *Molecules.* – 2021. – V.26. – Is.4. – Article № 1145.
236. Keglevich, G. The Kabachnik–Fields reaction: Mechanism and synthetic use / G. Keglevich, E. Bálin // *Molecules.* – 2012. – V.17. – Is.11. – Pp. 12821-12835.
237. Kabachnik, M.I. New method for the synthesis of 1-aminoalkylphosphonic acids communication 1 / M.I. Kabachnik, T.Y. Medved // *Bull. Acad. Sci. USSR, Divis. Chem. Sci.* – 1953. – V. 2. – Is. 5. – Pp. 769-777.

238. Medved, T.Y. New method for the synthesis of amino-phosphonic acids. Communication 2. Reaction of ketones with dialkyl phosphites and ammonia / T.Y. Medved, M.I. Kabachnik // Bull. Acad. Sci. USSR, Divis. Cheml Sci. – 1954. – V.3. – Is.2. – Pp. 255-261.
239. Fiore, C. Kabachnik–Fields reaction by mechanochemistry: New horizons from old methods / C. Fiore ,I. Sovic, S. Lukin, I. Halasz , K. Martina ,F. Delogu, P. C. Ricci , A. Porcheddu , O. Shemchuk , D. Braga , J.-Luc Pirat , D. Virieux , E. Colacino // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2020. – V.8. – Is.51. – Pp. 18889-18902.
240. Qiu, J.J. A new polymer containing  $\alpha$ -aminophosphonate unit used as reactive, halogen-free flame retardant for epoxy resins / J.J. Qiu, Q. Xue, Y.Y. Liu, M. Pan, C.M. Liu // Phosph. Sulf., Silic. Rel. Elem. – 2014. – V.189. – Is.3. – Pp. 361-373.
241. Hirschmann, R. Phosphonate Diester and Phosphonamide Synthesis. Reaction Coordinate Analysis by  $^{31}\text{P}$  NMR Spectroscopy: Identification of Pyrophosphonate Anhydrides and Highly Reactive Phosphonylammonium Salts1 / R. Hirschmann, K. M. Yager, C. M. Taylor, J. Witherington, P. A. Sprengeler, B W. Phillips, W Moore, A. B. Smith // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V.199. – Is.35. – Pp. 8177-8190.
242. Kakuchi, R. Efficient multicomponent postpolymerization modification based on Kabachnik-Fields reaction / R. Kakuchi, P. Theato // ACS Macro Lett. – 2014. – V.3. – Is.4. – Pp. 329-332.
243. Fan, W. The synthesis of HMF-based  $\alpha$ -amino phosphonates via one-pot Kabachnik–Fields reaction / W. Fan, Y. Queneau, F. Popowycz // RSC Adv. – 2018. – V.8. – Is.55. – Pp. 31496-31501.
244. Fiore, C. Kabachnik–Fields reaction by mechanochemistry: New horizons from old methods / C. Fiore, I. Sovic, I. Halasz, K. Martina, F. Delogu,

- P.C.Ricci, A. Porcheddu, O. Shemchuk, D. Braga, J.-Luc Pirat, D. Virieux, E. Colacino // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2020. – V.5. – Is.51. – Pp. 18889-18902.
245. Müllen, K. Donor–acceptor polymers / K. Müllen, W. Pisula // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V.137. – Is.30. – Pp. 9503-9505.
246. Lee, S. A low bandgap conjugated polymer bearing a phenazine moiety for application in organic solar cells / S. Lee, H.-Seock Yang, S. Song, W. Lee, W.-Ki Lee, S.H. Park, J. Young Kim, Y. Jin // Syn. Met. – 2022. – V.289. – Article № 117114.
247. Li, Y. A chlorinated phenazine-based donor–acceptor copolymer with enhanced photovoltaic performance / Y. Li, B. Meng, H. Tong, Z. Xie, L. Wang // Polym. Chem. – 2014. –V.5. –Is.6. – Pp. 1848-1851.
248. Dini, S. A new azo-azomethine sensor for detection of CN<sup>-</sup> and AcO<sup>-</sup> anions: Highly selective chemosensor for naked eye detection of sodium diclofenac / S. Dini, H.Khanmohammadi // Molec. Bio. Spec. – 2019. – V. 222. – Article № 117157.
249. Popova, O.S. Novel “naked eye” chromofluorogenic azomethine imine chemosensors for the detection of F<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup> and H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions / O. S. Popova, V. A. Podshibyakin, E. N. Shepelenko, L. G. Kuzmina, S. A. Zaitsev, A. D. Dubonosov, V. A. Bren, V. I. Minkin // J. Mol. Struct. – 2023. – V.1272. – Article № 134211.
250. Crudden, C.M. Iterative protecting group-free cross-coupling leading to chiral multiply arylated structures /C. M. Crudden, C. Ziebenhaus, J. P. G. Rygus, K. Ghozati, P. J. Unsworth, M. Nambo, S. Voth, M. Hutchinson, V. S. Laberge, Y. Maekawa and D. Imao // Nat. Comm. – 2016. – V. 7. – Is. 1. – Article № 11065.

251. Ingham, K.C. On the application of Job's method of continuous variation to the stoichiometry of protein-ligand complexes / K.C. Ingham // *Anal. Biochem.* – 1975. – V. 68. – Is. 2. – Pp. 660-663.
252. Gil, V.M. On the use of the method of continuous variations / V.M.S. Gil, N.C. Oliveira // *J. Chem. Educ.* –1990. – V. 67. – Is. 6. – Article № 473.
253. Landy, D. Development of a competitive continuous variation plot for the determination of inclusion compounds stoichiometry / D Landy, F Tetart, E Truant, P Blach, S Fourmentin, G Surpateanu // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2007. – V. 57. – Pp. 409-413.
254. Olson, E.J. Determination of Reactant to Product Stoichiometry in Cases of Displacement Reactions and n: n Complex Formation / E.J. Olson, P. Bühlmann // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 79. – Is. 2. – Pp. 830-830.
255. Ulatowski, F. Recognizing the limited applicability of Job plots in studying host–guest interactions in supramolecular chemistry /F. Ulatowski, K. Dąbrowa, T. Bałakier, and J. Jurczak // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – Is. 5. – Pp.1746-1756.
256. Kundu, S. Urea-and Thiourea-Based Receptors for Anion Binding / S. Kundu, T. K.Egboluche, M.d. Alamgir Hossain // *Acc. Chem. Res.* – 2023. –V56. – Is.11. – Pp. 1320-1329.
257. Bregović, V.B Anion binding with urea and thiourea derivatives / V.B. Bregović, N. Basarić // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V.295. – Pp. 80-124.
258. Melone, L. Dip in colorimetric fluoride sensing by a chemically engineered polymeric cellulose/bPEI conjugate in the solid state / L. Melone, S. Bonafede, D. Tushi, C. Punta, M. Cametti // *RSC Adv.* – 2015. – V.5. –Is.101. – Pp. 83197-83205.
259. Amendola, V. The interaction of fluoride with fluorogenic ureas: an ON1–OFF–ON2 response / V. Amendola, G. Bergamaschi, M. Boiocchi, L.

Fabbrizzi, L. Mosca // *Acc. Chem. Res.* –2013. – V.135. – Is.16. – Pp. 6345-6355.