

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»



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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре органической и биомолекулярной химии и в лаборатории перспективных материалов, зеленых методов и биотехнологий Научно-образовательного и инновационного центра химико-фармацевтических технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор РАН,

ЗЫРЯНОВ Григорий Васильевич

Официальные оппоненты: **БУРЫНДИН Виктор Гаврилович,**

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров;

ГОРБУНОВА Марина Николаевна,

доктор химических наук, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, старший научный сотрудник лаборатории биологически активных соединений;

ШАХМУРЗОВА Камила Тимуровна,

кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик, старший научный сотрудник Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий.

Защита диссертации состоится «04» декабря 2023 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.06.09 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5323>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Поспелова Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 упомянутых выше материалов. Поэтому большое влияние уделяется так называемым «зеленым методам» лабораторного и промышленного синтеза. В частности, актуальными для производственных процессов являются направления синтеза, связанные с минимизацией реакционных стадий, процессы, протекающие в отсутствие катализаторов на основе переходных металлов, реакции 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 механополимеризацию/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, и 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 разобщены разными условиями получения, природой реагирующих веществ и полученных полимеров и т.д. и малоприменимы для масштабирования в промышленное производство. В связи с этим актуальными 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 академиком 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. Фриссича (T.Frišćić) (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 α -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 сенсорный 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 (¹H 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 10 научных работах, из них 5 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе, в 4 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Scopus и WoS.

Подана заявка на патент РФ «Поли[(2,7-бис(1',4'-фенилен)дибензо[а,с]-феназин-4',4'-диил)1,4-фенилендиметанимин-N,N'-диил]» (№ RU 2023 112 011 А от 11.05.2023).

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.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных экспериментальных данных. В **литературном обзоре** (Глава 1) представлены данные о механосинтезе как перспективной альтернативе традиционным методам синтеза функциональных гомо- или сополимеров различного типа, а также как об эффективном методе введения дополнительной функциональной группы в предварительно синтезированные полимеры без разрушения основной цепи. **Обсуждение результатов**

(Глава 2) содержит информацию об основных научных результатах, полученных в ходе исследования. В **экспериментальной части** (Глава 3) представлена информация об оборудовании, задействованном в ходе исследования, об используемых реактивах и материалах, методах проведения исследований, а также описаны аналитические данные для полученных продуктов.

Глава 2. Обсуждение результатов

2.1 Механосинтез полиазометинов

Исходя из литературных данных, полиазометины являются типичными материалами для потенциального применения в качестве полупроводниковых материалов, компонентов аккумуляторов, жидких кристаллов, материалов для аэрокосмической отрасли, компонентов светодиодов и др. Недостатками их получения в растворе являются длительное время поликонденсации, а также низкая растворимость формирующегося в процессе полимера. Для решения данных проблем многими авторами используется ступенчатая поликонденсация, при этом необходимо проведение процесса в растворе с использованием дорогостоящих/токсичных растворителей, например, гексаметилфосфорида, что малопривлекательно в условиях крупнотоннажного синтеза. В связи с вышесказанным, в рамках работы нами был разработан метод механосинтеза ряда полиазометинов путем взаимодействия изомерных 2,2'-, 3,3'-диаминобифенилов **1** и **2**, полученных по описанным процедурам, а также коммерчески доступного 4,4'-диаминобифенила **3** с терефталевым альдегидом в условиях шарового измельчения в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты (Схема 1). На основании литературных данных было выявлено, что наиболее оптимальной является перемешивание с интенсивностью 500 об/мин (8.33 Гц).

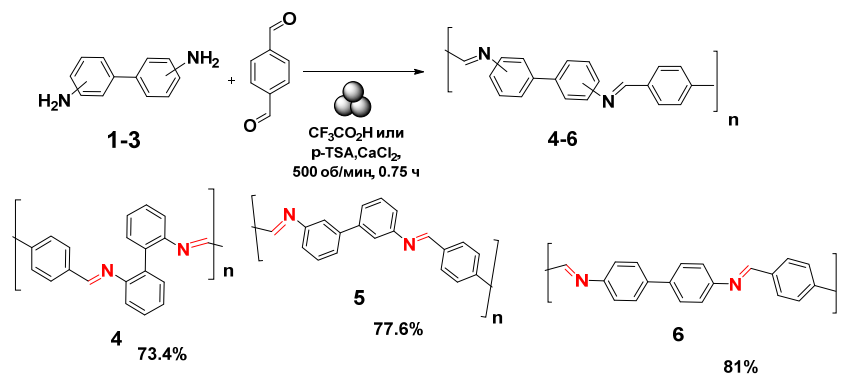


Схема 1

Наиболее оптимальным является время проведения реакции 45 мин (0.75 ч). Образование полимеров **4-6** легко отслеживается с помощью ИК-спектроскопии по появлению полосы поглощения группы $\text{C}=\text{N}$ при 1696 см^{-1} , а также исчезновению полос

поглощения карбонильной группы альдегида и аминогруппы при 1701 см^{-1} и 1601 см^{-1} , соответственно (Рисунок 1). В спектрах ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) фиксируются сигналы резонанса протонов фрагмента $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ в области 8.13 м.д., сигналы резонанса протонов ароматической части в виде мультиплета в области 7.11-7.55 м.д. (Рисунок 2) при отсутствии сигналов альдегидной группы и ароматической аминогруппы. К сожалению, определение молекулярной массы полученных полимеров методом гель-проникающей хроматографии провести не удалось по причине их низкой растворимости (в ТГФ).

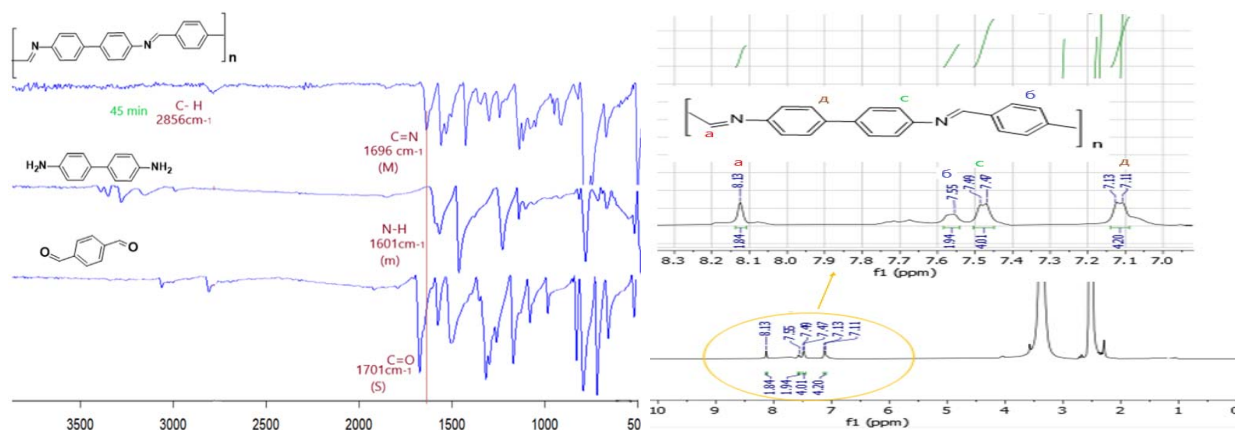


Рисунок 1. Сравнение ИК-спектра полимера 4 и исходных соединений **Рисунок 2.** Спектр ЯМР ^1H полимера 4

В связи с этим на следующем этапе были синтезированы полимеры 7-9, содержащие фрагменты *N,N*-диметиланилина в качестве конечного 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 массой), время реакции было увеличено до 4 ч (Схема 2).

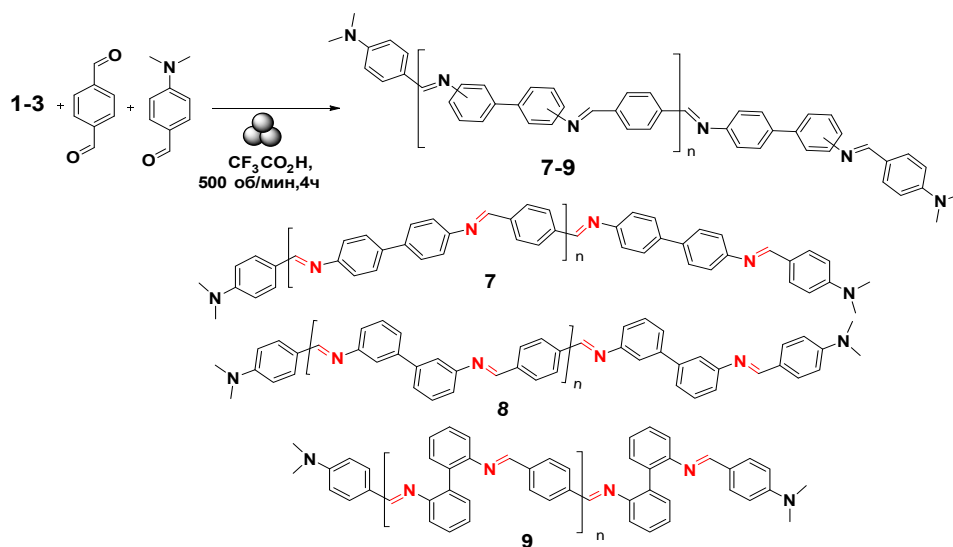


Схема 2

Определение молекулярного веса полимеров было сделано методом анализа сигналов концевых групп в спектрах ЯМР ^1H , т.е. путем анализа соотношения интегральной интенсивности сигналов протонов групп NMe_2 и ароматического фрагмента полученных продуктов (Рисунок 3). В таблице 1 представлены рассчитанные методом концевых групп среднечисловые массы M_n полимеров 7-9. Согласно полученным данным, независимо от природы диаминобифенилов 1-3 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 групп вызывает обрыв полимерной цепи, можно предположить даже более высокую степень полимеризации в случае механосинтеза полимеров 4-6.

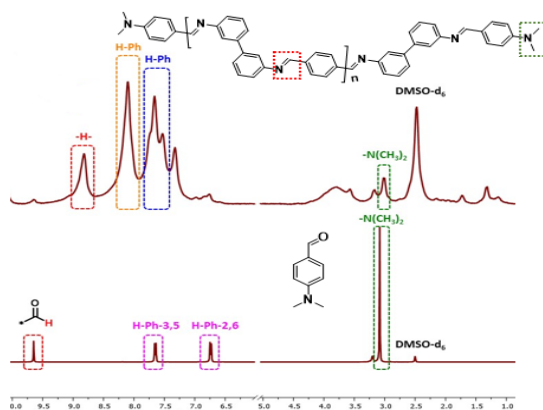


Рисунок 3. Спектр ЯМР ^1H полимера 8

Таблица 1. Среднечисловая молекулярная масса полимеров 7-9 и степень полимеризации

Диаминобифенил	Полимер	M_n , Da	n
1	7	9503	30
2	8	11386	36
3	9	10677	34

С целью оценки оптимальных условий реакции в условиях механосинтеза было исследовано взаимодействие между 4-нитробенальдегидом и 4,4'-диаминобифенилом 3 (Схема 3) (Таблица 2).

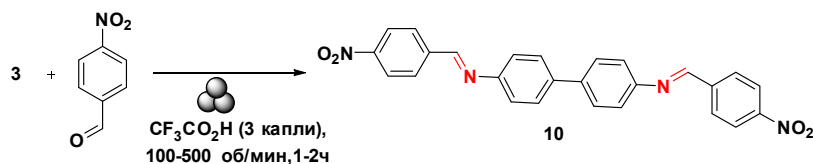


Схема 3

Таблица 2. Оптимизация условий реакции на примере соединения 10

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

Из данных Таблицы 2 очевидно, что повышение скорости вращения и времени реакции приводит к увеличению степени конверсии исходных соединений. Эти наблюдения отвечают данным литературы, согласно которым наиболее хорошо себя зарекомендовали скорость перемешивания 500 об/мин и выше и продолжительность реакции от 1 до 6 ч.

Для изучения применимости подобранных условий для механосинтеза с использованием других диамин-замещенных мономеров на следующем этапе были синтезированы макромолекулы **12** (ПАМ1) и **15** (ПАМ2), содержащие фрагменты дибензо[*a,c*]феназина (Схема 4) и 2,5-дигидропирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4-диона (ДПП) (Схема 5).

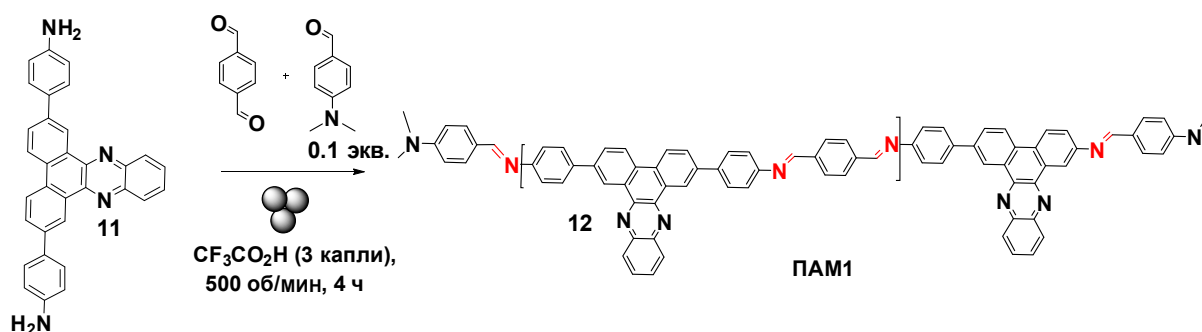


Схема 4

Для синтеза полимера **12** использовалась реакция поликонденсации между 4,4'-(дибензо[*a,c*]феназин-2,7-диил)дианилином **11**, полученным по реакции кросс-сочетания по Сузуки между 2,7-дибромдибензо[*a,c*]феназином и 4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилином.

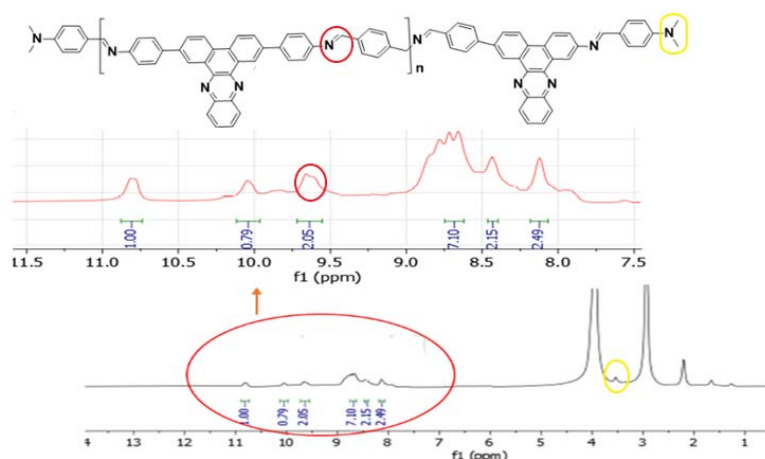


Рисунок 4. Спектр ЯМР ^1H полимера **12**

В спектре ЯМР ^1H полимера **12** (Рисунок 4) присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов терефталевого альдегида, феназина, а также концевой группы $\text{N}(\text{Me})_2$, анализ соотношения интегральных интенсивностей которых позволил определить

среднечисловую молекулярную массу **12** как $M_n = 4\ 626\ \text{Da}$, что, однако, несколько ниже, чем для описанных выше полимеров **7-9** (Таблица 1). Снижение молекулярной массы можно объяснить более низкой реакционной способностью аминогрупп фенозинового фрагмента.

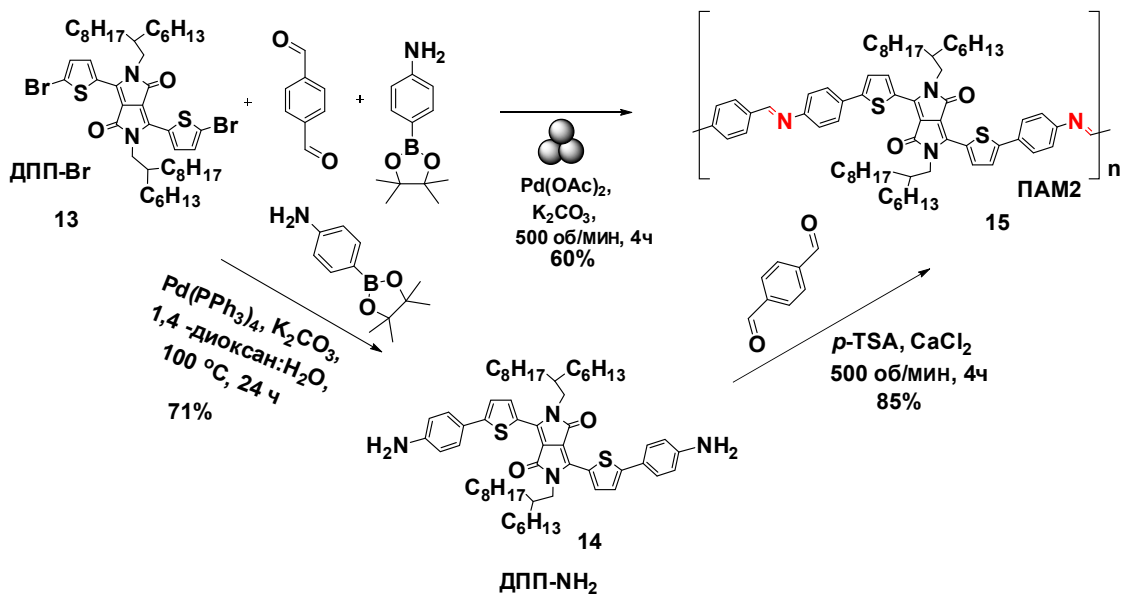


Схема 5

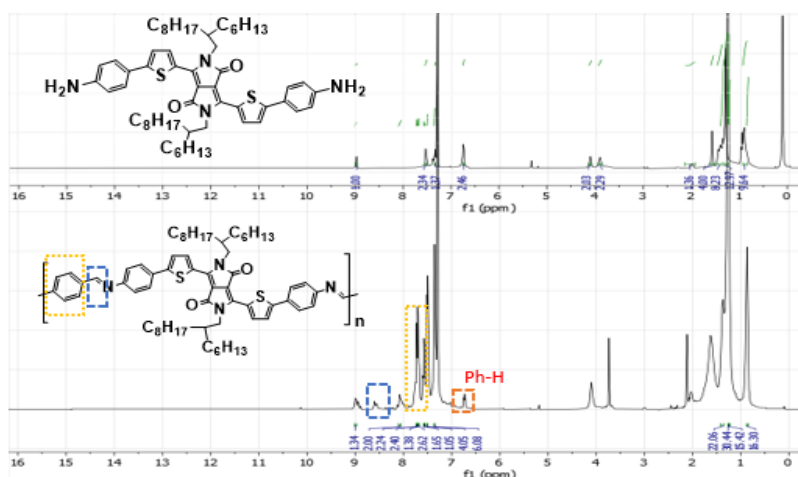


Рисунок 5. Спектр ЯМР ^1H полимера **15** в сравнении с исходным мономером **14**

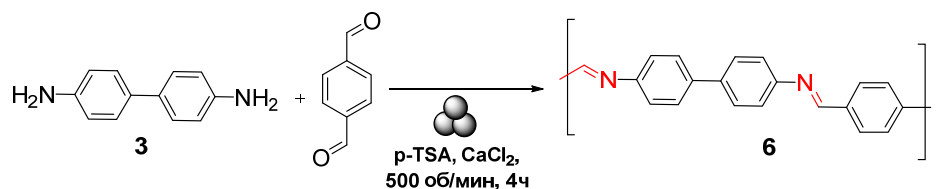
Для синтеза ДПП-содержащего полимера **15** (ПАМ2) были изучены два метода. Первый включал комбинацию реакции кросс-сочетания по Сузуки между 3,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,5-бис(2-гексилдецил)пирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-дионом **13** (ДПП-Br) и 4-(4,4,5,5-тетрамethyl-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)анилином и последующую реакцию поликонденсации между *in situ* образующимся 3,6-бис(5-(4-аминофенил)тиофен-2-ил)-2,5-бис(2-гексилдецил)пирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-дионом **14** (ДПП-NH₂) и терефталевым альдегидом. По второму методу взаимодействие протекало между предварительно синтезированным ДПП-NH₂ и терефталевым альдегидом. При определении молекулярной массы полимеров методом гель-проникающей хроматографии в ходе экспериментов наблюдалось частичное осаждение полимера **15** из раствора в ТГФ. Тем не менее,

основываясь на данных литературы, можно предположить, что нерастворимая фракция состоит из наиболее высокомолекулярных компонентов. Структура полимера **15** была подтверждена на основании данных ЯМР ^1H анализа (Рисунок 5). Так, в спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы протонов алкильного заместителя и тиофенового фрагмента ДПП, а также ароматических колец и группировки С-Н азометинового фрагмента.

Масштабирование синтеза

Для промышленного использования крайне важно оценить влияние загрузки реагентов на выход реакции. Поэтому в рамках работы было осуществлено масштабирование условий реакции на примере синтеза полимера **6**. Результаты представлены ниже (Таблица 3). Очевидно, что в случае граммовой и килограммовой загрузки выходы продуктов практически не изменяются. Следовательно, увеличение загрузки лишь незначительным образом влияет на выход реакции.

Таблица 3. Масштабирование синтеза на примере полимера **6**



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

Таким образом, в рамках раздела был разработан метод механосинтеза полиазометинов различной природы.

2.2 Механосинтез полимочевин и исследование их свойств

2.2.1 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 влагонезависимости.

Наиболее распространённым промышленным методом получения полимочевин является каталитическое взаимодействие изоцианатов с диаминами или переамидирование мочевины. В рамках настоящей работы был исследован метод механосинтеза полимочевин **16-18** путем взаимодействия изомерных диаминобифенилов **1-3** с трифосгеном (Схема 6).

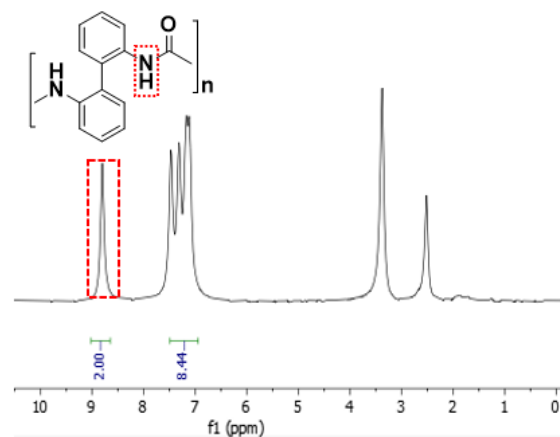


Схема 6. Механосинтез полимочевин **16-18** Рисунок 6. Спектр ЯМР ^1H полимочевины **16**

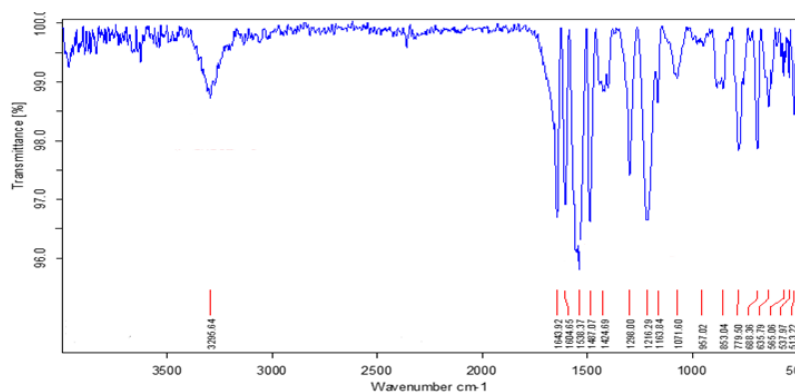


Рисунок 7. ИК- спектр полимочевины **16**

Взаимодействие протекает в условиях шарового измельчения в течение 4 ч при 500 об/мин и приводит к полимочевинам **16-18**, полученным в виде бежевых осадков. В ИК-спектрах полученных соединений присутствуют полосы поглощения карбонильной группы фрагмента мочевины в области 1643 см^{-1} и фрагментов NH в области 1538 см^{-1} , а также в области 3295 см^{-1} (Рисунок 7). В спектрах ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) представлены сигналы протонов ароматического фрагмента в виде мультиплета в области 6.80-7.80 м.д., а также фрагмента NH в виде уширенного синглета в области 8.60-8.75 м.д. (Рисунок 6).

К сожалению, попытки определения молекулярной массы полимера методом гелепроникающей хроматографии не увенчались успехом из-за низкой растворимости полимеров **16-18** в ТГФ.

В связи с этим, для определения среднечисловой молекулярной массы методом ЯМР ^1H в полимочевины были введены концевые группы $\text{N}(\text{Me})_2$ путем прибавления в реакционную массу 4-(диметиламино)бензальдегида. В результате взаимодействия эквимольных количеств диаминодифенилов **1-3**, трифосгена и 4-(диметиламино)бензальдегида (0.1 экв.) были получены полимочевины **19-21** (Схема 7). Дополнительно, для подтверждения применимости метода в реакцию был вовлечен 4,4'-

(дибензо[*a,c*]феназин-2,7-диил)дианилин **11** в качестве аминокомпоненты, что привело к образованию полимочевины **22**.

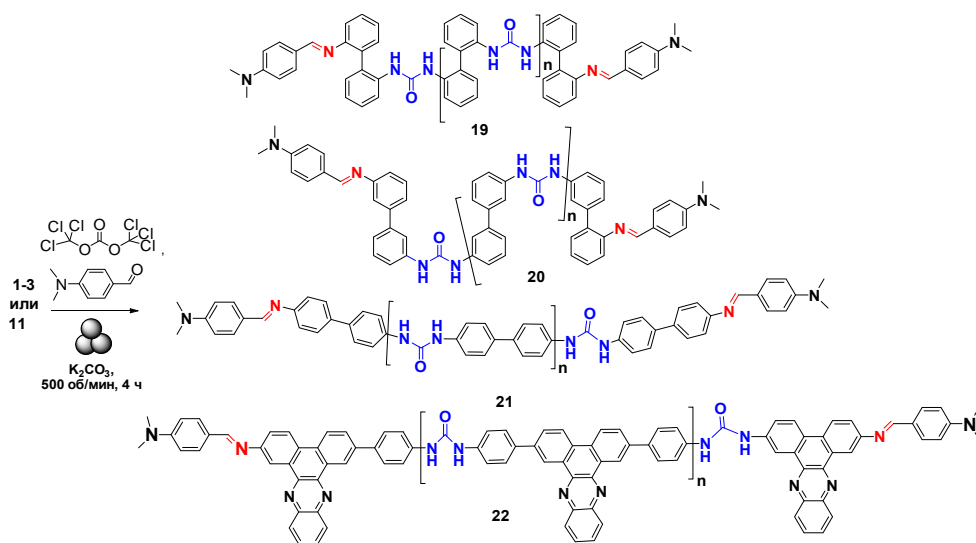


Схема 7

Полимочевины **19-22** были выделены в виде осадков с цветом от бежевого до оранжевого и охарактеризованы методом ЯМР ^1H спектроскопии. Так, в спектрах ЯМР ^1H (DMSO- d_6) присутствуют сигналы протонов 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 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в виде уширенного синглета в области 3.05-3.15 м.д. (Рисунок 8). В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения карбонильной группы, NH- фрагментов, а также концевой группы $\text{N}(\text{Me})_2$.

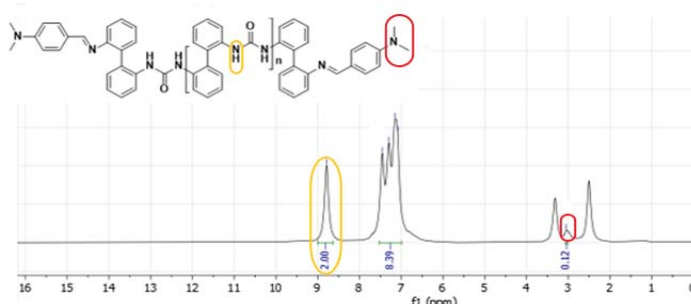


Рисунок 8. Спектр ЯМР ^1H полимера **19**

Среднечисловые молекулярные массы полимочевин **19-22** были рассчитаны методом ЯМР ^1H путем сравнения интегральной интенсивности сигналов протонов концевых групп $\text{N}(\text{Me})_2$ по отношению к таковой для ароматического фрагмента (Таблица 4).

Таблица 4. Молекулярные массы полимочевин **19-22**

Полимочевина	19	20	21	22
M_n, Da	15 448	7 453	12 192	5 928
n	65	31	51	24

Из данных таблицы 4 очевидно, что полимочевины с наименьшей степенью полимеризации были получены в случае использования диаминов, содержащих дибензо[*a,c*]фе-назиноновый каркас, а также неожиданно фрагмент 3,3'-диаминобифенила.

2.2.2 Исследование фотофизических свойств полимочевин¹

Известно, что (тио)мочевины являются типичными рецепторами для распознавания анионов. В рамках работы были исследованы фотофизические свойства полимочевин **16-21**, а также флуоресцентный отклик на присутствие некоторых анионов. Так, в спектрах поглощения полимочевин **16-21** в растворе ДМСО наблюдаются максимумы поглощения при 297 (**16**), 299 (**17**), 327 (**18**), 306 (**19**), 272 (**20**) и 326 (**21**) нм. В спектрах флуоресценции полимочевин **16, 19** наблюдались максимумы испускания при 430 нм (Рисунок 9А-Б).

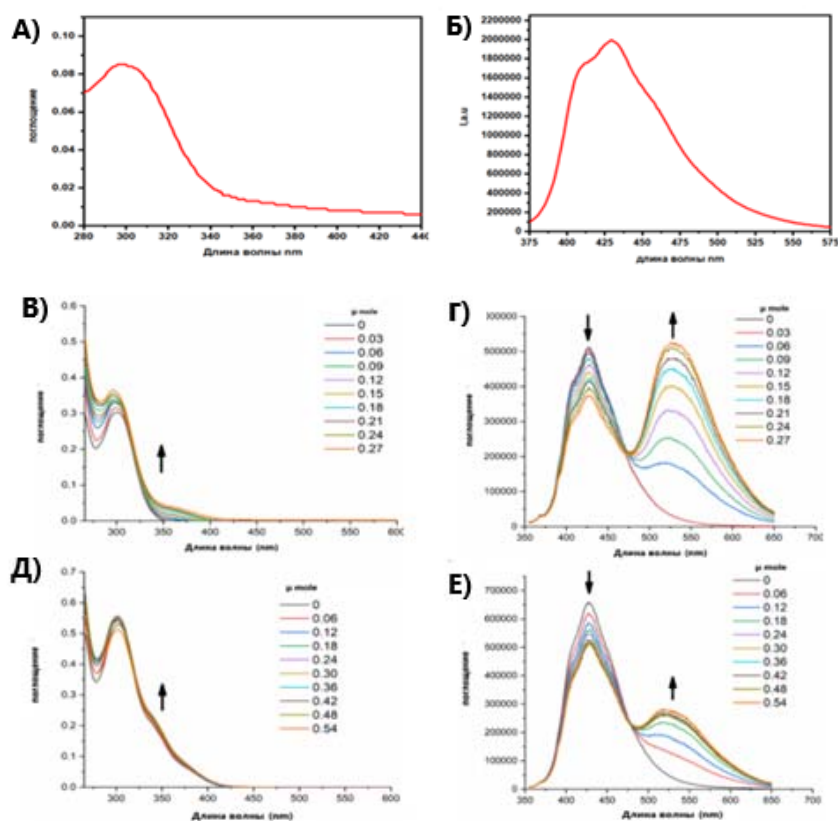


Рисунок 9. Спектр абсорбции (А) и флуоресценции (Б) полимочевины **16** в растворе ДМСО. Изменение абсорбции и флуоресценции полимочевины **16** (В, Г) и **19** (Д,Е) присутствии ТВАФ.

Далее была произведена оценка сенсорного отклика полимочевин **16-21** на присутствие основания (тетрабутиламмония гидроксид, ТВАОН), а также анионы F^- , $H_2PO_3^-$, ClO_4^- , CN^- , AcO^- , Cl^- , I^- , Br^- , взятых в виде тетрабутиламмонийных солей в

¹ Автор выражает благодарность к.х.н. Никонову Игорю Леонидовичу (ХТИ, УрФУ) и к.х.н. Хасанову Альберту Фаридовичу (ХТИ, УрФУ) за помощь в проведении фотофизических исследований.

растворе ДМСО (Рисунок 10). Так, среди всех полимочевин визуально фиксируются отклики **16** и **19** на присутствие OH^- (вследствие депротонирования), а также на присутствие фторид-аниона (Рисунок 10).

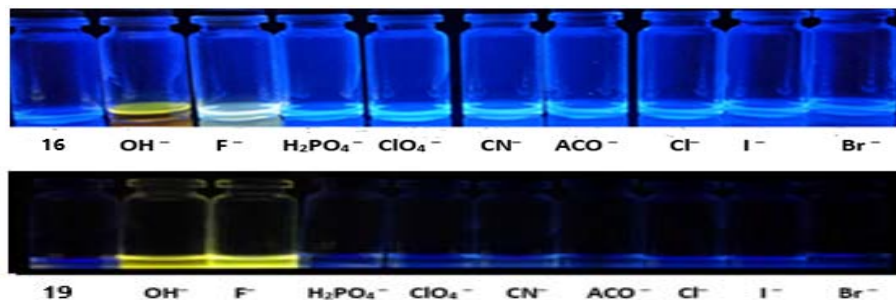


Рисунок 10. Изменение флуоресценции полимочевин **16** и **19** в присутствии различных анионов.

Также сенсорный отклик полимеров **16** и **19** на присутствие фторид-аниона наблюдается в спектрах абсорбции и флуоресценции (Рисунок 9В-Е).

В случае полимочевин **17** и **18** также наблюдался визуальный отклик на присутствие гидроксид-аниона, что выразалось в появлении желтой флуоресценции.

Для полимочевин **19-21**, содержащих фрагменты азометина, наблюдался аналогичный селективный отклик на присутствие гидроксид-аниона. Также наблюдался флуоресцентный отклик на присутствие F^- , H_2PO_3^- , CN^- , а также AcO^- . На рисунке 11 показан флуоресцентный отклик полимочевины **21** на анионы.



Рисунок 11. Изменение флуоресценции полимера **21** в присутствии различных анионов.

Таким образом, в рамках раздела была продемонстрирована способность полимочевин **16** и **19** обнаруживать гидроксид - и фторид-анион в растворах.

2.3 МЕХАНОСИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИКАРБОНАТОВ

2.3.1. Механосинтез пористых полиэфиров и поликарбонатов

Полиэфиры и поликарбонаты представляют собой типичные примеры конструкционных материалов, поэтому методы направленного синтеза данных полимеров являются актуальными. С другой стороны, интерес представляют функциональные материалы, например, пористые полимерные материалы для разделения/хранения газов. В рамках работы были разработаны методы механосинтеза ряда полиэфиров и поликарбонатов, содержащих различные мономерные фрагменты. Так, на первом этапе были синтезированы высокопористый пентиптицен-содержащий полиэфир **23** путем

взаимодействия 5,7,12,14-тетрагидро-5,14:7,12-бис([1,2]бензено)пентацен-6,13-диола (пентиптицен-диола) **22** с оксалилхлоридом. Дополнительно, был синтезирован полимер **24**, содержащий концевую группу. Для удобства определения молекулярной массы в качестве источника концевой группы был использован пивалоилхлорид (Схема 8).

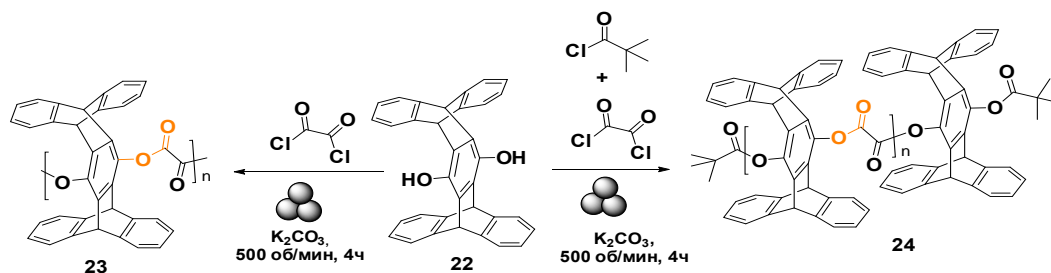


Схема 8

Полимеры **23** и **24**, полученные в виде бесцветных мелкокристаллических осадков, были охарактеризованы методами ^1H ЯМР – и ИК-спектроскопии. Так, в спектрах ^1H ЯМР полимеров **23** и **24** присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов иптицена в виде мультиплетов в области 6.80-7.60 м.д. и протонов при sp^3 -гибридизованных атомах углерода в виде уширенного синглета в области 5.50 м.д., а также, в случае полимера **24**, *трет*-бутильного остатка концевой группы в виде уширенного синглета в области 1.30 м.д. (Рисунок 12).

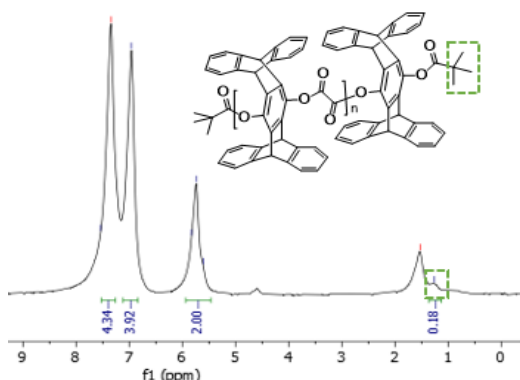


Рисунок 12. Спектр ЯМР ^1H полимера **24**

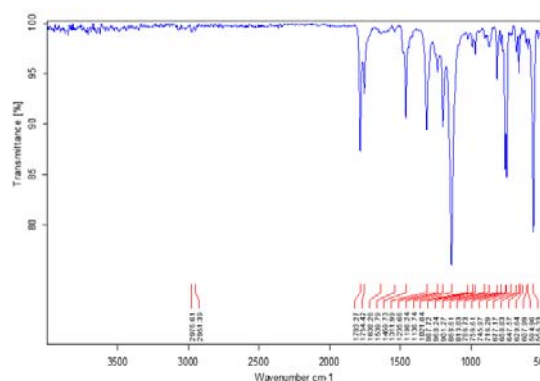


Рисунок 13. ИК-спектр полимера **24**

В ИК-спектре присутствует полоса поглощения карбонильной группы в области 1783 см^{-1} (Рисунок 13). Среднечисловая молекулярная масса полимера **24** была определена путем ЯМР ^1H анализа, как было описано выше, и составила $M_n = 27\ 206\text{ Da}$.

Далее с использованием аналогичного подхода были синтезированы два представителя пентиптицен-содержащих поликарбонатов, а именно, полимеры **25** и **26**, путем взаимодействия пениптицен-диола **22** с трифосгеном (Схема 9). Они были выделены в виде бесцветных осадков и охарактеризованы методами ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии. Так, в спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов пентиптицена в виде мультиплетов в области 6.50-7.50 м.д., а также протонов при sp^3 -гибридизованных атомах углерода в виде уширенного синглета в

области 5.50 м.д., а также в случае полимера **26**, *tert*-бутильного остатка концевой группы в виде уширенного синглета в области 0.70-0.80 м.д. Среднечисловая молекулярная масса полимера **26** была определена путем ЯМР ^1H анализа, как было описано выше, и составила $M_n = 26\ 728\ \text{Da}$.

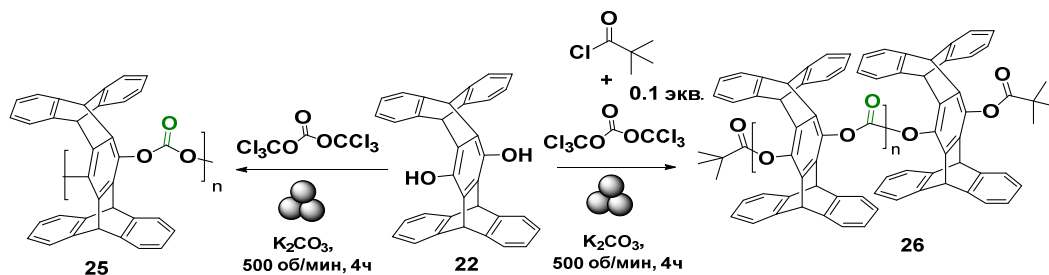


Схема 9

В развитие исследований был также синтезирован классический поликарбонат **28**, а также полиэфир **29** путем взаимодействия бисфенола А **27** с трифосгеном в присутствии пиридина (Схема 10). Полимер **28** был выделен в виде бесцветных кристаллов и охарактеризован методами ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов в виде двух уширенных синглетов в области 7.15 и 7.25 м.д., двух метильных групп в виде уширенного синглета в области 1.65 м.д., а также *tert*-бутильного остатка концевой группы в виде уширенного синглета в области 1.30 м.д (Рисунок 14). В ИК-спектре присутствует полоса поглощения карбонильной группы в области $1765\ \text{cm}^{-1}$. Дополнительная полоса поглощения низкой интенсивности в области $3005\ \text{cm}^{-1}$ отвечает фрагменту С-Н (Рисунок 15).

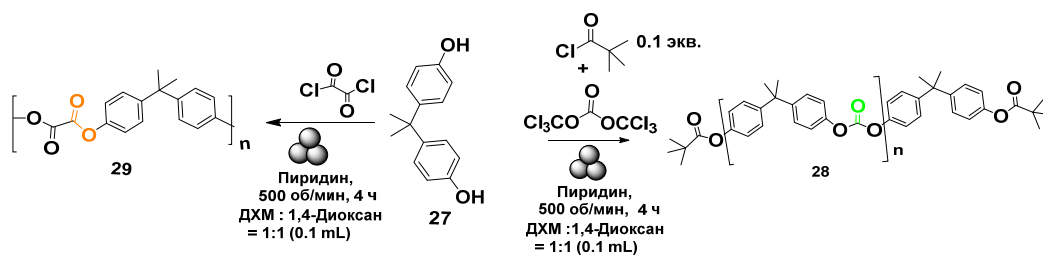


Схема 10

Полимер **29** был выделен в виде бесцветных кристаллов и охарактеризован при помощи ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов в виде двух уширенных синглетов в диапазоне 8.15-7.08 м.д., а также двух метильных групп в виде уширенного синглета в диапазоне 1.49 м.д. (Рисунок 16). В ИК-спектре присутствует полоса поглощения карбонильной группы в диапазоне $1751\ \text{cm}^{-1}$. Согласно данным ЯМР ^1H анализа, среднечисловая масса полученного полимера **28** достигает $M_n = 12\ 183\ \text{Da}$, причем по данным гелепроникающей хроматографии были получены близкие значения $M_n = 12\ 764\ \text{Da}$ ($M_w =$

40 060 Da, PDI = 3.1) (Рисунок 17), что подтверждает достоверность использования первого метода.

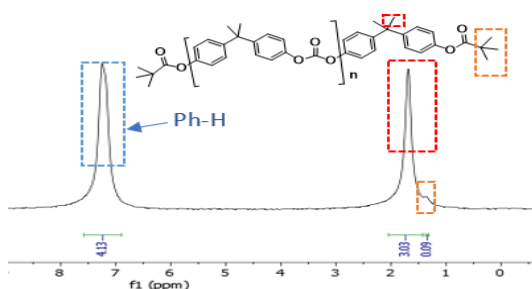


Рисунок 14. Спектр ЯМР ^1H полимера 28

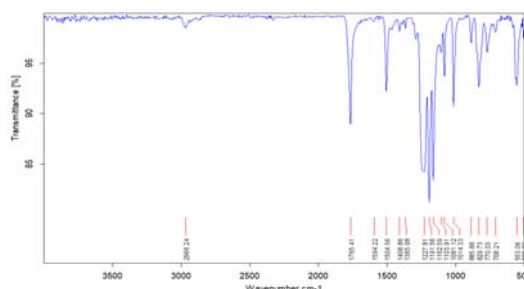


Рисунок 15. ИК-спектр полимера 28

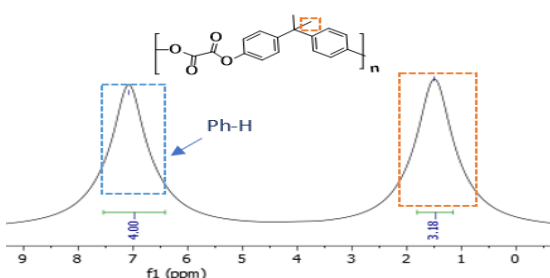


Рисунок 16. Спектр ЯМР ^1H полимера 29

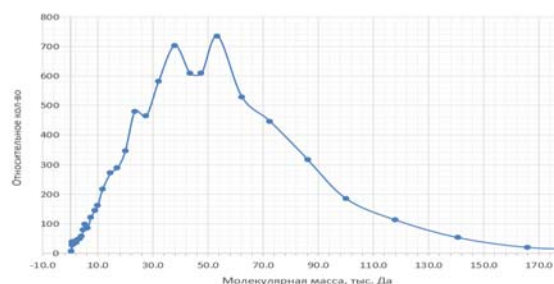


Рисунок 17. Распределение молекулярных масс полимера 28 по данным ГПХ

2.3.2. Механосинтез хиральных полиэфира и поликарбоната

Хиральные полимеры представляют интерес для практического применения, например, для получения хиральных мембранных материалов для разделения стереоизомеров или для анализа биоактивных веществ. Поэтому на следующем этапе была продемонстрирована применимость разработанного в работе механохимического метода синтеза для получения хирального полимера **30** с использованием хирального мономера, а именно *rac*-эвола (4',7-изофлавонодиола), метаболита природного изофлавона даидзеина, путем его взаимодействия с трифосгеном в присутствии пиридина (Схема 11). Согласно данным ЯМР ^1H анализа по концевой группе среднечисловая масса полимера **30** достигает $M_n = 14\,720$ Da. Дополнительно, путем взаимодействия *rac*-эвола с оксалилхлоридом был получен хиральный полимер **31**.

Полученные полимеры **30** и **31** были выделены в виде бесцветных кристаллов и были охарактеризованы методом ЯМР ^1H - и ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^1H (Рисунки 18-19) полимеров **30** и **31** наблюдается слабopольное смещение сигналов протонов фрагмента изофлавона при отсутствии сигналов исходного *rac*-эвола.

В ИК-спектре полимера **30** (Рисунок 20) присутствует полоса поглощения карбонильной группы в области 1751 cm^{-1} , а для полимера **31** (Рисунок 21) полоса поглощения карбонильной группы обнаруживалась в области 1748 cm^{-1} .

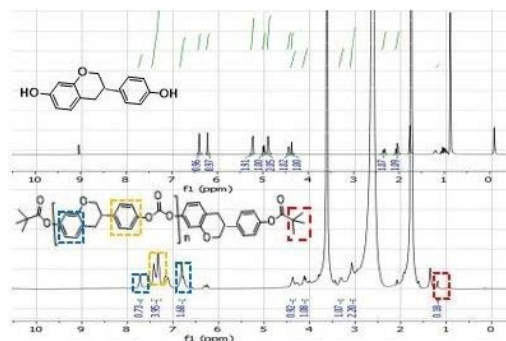
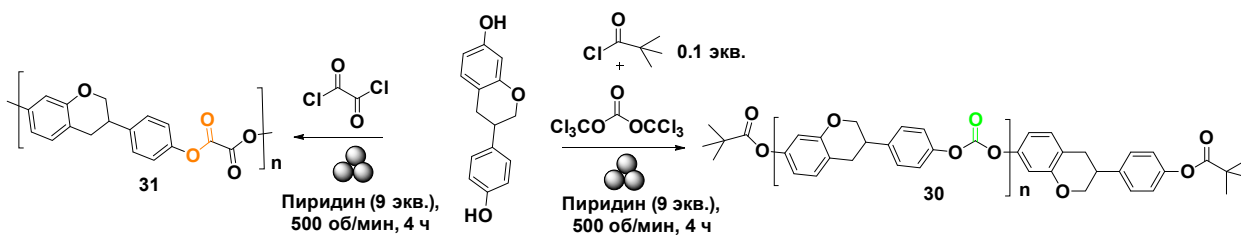


Рисунок 18. Спектр ЯМР ^1H полимера **30** в сравнении с *rac*-эволом

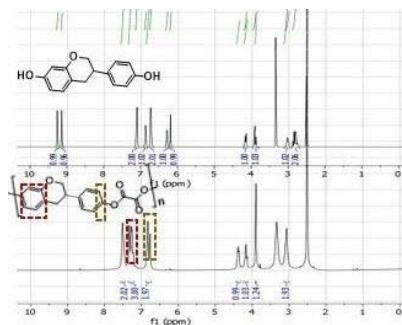


Рисунок 19. Спектр ЯМР ^1H полимера в сравнении с *rac*-эволом

Также наблюдалось, что интенсивность пика поглощения карбонильной группы в полимере **31** превышает таковую для полимера **30**, возможно из-за присутствия двух типов карбонильных групп в составе **31**.

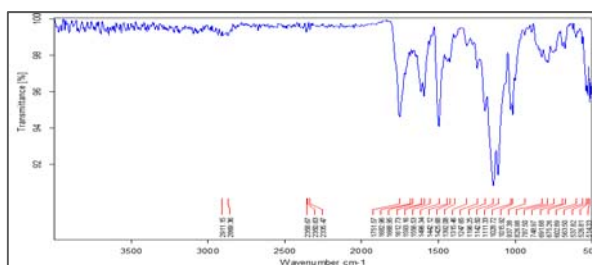


Рисунок 20. ИК-спектр полимера **30**

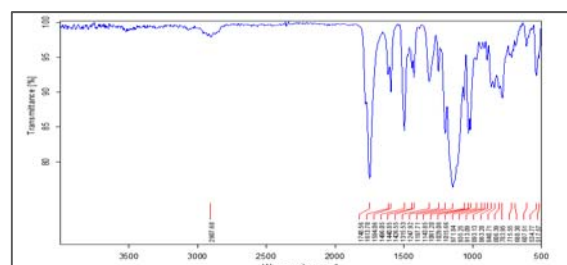


Рисунок 21. ИК-спектр полимера **31**

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 α -аминометилфосфонатов, в том числе в условиях механосинтеза. Полимеры же на основе α -аминометилфосфонатов обладают обширными перспективами практического использования. В рамках работы для исследования применимости разработанных выше условий механополимеризации был предложен метод получения полимерного α -аминометилфосфоната **32** путем

трехкомпонентной реакции между 3,3'-диаминобифенилом **2**, 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 2 ч. Полученный полимер **32** был выделен в виде бесцветного осадка и был охарактеризован посредством ЯМР ^1H и ИК- спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^1H (Рисунок 22) присутствуют сигналы протонов ароматических фрагментов в виде мультиплетов при 8.62, 8.07 и 7.54 м.д., протона при sp^3 -гибризованном атоме углерода (уширенный синглет при 3.75 м.д.) и *O*-этильных групп (мультиплеты при 4.14 м.д. и 1.20 м.д.) фрагмента α -аминофосфоната. Следует отметить, что определение молекулярного веса полимера **32** методом гель-проникающей хроматографии оказалось невозможным из-за его низкой растворимости в ТГФ.

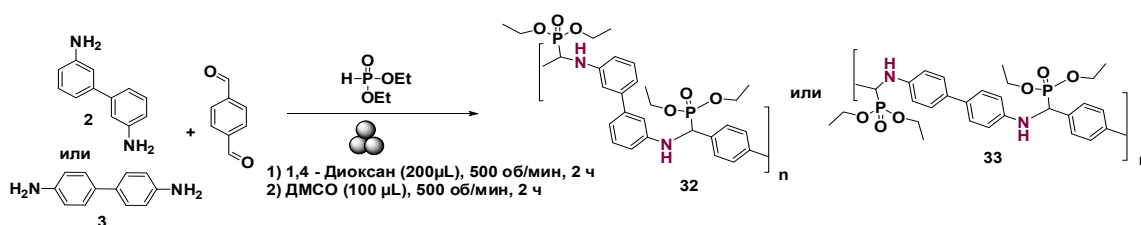


Схема 12

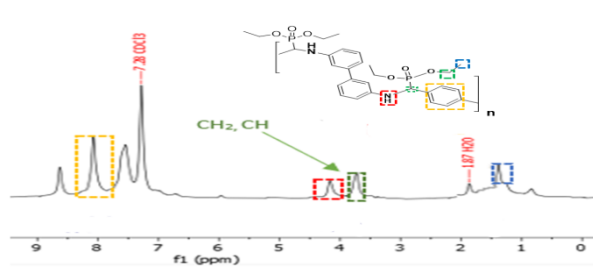


Рисунок 22. Спектр ЯМР ^1H полимера **32**

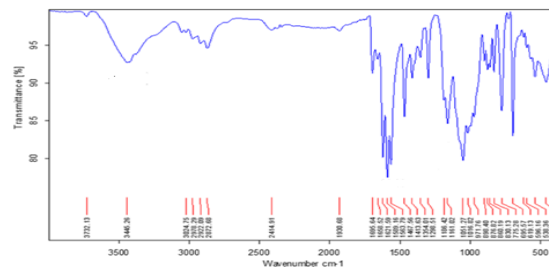


Рисунок 23. ИК-спектр полимера **32**

Для подтверждения присутствия атома фосфора в составе полимера были зарегистрированы спектры ^{31}P ЯМР, в которых был обнаружен сигнал фосфонатной группы при 22.96 м.д., что в целом соответствует литературным данным. В ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения группы $\text{P}=\text{O}$ при 1161 см^{-1} и группы $\text{P}-\text{C}-\text{O}$ при 1051 см^{-1} и при 2957 см^{-1} (Рисунок 23).

Аналогичным образом был синтезирован полимер **33**, однако, вследствие низкой растворимости провести его характеризацию методами анализа ЯМР ^1H и ^{31}P , а также гель-проникающей хроматографии не удалось. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, аналогичные таковым для полимера **32**.

Таким образом, в данном разделе был предложен метод механополиконденсации практически-полезных полимерных α -аминометилфосфонатов.

2.5 Исследование электрохимических свойств некоторых из полученных полимеров²

Благодаря низким значениям ширины запрещенной зоны донорно-акцепторные полимеры представляют интерес для создания устройств молекулярной электроники. Для создания таких полимеров интерес вызывает использование производных феназина. В связи с этим на заключительном этапе методом циклической вольтамперометрии были определены значения ВЗМО и НСМО для феназин-содержащих полимеров **12** и **22** и рассчитана величина запрещенной зоны.

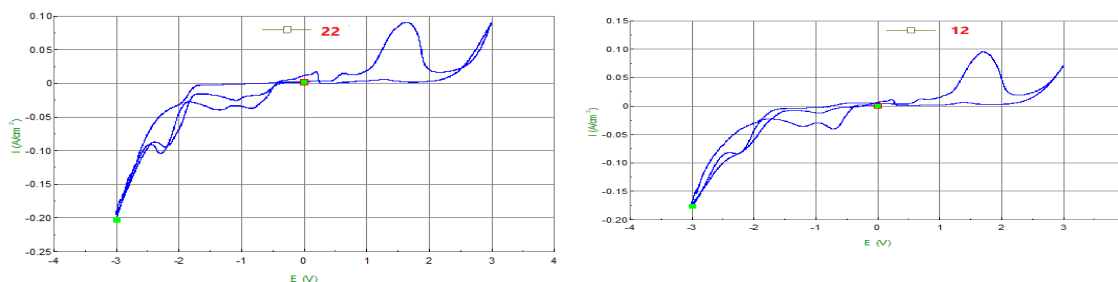


Рисунок 23. Циклические вольтамперограммы полимеров **22** (слева) и **12** (справа)

Согласно данным таблицы 5 оба полимера обладают достаточно перспективными электрохимическими характеристиками (рассчитанные значения запрещенной зоны составляли 0.97 эВ (**22**) и 0.6 эВ (**12**)), что позволяет их рекомендовать для использования в качестве материалов для молекулярной электроники.

Таблица 5. Электрохимические характеристики полимеров **12**, **22**.

Характеристика	Полимер 22	Полимер 12
E_{ox} , эВ	-0.18	-0.80
E_{red} , эВ	-1.15	-1.40
ВЗМО, - $[4.8 + E_{\text{ox}}(\text{vs. ferrocene})]$, эВ	- 4.62	- 4.00
НСМО, - $[4.8 + E_{\text{red}}(\text{vs. ferrocene})]$, эВ	- 3.65	- 3.40

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 α -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.

² Автор выражает благодарность доценту кафедры Аналитической химии ХТИ УрФУ Охохонину Андрею Викторовичу за проведение электрохимических исследований.

4. Впервые осуществлен механосинтез пентиптицен-содержащих полиэфигов и поликарбонатов.
5. Впервые осуществлен механосинтез хиральных полиэфира и поликарбоната с участием *rac*-эквиола – метаболита природного изофлавола, даидзеина.
6. Для некоторых из полученных полиазаметинов и полимочевин продемонстрированы перспективные электрохимические свойства, а также способность к распознаванию фторид-аниона и гидроксид-иона.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования. В рамках дальнейшего развития темы исследования возможно рассмотреть использование полученных полимеров на основе пентиптиценов в качестве материалов для обнаружения взрывчатых веществ. Полиазометины 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Al-Ithawi, W. K. A.** TM-Free and TM-Catalyzed Mechano-synthesis 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 (1.9 п.л./ 0.22 п.л.). (*Scopus, Web of Science*).
2. **Al-Ithawi, W.K.A.** (Mechano)synthesis of azomethine- and terpyridine-linked diketopyrrolopyrrole-based polymers / **W. K. A. Al-Ithawi**, A. F. Khasanov, M. I. Valieva, A. V. Baklykov, K. A. Chistiakov, E. D. Ladin, I. S. Kovalev, I.L. Nikonov, G.A. Kim, V. A. Platonov, D. S. Kopchuk, Z. Wang, G. V. Zyryanov // *Chimica Techno Acta*. – 2023. – V. 10. – Is. 2. – Article № 202310204 (0.31 п.л./0.024 п.л.). (*Scopus*).
3. **Al-Ithawi, W.K.A.** Mechano-synthesis of aza-linked dibenzo[*a,c*]phenazine-containing polymers / **W.K. A. Al-Ithawi**, V. A. Platonov, I. S. Kovalev, D. S. Kopchuk, I. L. Nikonov, G. V. Zyryanov, B.C. Ranu // *Butlerov Commun.* – 2023. – T.73. – № 2. – P.102-107 (0.31 п.л./0.034 п.л.).
4. **Al-Ithawi, W. K. A.** Mechano-synthesis of Diaminobiphenyls-Based Schiff's Bases as Simple Probes for the Naked-Eye Detection of Cyanide Ion / **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 // *Chem.* – 2023. – V. 5.– Is.2. – P. 978-986 (0.56 п.л./0.062 п.л.). (*Scopus, Web of Science*).

5. Taniya O. S. Polymers and Polymer-Based Materials for the Detection of (Nitro)explosives / O. S. Taniya, A. F. Khasanov, L. K. Sadieva, S. Santra, I. L. Nikonov, **W. K. A. Al-Ithawi**, I. S. Kovalev, D.S. Korchuk, G. V. Zyryanov, B. C. Ranu // *Materials*. – 2023. – V. 16. – Article № 6333 (4.75/0.475 п.л). (*Scopus, Web of Science*).

Другие публикации:

6. **Al-Ithawi, W. K. A.** Mechanochemical Polymerization in The Synthetic Design of Polyureas Serving as Colorimetric and Fluorescence Chemosensors / **W. K. Ahmed**, V. A. Platonov, I. S. Kovalev, D. S. Korchuk, G. V. Zyryanov, O. N. Chupakhin // Сборник тезисов 6-й международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» – Екатеринбург, 2022. – С. 123. (0.062п.л./0.01п.л.).
7. **Al-Ithawi, W. K. A.** Simple Colorimetric Schiff's Base Probes for The Naked-Eye Detection on CN⁻ Ion / **W. K. Ahmed**, A.F Khasanov, I. L. Nikonov, I. S. Kovalev, D.S. Korchuk, G. V. Zyryanov, S. Santra, B. C. Ranu // Сборник тезисов 6-й международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» – Екатеринбург, 2022. – С. 32. (0.062п.л./0.01п.л.).
8. **Al-Ithawi, W. K. A.** Colorimetric probe of cyanide ion based on mechanochemically polymerized Schiff-bases/ **W. K. Ahmed**, A. F. Khasanov, I. L. Nikonov, I. S. Kovalev, D. S. Korchuk, G. V. Zyryanov, S. Santra, B. C. Ranu. // Тезисы докладов Школы-конференции молодых ученых «Органическая химия: Традиции и Современность» – Лоо, Сочи, 2022. – С. 188. (0.062п.л./0.01п.л.).
9. **Al-Ithawi, W. K. A.**, Pd-/solvent-free preparation of new phenazine-based functional polymers/ **W.K. Ahmed**, A. F. Khasanov, I. L. Nikonov, I. S. Kovalev, D.S. Korchuk, G. V. Zyryanov, S. Santra, Brindaban C.Ranu // *The Sixth International Advances in Synthesis and Complexing. Book of abstracts*. – Moscow, 2022. – P. 137. (0.062п.л./0.01п.л.).
10. **Al-Ithawi, W. K. A.** Mechanochemical Synthesis of Polymeric Schiff Bases Via the Polycondensation Reactions Between Diamines and Dialdehydes / **W. K. Ahmed**, D. Bhattacharjee, I. S. Kovalev, D. S Korchuk, S. Santra, G. V. Zyryanov// Сборник тезисов 4-й международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» – Екатеринбург, 2020. – С. 186. (0.062п.л./0.01п.л.).