

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. И. Я. ПОСТОВСКОГО
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

На правах рукописи

Зен Еддин Мохамад

**СИНТЕЗ СТИРОЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИМИ
ФЛУОРОФОРАМИ, И ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.3 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

академик РАН

Чарушин Валерий Николаевич

Екатеринбург – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. 4-(Гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённые стиролы в синтезе полимеров (Обзор литературы).....	08
1.1. Методы синтеза 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов.....	08
1.1.1. Методы синтеза 4-(гет)арилзамещённых стиролов.....	08
1.1.1.1. Синтезы на основе реакции кросс-сочетания по Сузуки.....	08
1.1.1.2. Синтезы на основе реакции олефинирования альдегидов по Виттигу.....	29
1.1.1.3. Синтезы на основе реакции гидрирования производных фенилацетилена.....	30
1.1.2. Методы синтеза 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов.....	36
1.1.2.1. Синтезы на основе реакции кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу.....	36
1.1.2.2. Синтезы на основе реакции кросс-сочетания по Чану–Ламу.....	40
1.2. Инициаторы полимеризации стирола.....	42
1.2.1. Анионные инициаторы.....	42
1.2.2. Монорадикальные инициаторы.....	46
1.2.3. Дирадикальные инициаторы.....	55
1.3. Использование 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов.....	58
Глава 2. Синтез и свойства стиролов, модифицированных флуорофорами, и полимеров на их основе (Обсуждение результатов).....	66
2.1. Синтез и фотофизические свойства стиролов, модифицированных флуорофорами.....	66
2.1.1. Синтез 4-арилзамещённых стиролов посредством палладий-катализируемых кросс-сочетаний по реакции Сузуки—Мияуры.....	66
2.1.2. Синтез 4-N-ариламиностиролов посредством палладий-катализируемых кросс-сочетаний по Бухвальду–Хартвигу.....	69
2.1.3. Исследование фотофизических свойств полученных 4-арил- и 4-N-ариламино стиролов.....	71
2.2. Синтез и фотофизические свойства полимеров на основе 4-арил- и 4-N-ариламиностиролов.....	75
2.2.1. Синтез полимеров на основе 4-арил- и 4-N-ариламиностиролов.....	76
2.2.2. Исследование фотофизических свойств полученных полимеров.....	80
2.3. Применение полученных полимеров в качестве сенсоров для определения нитроароматических соединений.....	88
2.3.1. Исследование сенсорных свойств полученных полимеров в растворах.....	89

2.3.2. Применение полученных полимеров для обнаружения нитроароматических соединений в газовой фазе.....	95
2.3.2.1. Получение и морфология чувствительных материалов.....	95
2.3.2.2. Чувствительность материалов М1, М4 и М5 к анализам в газовой фазе.....	98
2.3.2.3. Чувствительность материалов М8, М11, М13 к анализам в газовой фазе.....	102
2.4. Применение производного пирена (F) в качестве флуоресцентного сенсора нитроароматических соединений в растворах и газовой фазе.....	106
Глава 3. Экспериментальная часть.....	110
Заключение.....	124
Список сокращений и условных обозначений.....	126
Список литературы.....	130

Введение¹

Актуальность темы исследования

Развитие химии стиролов, модифицированных флуорофорами, является актуальным направлением исследований, имеющим своей целью создание новых полимерных светоизлучающих материалов [1-10] – потенциальных сенсоров для определения нитроароматических соединений. Результатом данных исследований является синтез новых флуоресцентных полимеров на основе 4-арил- и 4-N-ариламинозамещённых стиролов, содержащих привитые к основной цепи фрагменты полициклических ароматических соединений.

Известно, что органические молекулы и полимеры, содержащие фрагменты полициклических ароматических углеводородов, являются подходящими флуорофорами [11-13]. К примеру, пирен и его производные успешно применяются в качестве флуоресцентных добавок к полистиролу для обнаружения взрывчатых веществ нитроароматического ряда на наномолярном уровне как в растворах, так и в паровой фазе [14], а полимерные микрошарики с добавками пирена являются основой флуоресцентных хемосенсоров для определения 2,4-динитротолуола (DNT) в концентрации 10⁻⁹ в водных средах [15].

Детектирование взрывчатых веществ (ВВ) нитроароматического ряда [16-19] на основе тушения флуоресценции привлекает большое внимание благодаря низкой стоимости датчиков, высокой скорости отклика, а также возможности дистанционного управления и чрезвычайно высокой чувствительности [18,19,20]. В этом случае основными рабочими элементами служат флуорофоры, способные обратимо образовывать π-комплексы с нитроароматическими соединениями.

Нитроароматические соединения широко используются в агрохимической, фармацевтической и других отраслях промышленности. Проблема обнаружения ВВ является особенно острой сегодня, когда в условиях повышенной угрозы террористических актов существует огромная потребность в разработке простых и эффективных хемосенсоров для обнаружения нитроароматических соединений [21-25], поскольку известные физические методы и созданные на их основе приборы для обнаружения и контроля ВВ являются, как правило, дорогими, сложными в эксплуатации и недоступны в полевых условиях [26,27].

¹Выражаю глубокую благодарность академику Чарушину В.Н., д.х.н Вербицкому Е.В. и к.х.н Русинову Г.Л. за постоянное внимание и помощь в проведении исследований.

Степень разработанности темы исследования

В литературе известно несколько основных методов синтеза 4-арил и 4-N-арил-аминозамещённых стиролов. К наиболее универсальным, высокоселективным и продуктивным методам относятся палладий-катализируемые кросс-сочетания по реакциям Сузуки-Мияуры и Бухвальда–Хартвига. Высокая каталитическая активность комплексов палладия в этих реакциях обеспечивает высокую селективность и хорошие выходы целевых продуктов, а также участие разнообразных арилирующих агентов.

Кроме того, важным технологическим приемом в синтезе новых 4-арил и 4-арил-аминозамещённых стиролов является использование микроволнового излучения в реакциях Сузуки-Мияуры и Бухвальда–Хартвига, что позволяло повысить выходы и существенно снизить время реакции. Следует отметить, что к моменту постановки настоящей работы в литературе было мало сведений о применении микроволнового излучения в синтезах 4-арил- и 4-N-ариламинозамещённых стиролов.

Цель диссертационной работы

Синтез новых полимеров на основе стиролов, модифицированных химически введением фрагментов флуорофорных ароматических веществ или путем допирования полистирольной матрицы флуорофорами, в качестве потенциальных сенсоров по отношению к нитроароматическим соединениям.

Для достижения этой цели были поставлены следующие *задачи*:

1. Синтез новых стиролов путем химической прививки фрагментов флуорофорных ароматических веществ и получение полимеров на их основе.
2. Изучение фотофизических свойств полученных новых мономеров и полимеров.
3. Исследование сенсорных свойств полученных полимеров по отношению к нитроароматическим соединениям в растворах, а также их применение в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроаренов в газовой фазе.
4. Изучение сенсорных свойств флуорофора - 1,3,6,8-тетраakis-[(триметилсилил)этинил]пирена - по отношению к нитроароматическим соединениям в растворе, а также возможности его применение как допирующей добавки к полистиролу, в качестве флуоресцентного сенсора для обнаружения нитроаренов в газовой фазе.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

Синтезирован ряд новых стиролов, модифицированных в положении 4 ароматическими флуорофорами с различным числом конденсированных бензольных колец; синтезирован ряд новых полимеров на основе полученных стиролов; для полученных мономеров и полимеров изучены фотофизические свойства в растворах и в твердом состоянии; изучены сенсорные свойства полученных полимеров по отношению к нитроароматическим соединениям в растворах, а также возможность их применения в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроаренов в газовой фазе; изучены сенсорные свойства флуорофора - 1,3,6,8-тетраakis-[(триметилсилил)этинил]пирена - по отношению к нитроароматическим соединениям в растворе, а также его применения в чистом виде, или как допирующей добавки к полистиролу, в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроаренов в газовой фазе.

Практическая значимость работы

Разработаны методы синтеза 4-арил- и 4-N-ариламинозамещённых стиролов, и на основе этих стиролов получены новые полимеры, которые могут быть использованы в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроароматических соединений как в растворах, так и в газовой фазе.

Собраны прототипы сенсорных устройств для мобильного детектора нитроароматических соединений, которые способны к многократному, обратимому и быстрому обнаружению следовых количеств паров нитробензола и 2,4-динитротолуола в воздухе.

Методология и методы диссертационного исследования

Структура и состав полученных соединений были подтверждены комплексом физико-химических методов анализа, таких как ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H и ^{13}C , рентгено-структурный анализ, масс-спектрометрия и гель-проникающая хроматография. Изучение оптических и сенсорных свойств проводилось методами электронной и флуоресцентной спектроскопии. Термические свойства полимеров исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА).

Достоверность полученных данных

Достоверность полученных результатов подтверждена физико-химическими методами анализа (структура синтезированных соединений), а также экспертной оценкой редакционных коллегий научных журналов, в которых были опубликованы результаты данной работы. Противоречия между выводами, сделанными в результате выполнения работы, и известными литературными данными отсутствуют.

На защиту выносятся следующие положения:

- Разработка методов синтеза последовательного ряда 4-арилстиролов и 4-N-ариламиностиролов, содержащих арильные остатки с различным числом конденсированных бензольных колец, путем промотируемых микроволновым излучением реакций кросс-сочетания;
- Синтез 5-и мономеров 4-арилстирольного ряда, 8-ми мономеров – производных 4-N-ариламиностирола и 14 полимерных соединений на основе полистирольных матриц;
- Результаты исследования оптических свойств полученных мономеров и полимеров;
- Результаты исследования сенсорных свойств полученных полимеров по отношению к нитроароматическим соединениям в растворах, а также возможности их применения в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроаренов в газовой фазе.
- Результаты исследований сенсорных свойств известного флуорофора - 1,3,6,8-тетраakis-[(триметилсилил)этинил]пирена - по отношению к нитроароматическим соединениям в растворах, а также возможности его применения в чистом виде, или как допирующей добавки к полистиролу, в качестве флуоресцентных сенсоров для обнаружения нитроаренов в газовой фазе.

Личный вклад соискателя состоит в систематизации и анализе литературных данных о методах синтеза 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стирилов и полимеров на их основе, разработке методов синтеза и структурной идентификации ранее неописанных 4-арил- и 4-N-ариламинозамещённых стирилов, а также полимеров на их основе, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке публикаций по выполненной работе, написании текста диссертации и автореферата.

Апробация работы

Полученные результаты представлены на всероссийских и международных конференциях, в том числе на IX Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2021), V Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2021), XXXII и XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2022, 2023), Всероссийской конференции по люминесценции с международным участием (LUMOS-2024) (Москва, 2024).

Публикации

Основное содержание исследования опубликовано в 11 научных работах, в том числе 6 научных статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и в международные базы цитирования Scopus и Web of Science и 5 тезисах докладов научных конференций международного и российского уровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИОС УрО РАН по проекту "Создание функциональных материалов для техники и технологий" (рег. № 124020100137-7).

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа представлена на 178 страницах, состоит из введения, литературного обзора (**глава 1**), обсуждения результатов (**глава 2**), экспериментальной части (**глава 3**), заключения и списка литературы. Работа содержит 48 схем, 24 таблицы и 74 рисунка. Библиографический список цитируемой литературы состоит из 318 наименований.

Глава 1. 4-(Гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённые стиролы в синтезе полимеров (обзор литературы)

В соответствии с темой диссертационной работы основными задачами литературного обзора являются:

1. Анализ химических путей модификации стиролов с использованием металл-катализируемых процессов образования С-С связей и С-N связей.
2. Сопоставление различных химических инициаторов, используемых для получения аморфного полистирола.
3. Рассмотрение данных об использовании полимеров на основе 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов.

1.1. Методы синтеза 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов

1.1.1. Методы синтеза 4-(гет)арилзамещённых стиролов

При анализе методов синтеза арилзамещённых стиролов в качестве основных критериев рассматривались следующие: доступность исходных веществ, их высокая реакционная способность, небольшое количество стадий синтеза, а также высокие выходы целевых продуктов.

Следует отметить, что образование связей С-С имеет ключевое значение в процессах получения многих органических соединений, в том числе и в случае синтеза 4-(гет)арилстиролов.

Вследствие высокой каталитической активности металлоорганических комплексов палладия, обеспечивающих высокую селективность и хорошие выходы целевых продуктов, а также принимая во внимание разнообразие исходных (гет)арилирующих агентов и доступность галогенпроизводных аренов и гетаренов, катализируемые палладием реакции кросс-сочетания получили широкое распространение, как наиболее удобные способы получения 4-(гет)арилстиролов.

1.1.1.1. Синтезы на основе реакции кросс-сочетания по Сузуки

Одним из наиболее общих и широко используемых методов кросс-сочетания является реакция Сузуки, в совместной работе которого с Мияурой было показано [28], что борорганические производные аренов, такие как борные кислоты и их сложные эфиры, способны взаимодействовать с органическими галогенидами или трифлатами в присутствии комплекса Pd(0) и основания в среде малополярных или неполярных растворителей. В результате комплексообразования оснований с борорганическими

соединениями образуются боратные комплексы, реакционная способность которых значительно выше, чем у исходных соединений. В соответствии с литературными данными [28], реакция кросс-сочетания фенолбороновой кислоты с 4-бромстиролом может протекать через каталитический цикл, представленный на схеме 1.1.

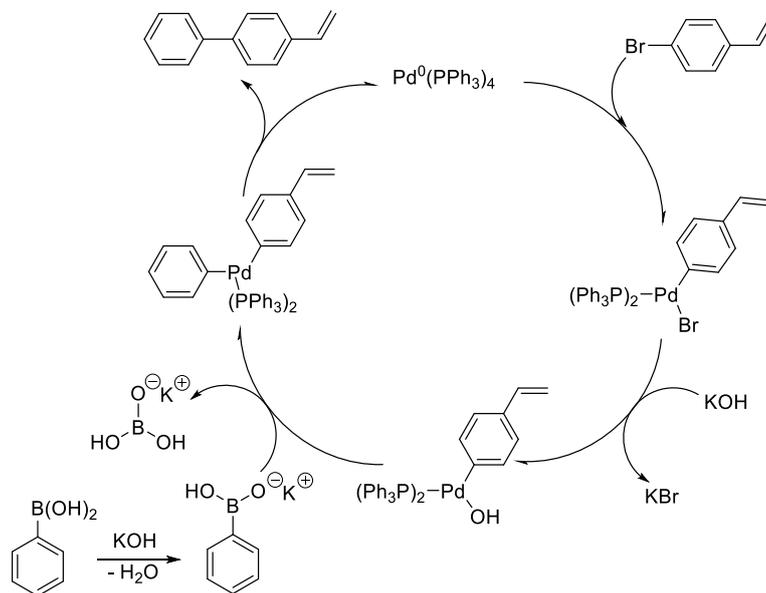


Схема 1.1

Известны два основных пути получения 4-(гет)арилзамещённых стиролов с использованием реакции кросс-сочетания по Сузуки. Первый из них основан на применении винилфенилбороновых производных, которые вводят в реакцию с соответствующими галогензамещёнными (гет)аренами (Схема 1.2, путь а) [18,29-52,63-71], тогда как во втором случае в качестве исходных веществ используются 4-галогензамещённые стиролы, которые вводятся во взаимодействие с соответствующими (гет)арилпроизводными бора (Схема 1.2, путь б) [1,10,30,31,50,51,72-79].

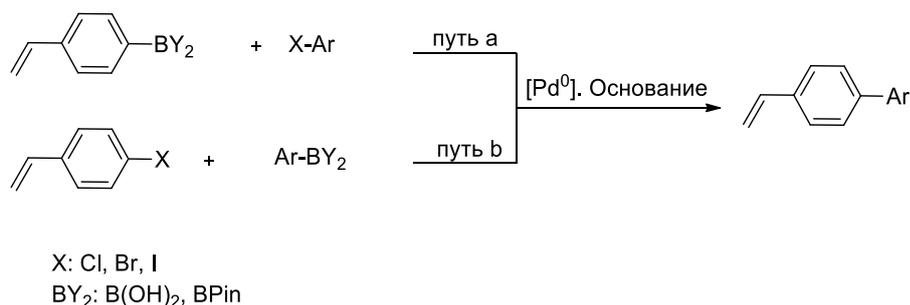


Схема 1.2

Использование реакции кросс-сочетания по Сузуки между 4-винилфенил-бороновыми производными и (гет)арилгалогенидами.

4-(Гет)арилзамещённые стиролы были получены в реакциях кросс-сочетания по Сузуки с использованием 4-винилфенилбороновой кислоты и (гет)арилбромидов [1,29-52]. В качестве катализаторов могут быть использованы различные Pd-комплексы, такие

как $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{PPh}_3)_2]$ [29], $[\text{Pd}(\text{dba})(\text{PCy}_3)_2]$ [29], $[\text{Pd}(\text{dba})\{\text{P}(\text{o-tolyl})_3\}_2]$ [30], $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ [1,32,33,38,40-49], $\text{Pd}(\text{II})$ -1,2-диаминоциклогексан [50], $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ с использованием основания Шиффа, а именно (Е)-2-[(3,4-диметоксибензилиден)амино]-анилина в качестве лиганда [51], $\text{Pd}@PANI$ комплекс полианилина палладия [52] и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с различными лигандами, такими как PCy_3 [31], $SPhos$ [39] или Pd наноккомпозиты $[\text{Pd}@C\text{-dot-PVP}]$ [34], $\text{Pd}@Peptide$ [35], $[\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@C (\text{Pd}/\text{MFC})]$ [36] и $[\text{Pd}/\text{G-CNFs-900}]$ [37] (Схема 1.3, Таблица 1.1).

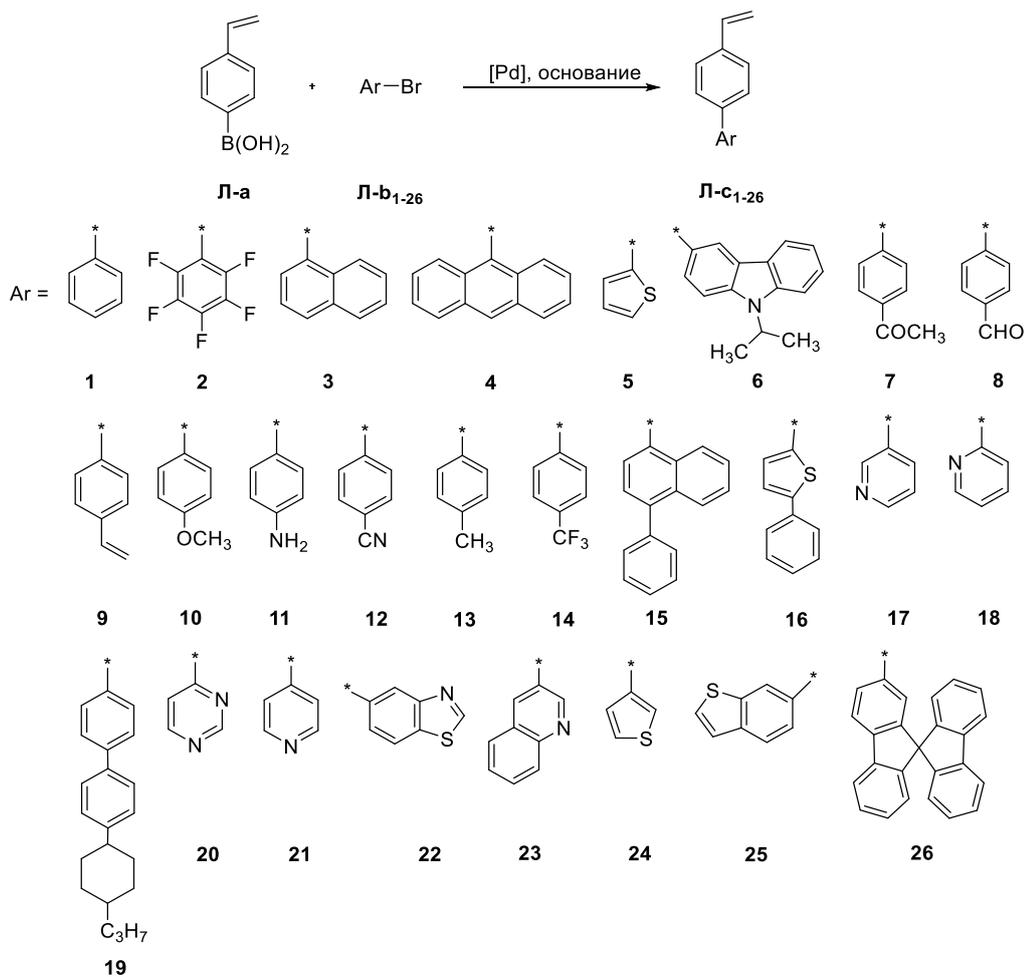


Схема 1.3

В качестве галогенсодержащих компонентов могут быть использованы арилбромиды, а также гетарилбромиды.

В таблице 1.1 представлены примеры использования реакции кросс-сочетания по Сузуки между 4-винилфенилбороновой кислотой и (гет)арилбромидами с варьированием катализатора, времени и температуры.

Таблица 1.1 - Условия проведения и выходы продуктов кросс-сочетания по Сузуки между 4-винилфенилбороновой кислотой и (гет)арилбромидами.

№	Br-[Ar]	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	Т, °С	Время, Ч	Выход, %
1 ^[29]	Л-b₁₋₅	Pd(dba)(PPh ₃) ₂ , 1	K ₂ CO ₃	Толуол – EtOH 1.4:1	90	7-20	Л-c₁₋₅ , >93 ^a
2 ^[29]	Л-b₁₋₅	Pd(dba)(PCy ₃) ₂ , 0.5	K ₂ CO ₃	Толуол – EtOH 1.4:1	70	3.5-8	Л-c₁₋₅ , >99 ^a
3 ^[30]	Л-b₁₋₆	Pd(dba){P(o-tolyl) ₃ } ₂ , 0.5	K ₂ CO ₃	Толуол – EtOH 1:1 1.6:1 ^b	85	2-12	Л-c₁ , 99 Л-c₂ , 96 Л-c₃ , 89 Л-c₄ , 93 Л-c₅ , 81 Л-c₆ , 93
4 ^[1]	Л-b₁₄₋₁₆	Pd(PPh ₃) ₄ , 1	K ₂ CO ₃	Толуол - EtOH 3:1 Толуол - EtOH – ТГФ 3:1:1.5	85	3 3 4	Л-c₁₄ , 90 Л-c₁₅ , 95 Л-c₁₆ , 95
5 ^[32,33]	Л-b_{17,21}	Pd(PPh ₃) ₄ , 3.2	K ₂ CO ₃	ТГФ-H ₂ O 4:3	80	24	Л-c₁₇ , 80 Л-c₂₁ , 84
6 ^[38]	Л-b₂₂	Pd(PPh ₃) ₄ , 6	K ₂ CO ₃	Толуол	85	24	Л-c₂₂ , 82
7 ^[40]	Л-b₂₄	Pd(PPh ₃) ₄ , 6	K ₂ CO ₃	H ₂ O-EtOH- Бензол 2:1:4	80	6	Л-c₂₄ , 70
8 ^[41]	Л-b₂₄	Pd(PPh ₃) ₄ , 3	K ₂ CO ₃	EtOH-DMФА 1:3.6	80	12	Л-c₂₄ , 85
9 ^[43]	Л-b₂₆	Pd(PPh ₃) ₄ , 5	K ₂ CO ₃	ТГФ-H ₂ O 4:1	65	8	Л-c₂₆ , 84
10 ^[44]	Л-b₁₈	Pd(PPh ₃) ₄ , 5 Pd(PPh ₃) ₄ , 7	CsCO ₃	Толуол-EtOH 10:1	100 120 ^c	6 0.5	Л-c₁₈ , 83 Л-c₁₈ , 86
11 ^[45-49]	Л-b₁₈	Pd(PPh ₃) ₄ , 3	Na ₂ CO ₃	Толуол- EtOH-H ₂ O 1:0.2:1	Δ	12	Л-c₁₈ , 81-86
12 ^[31]	Л-b_{5,7,9- 13,17-19}	Pd(OAc) ₂ , 0.5/PCy ₃ , 1	K ₃ PO ₄ ·3H ₂ O	Толуол	80	10 мин	Л-c₅ , 70 Л-c₇ , 82 Л-c₉ , 74 Л-c₁₀ , 98 Л-c₁₁ , 81 Л-c₁₂ , 90 Л-c₁₃ , 92 Л-c₁₇ , 76 Л-c₁₈ , 68 ^d Л-c₁₉ , 96
13 ^[39]	Л-b₂₃	Pd(OAc) ₂ , 3/ SPhos, 6	K ₂ CO ₃	1,4 Диоксан- H ₂ O 5:1	90	15	Л-c₂₃ , 71

Продолжение таблицы 1.1

№	Br-[Ar]	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	T, °C	Время, ч	Выход %
14 ^[34]	Л- b ₁	Pd@C-dot-PVP, 0.5	КОН	H ₂ O	80	8	Л- c ₁ , 86
15 ^[35]	Л- b ₁	Pd@Peptide, 1.5	K ₃ PO ₄	H ₂ O-EtOH 1:1	80	4	Л- c ₁ , 58 ^a
16 ^[36]	Л- b ₁	Pd/Fe ₃ O ₄ @C, 0.3	K ₂ CO ₃	EtOH	Δ	1 3	Л- c ₁ , 65 Л- c ₁ , 96
17 ^[37]	Л- b ₁	Pd/G-CNFs-900, 7.6wt	K ₂ CO ₃	EtOH	Δ	2 3	Л- c ₁ , 12 Л- c ₁ , 31
18 ^[52]	Л- b ₁	Pd@PANI, 0.1074	K ₂ CO ₃	H ₂ O-EtOH 1:1	100	12	Л- c ₁ , 97
19 ^[50]	Л- b _{7-10,13,19}	Комплекс Pd ^{II} -1,2 диаминоциклогексан, 0.5	K ₃ PO ₄ ·3H ₂ O	Толуол	80	6	Л- c ₇ , 64 Л- c ₈ , 80 Л- c ₉ , 48 Л- c ₁₀ , 70 Л- c ₁₃ , 75 Л- c ₁₉ , 89
20 ^[51]	Л- b _{7-10,13,19}	PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂ , 0.5/ основание Шиффа, 0.75	K ₃ PO ₄ ·3H ₂ O	Толуол	80	10	Л- c ₇ , 80 Л- c ₈ , 55 Л- c ₉ , 90 Л- c ₁₀ , 80 Л- c ₁₃ , 88 Л- c ₁₉ , 60

^aВыходы определены по данным ГХ-ПИД. ^bСубстратом является 9-бромантрацен. ^cВ условиях микроволнового излучения. ^dВ течение 20 мин.

Pd@C-dot-PVP: Pd-углеродные наночастицы-ПВП (поливинилпирролидон). **Pd@Peptide:** пептидное нановолокно шаблонное, Pd нанокатализатор. **Pd/G-CNFs-900:** наночастицы Pd/Иерархические пористые CaO-углеродные нановолокна. **Pd/Fe₃O₄@C:** магнитно-сепарабельный нанокатализатор Pd на основе магнитных наноконкомпозитов Fe₃O₄@C (MFC) в качестве носителей. **Pd@PANI:** комплекс полианилина палладия. **Основание Шиффа:** (E)-2-[(3,4-диметокси-бензилиден)амино]анилин.

Важным фактором, влияющим на эффективность реакции, является применяемое основание. Наиболее распространенным из них является карбонат калия (K₂CO₃), с помощью которого можно добиться почти 100%-ной конверсии (Таблица 1.1, № 1–9,13,16–18).

Комплекс палладия Pd(PPh₃)₄ широко используется в качестве катализатора реакции кросс-сочетания по Сузуки для получения 4-(гет)арилзамещённых стиролов (Таблица 1.1, № 4-11) [1,32,33,38,40-49]. Реакции обычно проводят в гомогенной среде с использованием двухфазной системы. Эта методика обладает высокой воспроизводимостью, а также обеспечивает высокие выходы 4-(гет)арилзамещённых стиролов Л-**c**_{14-18,21,22,24-26}, достигающие 95%.

Следует отметить, что использование микроволнового излучения (Mw) позволяет повышать выходы и существенно снизить время реакции от 6 часов до 30 минут, как это следует из данных по синтезу 4-(2-пиридинил)стирола Л-с₁₈ (Таблица 1.1, № 10) [44].

К известным катализаторам реакции Сузуки относят также диацетат палладия Pd(OAc)₂, который обычно используют с такими лигандами, как PCy₃ [31], SPhos [39]. В этих условиях 4-винилфенилбороновая кислота гладко реагирует с различными (гет)арилбромидами, давая целевые продукты Л-с_{5,7,9-13,17-19,23} с хорошими выходами от 68 до 96% (Таблица 1.1, № 12,13), причем электронные эффекты (гет)арилбромидов, по-видимому, не оказывают существенного влияния на реакции кросс-сочетания.

Коммерчески доступные комплексы палладия Pd(PPh₃)₄, Pd(OAc)₂ и Pd(dba)₂ используются в качестве предшественников катализаторов Pd(0) с участием фосфиновых лигандов или без них. Однако, следует отметить, что каталитическая активность катализаторов Pd(0), полученных "in situ" из этих соединений палладия, не всегда одинакова, и рекомендуется протестировать разные катализаторы, чтобы добиться успешного протекания каталитических реакций.

Широкий ряд производных 4-(гет)арилстиролов был получен с использованием трехкоординированных комплексов палладия Pd(0), таких как [Pd(dba)(PPh₃)₂] [29], [Pd(dba)(PCy₃)₂] [29] и [Pd(-dba){P(o-толил)₃}₂] [30]. Эти катализаторы обеспечивают получение 4-(гет)арилстиролов Л-с₁₋₆ с очень хорошими выходами от 81 до 99% (Таблица 1.1, № 1-3). Использование комплекса палладия Pd(dba)(PCy₃)₂ позволило снизить температуру и продолжительность каталитической реакции по сравнению с комплексом палладия Pd(dba)(PPh₃)₂. Кроме того, реакция протекает достаточно эффективно и с меньшим количеством катализатора, что делает ее более экономичной (Таблица 1.1, № 1,2) [29].

В течение многих лет фосфины были наиболее часто используемыми лигандами, входящими в состав катализаторов для реакции Сузуки. Однако эти типы лигандов часто оказываются чувствительными к воздуху и влаге, а также дороги, что накладывает значительные ограничения на их синтетическое применение. В силу этих причин, все большее внимание исследователей привлекают каталитические системы с участием N-лигандов, которые являются недорогими, легкодоступными и стабильными.

Так, в работе [51] сообщается о результатах синтеза 4-арилзамещенных стирилов на основе катализируемой палладием PdCl₂(CH₃CN)₂ реакции кросс сочетания арилбромидов с 4-винилфенилбороновой кислотой, в которой в качестве лиганда используется несимметричное основание Шиффа, а именно (E)-2-[(3,4-диметоксибензилиден)амино]анилин (Рис. 1.1).

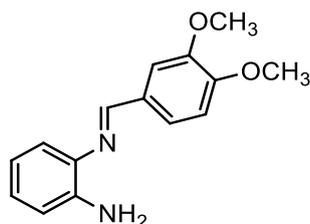


Рис. 1.1. Структура (Е)-2-[(3,4-диметоксибензилиден)амино]анилина

Арилбромиды с электроноакцепторами и электронодонорными группами **Л-б_{7,9,10,13}** вступают в реакцию с 4-винилфенилборной кислотой, давая целевые продукты **Л-с_{7,9,10,13}** с высокими выходами (от 80 до 90%), однако в случае арилбромида с электроноакцепторной группой -СНО **Л-б₈** выход продукта **Л-с₈** был только 55%. Жидкокристаллическое соединение 4-винилбифенила **Л-с₁₉** удалось получить с выходом 60% (Таблица 1.1, № 20).

Синтезирован ряд 4-арилзамещённых стиролов с использованием реакции Сузуки, катализируемой комплексом Pd(II) с 1,2-диаминоциклогексаном [50] (Рис. 1.2).

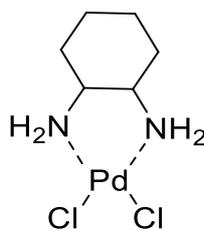


Рис. 1.2. Структура комплекса Pd(II) с 1,2-диаминоциклогексаном

4-Винилфенилбороновая кислота реагирует с арилбромидами, давая продукты **Л-с_{7-10,13,19}** с выходами от 48 до 89%. Реакция идет успешно с арилгалогенидами, содержащими как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы, давая продукты с выходами от 64 до 80%, за исключением 1-бром-4-винилбензола, для которого наблюдалось снижение выхода **Л-с₉** до 48%. Жидкокристаллический продукт 4-винилбифенила **Л-с₁₉** был получен с выходом 89% (Таблица 1.1, № 19).

Основным недостатком гомогенных палладиевых катализаторов является трудность их отделения от продуктов реакции [53]. Указанный недостаток можно устранить с помощью гетерогенных или квазигомогенных палладиевых катализаторов, которые могут быть легко отделены от реакционной смеси и использованы повторно [54].

В этой связи, катализаторы на основе наночастиц Pd привлекли большое внимание, благодаря их универсальной роли во многих каталитических процессах, включающих образование связи С–С посредством реакции кросс-сочетания по Сузуки, причем эти катализаторы использовались в виде суспензии или были адсорбированы на различных носителях: на углеродных структурах [34,55], дендримерах [56], полимерах [57], металлоорганических каркасах [58] и мезопористом кремнеземе [59]. Следует отметить,

что в большинстве случаев твердые вспомогательные материалы обеспечивают легкое отделение и позволяют повторно использовать катализатор.

Одним из самых известных гетерогенных катализаторов является Pd/C-dot-PVP (Pd/углеродные наночастицы - поливинилпирролидон) [53]. По сравнению с дорогими и нестойкими при хранении гомогенными палладиевыми лигандными комплексами, Pd/C-dot-PVP является простым в изготовлении и его легко отделить от реакционной смеси с помощью обычной фильтрации или центрифугирования [34]. Действительно, Pd/C-dot-PVP проявил высокую каталитическую активность в реакции кросс сочетания Сузуки и обеспечил получение 4-фенилстирола **Л-с₁** с выходом 86% (Таблица 1.1, № 14).

Продемонстрирована также пептидная амфифильная нановолоконная матрица, успешно применяемая для формирования одномерных Pd⁰-наноструктур (Pd@Peptide) (Рис. 1.3).

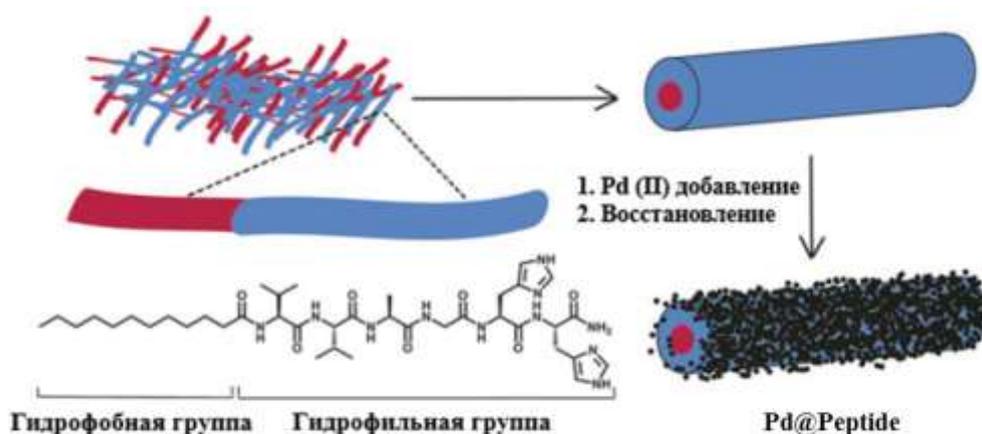


Рис. 1.3. Формирование Pd⁰-наноструктур (Pd@Peptide)

Система на основе Pd и пептидного нанокатализатора обеспечила высокую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания по Сузуки в водно-этанольной смеси при комнатной температуре без добавок фосфиновых лигандов или солей четвертичного аммония [35]. Нанокатализатор Pd@Peptide показал высокую каталитическую активность по отношению к различным субстратам, хотя при получении 4-фенилстирола **Л-с₁** реакция с этим катализатором обеспечила выход только 58% (Таблица 1.1, № 15).

К особой группе относятся также разделяемые магнитным полем катализаторы, которые можно рассматривать в качестве промежуточного звена между гомогенными и гетерогенными катализаторами [36,60].

С одной стороны, магнитные нанокompозитные матрицы выступают в качестве не только носителей, но и стабилизаторов наночастиц, предотвращая, таким образом, их агрегацию. С другой стороны, магнитная сепарация является альтернативой фильтрации

или центрифугированию, предотвращает потерю катализатора и повышает возможность его повторного использования [61,62].

В статье [36] предложена оригинальная конструкция магниторазделяемого нанокатализатора Pd на основе магнитных наноконпозитов Fe₃O₄@C (MFC) (magnetic Fe₃O₄ carbonation) (образуется путем карбонизации глюкозы в присутствии наночастиц Fe₃O₄) в качестве носителей (Рис. 1.4), а также оценена активность и стабильность нанесенных на них Pd нано-катализаторов в реакции кросс-сочетания по Сузуки, используемой для получения 4-фенилстирола Л-с₁. Показано, что эффективность катализатора сохраняется без очевидных потерь, обеспечивая получение целевого продукта с высоким выходом 96% (Таблица 1.1, № 16).



Рис. 1.4. Получение магниторазделяемого нанокатализатора Pd/MFC

Поскольку носитель является ключевым компонентом эффективного гетерогенного катализатора, в статье [37] сообщалось о получении новых макро- и мезопористых углеродных нановолокон на основе коммерчески доступного нано-CaCO₃ (Рис. 1.5).

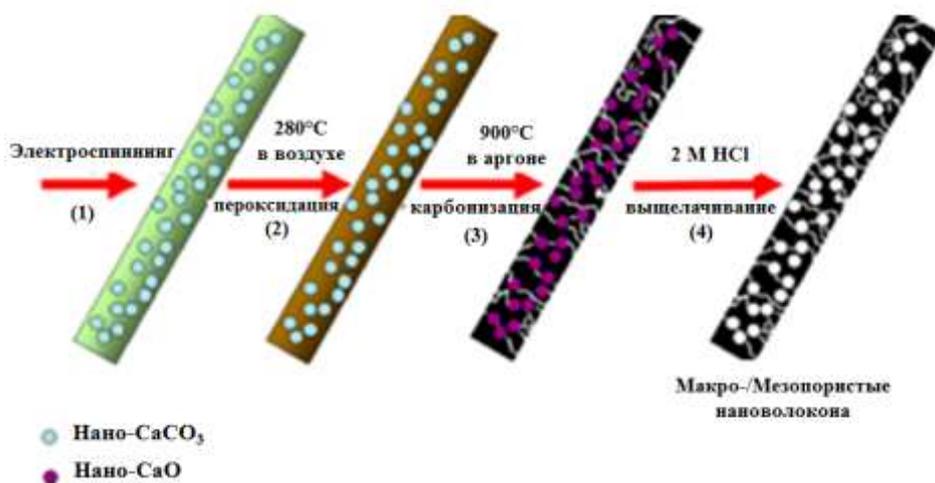


Рис. 1.5. Получение макро- и мезопористых углеродных нановолокон

Пористые углеродные нановолокна сочетают в себе преимущества одномерных структур, мезо- и макропор; при их загрузке наночастицами Pd получен катализатор Pd/G-CNF-900, который, однако, проявил невысокую каталитическую активность в реакции кросс сочетания по Сузуки, ведущей к 4-фенилстиролу Л-с₁ с низким выходом 31% (Таблица 1.1, № 17). Особенностью этого катализатора является то, что его можно

повторно использовать пять раз без снижения конверсии и селективности, причем после пяти повторных циклов, катализатор показал потерю всего 0,2% палладия.

4-(Гет)арилзамещённые стиролы могут быть также получены посредством реакций кросс-сочетания по Сузуки с использованием 4-винилфенилбороновой кислоты и (гет)арилйодидов [34-37,52,63-65]. В качестве катализаторов были использованы Pd-комплексы Pd@PANI полианилина [52] и $[Pd(PPh_3)_4]$ [63,65], или Pd наноконпозиты $[Pd@C\text{-dot-PVP}]$, $[Pd\text{-PVP}]$, $[Pd/C]$ [34], Pd@Peptide [35], $[Pd/Fe_3O_4@C (Pd/MFC)]$ [36], $[Pd/G\text{-CNFs-900}]$ [37] и $[PdNP@ \text{циклодекстрин/ LDH (Cu/Al)}]$ [64] (Схема 1.4, Таблица 1.2).

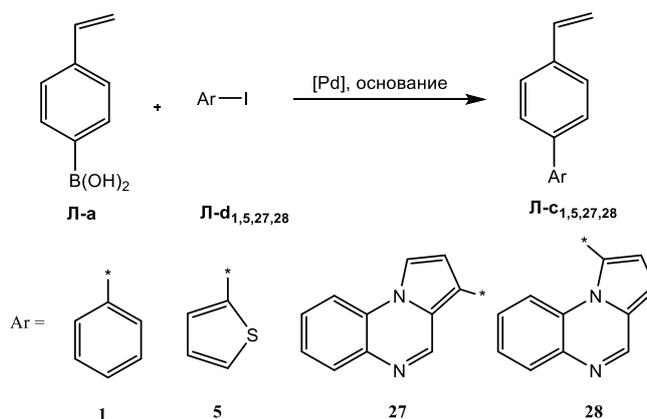


Схема 1.4

Таблица 1.2 - Примеры реакции кросс-сочетания по Сузуки между 4-винил- фенилбороновой кислотой и (гет)арилйодидами.

№	I-[Ar]	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	T, °C	Время, Ч	Выход %
1 ^[34]	L-d₁	Pd@C-dot-PVP, 0.3 Pd-PVP, 0.3 Pd/C, 0.3	K ₂ CO ₃	H ₂ O	40	8	L-c₁ , 56
						8	L-c₁ , 90
						4	L-c₁ , 93
2 ^[35]	L-d₁	Pd@Peptide, 1.5	K ₃ PO ₄	H ₂ O-EtOH 1:1 H ₂ O	25	1 4	L-c₁ , 99 ^a L-c₁ , 99 ^a
3 ^[37]	L-d₁	Pd/G-CNFs-900, 7.6 wt	K ₂ CO ₃	EtOH	Δ	1 3	L-c₁ , 55 L-c₁ , 84
4 ^[36]	L-d₁	Pd/Fe ₃ O ₄ @C, 0.3	K ₂ CO ₃	EtOH	Δ	1 2	L-c₁ , 72 L-c₁ , 97
5 ^[52]	L-d₁	Pd@PANI, 0.0322	K ₂ CO ₃	H ₂ O-EtOH 1:1	100	12	L-c₁ , 97
6 ^[64]	L-d₅	PdNP@циклодекстрин / LDH (Cu/Al), 0.5	K ₂ CO ₃	H ₂ O-EtOH 1:1	25	2	L-c₅ , 78
7 ^[63,65]	L-d_{27,28}	Pd(PPh ₃) ₄ , 5	Na ₂ CO ₃	1.4 диоксан- H ₂ O 4:1	80	5	L-c₂₇ , 67 L-c₂₈ , 49

^aВыходы определены по данным ГХ-ПИД.

Pd@C-dot-PVP: Pd-углеродные наночастицы-ПВП (поливинилпирролидон). **Pd@Peptide:** пептидное нановолокно шаблонное Pd нанокатализатор. **Pd/G-CNFs-900:** наночастицы Pd/Иерархические пористые CaO-углеродные нановолокна. **Pd@PANI:** комплекс полианилина палладия. **Pd/Fe₃O₄@C:** разделяемый магнитным полем нанокатализатор Pd на основе магнитных наноконпозитов Fe₃O₄@C (MFC) в качестве носителей. **PdNP@циклодекстрин/ LDH (Cu/Al):** слоистые двойные гидроксиды Cu/Al и наноконпозиты Pd(0/II), содержащие нативные и модифицированные циклодекстрины.

Более реакционноспособные (гет)арилйодиды [по сравнению с соответствующими бромидами] показали хорошие результаты, обеспечивая получение 4-(гет)арил-замещённых стиролов с высокими выходами (до 99%) в относительно мягких условиях. Например, с использованием фенилйодида и нанокатализатора Pd@Peptide получен 4-фенилстирол **Л-с₁** с выходом 99% при комнатной температуре (Таблица 1.2, № 2), в то время как тот же продукт из фенилбромида образуется с выходом 58% при 80°C (см. Таблица 1.1, № 16) [35].

Катализатор Pd/G-CNF-900 проявил более высокую каталитическую активность при получении 4-фенилстирола **Л-с₁** из фенилйодида (выход 84%), (Таблица 1.2, № 3) по сравнению с синтезом 4-фенилстирола **Л-с₁** из фенилбромида (выход 31%) (см. Таблица 1.1, № 18) [37].

Слоистые двойные гидроксиды (LDH- layered double hydroxides) относятся к числу широко изучаемых неорганических материалов из-за их легко настраиваемой электро- и окислительно-восстановительной активности, гибких ионообменных и интеркаляционных свойств, низкой стоимости и биосовместимости.

Композиты (MNP - metal nanoparticle)-LDH вызывают значительный интерес и, благодаря их окислительно-восстановительным и электронным характеристикам, эти наноконпозиты обладают рядом ценных каталитических свойств. В последнее время в разработке новых каталитических материалов с широким спектром применения важную роль играют также циклодекстрины. Эти носители открывают новые возможности для экологически чистого восстановления NP-каталитического металла.

Поскольку палладий занимает привилегированное положение в каталитических реакциях образования биариллов, несомненный интерес представляют синтетические методы, включающие использование PdNP, закрепленных на слоистых подложках.

Так, в статье [64] сообщается о приготовлении слоистых двойных гидроксидов Cu/Al и конпозитов Pd(0/II), содержащих модифицированные циклодекстрины HPβCD (2-гидроксипропил-*бета*-циклодекстрин) (Рис. 1.6) в качестве стабилизатора Pd(II).



Рис. 1.6. Структура 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина (HP β CD)

Полученные катализаторы PdNP@циклодекстрин/LDH (Cu/Al) были использованы в катализируемых Pd/Cu кросс-сочетаниях по Сузуки для получения арилтиофена. Исследование реакций в водной среде с разными катализаторами показало, что наилучшим катализатором является (LDH/Pd5- β CD); (Рис. 1.7) этот катализатор обеспечивает высокий выход [64] (78%) 4-(2-тиофенил)стирола Л-с₅.

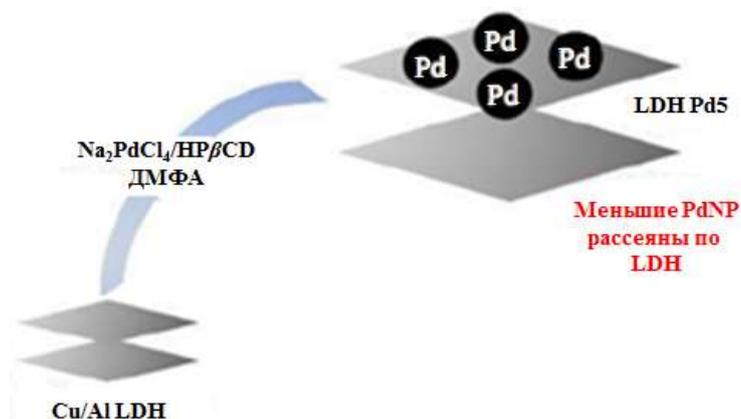


Рис. 1.7. Получение композита LDH/Pd5- β CD

Наименее реакционноспособные (гет)арилхлориды теоретически также можно использовать в реакциях кросс-сочетания по Сузуки с участием 4-винил-фенилбороновой кислоты (Схема 1.5, Таблица 1.3) [35-37,66]. Однако, на практике они, как правило, дают 4-(гет)арилзамещённые стиролы с низкими выходами, хотя есть и исключения.

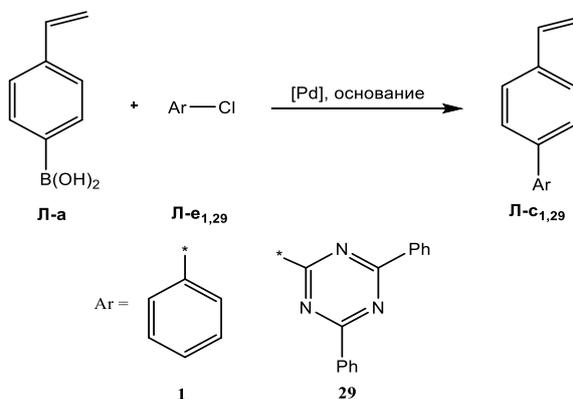


Схема 1.5

Так, нанокатализатор Pd@Peptide продемонстрировал превосходную каталитическую активность с производным хлорбензола при комнатной температуре в воде, давая целевой продукт Л-с₁ с выходом 99% (Таблица 1.3, № 1) [35].

Таблица 1.3 - Примеры реакции кросс-сочетания по Сузуки между 4-винил-фенилбороновой кислотой и (гет)арилхлоридами.

№	Cl-[Ar]	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	Т, °С	Время, Ч	Выход, %
1 ^[35]	Л-е ₁	Pd@Peptide, 1.5	NaOH	H ₂ O	25	16	Л-с ₁ , 99 ^a
2 ^[36]	Л-е ₁	Pd/Fe ₃ O ₄ @C, 0.3	K ₂ CO ₃	EtOH	Δ	1	Л-с ₁ , 6
3 ^[37]	Л-е ₁	Pd/G-CNFs-900, 7.6 wt	K ₂ CO ₃	EtOH	Δ	3	Л-с ₁ , 12
4 ^[66]	Л-е ₂₉	Pd(PPh ₃) ₄ , 5	K ₂ CO ₃	ТГФ-Н ₂ O 1.2:1	80	12	Л-с ₂₉ , -

^aВыходы определены по данным ГХ-ПИД.

Pd@Peptide: пептидное нановолокно шаблонное Pd нанокатализатор. **Pd/G-CNFs-900**: наночастицы Pd/Иерархические пористые CaO-углеродные нановолокна. **Pd/Fe₃O₄@C**: разделяемый магнитным полем нанокатализатор Pd на основе магнитных нанокомпозитов Fe₃O₄@C (MFC) в качестве носителей.

Вместо 4-винилфенилбороновых кислот в реакциях кросс-сочетания по Сузуки с (гет)арилбромидами для получения 4-(гет)арилзамещённых стиролов можно также использовать их эфиры (Схема 1.6, Таблица 1.4) [64,67-69]. Так, ряд производных 4-(гет)арилстиролов был получен с выходами от 72 до 87% с использованием Pd-комплексов [Pd(PPh₃)₄] [67-69] и [PdNP@циклодекстрин/LDH (Cu/Al)] [64].

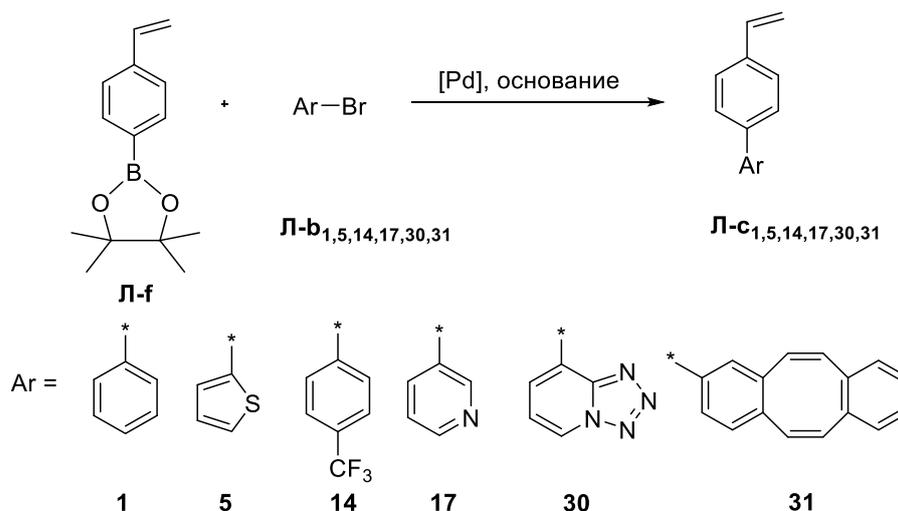


Схема 1.6

Таблица 1.4 - Примеры реакций кросс-сочетания по Сузуки между пинаколовым эфиром 4-винил-фенилбороновой кислоты и (гет)арилбромидами.

№	Br-[Ar]	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	T, °C	Время, Ч	Выход %
1 ^[67,68]	Л-б_{1,14,17,31}	Pd(PPh ₃) ₄ , 1 Pd(PPh ₃) ₄ , 5	NaOH	H ₂ O-ТГФ 1:2	110	4	Л-с₁ , 87 Л-с₁₄ , 76 Л-с₁₇ , 72 Л-с₃₁ , 84
2 ^[69]	Л-б₃₀	Pd(PPh ₃) ₄ , 5	K ₂ CO ₃	ДМЕ-Н ₂ O 1:1	80	12	Л-с₃₀ , 78
3 ^[64]	Л-б₅	PdNP@ циклодекстрин / LDH (Cu/Al), 0.5	K ₂ CO ₃	H ₂ O-EtOH 1:1	25	2	Л-с₅ , 78

PdNP@ циклодекстрин/ LDH (Cu/Al): слоистые двойные гидроксиды Cu/Al и наноконпозиты Pd(0/II), содержащие нативные и модифицированные циклодекстрины.

Помимо борорганических производных (борные кислоты и их сложные эфиры), в реакциях кросс-сочетания по Сузуки для получения 4-(гет)арилстиролов можно также использовать трифторборат калия, который нашел пока ограниченное применение. Так, в работах [70,71] показано, что винилтрифторборат калия может взаимодействовать с гетарилбромидами под действием таких Pd-катализаторов, как PdCl₂(dppf) и Pd(PPh₃)₄, с образованием 4-гетарилзамещённых стиролов с выходами 69-79% (Схема 1.7, Таблица 1.5).

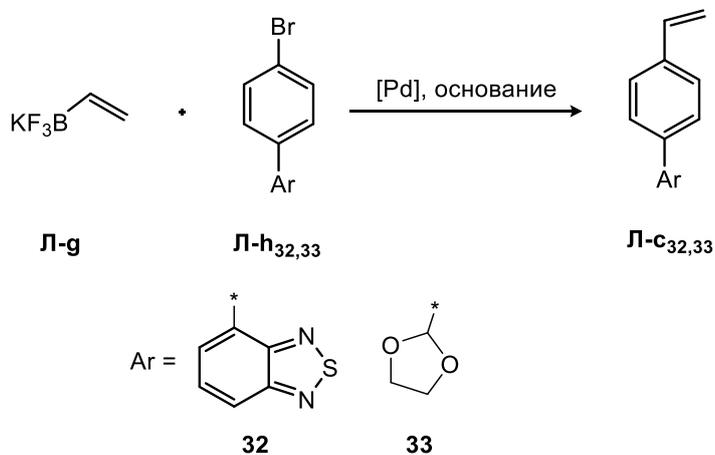


Схема 1.7

Таблица 1.5 - Примеры реакций кросс-сочетания по Сузуки между винилтрифторборатом калия и гетероарилбромидами.

№	Br-[Ar]	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	T, °C	Время, Ч	Выход %
1 ^[70]	Л-h₃₂	PdCl ₂ (dppf), 2	Cs ₂ CO ₃	H ₂ O-ТГФ 1:6.2	Δ	4	Л-с₃₂ , 79
2 ^[71]	Л-h₃₃	Pd(PPh ₃) ₄ , 1.7	K ₂ CO ₃	H ₂ O-ТГФ 1:9	Δ	24	Л-с₃₃ , 69

Дистирил(гет)арены могут быть также получены в реакциях кросс-сочетания по Сузуки с использованием 4-винилфенилбороновой кислоты и дибром(гет)аренов. В качестве катализаторов пригодны Pd-комплексы $[Pd(PPh_3)_4]$ [18] и $[Pd(dba)(PCy_3)_2]$ [29] (Схема 1.8, Таблица 1.6). По этой схеме получены новые π -сопряженные дистирил(гет)арены с выходами от 66 до 98%.

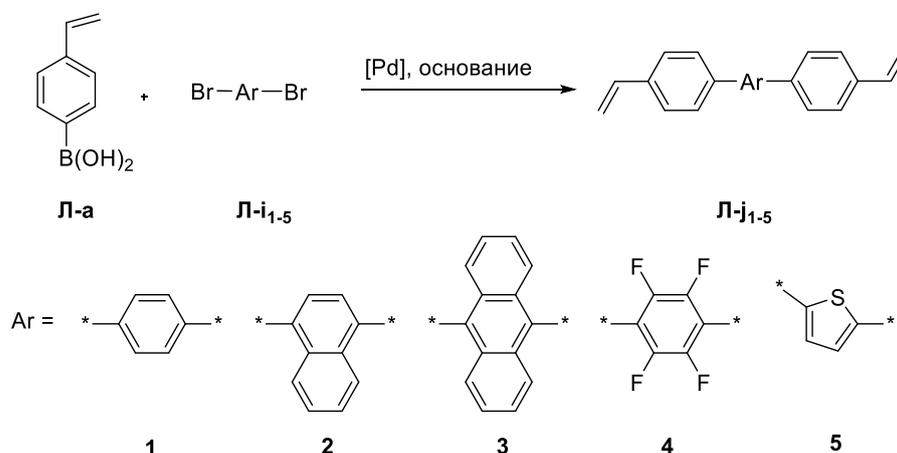


Схема 1.8

Таблица 1.6 - Примеры реакций кросс-сочетания по Сузуки между 4-винил- фенилбороновой кислотой и дибром(гет)аренами.

№	Br-[Ar]-Br	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	T, °C	Время, Ч	Выход %
1 ^[29]	L-i₁₋₅	$Pd(dba)(PCy_3)_2$, 0.4	K_2CO_3	Толуол-EtOH 1.4:1	70-80	1-18	L-j₁ , 90 L-j₂ , 98 L-j₃ , 79 L-j₄ , 76 L-j₅ , 66
2 ^[18]	L-i_{2,3,5}	$Pd(PPh_3)_4$, 1.4 $Pd(PPh_3)_4$, 2 $Pd(PPh_3)_4$, 1.5	K_2CO_3	Толуол-EtOH-ТГФ 3:1:1.5 Толуол-EtOH 3:1 Толуол-EtOH-ТГФ 3:1:1.7	85	3 6 4	L-j₂ , 95 L-j₃ , 96 L-j₅ , 95

Использование реакции кросс-сочетания по Сузуки между 4-бромстиролом и (гет)арилбороновыми кислотами.

4-(Гет)арилзамещённые стиролы могут быть получены в реакциях кросс-сочетания по Сузуки с использованием 4-бромстирола и (гет)арилбороновых кислот [18,27,30,31,50,51,72-79]. В качестве катализаторов использованы различные Pd-комплексы $Pd(PPh_3)_4$ [18,27,77,78], $Pd(dba)\{P(o\text{-tolyl})_3\}_2$ [30], Pd(II)-1,2-диаминоциклогексан [50], $PdCl_2(CH_3CN)_2$ с использованием основания Шиффа, а именно (E)-2-[(3,4-

диметоксибензилиден)амино]анилина в качестве лиганда [51], Pd(OAc)₂ с различными лигандами PCy₃ [31,75] и фосфином на основе D-глюкозамина [76], Pd(COD)Cl₂ с лигандом (вторичный оксид индолилфосфина) [73], Fe₃O₄dppPPH₂@Pd наночастицы [72], [Pd₂(HL)₂] в виде макроциклических и полимерных форм [Pd₃L₂]_n, супрамолекулярные комплексы Pd(II) на основе β-дикетонного лиганда - 1,1',1''-(бензол-1,3,5-триил)-трис(4,4-диметилпентан-1,3-диона) (H₃L) [74] и дихлор{бис[1-(дициклогексилфосфанил)-пиперидин]}палладия [79] (Схема 1.9, Таблица 1.7).

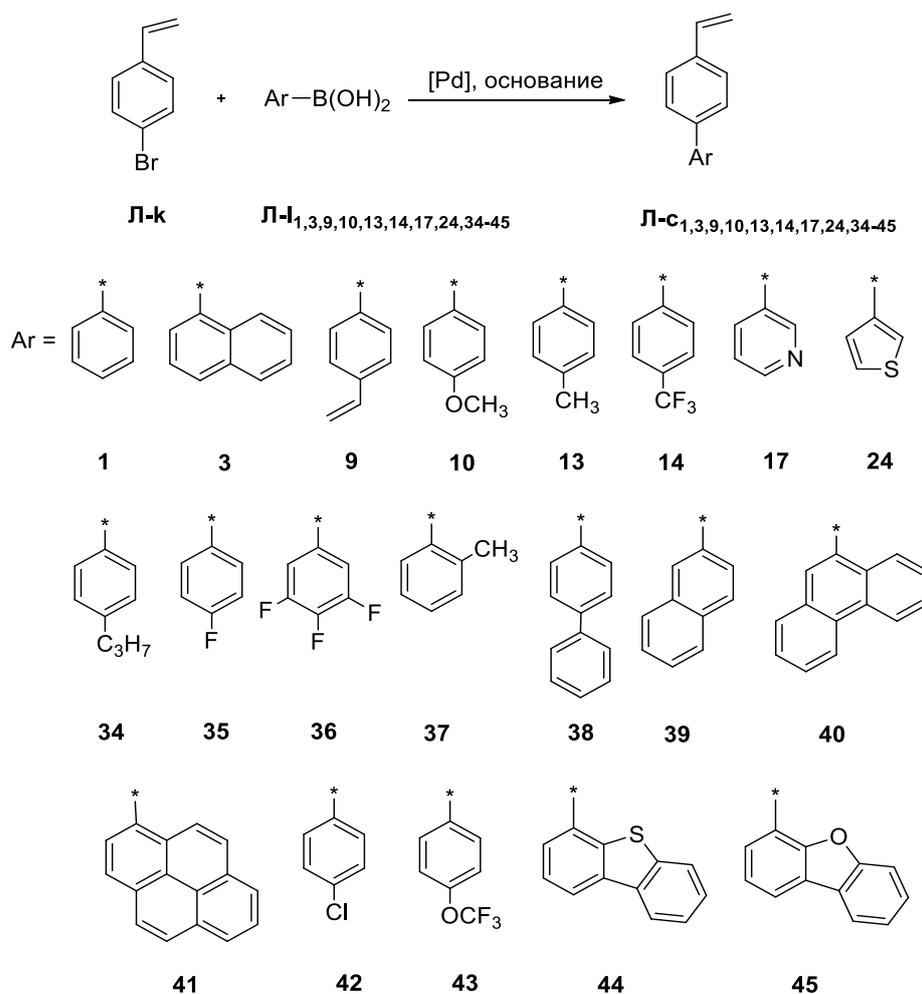


Схема 1.9

В таблице 1.7 представлены примеры условий проведения реакции кросс-сочетания по Сузуки между 4-винилфенилбороновой кислотой и (гет)арилбромидами с варьированием природы катализатора, времени и температуры. В качестве борсодержащей компоненты могут выступать замещенные бензолы, полициклические арены, а также гетероциклические соединения.

Таблица 1.7 - Примеры реакций кросс-сочетания по Сузуки между 4-бромстиролом и (гет)арилбороновыми кислотами.

№	$\text{B(OH)}_2\text{-[Ar]}$	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Выход %
1 ^[31]	Л- 1,9,10,13,14,34-39	$\text{Pd(OAc)}_2, 0.5$ $\text{PCy}_3, 1$	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Толуол	80	10 мин 10 мин 10 мин 30 мин 10 мин 10 мин 30 мин 30 мин 10 мин 20 мин 10 мин	Л-с ₁ , 91 Л-с ₉ , 74 Л-с ₁₀ , 90 Л-с ₁₃ , 83 Л-с ₁₄ , 81 Л-с ₃₄ , 86 Л-с ₃₅ , 80 Л-с ₃₆ , 83 Л-с ₃₇ , 86 Л-с ₃₈ , 85 Л-с ₃₉ , 70
2 ^[75]	Л-1,3,10,13,42,43	$\text{Pd(OAc)}_2, 1$ / $\text{PCy}_3, 2$	K_3PO_4	Толуол- H_2O 19:1	80	20 мин	Л-с ₁ , 68 Л-с ₃ , 60 Л-с ₁₀ , 64 Л-с ₁₃ , 70 Л-с ₄₂ , 62 Л-с ₄₃ , 70
3 ^[76]	Л-1 ₁	$\text{Pd(OAc)}_2, 1$ /Фосфин на основе D-глюкозамина, 3	Na_2CO_3	Толуол- EtOH 7.5:1	80	24	Л-с ₁ , 65
4 ^[51]	Л-1,13,35	$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2,$ 0.5 / основание Шиффа, 0.75	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Толуол	80	10	Л-с ₁ , 77 Л-с ₁₃ , 41 Л-с ₃₅ , 49
5 ^[50]	Л-1,9,10	комплекс Pd(II)- 1,2 диаминоциклогекс ан, 0.5	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Толуол	80	6	Л-с ₁ , 86 Л-с ₉ , 48 Л-с ₁₀ , 95
6 ^[18]	Л-1 _{40,41}	$\text{Pd(PPh}_3)_4, 1$	K_2CO_3	Толуол- EtOH 10:3	85	3 4	Л-с ₄₀ , 92 Л-с ₄₁ , 90
7 ^[27]	Л-1 ₄₁	$\text{Pd(PPh}_3)_4, 10$	K_3PO_4	ТГФ	85	12	Л-с ₄₁ , 89
8 ^[77]	Л-1 _{44,45}	$\text{Pd(PPh}_3)_4, -$	K_2CO_3	Толуол- H_2O 15:1	95	24	Л-с ₄₄ , 50 Л-с ₄₅ , 43
9 ^[78]	Л-1 ₁₇	$\text{Pd(PPh}_3)_4, 3$	K_2CO_3	Диоксан- H_2O 2:1	90	20	Л-с ₁₇ , 73
10 ^[30]	Л-1 ₁	$\text{Pd(dba)\{P(o-}$ toly $\text{l)}_3\}_2, 0.5$	K_2CO_3	Толуол- EtOH 1:1	85	12 24	Л-с ₁ , 99 Л-с ₁ , 96
11 ^[72]	Л-1 ₁	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2\text{@Pd}$ наночастицы, 0.5	КОН	Толуол	100	6	Л-с ₁ , 11
12 ^[73]	Л-1 ₁	$\text{Pd(COD)Cl}_2, 1$ / Индолилфосфин, 2	КОН	ТГФ	60	0.25	Л-с ₁ , 92

Продолжение таблицы 1.7

№	$B(OH)_2-[Ar]$	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	$T, ^\circ C$	Время, ч	Выход %
13 ^[74]	Л-1	$[Pd_2(HL)_2]$, 0.1 $[Pd_3L_2]_n$, 0.1	K_2CO_3	Толуол	110	4	Л-с₁ , 61 Л-с₁ , 81
14 ^[79]	Л-139	дихлор-бис[1-(дициклогексил фосфанил) пиперидин]палладий, 0.2	K_3PO_4	Толуол	80	0.5	Л-с₃₉ , 81

Фосфин на основе D-глюкозамина: 2-дезоксид-2-[[4-(дифенилфосфино)бензоил]амино]-D-глюкопираноза. **Основание Шиффа:** (E)-2-[(3,4-диметоксидбензилиден)амино]анилин. **Fe_3O_4 доpPPH₂@Pd:** наночастицы феррита функционализированных фосфинов, содержащие Pd. **Индолилфосфин:** таутомерная форма вторичного оксида индолилфосфина (SPOs) $C_8H_6N-Pr(OH)(^tBu)$. $[Pd_2(HL)_2]$ в виде макроциклических и полимерных форм $[Pd_3L_2]_n$ супрамолекулярных комплексов Pd(II), на основе тритопного β -дикетонного лиганда - 1,1',1''-(бензол-1,3,5-триил)-трис(4,4-диметилпентан-1,3-диона) (H_3L).

4-Винилбромбензол гладко реагирует с различными арилбороновыми кислотами, давая 4-арилзамещенные стиролы **Л-с_{1,3,9,10,13,14,34-39,42,43}** с выходами от 60 до 91% с использованием $Pd(OAc)_2/PCu_3$ (Таблица 1.7, № 1,2), причем электронные эффекты заместителей в этих арилбороновых кислотах, по-видимому, не оказывают существенного влияния на реакции кросс-сочетания [31,75].

При использовании $Pd(PPh_3)_4$ в качестве катализатора в результате реакции кросс-сочетания по Сузуки также были получены 4-арилзамещенные стиролы **Л-с_{40,41}** с выходами от 89 до 92% (Таблица 1.7, № 6,7) [18,27], а в случае 4-гетарилзамещенных стиролов **Л-с_{17,44,45}** были достигнуты выходы от 43 до 73% (Таблица 1.7, № 8,9) [77,78].

Значительные усилия были направлены на поиск наиболее благоприятных условий реакции Сузуки с учетом экономических и экологических соображений. Рассматривалось, в частности, использование воды в качестве растворителя, что достигается использованием водорастворимых лигандов и введением в реагенты полярных групп, таких как карбоксилат- и сульфат-анионы, а также катион аммония.

Многие методики, использующие воду в качестве растворителя, требуют применения больших количеств токсичных органических растворителей (для экстракции продукта из водной среды) и, как результат, они становятся неэкономичными и менее экологичными.

Прекрасным методом является также поддерживаемый водно-фазовый катализ (SAPC - supported aqueous phase catalysis), при котором каталитическая система находится в жидкой фазе, а не на границе раздела «твердое вещество - жидкость». К примеру, комплекс $Pd(OAc)_2$ с фосфином на основе 2-дезоксид-2-[[4-(дифенилфосфино)-

бензоил]амино}-D-глюкопиранозы (Рис. 1.8) является эффективным катализатором реакции кросс-сочетания по Сузуки, который можно повторно использовать четыре раза без потери активности [76].

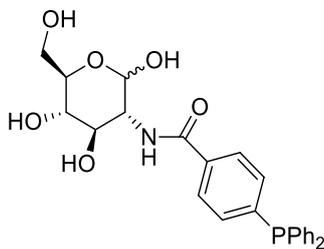


Рис. 1.8. 2-Дезокси-2-{[4-(дифенилфосфино)бензоил]амино}-D-глюкопираноза

Этот комплекс был использован в реакции кросс-сочетания между 4-винилбромбензолом и фенилбороновой кислотой в рамках концепции SAPC. Выход 4-фенилстирола **Л-с₁** составил 65% (Таблица 1.7, № 3).

В работе [51] сообщалось о результатах катализируемой палладием $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ реакции кросс-сочетания 4-винилбромбензола с фенилбороновыми кислотами, использованной для синтеза 4-арилзамещённых стиролов в присутствии несимметричного основания Шиффа - (E)-2-[(3,4-диметоксибензилиден)амино]анилина (см. Рис. 1.1) в качестве лиганда.

Фенилбороновые кислоты, содержащие как электроноакцепторные, так и электронодонорные группировки **Л-И_{3,5}**, вступают в реакцию с 4-винилбромбензолом с образованием продуктов **Л-с_{3,5}** с относительно низкими выходами 49% и 41%, однако в случае незамещенной фенилбороновой кислоты **Л-И₁** выход продукта **Л-с₁** составил 77% (Таблица 1.7, № 4).

Синтезирован также ряд 4-арилзамещённых стиролов с использованием реакции Сузуки, катализируемой комплексом Pd(II) с 1,2-диаминоциклогексаном [50]. Так, 4-винилбромбензол гладко реагирует с фенилбороновыми кислотами с образованием продуктов **Л-с_{1,9,10}** с выходами от 48 до 95 %. Реакция была успешной с незамещенной фенилбороновой кислотой **Л-И₁**, а также при наличии в ней электронодонорной группы **Л-И₁₀**, что дало продукты **Л-с_{1,10}** с выходами 86% и 95%, однако в случае с 4-винилфенилбороновой кислотой наблюдалось снижение выхода **Л-с₉** до 48% (Таблица 1.7, № 5).

Наночастицы демонстрируют гораздо более высокую каталитическую эффективность из-за большего отношения поверхности к объему [80]. Так, в статье [72] описаны наночастицы на основе феррита и функционализированных фосфинов (Рис. 1.9) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{dopPPh}_2$, содержащие Pd.

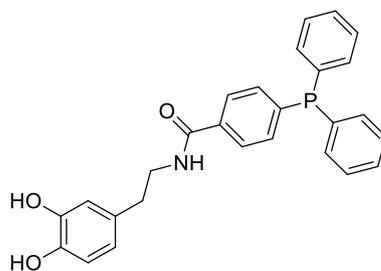


Рис. 1.9. Структура dopPPh₂

Каталитическая активность полученных наночастиц Fe₃O₄dopPPh₂@Pd была протестирована в реакции кросс-сочетания 4-винилбромбензола с фенолбороновой кислотой, ведущей к образованию продукта Л-с₁, хотя и с низким выходом 11% (Таблица 1.7, № 11). Важной особенностью указанной выше каталитической системы является то, что она не нуждается в каком-либо дополнительном фосфиновом лиганде, благодаря наличию в наночастицах Fe₃O₄dopPPh₂ фосфиновых остатков.

Следует отметить, что лиганды играют важную роль в реакции Сузуки, катализируемой комплексами переходных металлов. В течение многих лет производные фосфинов были предпочтительными для этой цели соединениями, однако фосфиновые лиганды подвержены окислению, что ведет к снижению их способности связываться с металлами. Одним из способов устранения этого препятствия является частичное окисление фосфина при одновременном сохранении его координирующей способности.

Индолилфосфиновая кислота (РА), таутомерная форма соответствующего ей вторичного оксида фосфина (SPO) (Схема 1.10), является потенциальным кандидатом и может выступать в качестве фосфинового лиганда, способного координироваться с переходным металлом. При этом, индолильный фрагмент может быть использован в качестве каркаса при получении трехзамещенных фосфинов. Делокализация π-электронов в индольной π-системе создает предпосылки для связывания с координированным переходным металлом и, таким образом, повышает прочность связи между лигандом и переходным металлом.

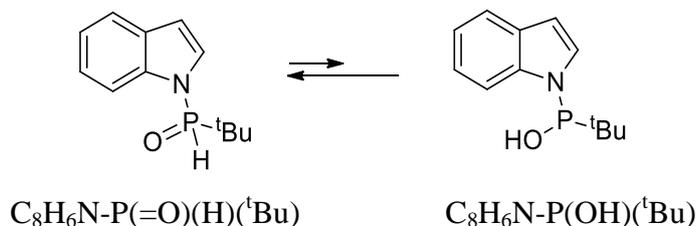


Схема 1.10. Таутомерное равновесие между индолилфосфиноксидом (SPO) и фосфиновой кислотой (РА)

Сочетая достоинства устойчивого индолильного фрагмента, а также воздухо-/влажностойкости SPO, индолилфосфины можно рассматривать как перспективный класс фосфиновых лигандов, стабильных и эффективных.

Авторами статьи [73] получен двойной палладиевый комплекс (Рис. 1.10) на основе соли палладия $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ и таутомерной формы вторичного оксида индолилфосфина (SPOs) $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}-\text{P}(\text{OH})(\text{tBu})$. Полученный комплекс использован в качестве катализатора в реакции кросс-сочетания по Сузуки между 4-винилбромбензолом и фенилбороновой кислотой, в результате которого образуется продукт **Л-с₁** с выходом 92 % (Таблица 1.7, № 12).

Аминофосфины являются удобными лигандами для катализируемых палладием реакций кросс-сочетания, поскольку они разлагаются в присутствии воды, что способствует более быстрому образованию наночастиц палладия по сравнению с их фосфиновыми аналогами [79,81].

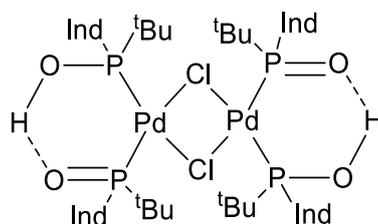


Рис. 1.10. Структура двойного палладиевого комплекса, Ind= индолил

В статье [79] сообщалось о каталитической активности комплекса дихлор-бис[1-(дициклогексилфосфанил)пиперидино]палладия в реакции кросс-сочетания по Сузуки с участием 4-винилбромбензола и 2-нафтилбороновой кислоты, ведущей к образованию продукта **Л-с₃₉** с выходом 81% (Таблица 1.7, № 14). Преимуществом этой каталитической системы является то, что она включает чрезвычайно активный и надежный катализатор, который допускает наличие различных функциональных групп, а также то, что продуктами его разложения являются дициклофосфинат, циклогексилфосфонат и фосфат, которые могут быть легко отделены от продуктов реакции, что выгодно отличает ее от большинства систем на основе фосфинов.

Лиганды, включающие несколько фрагментов β -дикетонных, могут вступать в реакцию с ионами некоторых металлов с образованием супрамолекулярных структур [74,82]. Так, к примеру, на основе β -дикетонного лиганда 1,1',1''-(бензол-1,3,5-триил)-трис(4,4-диметилпентан-1,3-диона) (H_3L) (Рис. 1.11) построен ряд супрамолекулярных комплексов Pd(II): $[\text{Pd}_2(\text{HL})_2]$ и $[\text{Pd}_3\text{L}_2]_n$. Полученные комплексы были использованы в качестве катализаторов реакции кросс-сочетания по Сузуки с участием фенилбороновой кислоты **Л-1** и 4-бромстирола [74].

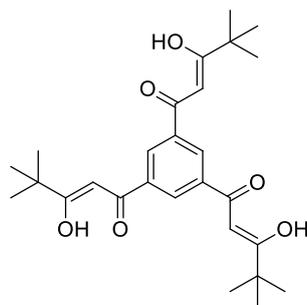


Рис. 1.11. Структура 1,1',1''-(бензол-1,3,5-триил)трис(4,4-диметилпентан-1,3-диона)

Структурные и композиционные различия макроциклических $[Pd_2(HL)_2]$ и полимерных форм $[Pd_3L_2]_n$, включающих разное количество катионов Pd(II) на одну молекулу, оказывают непосредственное влияние на катализируемые реакции. Наличие нескольких каталитических центров в одной молекуле существенно повышает эффективность реакции, катализируемой полимером $[Pd_3L_2]_n$ (выход продукта **Л-с₁** 81%), по сравнению с биядерным металлоциклом $[Pd_2(HL)_2]$, обеспечивающим выход целевого продукта **Л-с₁** 61% (Таблица 1.7, № 13).

1.1.1.2. Синтезы на основе реакции олефинирования альдегидов по Виттигу

Реагенты Виттига обычно получают из соответствующих солей метилфосфония $[Ph_3P^+CH_3]X^-$, $[Ph_3P^+CH_3]I^-$, которые в свою очередь образуются в результате реакции трифенилфосфина с соответствующими метилгалогенидами. Метилфосфониевые соли депротонируются сильными основаниями, такими как *n*-BuLi (Схема 1.11).

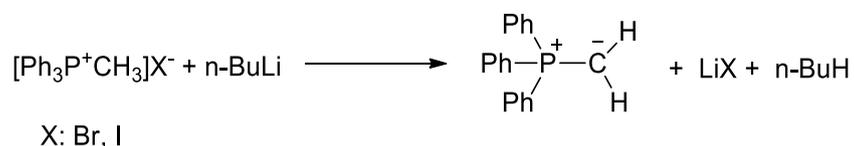


Схема 1.11. Получение реагентов Виттига

4-(Гет)арилзамещённые стиролы могут быть получены в результате реакции Виттига с использованием соответствующих альдегидов и илидов фосфора («реагентов Виттига»), генерируемых из метилфосфониевых солей [83-103] (Схема 1.12, Таблица 1.8).

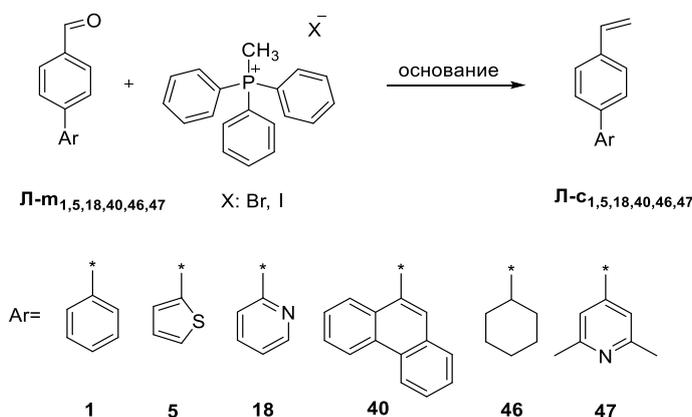


Схема 1.12

В таблице 1.8 представлены условия реакции олефинирования альдегидов по Виттигу с участием солей метилфосфония и (гет)арилальдегидов с варьированием оснований, времени и температуры.

4-(Гет)арилзамещенные стиролы получены с хорошими и отличными выходами (до 96%) при комнатной температуре с использованием таких сильных оснований, как n-BuLi, NaN, NaO^tAm и KO^tBu. При использовании слабых оснований, таких как DBU, при комнатной температуре продукт Л-с₁ образуется с низким выходом 23% (Таблица 1.8, № 10), однако при кипячении в диоксане (или толуоле) целевые продукты Л-с_{1,46} образуются с выходами от 61 до 90% (Таблица 1.8, № 4, 6, 8).

Таблица 1.8 - Примеры реакций олефинирования по Виттигу между лидами фосфора и альдегидами.

№	Альдегид	[Ph ₃ P ⁺ CH ₃ X ⁻] X ⁻ , Экв.	Основание	Растворитель	T, °C	Время, ч	Выход %
1 ^[83]	Л-м ₁	Br ⁻ , 1.1	NaO ^t Am	ТГФ- Толуол	20	3	Л-с ₁ , 96
2 ^[84-87]	Л-м _{1,18,47}	Br ⁻ , 1.1-2	KO ^t Bu	ТГФ или Et ₂ O	к.т.	1-24	Л-с ₁ , 72-95 Л-с ₁₈ , 55 Л-с ₄₇ , 70
3 ^[88-92]	Л-м _{1,5,18}	Br ⁻ , 1-1.2	n-BuLi	ТГФ	к.т.	3-12 48 24	Л-с ₁ , 78-90 Л-с ₅ , 81 Л-с ₁₈ , 89
4 ^[93-97]	Л-м ₁	Br ⁻ , 1-1.2	K ₂ CO ₃	1,4 диоксан или ТГФ	Δ	10-18	Л-с ₁ , 61-86
5 ^[98]	Л-м ₁	Br ⁻ , 1.5	NaN	ТГФ	к.т.	1-12	Л-с ₁ , -
6 ^[99]	Л-м ₄₆	Br ⁻ , 2.5	DBU	Толуол	Δ	22	Л-с ₄₆ , 70
7 ^[100]	Л-м ₄₀	Br ⁻ , 1.5	KO ^t Bu	ТГФ	30	12-16	Л-с ₄₀ , -
8 ^[101,102]	Л-м ₁	Г, 1.2-2	K ₂ CO ₃	1,4 диоксан или ТГФ	Δ	12	Л-с ₁ , 70-90
9 ^[101]	Л-м ₁	Г, 1.5	NaN	ТГФ	к.т.	12-16	Л-с ₁ , 85-95
10 ^[103]	Л-м ₁	Г, 1.1	DBU	ТГФ	к.т.	12-16	Л-с ₁ , 23

1.1.1.3. Синтезы на основе реакции гидрирования производных фенилацетилена

4-(Гет)арилзамещенные стиролы могут быть также получены путем частичного гидрирования соответствующих алкинов с использованием различных каталитических систем и источников водорода [104-115] (Схема 1.13, Таблица 1.9). Действительно, распространенным способом синтеза производных стирола является частичное гидрирование арилалкинов с концевой тройной связью.

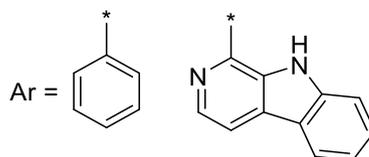


Схема 1.13

Таблица 1.9 - Примеры гидрирования производных фенилацетилена.

№	Исходное соединение	Источник водорода	Каталитическая система	Условия	Продукт, выход %
1 ^[104]	Л-<i>n</i>₁	H ₂ (8 atm)	Au _{>99} Ag ₁ NPore (5 мол.%)	Et ₂ NH, 90°C, 24 Ч	Л-<i>c</i>₁ , 81
2 ^[105]	Л-<i>n</i>₁	H ₂ (1 atm)	PdNPore (5 мол.%)	NaOH, EtOH, к.т., 16 Ч	Л-<i>c</i>₁ , 88
3 ^[106]	Л-<i>n</i>₁	H ₂ (10 экв.)	Ru(PPh ₃) ₃ Co(Cl)H (2.5 мол.%)	ТГФ, к.т., 3 Ч	Л-<i>c</i>₁ , 89
4 ^[107]	Л-<i>n</i>₄₈	H ₂ (1 atm)	Pd/C (5% w/w)	MeOH, к.т., 1 Ч	Л-<i>c</i>₄₈ , 91
5 ^[108]	Л-<i>n</i>₁	HCO ₂ H (1.5 экв.) NaO ₂ CH (20 мол.%)	Ru комплекс (1 мол.%)	DME, 90°C, 15 мин	Л-<i>c</i>₁ , 98 ^a
6 ^[109]	Л-<i>n</i>₁	HCO ₂ H (2 экв.)	Fe(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O (0.75 мол.%) тетрафос (0.75 мол.%)	ТГФ, 40°C, 5 Ч	Л-<i>c</i>₁ , >99 ^a
7 ^[110]	Л-<i>n</i>₁	PhMe ₂ SiH (1.5 экв.) H ₂ O (2 экв.)	AuNPore (2 мол.%)	CH ₃ CN, пиридин (0.5 экв.), 55°C, 8 Ч	Л-<i>c</i>₁ , 90
8 ^[111]	Л-<i>n</i>₁	EtOH, B ₂ Pin ₂ (1.2 экв.)	CuCl (10 мол.%) IMes.HCl (15 мол.%)	KO ^t Bu (1 экв.), EtOH, к.т., 12 Ч	Л-<i>c</i>₁ , 95
9 ^[112]	Л-<i>n</i>₁	H ₂ O (3 экв.) B ₂ Pin ₂ (3 экв.)	NiBr ₂ (5 мол.%) 2,2'-бипиридин (11 мол.%)	PhCO ₂ Na (1 экв.), ДМФА, 80°C, 30 Ч	Л-<i>c</i>₁ , 77
10 ^[113]	Л-<i>n</i>₁	H ₂ O (1.1 экв.) HBPin (1 экв.)	Pd(OAc) ₂ (0.8 мол.%)	CH ₂ Cl ₂ , 25°C, N ₂ , 12 Ч	Л-<i>c</i>₁ , 63
11 ^[114]	Л-<i>n</i>₁	EtOH (20 экв.)	Pd(OAc) ₂ (5 мол.%) ТЕОА (0.4 экв.)	ТГФ, 80°C, N ₂ , 24 Ч	Л-<i>c</i>₁ , 81
12 ^[115]	Л-<i>n</i>₁	H ₂ O (5 экв.)	ZnCl ₂ (10 мол.%) Zn (3 экв.)	ДМФА, 90°C, 36 Ч	Л-<i>c</i>₁ , 94

В этих реакциях селективность является ключевой проблемой и для достижения результата следует избегать чрезмерно активного протекания реакции восстановления.

Использование газообразного водорода в качестве восстановителя в реакции гидрирования имеет общепризнанные преимущества, так как в результате этого процесса не образуется отходов [116].

Катализ с использованием нанопористых металлических материалов также представляет интерес, учитывая то, что эти процессы являются потенциально экологически чистыми, а также имеется возможность сохранения каталитических свойств и вторичного использования катализаторов [117].

Известно, что золото проявляет меньшую склонность к хемосорбции водорода по сравнению с другими переходными металлами; менее эффективное образование гидрида золота и нестабильность соединения Au-H₄ делают золото слабым катализатором реакций гидрирования водородом H₂. Действительно, в большинстве случаев для гидрирования требуются высокая температура (100-250 °C) и давление (>10 атм).

Нанопористое золото (AuNPore) получают из металлических сплавов с серебром (Au_xAg_y, Au_xAl_y) (alloying - dealloying method) [104,118]. Сплавление с серебром, которое необходимо для получения AuNPore, продемонстрировало разницу в каталитической активности между двумя катализаторами, Au_{>99}Ag₁NPore и Au₉₀Ag₁₀NPore. Первый был более активен в реакции гидрирования, что означает, что меньшее количество остаточного серебра более желательно для этих реакций [104].

В статье [104] сообщалось об использовании газообразного водорода в качестве восстановителя и диссоциации связи H-H на поверхности нанопористого золота, легированного серебром (Au_{>99}Ag₁NPore) в процессе хемоселективного гидрирования алкинов до алкенов в мягких условиях (давление H₂ 8 атм, 90 °C). Следует отметить, что катализатор Au_{>99}Ag₁NPore обладал высокой хемоселективностью в процессах восстановления концевых алкинов. Так, 4-бифенилацетилен гладко подвергся частичному гидрированию, давая соответствующий алкен, а именно 4-фенилстирол C₁ с выходом 81% (Таблица 1.9, № 1). В дополнение к высокой хемоселективности, легкость извлечения и возможность повторного использования нанопористого золота делают его перспективным гетерогенным катализатором гидрирования.

В статье [105] сообщалось о хемо- и стереоселективном гидрировании алкинов до концевых алкенов с использованием нанопористого палладия без подложки (PdNPore) в качестве гетерогенного катализатора и H₂ в качестве восстановителя, причем реакция протекает в мягких условиях (комнатная температура и 1 атм H₂). Частицы Pd-H, образующиеся *in situ*, играют важную роль в достижении высокой селективности, причем

экспериментальные данные свидетельствуют о гетеролитическом расщеплении связи Н–Н на PdNPore [105]. Так, частичным гидрированием 4-бифенилацетилена получен 4-фенилстирол **Л-с₁** с выходом 88% (Таблица 1.9, № 2).

Уникальные свойства катализатора PdNPore (мягкие условия реакции, высокие хемо- и стереоселективность, допустимость замены функциональных групп, высокая стабильность и отсутствие выщелачивания) делают этот катализатор полезным для лабораторных, а также промышленных применений.

Разработан метод мягкого и высокоселективного гидрирования алкинов водородом с применением коммерчески доступного катализатора на основе гидрида рутения $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Co}(\text{Cl})\text{H}$. Гидрирование проводилось в двухкамерном реакторе с полученным *ex-situ* водородом при низком давлении и низких температурах [106]. Найденные условия реакции были применены для частичного восстановления 4-бифенилацетилена в 4-фенилстирол **Л-с₁** с выходом 89% (Таблица 1.9, № 3). Особенностью этого протокола является возможность проводить частичное гидрирование при комнатной температуре и использовать максимально только 10 эквивалентов H_2 -газа.

В статье [107] описано частичное гидрирование алкина, 1-(4-этинилфенил)-9Н-пиридо[3,4-*b*]индола с использованием Pd/C в качестве гетерогенного катализатора и H_2 в качестве восстановителя в мягких условиях (комнатная температура и 1 атм H_2), ведущее к получению конечного алкена 1-(4-винилфенил)-9Н-пиридо[3,4-*b*]индола **Л-с₄₈** с выходом 91% (Таблица 1.9, № 4).

Замена газообразного H_2 другими источниками водорода (гидрид-иона) привлекательна как с точки зрения безопасности, так и с учетом экологических особенностей процесса и использования более простого оборудования [119].

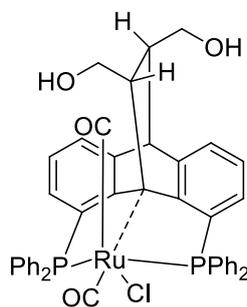


Рис. 1.12. Структура комплекса рутения

В статье [108] описан эффективный способ частичного гидрирования концевых алкинов с использованием комплекса рутения, несущего бифункциональный $\text{PC}(sp^3)\text{P}$ -лиганд (Рис. 1.12), а также формиата натрия и муравьиной кислоты в качестве восстановителя.

Механизм реакции включает поэтапный перенос гидрид-иона и протона от муравьиной кислоты на субстрат. Каталитическая система стабильна на воздухе, и реакция может быть проведена даже в присутствии в реакционной среде кислорода.

Катализатор продемонстрировал высокую активность и селективность в процессе синтеза замещенных стиролов. Так, 4-фенилстирол **Л-с₁** был получен с превосходным выходом 98% из 4-бифенилацетилена в течение 15 мин (Таблица 1.9, № 5).

Настройка состава и структуры катализатора позволяет повысить селективность гидрирования. С этой целью авторы статьи [109] разработали каталитическую систему на основе железа [Fe(BF₄)₂·6H₂O и тетрафоса] (Рис. 1.13) для высокоселективного гидрирования алкинов до соответствующих алкенов с использованием муравьиной кислоты в качестве донора водорода в мягких условиях (при 40°C).

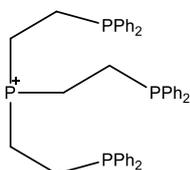


Рис. 1.13. Структура тетрафоса - *трис*[(2-дифенилфосфино)этил]фосфина

В этих условиях 4-бифенилацетилен гладко подвергается частичному гидрированию до соответствующего алкена, давая 4-фенилстирол **Л-с₁** с выходом >99% (Таблица 1.9, № 6).

Значительное внимание в последнее время уделяется этанолу и воде в качестве более безопасных реагентов и сред для гидрирования. Так, авторы статьи [110] сообщали о высокоселективном частичном гидрировании алкинов с использованием нанопористого золота без подложки (AuNPore) в качестве катализатора и органосиланов PhMe₂SiH, а также воды в качестве источника водорода. В оптимизированных таким образом условиях частичное гидрирование концевой тройной связи в 4-бифенилацетилене обеспечивает получение 4-фенилстирола **с₁** с выходом 90% и превосходной селективностью, без каких-либо примесей соответствующего алкана (Таблица 1.9, № 7). Важно, что катализатор AuNPore может быть легко извлечен и повторно использован без потери каталитической активности.

С учетом стоимости реагентов, а также экологических ограничений, замена драгоценных металлов и токсичных добавок, отравляющих катализатор, представляется особо важной задачей. В этой связи, реагенты на основе соединений дибора, такие как B₂(OH)₄ и B₂Pin₂ {*бис*-(пинаколато)диборон [(CH₃)₄C₂O₂B]₂}, вызывают интерес в качестве источников гидрид-иона при взаимодействии с водой или этанолом [120-122].

Так, в статье [111] описан эффективный способ частичного гидрирования алкинов, катализируемого системой $\text{CuCl}/\text{IMes.HCl}$ [IMes.HCl - 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-имидазолий хлорид] (Рис.1.14), использованной для получения алкенов с применением смеси реагентов этанол/ B_2Pin_2 в качестве источника водорода, причем этанол выступает в этой реакции как в роли растворителя, так и в качестве донора водорода.

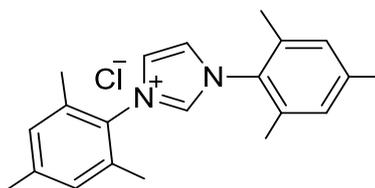


Рис. 1.14. Структура 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолий хлорида

Настоящий протокол обладает рядом преимуществ, таких как мягкие условия реакции (комнатная температура), недорогой катализатор, отличная селективность и высокий выход 4-фенилстирола **Л-с₁** 95% (Таблица 1.9, № 8).

В статье [112] описан способ частичного гидрирования ацетиленов водой, катализируемый NiBr_2 и 2,2'-бипиридиновым лигандом (4,4'-диметокси-2,2'-бипиридин) (Рис. 1.15), с использованием борного реагента B_2Pin_2 для активации H_2O .

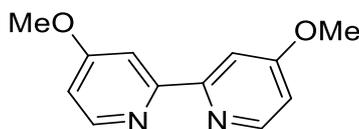


Рис. 1.15. Структура 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридина

Состав и строение конечных алкенов зависят от выбора оснований, которые влияют на свойства каталитических соединений никеля, а также от выбора растворителя, оказывающего сильное влияние на реакционную способность. Так, 4-фенилстирол **Л-с₁**, был получен с хорошим выходом 77% при использовании PhCO_2Na в качестве основания и ДМФА в качестве растворителя (Таблица 1.9, № 9).

Сравнительно стабильный HBPin (пинаколборан $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BO}_2$) в виде гидрида может генерировать газообразный водород [123], который, однако, редко используется отдельно в качестве источника водорода, потому что одного эквивалента H_2 , полученного из HBPin , недостаточно для гидрирования алкинов в присутствии металлического катализатора. По этой причине авторы статьи [113] разработали эффективный способ гидрирования алкинов с использованием HBPin с добавлением воды в качестве источников водорода.

Активные нанометаллические частицы могут быть сформированы при использовании HBPin в качестве восстановителя и они, действительно, эффективны в процессах гидрирования. Так, нанопалладиевый катализатор, полученный *in situ* из

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и NBPin , значительно повысил эффективность селективного гидрирования, обеспечивая синтез 4-фенилстирола **Л-с₁** в мягких условиях (25°C) с выходом 63% (Таблица 1.9, № 10).

Кроме того, на основе палладиевого катализатора $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с лигандом разработан удобный способ частичного гидрирования концевых алкинов с использованием этанола в качестве донора водорода [114].

Установлено, что использование триэтанолamina (TEA) в качестве лиганда и тетрагидрофурана в качестве растворителя в присутствии N_2 имеет решающее значение для гидрирования концевых алкинов. Действительно, система $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /триэтанолamin показала хорошую каталитическую активность при частичном гидрировании 4-биарилацетилена в присутствии этанола, давая соответствующий концевой алкен, а именно 4-фенилстирол **Л-с₁**, с выходом 81% (Таблица 1.9, № 11).

Недавние исследования реакций гидрирования, катализируемых цинком, привели к появлению привлекательного заменителя катализаторов на основе благородных металлов, с учетом дешевизны и доступности солей цинка. Так, успешно проведено катализируемое солью цинка восстановление 4-бифенилацетилена с использованием воды в качестве источника водорода и цинка в качестве восстановителя [115]. Представленный способ обеспечивает недорогое, экологически чистое и практичное получение 4-фенилстирола **Л-с₁** с выходом 94% (Таблица 1.9, № 12).

1.1.2. Методы синтеза 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов

1.1.2.1. Синтезы на основе реакции кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу

Образование связи C–N с ароматическим ядром является одной из фундаментальных задач органического синтеза, решение которой открывает путь к ароматическим аминам.

Среди методов образования связи C–N в ряду аренов, катализируемые палладием реакции кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу являются одним из наиболее эффективных способов получения ароматических аминов. Преимуществом метода по сравнению с другими подходами к созданию C–N связей с ароматическим ядром (нуклеофильное замещение легко уходящих групп, восстановительное аминирование), является то, что он допускает наличие в ароматическом кольце иных функциональных групп [124]. Механизм этой реакции включает стадии, аналогичные тем, которые известны для катализируемых палладием реакций C–C сочетания.

Известны два пути получения 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов с использованием реакций C–N кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу. Первый из них

основан на применении 4-виниланилина, который взаимодействует с соответствующими галогензамещенными (гет)аренами (Схема 1.14, путь а), тогда как во втором случае в качестве исходных веществ используются 4-галогензамещённые стиролы, которые вводятся во взаимодействие с соответствующими (гет)ариламинами (Схема 1.14, путь b).

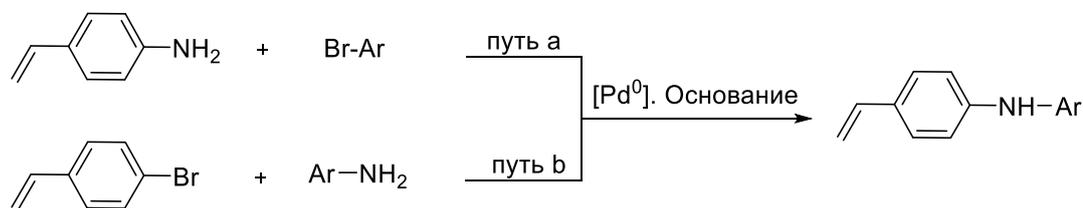


Схема 1.14

Использование реакции кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу между 4-виниланилином и (гет)арилгалогенидами

4-Гетероариламинозамещённые стиролы могут быть получены в реакциях кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу с использованием 4-виниланилина и гетарилхлоридов [125] (Схема 1.15).

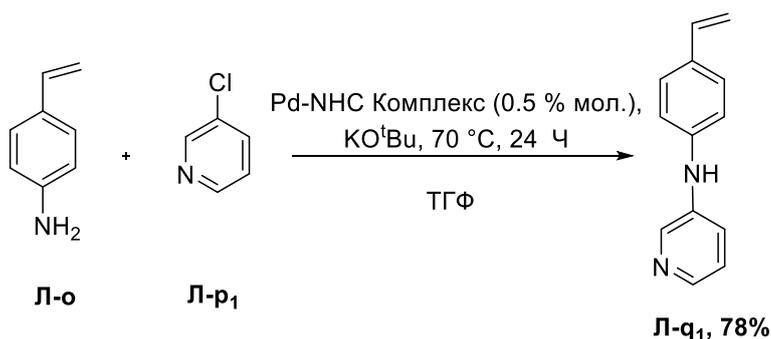


Схема 1.15

В отличие от арилгалогенидов, аминирование их аза-аналогов является более сложной задачей, особенно в тех случаях, когда атом хлора находится в неактивированном положении [126]. Кроме того, возможна координация N-атома с Pd-центром, которая может отравить катализатор [127]. Чтобы преодолеть это препятствие, синтезировано большое количество фосфинов и N-гетероциклических карбеновых лигандов (NHC- N-heterocyclic carbene) [128].

Палладациклы рассматриваются как надежные и привилегированные катализаторы в различных реакциях кросс сочетания [129]. Разработка активных комплексов Pd-NHC может быть полезной для селективного аминирования пиридинилхлоридов первичными аминами. С этой целью авторы статьи [125] использовали аценафтоимидазолилиден для получения N-гетероциклических карбеновых палладациклов. Комплекс Pd-NHC (Рис.

1.16) продемонстрировал высокую каталитическую активность и селективность в реакции аминирования 2-хлорпиридина даже при 0.5 мол. %-ной загрузке катализатора.

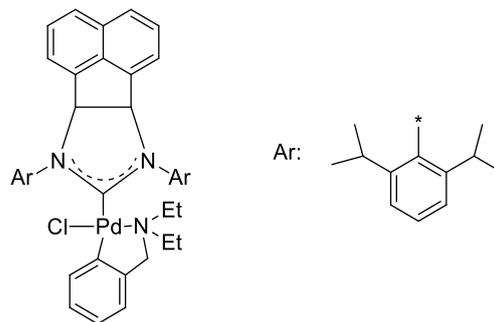


Рис. 1.16. Структура комплекса Pd-NHC

В этом случае первичный амин, 4-виниланилин, легко трансформируется в продукт аминирования, а именно в N-(пиридин-2'-ил)-4-виниланилин **Л-q₁** с выходом 78%, причем в реакции не наблюдалось образования продукта двойного аминирования.

Использование реакции кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу между 4-бромстиролом и (гет)ариламинами.

4-N-ариламинозамещённые стиролы могут быть получены в результате реакций кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу с использованием 4-бромстирола и ариламинов [130-135]. В качестве катализаторов применялись такие каталитические системы, как Pd₂(dba)₃/P(t-Bu)₃ [130-133], Pd(OAc)₂/racBINAP [134] и Pd-NHC [135] (Схема 1.16, Таблица 1.10).

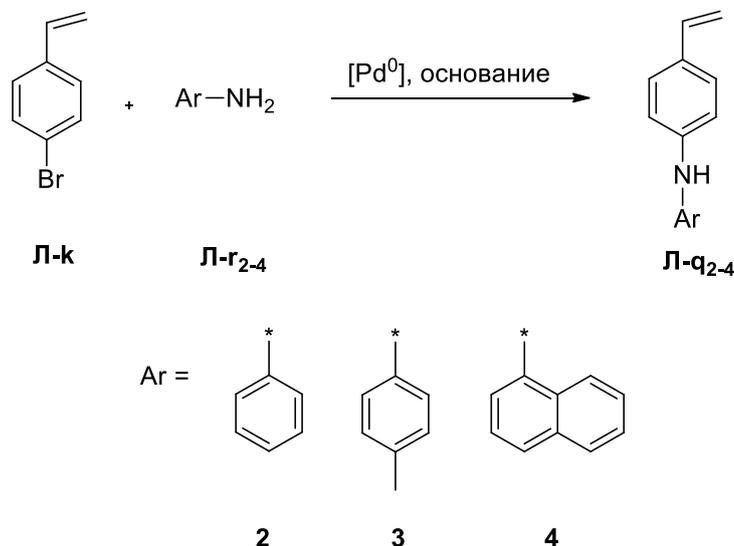


Схема 1.16

Комплекс палладия Pd₂(dba)₃ с лигандом P(t-Bu)₃ широко используется в качестве каталитической системы в реакциях кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу для получения 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов [130-133,136-146]. Эта методика

обладает высокой воспроизводимостью и обеспечивает выходы 4-ариламинозамещённых стиролов **Л-q_{2,4}** от 52 до 75 % (Таблица 1.10, № 1).

Таблица 1.10 - Примеры реакций кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу между 4-бромстиролом и ариламинами.

№	NH ₂ -[Ar]	Катализатор [Pd], мол. %	Основание	Растворитель	T, °C	Время, ч	Выход %
1 ^[130-133]	Л-r_{2,4}	Pd ₂ (dba) ₃ , 3 / P(t-Bu) ₃ , 7.3	NaO ^t Bu	Толуол	80-90	10	Л-q₂ , 71–75 Л-q₄ , 52
2 ^[134]	Л-r₂	Pd(OAc) ₂ , 2 / racBINAP, 4	NaO ^t Bu	Толуол	140 ^a	25 мин	Л-q₂ , -
3 ^[135]	Л-r_{2,3}	Pd-NHC, 0.1	KO ^t Bu	без растворителя	50	15 мин	Л-q₂ , 62 Л-q₃ , 77

^aВ условиях микроволнового излучения.

Использование микроволнового излучения (Mw) позволяет снизить время аминирования до 25 минут при катализе системой Pd(OAc)₂/ racBINAP [134] (Таблица 10, № 2).

Органические растворители остаются важным условием, влияющим на E-фактор (экологический фактор). Радикальным подходом к снижению E-фактора, связанного с растворителем, является его полное исключение из реакции [147]. Так, авторы статьи [135] разработали метод арирования аминов в расплавах для получения анилиновых производных с использованием разветвленного катализатора Pd-NHC на основе N-гетероциклических карбенов.

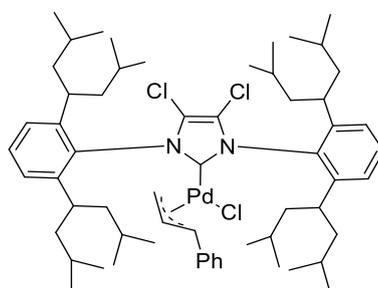


Рис. 1.17. Структура катализатора Pd-NHC

Катализатор Pd-NHC, показанный на рисунке 1.17, включает восемь изобутильных остатков в бензильных фрагментах двух N-арильных заместителей в ядре NHC, что делает его исключительно липофильным. Высокая липофильность алкильных цепей, окружающих Pd-центр, позволяет улучшить его способность мигрировать через расплавленную пасту за счет создания собственной оболочки, в которой может происходить реакция. Кроме того, в Pd центре создаются условия, которые содействуют связыванию металла с NHC, обеспечивая его высокую реакционную способность при окислительном присоединении и вступлении в каталитический цикл аминирования.

С использованием этого катализатора получены такие продукты аминирования, как N-фенил-4-виниланилин **Л-q₂** и 4-метил-N-(4-винилфенил)анилин **Л-q₃** с выходами 62% и

77%, соответственно (Таблица 1.10, № 3). О получении других 4-(гет)арил-аминозамещённых стиролов **Л-q₅₋₁₀** в реакциях кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу сообщается в патентах [136-146]. Так, в частности, 4-(гет)ариламинозамещённые стиролы **Л-q₅₋₁₀** получены аминированием 4-бром-стирола (гет)ариламинами с использованием Pd₂(dba)₃/P(t-Bu)₃ в качестве каталитической системы (Схема 1.17).

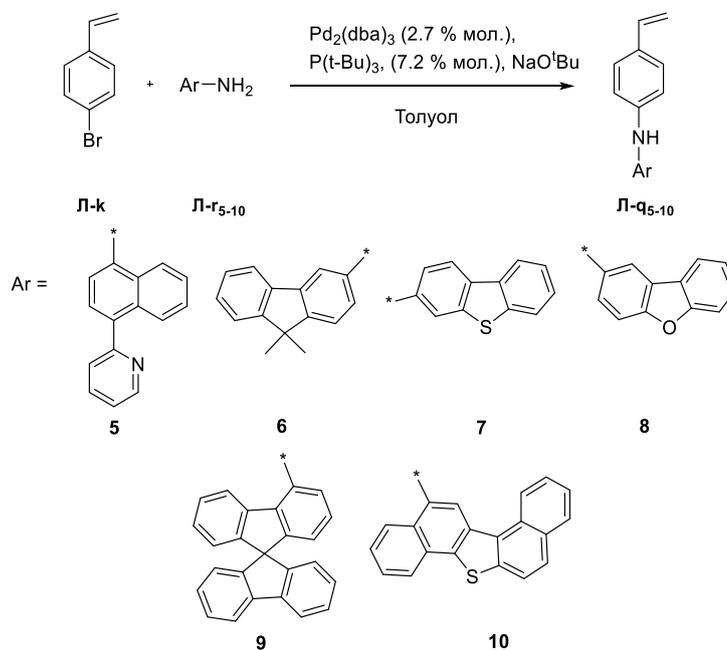


Схема 1.17

1.1.2.2. Синтезы на основе реакции кросс-сочетания по Чану–Ламу

4-(Гет)ариламинозамещённые стиролы могут быть получены в реакциях кросс-сочетания Чана–Лама с использованием 4-винилфенилбороновой кислоты и (гет)ариламинов в условиях катализа комплексами меди [148-150]. (Схема 1.18, Таблица 1.11).

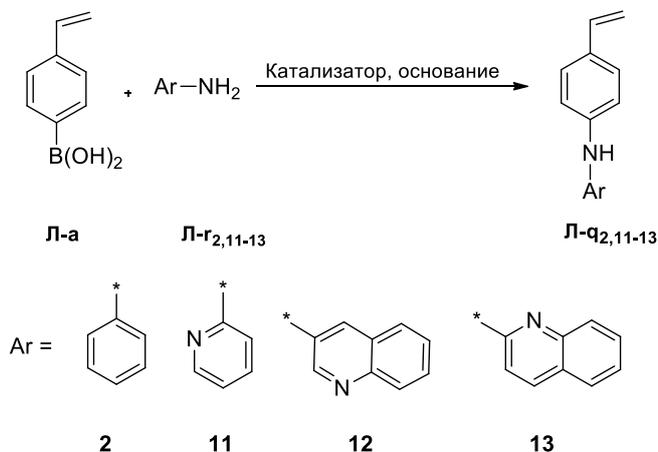


Схема 1.18

Таблица 1.11 - Примеры реакций кросс сочетания по Чану–Ламу между 4-винилфенилбороновой кислотой и (гет)ариламинами.

№	NH ₂ -[Ar]	Катализатор	Основание	Растворитель	T, °C	Время, Ч	Выход %
1 ^[148]	Л-r₁₁	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O, 1.2 Экв.	K ₃ PO ₄ ·H ₂ O	ДМСО	120	24	Л-q₁₁ , 84
2 ^[149]	Л-r_{12,13}	Cu(OAc) ₂ , 1 Экв. Пиридин, 2 Экв.	-	CH ₂ Cl ₂	25	18	Л-q₁₂ , 75 Л-q₁₃ , 68
3 ^[150]	Л-r₂	Cu комплекс, 5% мол.	-	MeOH	к.т.	24	Л-q₂ , 65

Бороновые кислоты, как известно, являются реагентами, которые широко используются для образования C-N связей в реакциях N-арилрования. В частности, 4-винилфенилбороновая кислота является эффективным арилирующим агентом.

Поскольку медь является недорогим, широко распространенным в земной коре элементом, ее применение в катализе привлекает внимание исследователей как метод проведения реакций кросс-сочетания по Чану-Ламу для формирования C-N связей. Так, к примеру, в работе [148] разработано селективное N-арилрование 2-аминопиридина арилбороновыми кислотами с использованием ацетата меди в качестве катализатора. При содействии меди продукт N-арилрования **Л-q₁₁** был получен из 4-винилфенилбороновой кислоты и 2-аминопиридина с выходом 84 % (Таблица 1.11, № 1).

Сообщается также [149] об арилировании 2- и 3-аминохинолинов в мягких условиях при комнатной температуре в присутствии пиридина и ацетата меди в качестве катализаторов. Так, 4-винилфенилбороновая кислота вступает в реакции с аминхинолинами в сухом дихлорметане, давая 3- и 2-(4-винилфениламино)хинолины **Л-q_{12,13}** с выходами 75 и 68%, соответственно (Таблица 1.11, № 2).

Поскольку в реакциях кросс сочетания по Чану–Ламу участвуют два иона меди на окислительной/восстановительной стадиях, получение лигандов, способных охватывать два иона меди (II) в одном комплексе, должно приводить к увлечению каталитической активности. С этой целью авторы статьи [150] синтезировали двухъядерный комплекс меди (II) из основания Шиффа, полученного конденсацией 2,6-диформил-4-трет-бутилфенола с двумя остатками 8-аминохинолина (в качестве лиганда) и ацетат-аниона (рис. 1.18). Полученный комплекс продемонстрировал высокую каталитическую активность в реакции кросс-сочетания анилина с 4-фенилбороновой кислотой в метаноле, ведущей к получению продукта **Л-q₂** с выходом 65% (Таблица 1.11, № 3).

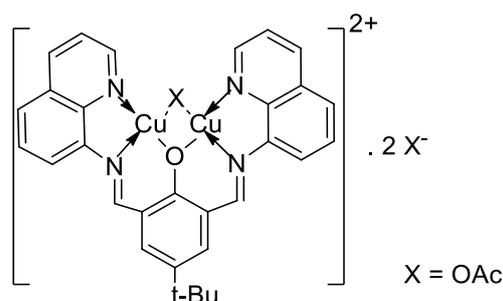


Рис. 1.18. Структура двухъядерного комплекса меди(II)

1.2. Инициаторы полимеризации стирола

Стирол может полимеризоваться как по радикальному, так и по ионному (анионному, катионному) механизмам, а также путем координационной полимеризации по методу Циглера-Натта.

Полистирол, получаемый по радикальному механизму, имеет атактическую структуру и является аморфным, его получают технически разными способами: в блоке (в массе стирола), эмульсии, суспензии или в растворах органических растворителей, в присутствии инициаторов или без них (путем термической полимеризации, реализуемой при нагревании стирола выше 100°C). Полистирол, получаемый по ионному механизму в зависимости от типа катализатора, может быть аморфным или кристаллическим (изотактическим). Полистирол, получаемый по методу Циглера-Натта в присутствии стереоспецифических катализаторов, имеет изотактическую структуру и является кристаллическим.

В этой главе будут результаты исследований по использованию химических инициаторов с целью получения аморфного высокомолекулярного ПС путем полимеризации в растворах. Исключаются процессы в суспензиях и эмульсиях, а также химические процессы, которые приводят к получению низкомолекулярного (катионного) и стереорегулярного (Циглера-Натта) полистирола. Химические инициаторы могут быть разделены на три основные группы: 1) анионные; 2) монорадикальные; 3) дирадикальные.

1.2.1. Анионные инициаторы

Реакция иницирования включает в себя присоединение отрицательного иона \bar{B} ; например, \bar{NH}_2 или \bar{R} , с образованием карбаниона (Схема 1.19).

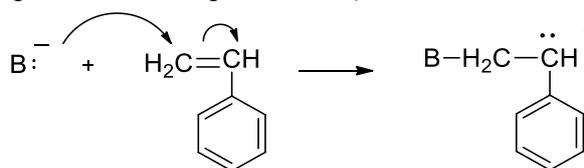


Схема 1.19

Во втором случае инициация заключается в нуклеофильной атаке аниона на β -углеродный атом стирола, в результате чего возникает новая σ -связь, а пара электронов π -связи смещается на конечный α -атом углерода (Схема 1.20).

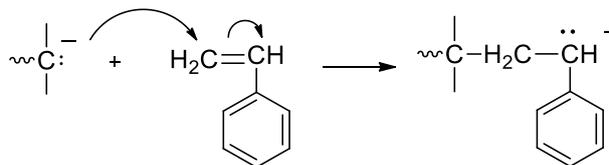


Схема 1.20

Анионная полимеризация протекает достаточно быстро при низких температурах; в большинстве случаев она легко идет и при комнатной температуре. Обрыв цепи обычно происходит за счет переноса положительной частицы, например протона от растворителя, хотя известны и другие способы обрыва.

Реакционная способность инициаторов зависит от их основности. Для полимеризации стирола требуются сильные основания: алкилы металлов, арилы металлов или амидные ионы.

Алкилы металлов. В промышленности в качестве инициаторов анионной полимеризации стирола обычно используют металлорганические соединения, такие как *n*-бутиллитий и трифенилметилнатрий. На схеме 1.21 приведены акты инициирования и роста цепи с участием *n*-бутиллития.

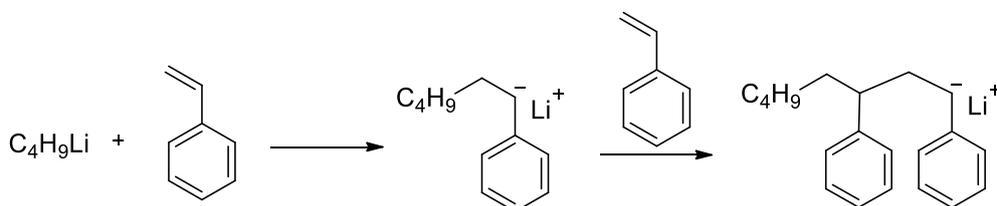


Схема 1.21

Механизм иницирования и распространения анионной полимеризации стирола с использованием NBL (*n*-бутиллитий) был предметом значительных исследований и оказался достаточно сложным [151]. Это связано с формированием ассоциированных комплексов инициатора и полистириллития, а также перекрестной ассоциацией между этими двумя видами.

Большинство исследований по анионной полимеризации стирола проводились при пониженных температурах ($< 50^\circ\text{C}$). Даже в этом случае скорость перемешивания вызывала серьезную озабоченность из-за быстрой кинетики полимеризации. Поскольку скорость анионной полимеризации чрезвычайно высока, необходимость обеспечить высокую скорость перемешивания имеет первостепенное значение.

В исследованиях [152, 153] анионной полимеризации стирола был изучен диапазон температур полимеризации 80–140°C. При этих температурах скорость полимеризации чрезвычайно высока. Кроме того, сравнительно высокая температура приводит к значительному вкладу процессов термического обрыва активных полистирольных цепей. Керн и др. [154] обнаружили, что реакция обрыва включает выделение гидрида лития (Схема 1.22). Они обнаружили, что скорости реакция обрыва при 65, 93 и 120°C составляют 0.15, 0.78 и 1.3 ч⁻¹ соответственно, т.е. наблюдается их увеличение.

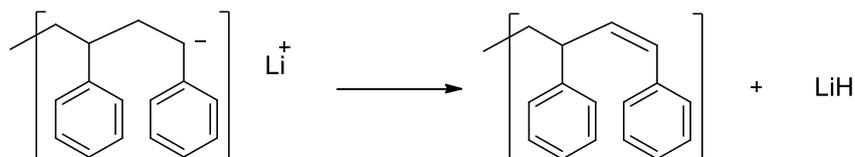


Схема 1.22

Кроме того, Придди и Пирс [152, 153] использовали растворитель (этилбензол) для переноса цепей и обнаружили, что перенос цепи в растворитель (CTS- chain transfer to solvent) был чрезвычайно высоким, поскольку высокая степень превращения мономера приводила к большому соотношению (обычно 500: 1) растворителя к мономеру (Схема 1.23).

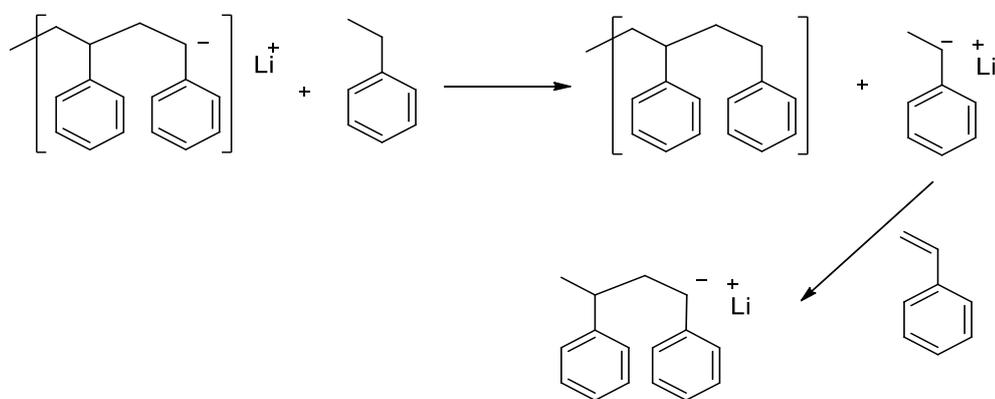


Схема 1.23

Гацке [140] использовал другой растворитель (толуол) для переноса цепей и показал, что перенос цепи в растворитель (CTS) экспоненциально возрастает с увеличением конверсии. Положительными моментами высокого переноса цепи в растворитель являются очень высокие выходы ПС при иницировании NBL и полученный ПС обладает высокой прозрачностью (низкой цветностью) [156].

Другим источником обрыва активных полимерных цепей являются примеси, в список которых входят вода, кислород, углекислый газ, бензальдегид, ацетофенон,

фенэтиловый спирт и другие. Хотя основная часть примесей может быть удалена простыми методами (например, с использованием оксида алюминия), всегда остаются следовые количества, которые можно удалить только с помощью высокоактивных абсорбентов [156]. В статье [157] продемонстрирована важность равномерного отвода тепла, контроля температуры и перемешивания для получения высококачественного ПС.

Арильные производные металлов. Особый интерес представляет процесс иницирования анионной полимеризации арильными производными щелочных металлов, так как он включает стадию переноса электрона между реагентами. Впервые ее исследовал Шварц, применяя Na-нафталин и Na-бифенил. Эти инициаторы являются и радикалами, и анионами. Полимеризация стирола Na-нафталином в тетрагидрофуране при температурах от минус 78 °С до 0 °С была первой детально изученной полимерной системой.

Таким образом, при смешении натрия и нафталина образуется комплекс с переносом заряда. При добавлении стирола последний вытесняет нафталин из донорно-акцепторного комплекса (Схема 1.24).

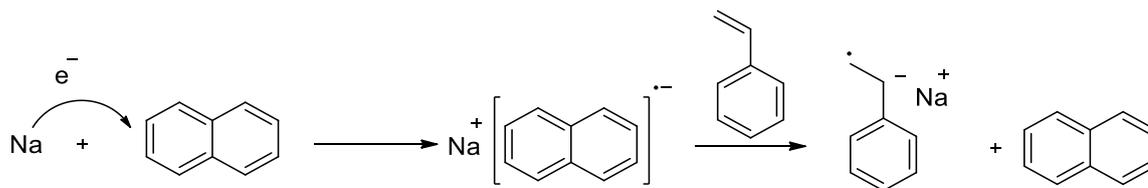


Схема 1.24

Образовавшийся анион-радикал стирола димеризуется с образованием окрашенного в красный цвет стирильного дианиона, который иницирует далее полимеризацию (Схема 1.25).

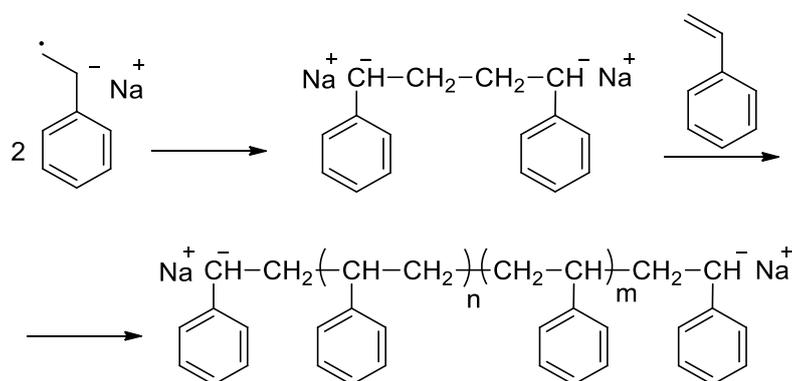


Схема 1.25

Амидные ионы. Процесс иницирования амидами щелочных металлов, таких как NaNH₂, в жидком аммиаке является классическим примером анионной полимеризации стирола (Схема 1.26).

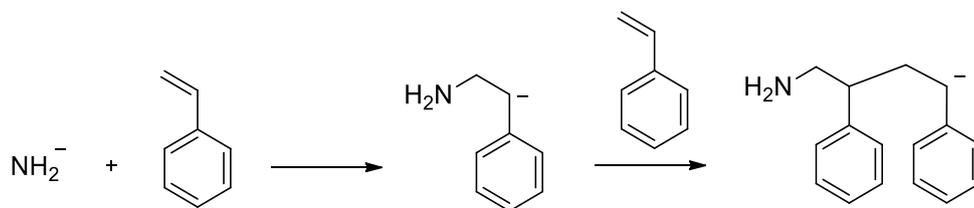


Схема 1.26

О влиянии растворителя в анионной полимеризации можно судить, исходя из значений эффективных констант скорости роста. С увеличением полярности растворителя эффективная константа скорости роста макроаниона полистирола возрастает (до трех порядков).

Влияние противоиона иллюстрируется данными анионной полимеризации стирола. Изменение в амидах природы противоиона в порядке Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ приводит к закономерному изменению константы диссоциации ионной пары что, в свою очередь, вызывает уменьшение константы скорости роста. Эффект связан с уменьшением плотности заряда противоиона и степени его сольватации растворителем в приведенном ряду [158].

1.2.2. Монорадикальные инициаторы

Полистирол может быть получен также путем термического иницирования радикальной полимеризации стирола. Первой стадией реакции является образование аддукта Дильса-Альдера из двух молекул стирола; на второй стадии имеет место перенос атома водорода от аддукта к молекуле стирола, что и приводит к возникновению радикалов, способных иницировать полимеризацию (Схема 1.27).

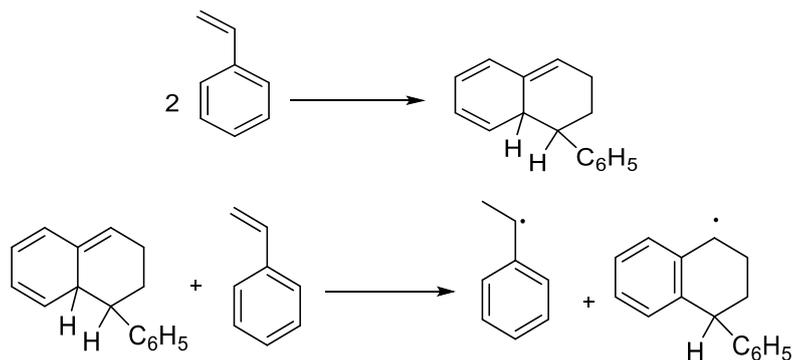


Схема 1.27

Самоиницированная полимеризация стирола имеет большую энергию активации. Так, при $127\text{ }^\circ\text{C}$ реакция проходит в течение 4 часов. Достоинство такого способа в том, что конечный полистирол не содержит примесей инициатора. Хотя он обычно загрязнен большим количеством димеров и тримеров (1-2 мас.%). Эти олигомеры могут создать проблемы при экструзии и формовании полимера.

Использование химических реагентов для получения свободных радикалов (FR) значительно снижает образование олигомеров, поскольку температура полимеризации может быть снижена для замедления димеризации по Дильсу-Альдеру.

Реакция инициирования свободными радикалами включает в себя присоединение радикала R^* к стиролу с образованием активного стирильного радикала, который иницирует далее полимеризацию (Схема 1.28).

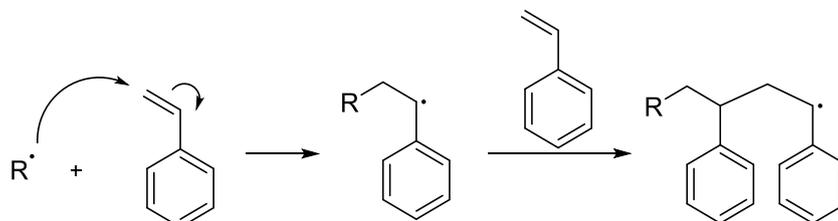


Схема 1.28

Изучено инициирование полимеризации стирола с использованием широкого ряда химически генерируемых свободных радикалов. Моно-радикальные инициаторы, которые использовались для получения ПС, в целом можно разделить на три типа: углерод-углеродные, пероксидные и азотистые.

Углерод-углеродные инициаторы. Известно, что С-С-связи могут быть ослаблены за счет стерически объемных заместителей, или расположения в напряженных циклах. В статьях [159-160] описаны попытки инициировать полимеризацию стирола с помощью 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-дицианоэтана (Рис. 1.19).

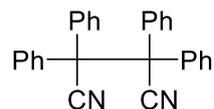


Рис. 1.19. Структура 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-дицианоэтана

Установлено, что при температуре 100°C в стироле этот инициатор расходуется относительно быстро и что молекулярная масса полимера обратно пропорциональна концентрации инициатора.

В статьях [161] показано, что инициирование полимеризации стирола с использованием бензопинакола происходит в основном за счет переноса водорода и что общая скорость пропорциональна концентрации мономера (Схема 1.29).

Исследователи [163] изучили кинетику полимеризации стирола, иницируемой различными тетразамещенными 1,2-дифенилэтанами в диапазоне температур $60-110^{\circ}\text{C}$. Было обнаружено, что кинетика полимеризации аналогична инициированию пероксидами.

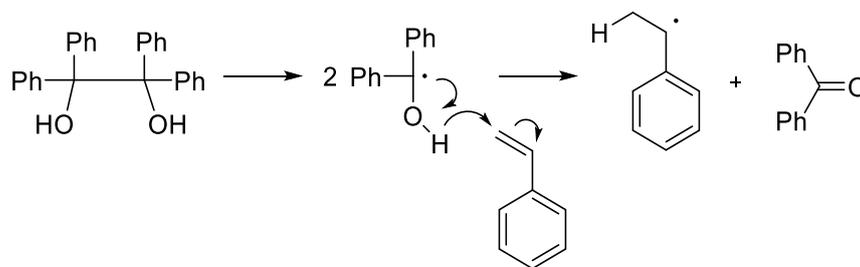


Схема 1.29

В качестве инициаторов свободных радикалов были оценены эфиры бензопинакола [164]. Показано, что инициирование полимеризации стирола с использованием 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-дифеноксизтана (Рис. 1.20) происходит не с постоянной скоростью, как при использовании классических пероксидных инициаторов, а скорее как тупиковая полимеризация (Dead-end polymerization), которая прекращается из-за истощения инициатора до того, как мономер полностью прореагирует, о чем сообщалось для AIBN при 100°C [165, 166].

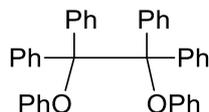


Рис. 1.20. Структура 1,1,2,2-тетрафенил- 1,2-дифеноксизтана

Кроме того, полимеризация стирола, инициированная 1,1,2,2-тетрафенил- или 1,2-дифеноксизтаном, обладает редкой особенностью. В отличие от реакций с другими инициаторами, молекулярная масса полимера при использовании этого инициатора увеличивается с повышением температуры и скорости. Этот эффект был объяснен уменьшением количества первичных радикалов, разрушающихся при повышении температуры.

В работе [164] подтверждено, что первичное радикальное разрушение было основным процессом при полимеризации стирола при 80 °С, инициированной 1,1,2,2-тетрафенил-1,2-дицианозтаном. Эти результаты также согласуются с тем, что при повышении температуры происходит более интенсивная "живая полимеризация".

Это подтверждается выводами работы [166], в которой показано, что (при температурах выше 100°C стирол полимеризуется в присутствии *бис*-(триметилсилил) бензопинакола (Рис. 1.21).

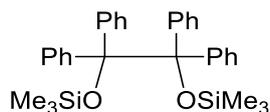


Рис. 1.21. Структура *бис*-(триметилсилил) бензопинакола

Конверсия и молекулярная масса продолжают расти с увеличением времени, демонстрируя явление "живой полимеризации", т.е. олигомеры, содержащие концевые

фрагменты инициатора, образуются в результате первичного радикального обрыва; затем связь С-С расщепляется, образуя иницирующий фрагмент и макрорадикал; и после того, как все радикалы-инициаторы израсходованы, происходят нормальные процессы роста цепи. Такое поведение лучше всего объясняется "живым" механизмом полимеризации свободных радикалов (Схема 1.30).

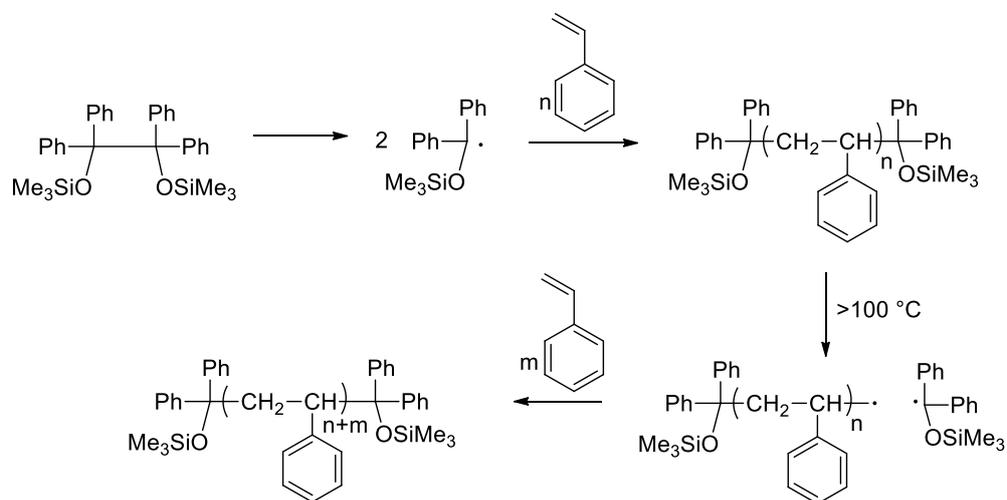
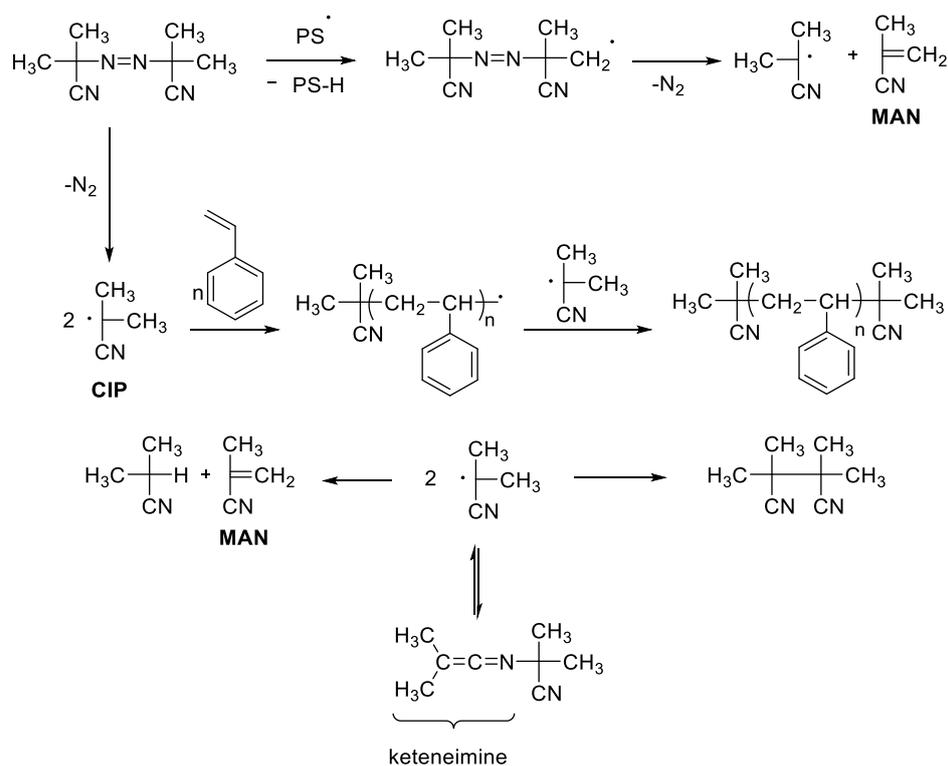


Схема 1.30

Азо-инициаторы. Хорошо известно, что некоторые азосоединения успешно инициируют полимеризацию стирола, и наиболее распространенными из них являются азо-бис-алкилнитрилы. Существует, однако, некоторая обеспокоенность, связанная с тем, что азо-бис-алкилнитрилы *in vivo* могут проявлять токсичность за счет отщепления HCN, и нагревание полимеров, полученных с использованием этих инициаторов, также высвобождает HCN [167]. Чтобы исключить эти проблемы, были предприняты попытки разработать азо-инициаторы, которые не содержат нитрильных групп [168-171]. Оказалось, что получить азо-инициаторы, не содержащие нитрильных групп, с кинетикой разложения, удовлетворительной для полимеризации стирола, весьма затруднительно.

Наиболее изученным азо-инициатором является азо-бис-изобутиронитрил (AIBN). В литературе [172-184] предлагается ряд способов, с помощью которых цианоизопропильные радикалы (CIP- cyanoisopropyl radicals) из AIBN могут включаться в полимер во время полимеризации. К ним относятся следующие процессы: 1) инициирование (присоединение к мономеру); 2) рост цепи (соединение с растущим полимерным радикалом); и 3) образование метакрилонитрила (MAN) путем диспропорционирования CIP [170] или путем отрыва атома водорода H от AIBN с последующим β-расщеплением [173, 177, 185]. Эти процессы, а также возможные реакции AIBN показаны на схеме 1.31.



Есть некоторые свидетельства того, что радикалы CIP могут вступать в реакцию в своей нестабильной кетен-иминовой форме [174]. Общая эффективность инициатора AIBN составляет около 50-60% [186]. Наличие гель-эффекта приводит к снижению эффективности инициатора из-за радикальных клеточных реакций которых возникают из-за высокой вязкости реакционной среды [187-189].

Конечным результатом является то, что дисперсность полистиролов, получаемых при высокой конверсии с использованием инициатора AIBN, довольно высока ($M_w/M_n > 5$), что не наблюдается в случае применения других инициаторов. Так, полимеризация стирола с высокой степенью конверсии при использовании перекиси бензоила дает $PD \sim 2$) [190].

Несимметричные азо-соединения также использовались для иницирования полимеризации стирола. Например, в работах [191, 192] описано применение фенил-азотрифенилметана в качестве инициатора. Показано, что при этом образуются как фенильный, так и тритильный радикалы. Фенильный радикал инициирует полимеризацию, а тритильный - нет. Вместо этого, тритильный радикал действует как улавливатель радикалов и эффективно останавливает полимеризацию путем первичного радикального связывания (схема 1.32).

В результате пространственного взаимодействия между арильными группами в полимерной цепи и фенильными группами тритильного фрагмента, связь C-C может повторно диссоциировать при повышенной температуре, что ведет к образованию

мономера, демонстрируя, тем самым, еще один пример "живой" свободнорадикальной полимеризации.

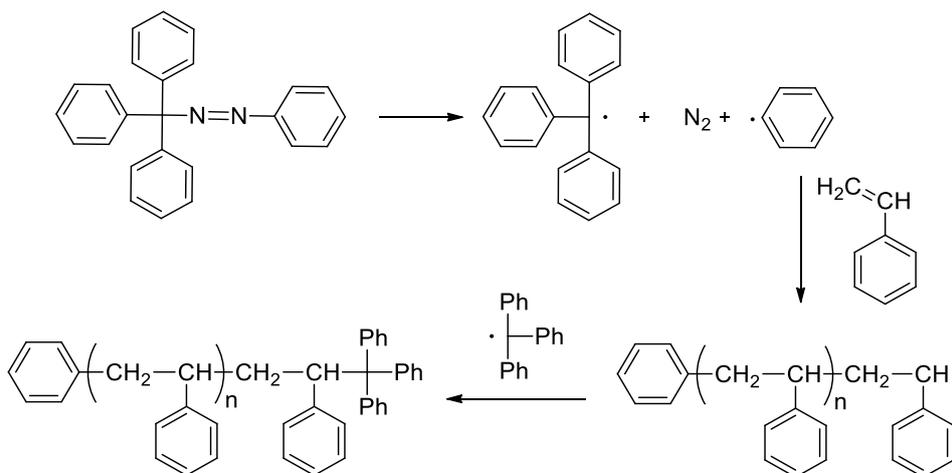


Схема 1.32

Пероксидные инициаторы. Присоединение свободных радикалов к стиролу обычно описывается как избирательный процесс, включающий эксклюзивное присоединение к незамещенному концу двойной связи, хотя на стадии инициирования, как известно, могут происходить побочные реакции.

Наиболее распространенные пероксидные инициаторы для полимеризации стирола в растворах являются источниками *трет*-алкокси или ароилокси-радикалов, либо тех и других (Схема 1.33).

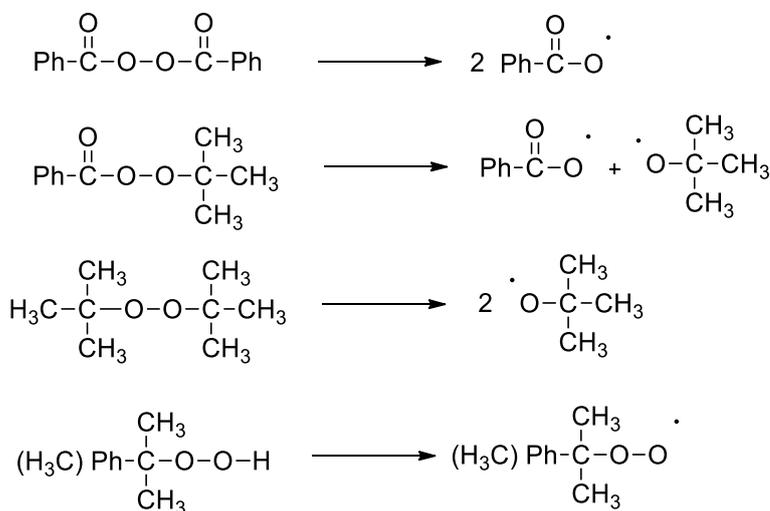


Схема 1.33

Трет-бутоксильные радикалы чрезвычайно избирательны в реакции со стиролом, давая присоединение только к менее замещенному атому углерода (концу) двойной связи. Это заметно отличается от поведения бензоилоксильных радикалов, полученных из пероксида бензоила (ВРО), которые могут присоединяться к ароматическому ядру

стирола, а также демонстрируют как головное, так и хвостовое присоединение к двойной C=C связи [193, 194] (Схема 1.34).

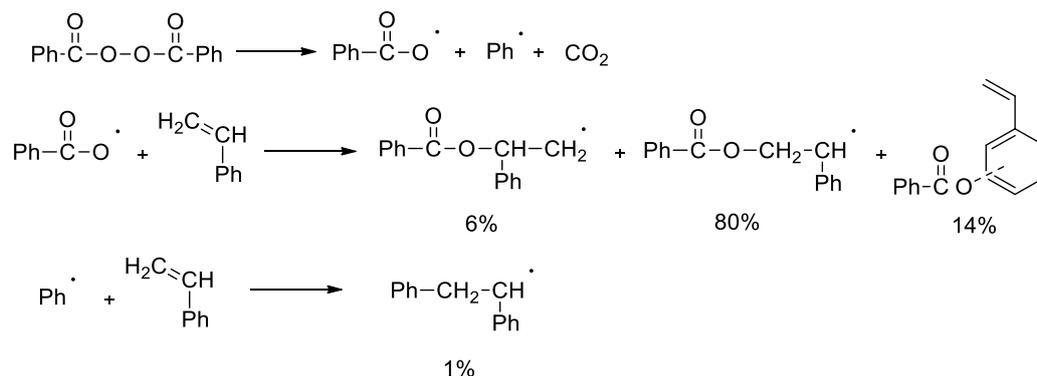


Схема 1.34

В составе продуктов полимеризации стирола, полученных под действием бензоилокислых радикалов, 80% веществ вытекает из присоединения инициатора к хвосту C=C связи стирола, в то время как присоединение к голове стирола определяет только 6% продуктов реакции. На долю продуктов ароматического замещения приходятся остальные 14%. Содержание продуктов, полученных из фенильных радикалов, было довольно низким (~ 1%), что противоречит радио-химическим исследованиям [195, 196], которые показали примерно равное количество фенильных и бензоилокислых концевых групп в ПС, полученном при иницировании ВРО.

Интересно, что реакция стирола с большинством радикалов приводит к их присоединению почти исключительно к хвосту C=C связи. Ключевое различие в селективности между бензоилокси- и *трет*-бутоксирадикалами, вероятно, обусловлено стерическими факторами. Можно ожидать, что пространственно более затрудненные *трет*-бутоксис-радикалы будут склонны к атаке более доступного хвоста C=C связи. Кроме того, бензоилокси-радикалы, вероятно, более электрофильны, чем *трет*-бутоксирадикалы (из-за электроноакцепторного эффекта карбонила), что делает их более реакционноспособными и, следовательно, менее избирательными при атаке богатой электронами молекуле стирола.

Внутри клетки как *трет*-алкокси-, так и ароилокси-радикалы подвергаются побочным реакциям. Так, *трет*-бутоксильные радикалы могут разлагаться с образованием ацетона и метильных радикалов, в то время как бензоилокисильные радикалы выделяют углекислый газ с образованием фенильных радикалов [197].

Показано, что концевые бензоилоксигруппы в полистироле, полученном с использованием ВРО в качестве инициатора, играют важную роль в иницировании термической деструкции ПС. Moad *et al.* [198] иницировали полимеризацию стирола с высокой степенью конверсии (80%) с помощью ВРО. Полимер подвергали разложению

при 300°C. Анализ полимера после нагревания показал, что все эффекты, обусловленные вторичными бензоатными группами, исчезли, в то время как первичные бензоатные фрагменты остались неизменными. Анализ GPC показал, что молекулярная масса и PD практически не изменились.

Другим подходом является использование пероксидов, содержащих азобензольные заместители. Oлаj и др. [199, 200] синтезировали ди-(3-фенилазо) замещенный бензоил пероксид и изучили его в процессе полимеризации стирола. Показано, что константа переноса цепи инициатора в этом случае на порядок выше, чем в случае ВРО.

Измерения показали, что каждая цепь имела по фенилазобензоил-пероксидному звену на каждом конце, но механизм включения заключался в иницировании цепи с последующим переносом цепи на инициатор. Электроноакцепторный характер фенилазо-заместителя повышает активность инициатора в процессах переноса цепи.

Другим классом распространенных пероксидных инициаторов полимеризации стирола в растворах являются *бис*-(*трет*-алкилдиокси)алканы. Еналев и др. [201, 202] обнаружили пероксидные связи в ПС, полученных с использованием этих инициаторов. Они пришли к выводу, что первоначальное разложение *бис*-пероксида происходило по одной из пероксидных связей, а не синхронно по обеим пероксидным связям. Они также предположили, что цепи ПС, содержащие пероксидные связи, были получены путем иницирования промежуточным пероксидом, содержащим алкоксильный радикал, как показано на схеме 1.35.

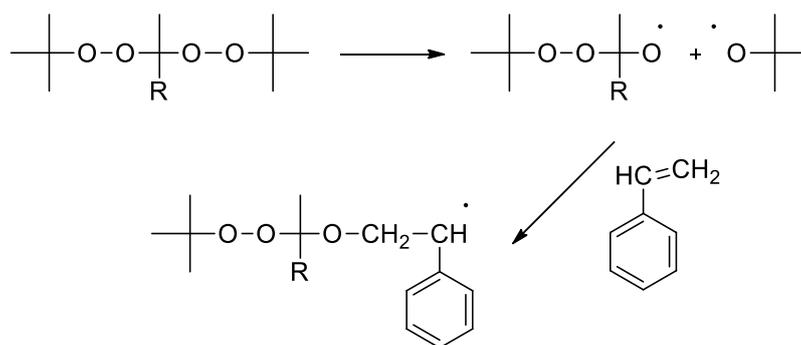


Схема 1.35

Класс пероксидов, которому при полимеризации стирола уделялось мало внимания — это гидропероксиды. В инертных растворителях гидропероксиды относительно стабильны, однако в среде свободных радикалов они подвергаются разложению. Разложение является результатом относительно высокой константы цепного переноса гидропероксида водорода.

При захвате атома водорода растущим полистирильным радикалом образуется пероксидный радикал, который присоединяется к стиролу. Аддукт стирола, вероятно,

разлагается с образованием оксида стирола и *трет*-алкокси-радикала, который впоследствии инициирует полимеризацию (схема 1.36).

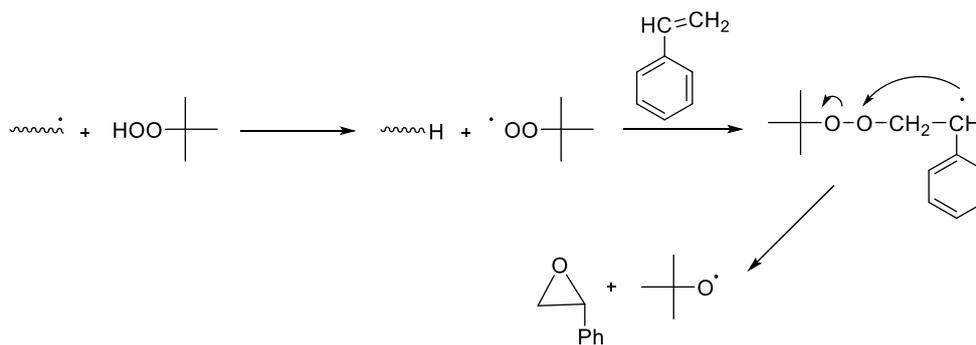


Схема 1.36

табильность, размер и электронная природа свободных радикалов сильно влияют на скорость их присоединения к виниловым мономерам. Относительную реакционную способность радикала можно оценить по энергии диссоциации его связи [203]. Кроме того, на скорость присоединения радикала сильно влияют электронные характеристики мономера. Так, акрилонитрил имеет винильную группу с дефицитом электронов ($e = 1.2$), в то время как виниловая группа стирола богата электронами ($e = -0.8$). Метильные радикалы (богатые электронами) присоединяются к акрилонитрилу в два раза быстрее, чем к стиролу, в то время как *трет*-бутоксильные радикалы (бедные электронами) присоединяются к стиролу в 57 раз быстрее. Большинство свободных радикалов, используемых для полимеризации стирола относятся, как правило, к электронодефицитным (например, *трет*-бутокси, бензоилокси и цианозопрпил).

Кроме того, *трет*-бутоксильные радикалы склонны к отрыву атомов водорода. Эта особенность нашла применение при изготовлении ПС с высокой ударной вязкостью. Так, использование инициаторов, генерирующих *трет*-бутоксильные радикалы, повышает степень связывания ПС с полибутадиеновым каучуком. Полагают, что увеличение прививки происходит из-за отрыва атомов водорода от каучуковой основы *трет*-бутоксильными радикалами [204].

Установлено [154], что термическая стабильность ПС зависит от механизма полимеризации. При нагревании до 285 °С и выдержке при этой температуре в течение 2.5 ч при различных уровнях вакуума анионный ПС теряет меньшую молекулярную массу и образует меньше мономерного стирола, чем ПС, полученный путем радикальной полимеризации; оба полимера были получены путем полимеризации в растворах.

Показано также различие в термической стабильности ПС, полученных с использованием инициаторов AIBN и пероксида бензоила. Это различие обусловлено, главным образом, теми фрагментами инициатора, которые остаются в полимере [205-207].

1.2.3. Дирадикальные инициаторы

Углерод-углеродные дирадикалы. В работах [208, 209] показана возможность получения виниловых полимеров с более высокой молекулярной массой с использованием бирадикальных инициаторов (Схема 1.37).

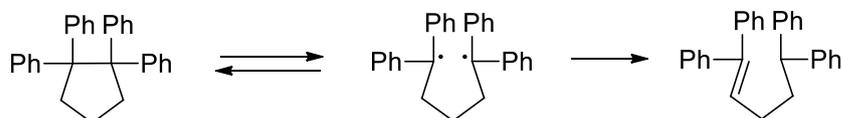


Схема 1.37

В статье [210] сообщается, что при проведении полимеризации метилметакрилата при 60°C с использованием дирадикального инициатора образуется полимер с более высокой молекулярной массой. Однако ситуация осложняется тем, что при одинаковой молярной концентрации инициаторов скорость полимеризации с дирадикальным инициатором была ниже.

Разница в эффективности двух инициаторов была объяснена с точки зрения «клеточных» превращений. Монорадикалы довольно эффективно диффундируют из клетки и вступают в реакцию с мономером, а дирадикалы находятся постоянно в клетке, из которой они не могут диффундировать. В силу этого наблюдается диспропорционирование дирадикалов, конкурирующее с инициацией.

Более поздние исследования двух радикальных С-С инициаторов [211] были сосредоточены на олигомерных простых эфирах силлпинакола, которые использовались для получения блок-сополимеров ПС и полисилоксана (Схема 1.38).

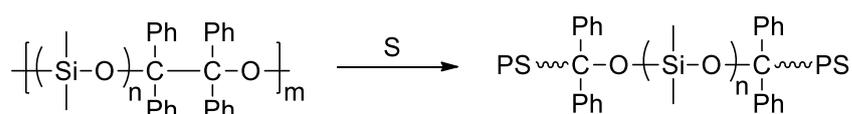


Схема 1.38

Исследованы С-С дирадикалы, полученные в процессе полимеризации стирола с использованием циклических эфиров пинакола (Рис. 1.22) [212-214].

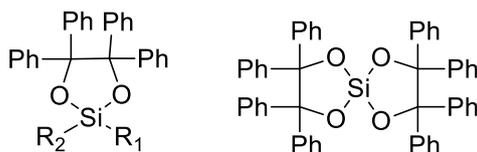


Рис. 1.22. Структура циклических эфиров пинакола

Сравнение характеристик циклических эфиров пинакола, которые дают ди- и тетрауглеродные радикалы, показывает взаимосвязь между функциональностью и молекулярной массой полимера. Из-за преобладания обрыва в результате связывания

цепи, полимеризация стирола с использованием тетрафункционального инициатора при высокой степени конверсии давала сшитый ПС.

Исследовано также участие замещенного циклопропана для получения углерод-углеродных дирадикальных инициаторов (Схема 1.39) [215, 216].

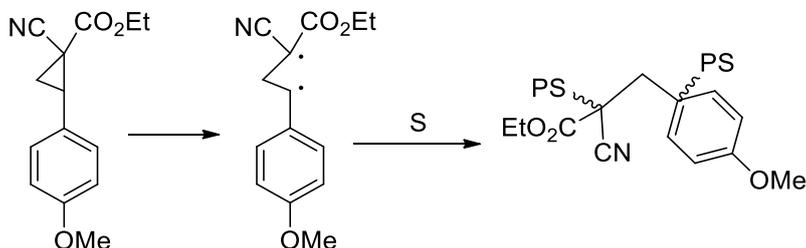


Схема 1.39

Гель-проникающая хроматография показала, что полученный ПС имеет бимодальное молекулярно-массовое распределение [215]. Низкомолекулярная фракция объясняется саморазрушением растущего дирадикала. Как только растущая дирадикальная цепочка становится достаточно длинной, концы дирадикалов удаляются друг от друга на достаточное расстояние, чтобы не замыкать друг друга. Помимо обычных димеров и тримеров стирола, обычно встречающихся при олигомеризации стирола, был получен циклический аддукт (Схема 1.40).

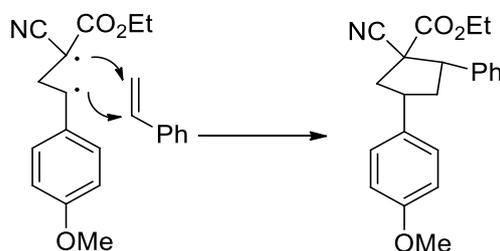


Схема 1.40

Пероксидные дирадикалы. Разработано несколько кинетических моделей полимеризации стирола в растворе: без добавления инициаторов [217-219]; с использованием одного монофункционального [220-224]; двух монофункциональных инициаторов с различным периодом полураспада [225]; симметричных дифункциональных инициаторов [226, 227] и несимметричных дифункциональных инициаторов [228-231] (Рис. 1.23). Эти исследования показывают теоретическое преимущество дифункциональных инициаторов перед монофункциональными [232].

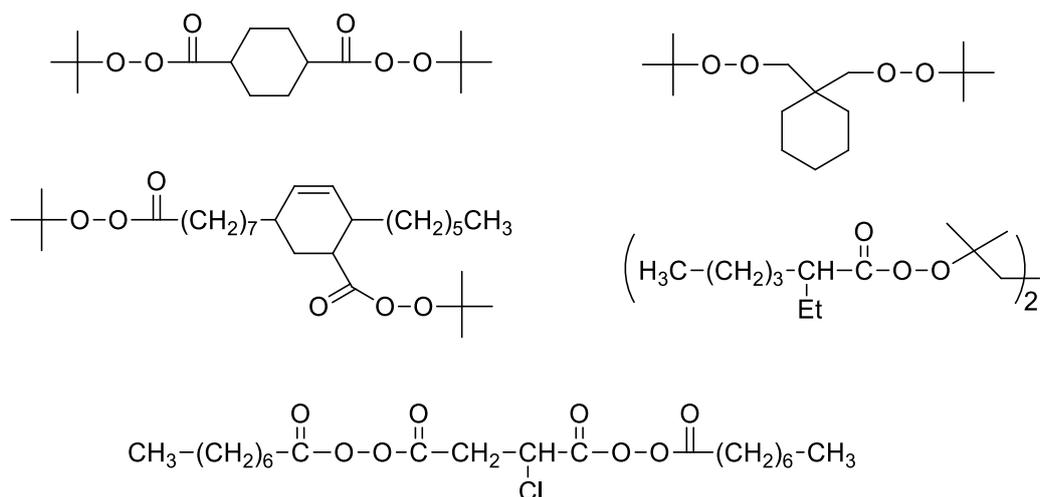


Рис. 1.23. Структуры используемых дирадикальных пероксидов

Поскольку дифункциональные инициаторы содержат более одной лабильной группы, кинетические схемы становятся довольно сложными, особенно для несимметричных дифункциональных инициаторов. Одной из причин сложного кинетического моделирования является большое количество полимерных цепочечных структур, возникающих в процессе полимеризации. При моделировании несимметричных дифункциональных инициаторов необходимо учитывать по меньшей мере десять теоретических цепных структур.

Преимущество в скорости, достигаемое при использовании инициаторов, которые дают как моно, так и ди-радикалы, в лучшем случае является лишь дополнительным. Чтобы добиться существенного увеличения скорости, необходимо использовать инициаторы, которые дают почти полностью дирадикалы.

Теоретически полимерные пероксиды должны давать дирадикалы и, следовательно, они должны способствовать получению высокомолекулярных соединений с чрезвычайно высокой скоростью. Однако исследования многофункциональных инициаторов показали, что их эффективность снижается с увеличением числа лабильных функциональных групп в молекуле [228, 233, 234], что становится ключевым препятствием для генерации дирадикалов.

Появилось значительное количество статей, описывающих использование полимерных свободнорадикальных инициаторов для повышения скорости полимеризации стирола [235-240]. Большинство из них описывают олигомерные пероксиды (DP ~ 5-10), полученные путем взаимодействия диацилхлоридов с пероксидом водорода и ведущие к образованию полиацилпероксидов.

Большинство полиацилпероксидов чрезвычайно опасны в обращении из-за их чувствительности к трению и плохой растворимости. Эти проблемы были сведены к минимуму благодаря использованию хлоридов двухосновных кислот с длинной цепью

(С18) или *бис*-гидропероксидов (вместо пероксида водорода) для получения сложных полиперэфиров.

Другой класс пероксидов, которые могут образовывать двухрадиальные соединения — это циклические пероксиды (Рис. 1.24) [241].

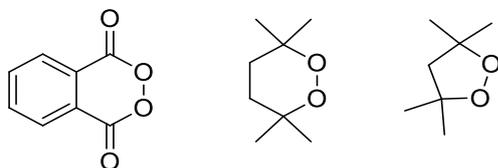


Рис. 1.24. Структуры циклических дирадикальных пероксидов

1.3. Использование 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов

Производные 4-винилбифенила могут быть использованы в качестве важных исходных соединений в органических реакциях [30,38,39,71,75,83-91,95,96,101–103,113]. Эти вещества могут также быть использованы в качестве важных функциональных мономеров для синтеза новых светоизлучающих, электролюминесцентных и зарядотранспортных полимерных материалов, используемых в сенсорах, органических светодиодах, органических транзисторах и других и фотовольтаических устройствах [1-10,32,33,40-45,66,67,70,72,77,78,92,99,134].

Сополимеры с подвесным донорным пиреновым остатком в качестве электретного слоя используются для изготовления энергонезависимых устройств оперативной памяти на органических полевых транзисторах OFET. Пиреновые фрагменты, введенные в состав устройств памяти OFET, могут быть эффективно использованы благодаря их способности улавливать дырки при приложенном напряжении смещения [242].

В статье [10] описаны случайные сополимеры Л-Р₁₋₃, полученные на основе стирола с привитыми электронодонорными остатками пирена [4-(1'-пиренил) стирола] Л-с₄₁ и винилстирольных фрагментов в различных композициях (Рис. 1.25). Сополимеры использованы в качестве полимерного электрета для накопления заряда в энергонезависимой памяти в органических полевых транзисторах OFET.

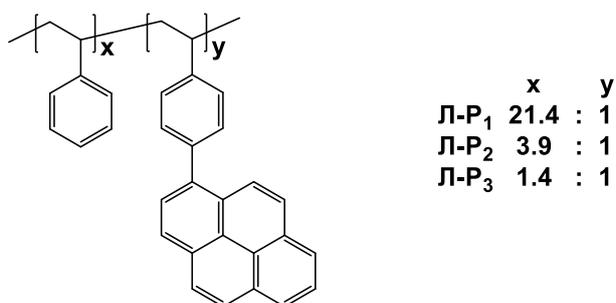


Рис. 1.25. Структура сополимеров Л-Р₁₋₃

Полимерное устройство памяти в органических полевых транзисторах OFET на основе электрета **Л-Р₃** обладает наибольшим напряжением памяти 41.8 В, длительным временем хранения 10^4 с при коэффициенте запоминания 10^5 и стабильной обратимостью (не менее 100 циклов). Таким образом, полимерный электрет с подвесными функциональными элементами обладает потенциалом для использования в качестве улавливающего слоя в устройствах оперативной памяти OFET [10].

Полимерный носитель для изготовления фосфоресцирующих полимерных светоизлучающих диодов (PhPLEDs) должен обладать не только надлежащими уровнями энергии НОМО/LUMO, соответствующими аноду/катоде, чтобы облегчить инжекцию носителей заряда, но и иметь высокий уровень триплетной энергии (E_T), чтобы предотвратить обратную передачу триплетной энергии от допирующей примеси к носителю и последующее гашение триплетных экситонов [243-245].

Растворимые гомополимеры стирола (Рис. 1.26), содержащие боковые группы фенилтрифениламина, фенилкарбазола или дикарбазола **Л-Р_{4,6}**, были исследованы в качестве исходных материалов для зеленого излучателя в фосфоресцирующих полимерных светоизлучающих диодах (PhPLEDs). Полученные материалы проявляют высокую термическую стабильность, высокий уровень триплетной энергии около 2.50-2.93 эВ и соответствующий уровень энергии НОМО (около 5.39 – 5.69 эВ) и LUMO (около 2.22 – 2.41 эВ) для устройств PLED [4].

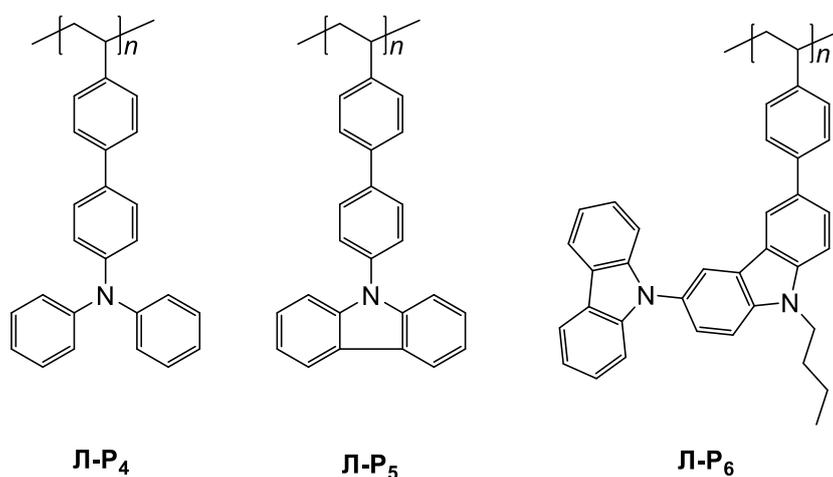


Рис. 1.26. Структуры гомополимеров **Л-Р₄₋₆**

Устройства, основанные на эмиссионных слоях, содержащих полученные материалы с фосфоресцирующей добавкой $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (4 мас.%), демонстрируют стабильное зеленое излучение с высокими эксплуатационными характеристиками [4].

Яркость и эффективность по току, могут достигать 15800 cd/m^2 и 17.5 cd/A , соответственно, при оптимальном смешивании с материалом для переноса электронов t-PBD (2-(4-бифенил)-5-(4-трет-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазолом). Кроме того, при смеси-

вании с 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазином (TRZ) были достигнуты более высокие показатели яркости (23400 cd/m²) и эффективности по току (12.3 cd/A) [4].

Полимеры, содержащие пиридиновые звенья, могут быть использованы в различных областях. Полимеризация производных стирола, содержащих пиридиновые фрагменты, была проведена из-за потенциальной возможности использования в нанотехнологиях, органической электронике, и т.д. [246-249]

В работах [32,33,250] получены амфифильные гомополимеры **Л-Р₇₋₉** на основе 2-(4-винилфенил)-пиридина **Л-с₁₈**, 3-(4-винилфенил)пиридина **Л-с₁₇** и 4-(4-винилфенил)-пиридина **Л-с₂₁** (Рис. 1.27).

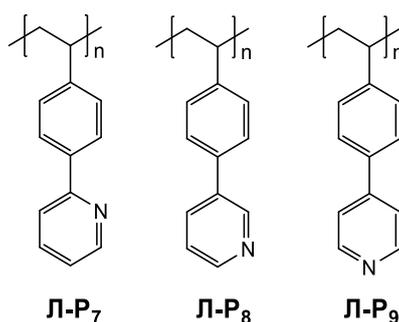


Рис. 1.27. Структуры гомополимеров **Л-Р₇₋₉**

Каждый амфифильный гомополимер содержит гидрофильное звено пиридина и гидрофобное звено стирола. Из-за амфифильных свойств гомополимеров, в зависимости от состава смеси растворителей ТГФ/вода, образуются различные коллоидные агрегаты, особенно стабильные полые мицеллы и пузырьки [32].

В полимерных светоизлучающих устройствах (PLEDs), высокореактивные металлы, такие как барий и кальций, широко используются в слое инжекции электронов (EIL-electron injection layer) для получения низких рабочих напряжений и высокой эффективности [251-253]. Однако эти металлы нестабильны на воздухе из-за их высокой реакционной способности и взаимодействию с кислородом и влагой, что приводит к ухудшению свойств устройства. Кроме того, металлы плохо растворимы в обычных органических растворителях, а для этих целей требуются стабильные материалы с определенными требованиями к растворимости [254-256]. Один из подходов заключается в использовании сильно поляризованных органических полимеров [257-259].

Виниловые полимеры с высокой растворимостью в спиртовых растворителях и хорошими пленкообразующими свойствами, такие как поли-(винилфенилпиридин) **Л-Р₇₋₉** использовались в качестве связующих для Liq (Рис. 1.28) для получения эффективных, толстых слоев для инжекции электронов [33]. Было обнаружено, что смеси Liq и полимеров обладают превосходными характеристиками инжекции электронов в виде ультратонких (1.6 нм) пленок EIL.

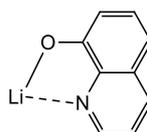


Рис. 1.28. Структура связующего агента (Liq)

Кроме того, считается, что положение азота в пиридиновом кольце влияет на свойства переноса электронов ЕП. Смешивание **Л-Р₉** с Liq улучшает напряжение возбуждения изготовленных устройств. В тонких слоях возбуждающее напряжение возрастало в порядке **Л-Р₉ < Л-Р₈ < Л-Р₇** [33]. Тонкие и толстые слои **Л-Р₉**; Liq проявляли более высокую эффективность, чем слой только из Liq, благодаря взаимодействиям между атомами Li и пиридиновыми звеньями **Л-Р₉** [33].

Иммобилизация катализатора на твердом носителе и создание каталитических реакторов с неподвижным слоем облегчает последующую очистку катализатора от продукта. Монолитный катализатор переноса гидрида иридия был подготовлен на основе иридиевого комплекса и сополимера **Л-Р₁₀** (стирол-дивинилбензол-2-(4-винилфенил)-пиридина **Л-с₁₈**) (1:1.5:1) (схема 1.41) [44].

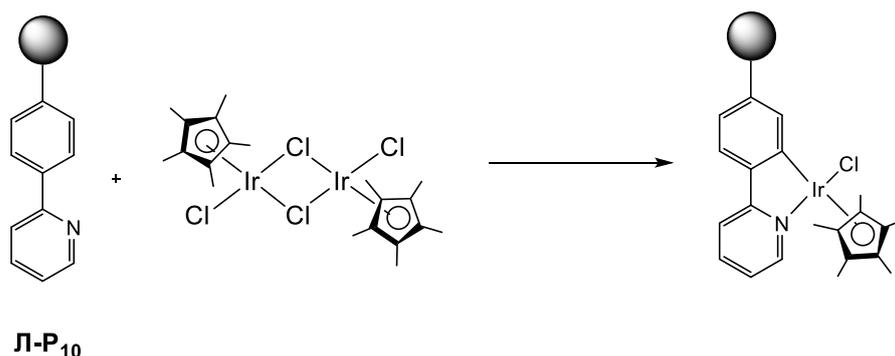


Схема 1.41

Полученный монолитный катализатор показал высокую активность в серии восстановительных процессов для альдегидов и кетонов, содержащих как алифатические, так и бензильные химические структуры [44].

В патенте [45] описаны полимеры на основе 2-(4'-винилфенил) пиридина **Л-с₁₈**. На рисунке 1.29 представлены примеры полимеров исследованных в этом патенте **Л-Р₁₁₋₁₃**.

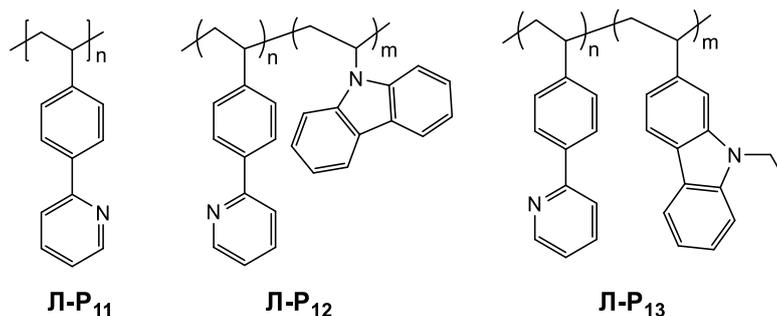


Рис. 1.29. Структуры полимеров **Л-Р₁₁₋₁₃**

Полимеры **Л-Р₁₁₋₁₃** могут быть широко использованы для фотофункциональных материалов, поскольку указанные полимеры образуют комплекс с металлическим компонентом (иридием, рутением и т.п.), обладающий интересными оптическими характеристиками (Рис. 1.30).

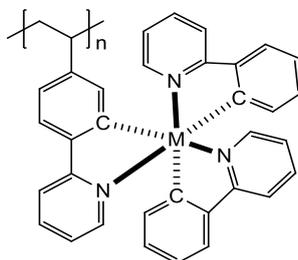


Рис. 1.30. Структура комплекса **Л-Р₁₁** с металлическим компонентом

Нанесение сопряженных полимеров на поверхность полипропилена может улучшить антистатические свойства полипропилена, поскольку сопряженная структура может передавать статические заряды. С этой целью в исследовании [40] модифицировали поверхности (пленку и порошок) полипропилена (**ПП**) с помощью сопряженных полимеров на основе 3-гексилтиофена и 3-(4-этилфенил) тиофен **Л-с₂₄**.

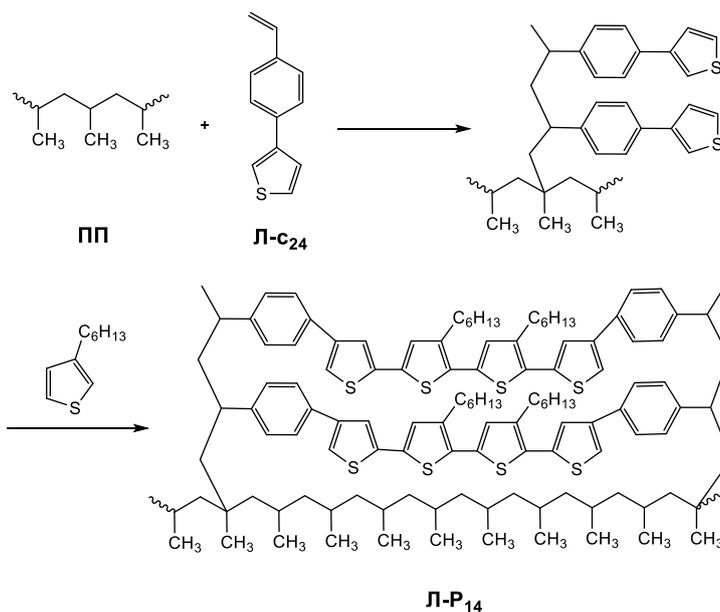


Схема 1.42

Этот процесс включает в себя две простые стадии реакции (схема 1.42). На первом этапе 3-(4-этилфенил) тиофен **Л-с₂₄** прививается к поверхности полипропилена. На втором этапе поли(3-гексилтиофен) прививается к поверхности полипропилена. Процесс прививки включает сшивку между 3-(4-этилфенил) тиофеном **Л-с₂₄** и поли(3-гексилтиофеном).

Электропроводность порошка полученного полимера **Л-Р₁₄** составляет 0.02 s/см. Обработка поверхности пленки полимера йодом I_2 расширило π -сопряжение и уменьшило

энергию запрещенной зоны с 2.40 до 2.16 eV. Термическая стабильность полипропилена была значительно улучшена за счет нанесения поли(3-гексилтиофена) на его поверхность [40].

В статье [42] описан гомополимер **Л-Р₁₅**, на основе винилового мономера **Л-с₂₅**, имеющий фрагмент бензотиофена (Рис. 1.31). Полученный гомополимер **Л-Р₁₅** имеет структурой, носящих название "полимерных щеток" (Polymer brushes), так, щетки на основе поливинилового полимера на конце серосодержащего гетероцикла (бензотиофена).

Полимер **Л-Р₁₅** растворим в органических растворителях, обладает превосходной обрабатываемостью и имеет очень хорошие механические свойства, такие как термическая стабильность и механическая прочность. Его можно использовать в качестве активного слоя в запоминающих устройствах.

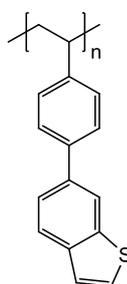


Рис. 1.31. Структура гомополимера **Л-Р₁₅**

Органические окислительно-восстановительные полимеры являются привлекательными электродными материалами для более экологичных перезаряжаемых батарей [260]. Для получения полностью органических элементов с высоким рабочим напряжением для отрицательного электрода требуются окислительно-восстановительные полимеры с низким потенциалом (<2 В по сравнению с Li|Li+).

Дибензо[*a,e*]циклооктатетраен (DBCOT) обладает уникальными окислительно-восстановительными свойствами и перспективен для электродных материалов низковольтных аккумуляторных батарей благодаря способности подвергаться обратимому двухэлектронному восстановлению (при этом центральный фрагмент - циклооктатетраен COT с восемью π -электронами превращается в 10 π -ароматический, плоский и стабильный дианион) [261-263]. (Рис. 1.32).

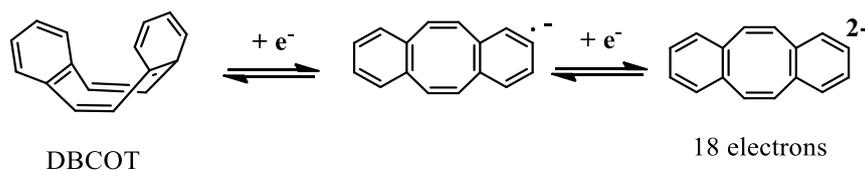


Рис. 1.32. Обратимое двухэлектронное восстановление DBCOT

В статье [67] описан линейный полимер **Л-Р₁₆** на основе мономера DBCOT с полистирольной матрицей **Л-с₃₁** с учетом его пригодности в качестве материалов для отрицательных (низковольтных) электродов (Рис. 1.33).

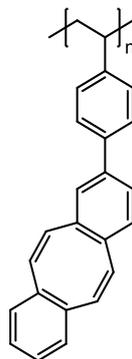


Рис. 1.33. Структура гомополимера **Л-Р₁₆**

Циклические вольт-амперометрические измерения (CV-Cyclic voltammetry) в растворах и тонких пленках полимера **Л-Р₁₆** показали четко выраженные окислительно-восстановительные процессы и демонстрируют его потенциал в качестве электродных материалов для аккумуляторных батарей [67]. Из-за конформационного изменения звеньев DBCOT при восстановлении (его форма меняется с цилиндрической на плоскую) этот полимер также представляет интерес для молекулярных приводов [67].

Обзор работ, посвящённых синтезу 4-(гет)-арилзамещенных стиролов показал, что палладий-катализируемые кросс-сочетания по Сузуки-Мияура и Бухвальду–Хартвигу получили широкое распространение как удобные способы получения 4-(гет) арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов. Предпосылками этого являются: высокая каталитическая активность комплексов палладия, обеспечивающих высокую селективность и хорошие выходы целевых продуктов, а также разнообразие исходных (гет)арилирующих агентов и доступность галогенпроизводных аренов и гетаренов.

Анализ литературы по полимерам на основе замещённых стиролов показал, что они могут быть использованы для создания полимерных светоизлучающих и зарядотранспортных материалов для светодиодов, органических транзисторов и других устройств органической электроники.

Глава 2. Синтез и свойства стиролов, модифицированных флуорофорами, и полимеров на их основе (обсуждение результатов)

2.1. Синтез и фотофизические свойства стиролов, модифицированных флуорофорами

2.1.1. Синтез 4-арилзамещённых стиролов посредством палладий-катализируемых кросс-сочетаний по реакции Сузуки—Мияуры

4-Арилзамещённые стиролы содержащие остатки полициклических ароматических соединений, являются важными функциональными мономерами. Поскольку эти соединения обладают оптической активностью и флуоресцентными свойствами в фиолетовом диапазоне, они могут быть использованы для синтеза полимеров, применяемых для создания фотовольтаических и сенсорных материалов. Это определяет интерес к синтезу и исследованию свойств новых 4-арилзамещённых стиролов.

Кросс-сочетания по реакции Сузуки—Мияуры получили широкое распространение, как один из наиболее удобных способов получения подобного рода соединений. Предпосылками этого являются: высокая каталитическая активность комплексов палладия, обеспечивающих высокую селективность и хорошие выходы целевых продуктов, а также разнообразие исходных арилирующих агентов и доступность галогенпроизводных аренов [28, 264].

В зависимости от структуры исходных реагентов в литературе возможны два пути синтеза различных 4-арилстиролов по реакции Сузуки-Мияура (см. Схема 1.2). Нами выбран путь *a*, поскольку 4-винилфенилбороновая кислота значительно дороже, чем более доступный 4-бромстирол (по данным каталога Sigma-Aldrich более, чем в 3 раза). В качестве модельной была выбрана реакция кросс-сочетания 1-бром-4-винилбензола **1** с 2-нафталинбороновой кислотой **2a** (Схема 2.1).

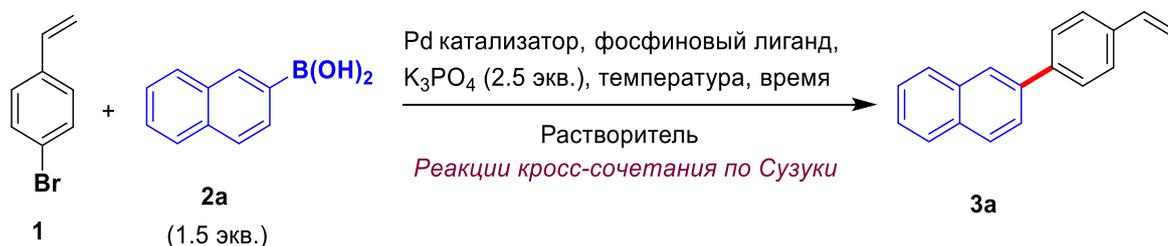


Схема 2.1

Для оптимизации условий получения 2-(4-винилфенил)нафталина **3a** на первом этапе были проверены описанные в литературе условия реакции кросс-сочетания по Сузуки—Мияура с использованием ацетата палладия (II) в качестве катализатора и трициклогексилфосфина (PCu_3) в качестве лиганда с варьированием температуры и времени протекания реакции (Таблица 2.1, Опыты 1-4) [31]. Кроме того, были

протестированы реакционные условия с применением ацетата *транс*-бис(дициклогексиламина) палладия(II) (DAPCu) (Рис. 2.1). Достоинствами катализатора DAPCu являются отсутствие необходимости инертной атмосферы в ходе проведения реакции, а также возможность масштабирования, позволяющая получать желаемые продукты в граммовых количествах [265-268].

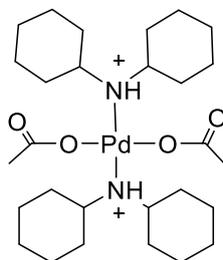


Рис. 2.1. Структура Pd-катализатора - DAPCu

Для сравнения была проведена реакция при катализе хлоридом палладия (II) без использования фосфинового лиганда [269]. Во всех реакциях в качестве основания использовали фосфат калия (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 - Оптимизация условий реакции кросс-сочетания 1-бром-4-винилбензола **1** с 2-нафталинбороновой кислотой **2a**.

Опыт	Pd катализатор ^a (мол.%)	Фосфиновый лиганд (мол.%)	Температура / Время	Растворитель	Выход 3a ^b , %
1	Pd(OAc) ₂ (1)	PCy ₃ (2)	MW, 80°C / 30 мин	Толуол–H ₂ O (20:1)	99
2	Pd(OAc) ₂ (1)	PCy ₃ (2)	MW, 80°C / 10 мин	Толуол–H ₂ O (20:1)	97
3	Pd(OAc) ₂ (1)	PCy ₃ (2)	MW, 80°C / 1 мин	Толуол–H ₂ O (20:1)	95 (81) ^c
4	Pd(OAc) ₂ (1)	PCy ₃ (2)	MW, 150°C / 1 мин	Толуол–H ₂ O (20:1)	97 (90) ^c
5	DAPCu (5)	-	25°C / 24 ч	EtOH	4
6	DAPCu (5)	-	Δ / 2 ч	EtOH	36
7	DAPCu (1)	-	MW, 80°C / 10 мин	EtOH	25
8	DAPCu (1)	-	MW, 80°C / 10 мин	Толуол–EtOH (2:1)	37
9	DAPCu (1)	-	MW, 80°C / 20 мин	Толуол–H ₂ O (20:1)	18
10	DAPCu (1)	-	MW, 80°C / 10 мин	Толуол–H ₂ O (20:1)	31
11	DAPCu (1)	-	MW, 80°C / 10 мин	Толуол	56
12	PdCl ₂ (5)	-	25°C / 24 ч	Pr ^t OH	4

Общие условия: 1-бром-4-винилбензол (**1**) (182 мг, 1.0 ммоль), 2-нафталинбороновой кислотой (**2a**) (345.45 мг, 1.5 ммоль), 2.5 экв., K₃PO₄ в 5 мл растворителя. MW – реакции в условиях микроволнового облучения (300 Вт). ^aПри катализе Pd(OAc)₂ реакции проводили в атмосфере аргона, при катализе DAPCu и PdCl₂ реакции проводили на воздухе; ^bВыход, определенный по данным ГХ–МС; ^cПрепаративный выход.

Анализ данных таблицы 2.1 показывает, что оптимальным является применение каталитической системы Pd(OAc)₂ (0.01 экв.) и PCu₃ (0.02 экв.) в смеси растворителей толуол/H₂O, взятых в соотношении 20: 1 (Таблица 2.1, опыты 3, 4) в условиях микроволновой активации, что дает сопоставимые выходы по данным ГХ с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). Отметим также, что препаративный выход соединения **3a** (90%) был выше при проведении реакции при 150 °С.

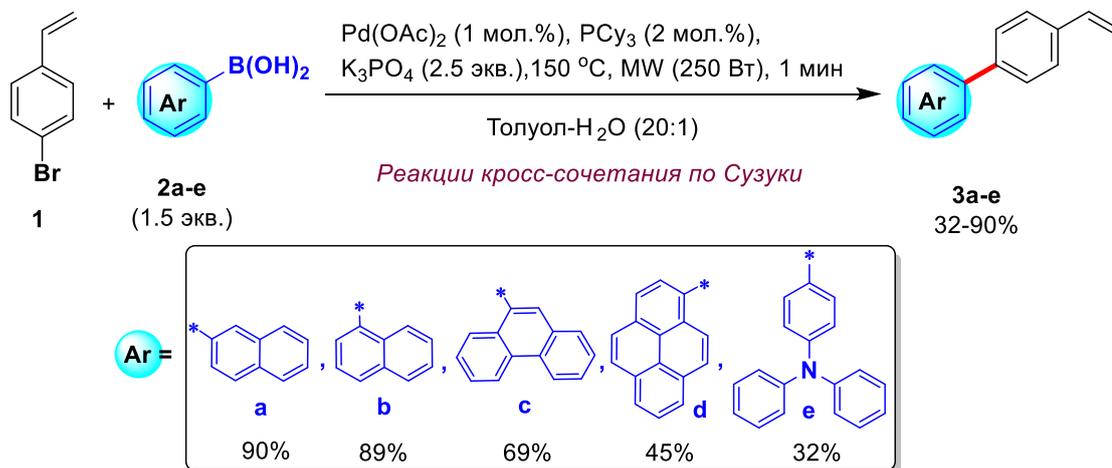


Схема 2.2

Найденные оптимальные условия использовались для проведения реакции кросс-сочетания 1-бром-4-винилбензола **1** с 1-нафталинбороновой **2b**, 9-фенантраценилбороновой **2c**, пирен-1-бороновой **2d** и 4-(дифениламино)фенилбороновой **2e** кислотами (Схема 2.2). В результате были получены соответствующие 4-арилстиролы **3a-e** с выходами от 32 до 90%. Следует отметить, что с ростом числа аннелированных бензольных колец полиароматической системы выходы значительно падают, что, возможно, вызвано увеличением стерических затруднений.

Строение 4-арилстиролов **3a-e** доказано на основании спектров ЯМР ¹H и ¹³C, а также на основании данных РСА, полученных для кристаллов 9-(4'-винилфенил)-фенантрена **3c** и *N,N*-дифенил-4'-винил-[1,1'-бифенил]-4-амина **3e** (Рис. 2.2 и 2.3).

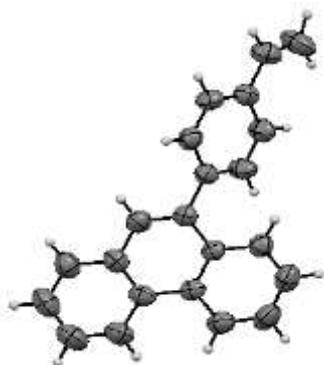


Рис. 2.2. Структура соединения **3c** согласно данным РСА.



Рис. 2.3. Структура соединения **3e** согласно данным РСА

2.1.2. Синтез 4-N-ариламиностиролов посредством палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу

Поскольку в π -сопряженных системах в образовании сопряжения принимают участие атомы с неподелённой электронной парой, такие как атом N, это может привести к увеличению сопряжения и усилению донорных свойств 4-арилзамещённых стиролов, что вызывает интерес к синтезу и исследованию свойств новых 4-N-ариламиностиролов.

Реакция C–N кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу, протекающая в присутствии палладиевого катализатора, является эффективным способом получения широкого ряда (гетеро)ароматических аминов, в том числе 4-N-ариламиностиролов [270].

Для разработки удобного метода синтеза 4-N-ариламиностиролов в качестве модельной была выбрана реакция C–N кросс-сочетания 1-бром-4-винилбензола **1** с анилином **4a**, гладко протекающая при 140°C в 1,4 диоксане в условиях активации микроволновым излучением (Схема 2.3) [134].

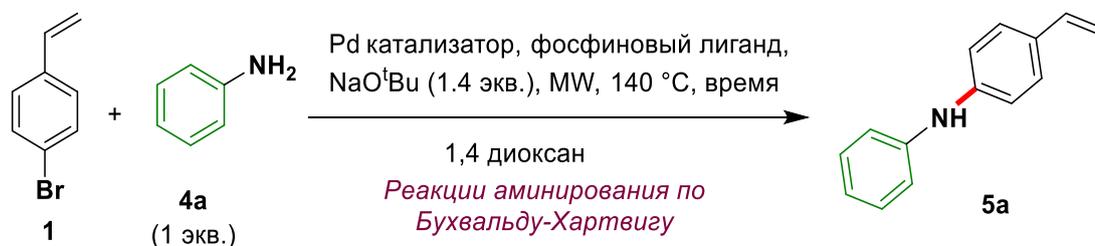


Схема 2.3

Для оптимизации условий синтеза N-фенил-4-виниланилина **5a** на первом этапе мы проверили описанные в литературе условия для аналогичной реакции кросс-сочетания по Бухвальду–Хартвигу, используя ацетат палладия (II) в качестве катализатора и *rac*-BINAP в качестве лиганда, варьируя время реакции (Таблица 2.2, опыты 1-2) [134]. Кроме того, в этих условиях были протестированы различные фосфиновые лиганды (Таблица 2.2, опыты 3-9), а также тетракис(трифенилфосфин)палладий (0) (Таблица 2.2, опыт 10). Трет-бутоксид натрия использовался в качестве основания во всех реакциях.

Таблица 2.2 - Оптимизация условий реакции кросс-сочетания 1-бром-4-винилбензола **1** с анилином **4a**.

Опыт	Pd катализатор (мол.%)	Лиганд (мол.%)	Время, мин	Выход 5a ^a , %
1	Pd(OAc) ₂ (2)	<i>rac</i> BiNAP (4)	25	88
2	Pd(OAc) ₂ (2)	<i>rac</i> BiNAP (4)	15	87
3	Pd(OAc) ₂ (2)	dppf (4)	15	88
4	Pd(OAc) ₂ (2)	PCy ₃ (4)	15	81
5	Pd(OAc) ₂ (2)	PPh ₃ (4)	15	35

Продолжение таблицы 2.2

Опыт	Pd катализатор (мол.%)	Лиганд (мол.%)	Время, мин	Выход 5a^a , %
6	Pd(OAc) ₂ (2)	P(o-tol) ₃ (4)	15	39
7	Pd(OAc) ₂ (2)	Brettphos (4)	15	89
8	Pd(OAc) ₂ (2)	Xantphos (4)	15	84
9	Pd(OAc) ₂ (2)	XPhos (4)	15	95
10	Pd(PPh ₃) ₄ (2)	-	15	52
11	Pd(OAc) ₂ (2)	XPhos (4)	10	97
12	Pd(OAc) ₂ (2)	XPhos (4)	5	97
13	Pd(OAc) ₂ (2)	XPhos (4)	1	98 (93) ^b

Общие условия: 1-бром-4-винилбензол (**1**) (183 мг, 1 ммоль), анилин (**4a**) (93 мг, 1 ммоль), 1.4 экв., NaO^tBu в 5 мл 1,4 диоксана при 140 °С в условиях микроволнового облучения (300 Вт); ^aВыход, определенный по данным ГХ-ПИД; ^bПрепаративный выход.

Brettphos - Дициклогексил(2',4',6'-триизопропил-3,6-диметокси-[1,1'-бифенил]-2-ил)фосфин; **Xantphos** - 4,5-бис(дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен; **XPhos** - Дициклогексил[2',4',6'-трис(пропан-2-ил)[1,1'-бифенил]-2-ил]фосфин; **P(o-tolyl)₃** - Трис(о-толил)фосфин; **dppf** - 1,1'-Бис(дифенилфосфино)ферроцен; **racBINAP** - 1,1'-бинафталин-2,2'-диилбис[дифенилфосфин].

Анализ полученных данных показывает, что оптимальным является применение каталитической системы Pd(OAc)₂ (0.02 экв.) и XPhos (дициклогексил[2',4',6'-трис(пропан-2-ил)[1,1'-бифенил]-2-ил]фосфин) (0.04 экв.) в 1,4 диоксана (Таблица 2.2, опыты 11-13) в условиях микроволновой активации, что дает сопоставимые выходы по данным ГХ-ПИД. Следует отметить, что наиболее высокий препаративный выход соединения **5a** (93%) был достигнут при проведении реакции в течение 1 мин (Таблица 2.2, опыт 13).

Найденные оптимальные условия использовались для реакций кросс-сочетания 1-бром-4-винилбензола **1** с 2-нафтиламином **4b**, 1-нафтиламином **4c**, 1-антрацениламином **4d**, 2-антрацениламином **4e**, 9-фенантрениламином **4f**, 2-флуорениламином **4g** и 1-пирениламином **4h** (Схема 2.4).

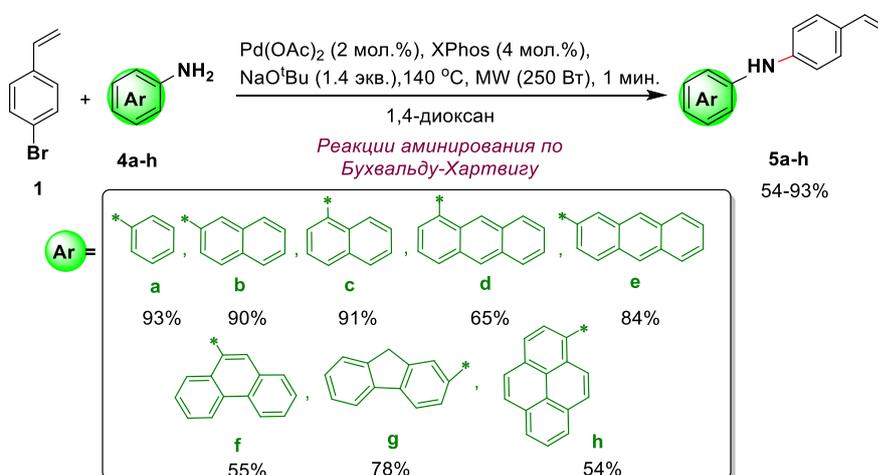


Схема 2.4

В результате были синтезированы соответствующие производные 4-N-ариламино-стиролов **5a-h** с выходами от 54 до 93%. Следует отметить, что выходы продуктов существенно снижаются с увеличением числа аннелированных бензольных колец в использованных ароматических аминах.

Структура 4-N-ариламиностиролов (**5a-h**) доказана на основании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , а также на основании данных РСА, полученных для 4-(N-фенил)аминостирола **5a**, 4-N-(2'-нафтил)аминостирола **5b** и 4-N-(9'-фенантренил)аминостирола **5f** (Рис. 2.4-2.6).

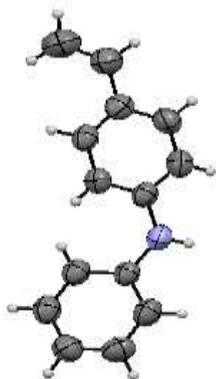


Рис. 2.4. Структура соединения **5a** по данным РСА

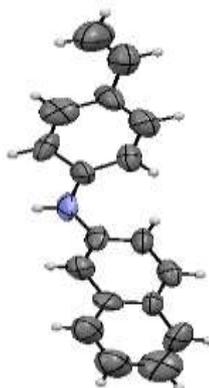


Рис. 2.5. Структура соединения **5b** по данным РСА



Рис. 2.6. Структура соединения **5f** по данным РСА

2.1.3. Исследование фотофизических свойств 4-арил- и 4-N-ариламиностиролов

Оптические свойства полученных 4-арилстиролов **3a-e** были исследованы с использованием электронной спектроскопии в УФ-/видимом диапазоне и спектрофлуориметрии для растворов этих веществ в дихлорметане при комнатной температуре (Таблица 2.3, Рис. 2.7-2.8).

Таблица 2.3 - Оптические свойства 4-арилстиролов **3a-e** в растворе CH_2Cl_2 .

Соединение	Поглощение		Флуоресценция		
	λ_{max} (нм)	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^3$ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Возбуждение, λ_{max} (нм)	Эмиссия, λ_{max} (нм)	Φ_{F}^a
3a	304	34.6	304	369	0.60
	274	57.0	274	352	
3b	296	18.4	296	370	0.90
	264	15.2	264		
	258	153	258		
3c	301	53.6	301	377	0.10
	258	152.6	258	360	
3d	345	104.9	345	400	0.60
	279	117.4	279		
3e	344	31.9	344	433	0.90
	272	19.2	272		

ϵ_{max} — коэффициент экстинкции.

^aВ качестве стандарта для определения относительного квантового выхода использован 1,10-дифенилантрацен при $\lambda = 320$ нм ($\Phi_{\text{F}} = 0.90$) [271].

В электронных спектрах поглощения 4-арилстиролов **3a-e** (Рис. 2.7) наблюдаются интенсивные полосы поглощения в диапазонах 350–295 и 275–255 нм, которые можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам (Таблица 2.3).

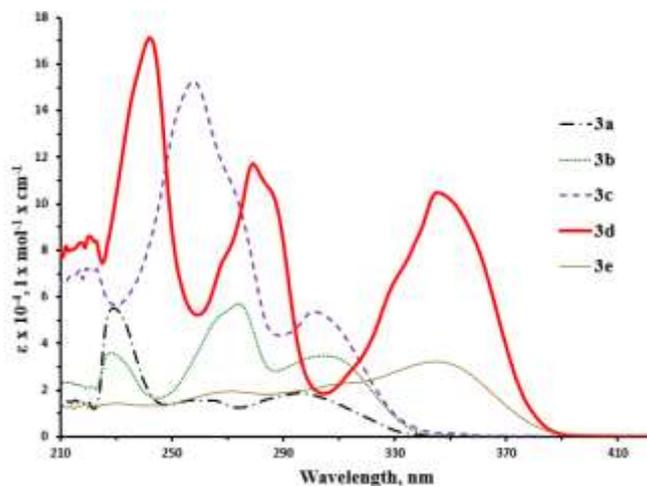


Рис. 2.7. Спектры поглощения соединений **3a-e**.

Выраженная флуоресценция соединений **3a-e** наблюдается в в диапазоне 340–450 нм (Рис. 2.8). При этом для образцов **3b** и **3c** проявляется колебательная структура спектров эмиссии нафталина и фенантрена, соответственно, что отмечается для их производных [272,273]. Для образцов **3a** и **3d**, вероятно благодаря увеличению жесткости системы, в спектрах эмиссии наблюдается лишь один пик.

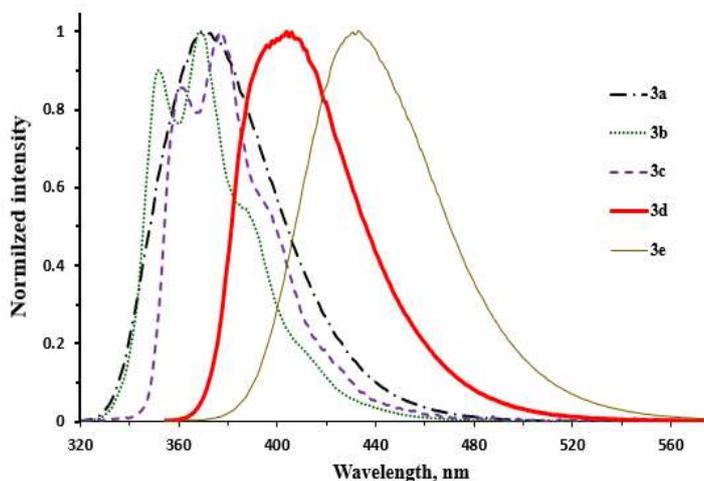


Рис. 2.8. Спектры эмиссии соединений **3a-e**.

Наибольшие относительные квантовые выходы флуоресценции зафиксированы для соединений **3b** и **3e** ($\Phi_F = 0.90$).

Оптические свойства полученных 4-N-ариламиностиролов 5a-h были исследованы с использованием электронной спектроскопии в УФ-/видимом диапазоне и спектрофлуориметрии для растворов этих веществ в дихлорметане и в твёрдом виде при комнатной температуре (Таблица 2.4, Рис. 2.9-2.11).

В спектрах поглощения 4-N-ариламиностиролов **5a-h** (Рис. 2.9) наблюдаются интенсивные полосы поглощения в диапазонах 430–300 и 300–220 нм, соответствующие поглощению 4-N-ариламинофенильных заместителей. Длинноволновый максимум полосы поглощения характеризовался батохромными сдвигами для рядов **5b-h** по сравнению с **5a** за счет увеличения соединения ароматических систем.

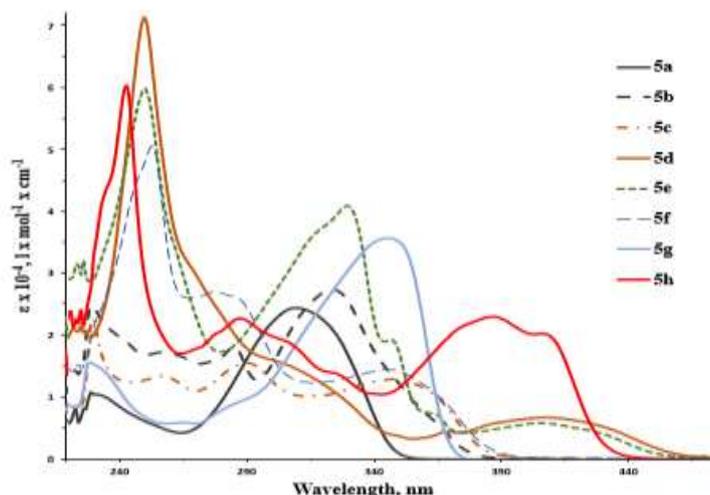


Рис. 2.9. Спектры поглощения соединений **5a-h**.

Все соединения имели полосу флуоресценции в диапазоне 350–530 нм, что, скорее всего, связано с эмиссией 4-N-ариламинофенильного фрагмента (Рис. 2.10). Стоит подчеркнуть, что для фенил- и флуоренилзамещенных соединений **5a** и **5g** пики ФЛ следует отнести к эмиссии мономеров. Для остальных заместителей **5b–5f** и **5h** эти пики следует отнести к эксимерной эмиссии [274-280].

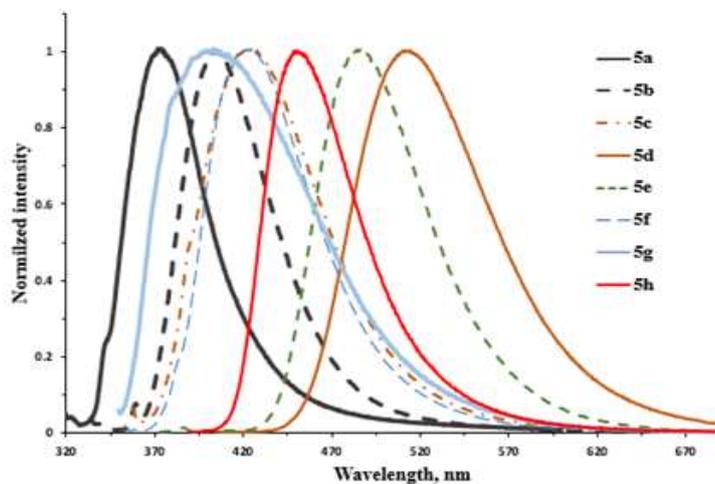


Рис. 2.10. Спектры эмиссии соединений **5a-h** в CH_2Cl_2 .

При переходе от растворов к твердым порошкам полосы ФЛ **5a** и **5g** приобретают колебательную структуру (Рис. 2.11). Для стиролов **5a-h** наблюдается сдвиг полосы поглощения и эмиссии в длинноволновую часть спектра по сравнению со стирололами **3a-e**.

Таблица 2.4. Оптические свойства 4-N-ариламиностиролов **5a-h** в растворе CH₂Cl₂ и в твёрдом виде.

Соединение	Поглощение		Флуоресценция							
			В растворе CH ₂ Cl ₂				В твёрдом состоянии			
	λ_{\max} (нм)	$\varepsilon_{\max} \times 10^3$ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Возбуждение, λ_{\max} (нм)	Эмиссия, λ_{\max} (нм)	τ , (нс)/ χ^2	Φ_F^a	Возбуждение, λ_{\max} (нм)	Эмиссия, λ_{\max} (нм)	τ , (нс)/ χ^2	Φ_F^a
5a	310	24.4	310	373	1.51/1.141	0.24	270	375	1.35/1.166	0.20
	230	10.4					356	380	1.45/1.214	
5b	324	27.1	284	405	4.04/1.116	0.24	350	406	7.21/1.129	
	285	18.0	321				385			
	256	17.1								
5c	345	12.8	257	424	3.94/1.061	0.30	350	412	4.00/1.096	0.26
	290	15.4	290				385			
	257	13.4	344							
5d	408	6.6	250	514	9.24/1.097	0.65	350	483	3.48/1.160	0.08
	250	72.0	409				427			
5e	405	5.7	250	485	9.17/1.106	0.56	350	492	3.42/1.202	<0.01
	364	6.9	325				400			
	347	18.5	404							
	329	39.7								
5f	346	14.4	251	423	4.58/1.126	0.25	345	433	1.32/1.067	0.05
	277	26.8	279				408			
	253	50.5	341							
5g	345	35.6	338	400	2.65/1.068	0.34	379	395	0.56/1.178	0.14
	230	17.0					419	450	1.08/0.995	
5h	407	20.3	244	450	3.78/1.033	0.73	345	468	0.61/1.297	
	387	23.0	290				440			
	287	23.0	385							

^a Φ_F значения абсолютных квантовых выходов были определены с помощью интегрирующей сферы SC-30 спектрофлуориметра FS5 Edinburgh Instrument.

τ — среднее время затухания флуоресценции, χ^2 — хи-квадратное распределение.

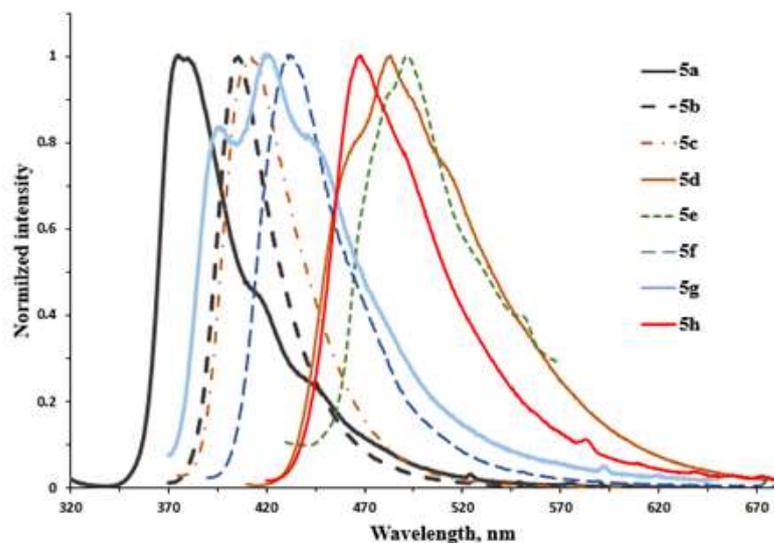


Рис. 2.11. Спектры эмиссии соединений **5a-h** в твёрдом виде.

Исследованы временные характеристики затухания флуоресценции для всех соединений **5a-h** в CH_2Cl_2 и твердых порошках (Таблица 2.4). Результаты показывают, что процесс распада мономеров **5a-h** в растворе CH_2Cl_2 протекает однокомпонентно, а в твердом состоянии этот процесс имеет сложный характер и состоит из нескольких компонентов.

Для всех соединений **5a-h** измерены абсолютные квантовые выходы в растворах CH_2Cl_2 и в твердом состоянии. Наибольшие абсолютные квантовые выходы флуоресценции в растворах CH_2Cl_2 зафиксированы для соединений **5d** и **5h** ($\Phi_F = 0.65$ и 0.73 , соответственно). В твердом состоянии значения квантовых выходов этих соединений невелики (<0.26), что характерно при наличии в флуорофорах плоских полиареновых фрагментов, из-за частого агрегационного тушения [271].

2.2. Синтез и фотофизические свойства полимеров на основе 4-арил- и 4-N-ариламиностиролов

Флуоресцентные полимеры, содержащие привитые флуорофорные фрагменты, являются перспективными чувствительными элементами для детекторов взрывчатых веществ. Полициклические ароматические углеводороды считаются подходящими флуорофорами благодаря их химической стабильности и высоким квантовым выходам. Пирен и его производные могут успешно применяться для обнаружения нитровзрывчатых веществ на наномолекулярном уровне как в растворах, так и в паровой фазе, когда они используются в качестве флуоресцентных добавок к полистиролу [16]. Это определяет интерес к синтезу и исследованию свойств новых сополимеров на основе стирола и 4-арилзамещённых и 4-N-ариламинозамещённых стиролов.

2.2.1. Синтез сополимеров на основе 4-арил- и 4-N-ариламиностиролов

Синтезированы новые статистические сополимеры стирола с 4-арилстиролами (**3a-e**) (**P1-P5**) и 4-N-ариламиностиролами (**5a-h**) (**P6-P13**) в мольном соотношении 10:1; для сравнительной оценки и определения содержания флуорофорных фрагментов в сополимерах синтезирован гомополимер **P14** на основе 4-пиренилстирола **3d** (Рис. 2.12).

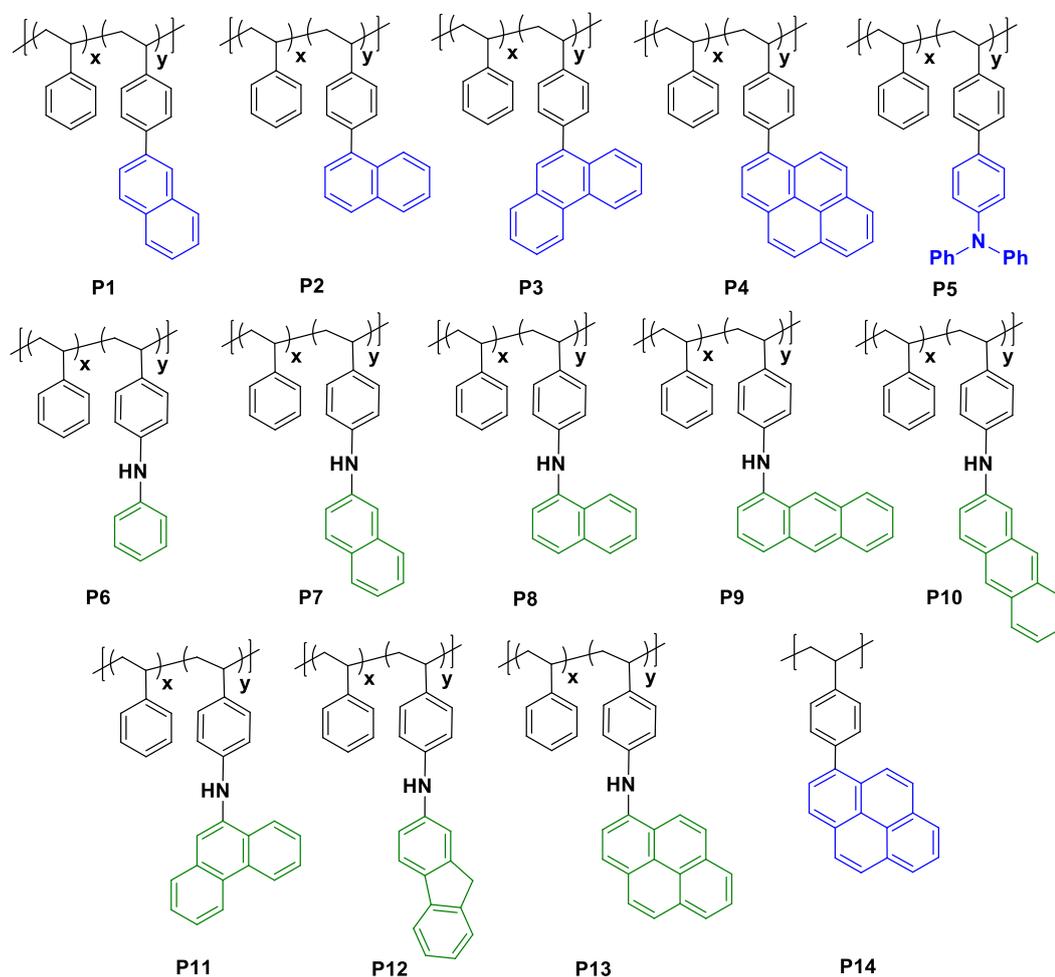


Рис. 2.12

Полимеризацию виниловых мономеров обычно осуществляют радикальным путем под действием термического инициатора, а 2,2'-азобис(изобутиронитрил) (AIBN) является доступным источником термических радикалов и его можно вводить в реакцию в довольно небольших количествах [281]. Недавно была описана полимеризация стирола с 4-пиренилстирола **3d** под действием AIBN в качестве инициатора [27]. Мы выбрали эту реакцию в качестве подходящего метода для получения чувствительных флуорофоров, а условия радикальной полимеризации в ТГФ были оптимизированы для получения наиболее высокого выхода сополимера и достижения наименьшей полидисперсности (PDI) (Схема 2.5). Было изучено влияние количества инициатора и ТГФ, температуры и времени реакции (Таблица 2.5).

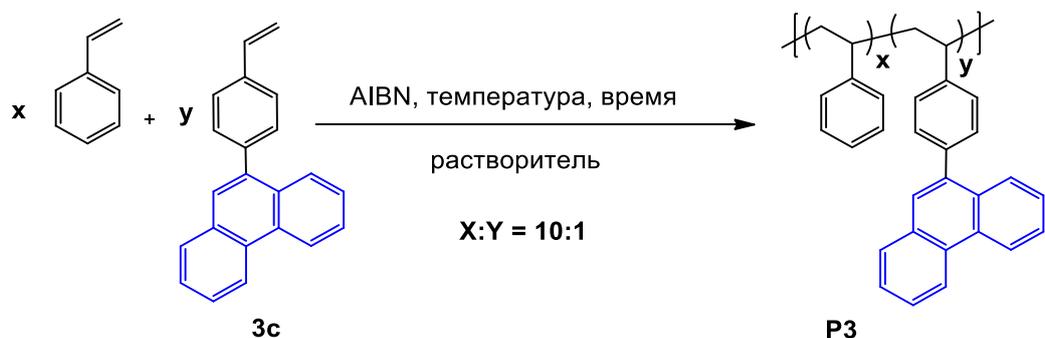


Схема 2.5

Если полимеризацию проводили в толуоле, выход соединения **P3** был в два раза ниже, чем в ТГФ (Таблица 2.5, опыт 2). Полимеризация при микроволновом облучении не улучшила выход целевого продукта **P3** (Таблица 2.5, опыт 9). Из данных Таблицы 2.5 следует, что 1.5 мол.% инициатора AIBN в 0.5 мл ТГФ и выдержка при 80°C в течение 3 ч являются оптимальными условиями, обеспечивающими наилучший выход полимера **P3** и наименьшую полидисперсность PDI (Таблица 2.5, опыт 7).

Таблица 2.5 - Оптимизация сополимеризации стирола с 9-(4-винилфенил)фенантреном **3c**

Опыт	AIBN, (мол.%)	Выход, %	Mw	Mn	PDI
1	0.5	52	7800	4200	1.8
2 ^d	0.5	25	3200	2300	1.4
3	1.0	60	12400	7600	1.6
4	1.5	70	20000	11000	1.8
5	2.0	58	9000	5000	1.8
6 ^a	1.5	80	16000	9800	1.6
7 ^b	1.5	84	24000	14400	1.6
8 ^c	1.5	70	31500	19100	1.7
9 ^e	1.5	31	11500	4100	2.8

Среднечисловую (Mn), средневесовую молекулярную массу (Mw) и значение полидисперсности (PDI) определяли методом ГПХ. Общие условия: мономер **3c** (100 мг, 0.356 ммоль) и стирол (372 мг, 3.566 ммоль) в 5 мл ТГФ при 80°C/12 ч; ^a в 2 мл ТГФ при 80°C/12 ч; ^b в 0.5 мл ТГФ при 80°C/3 ч; ^c в 0.3 мл ТГФ при 80°C/2 ч. ^d в толуоле. ^e Реакции при микроволновом облучении в 5 мл ТГФ при 100°C/3 ч.

Оптимальные условия реакции были применены для сополимеризации стирола с 4-(2'-нафтил)стиролом **3a**, 4-(1'-нафтил)стиролом **3b**, 4-(1'-пиренил)стиролом **3d**, 4-[4'-(N,N-дифениламино)фенил]стиролом **3e**, 4-N-фениламиностиролом **5a**, 4-N-(2'-нафтил)-аминостиролом **5b**, 4-N-(1'-нафтил)аминостиролом **5c**, 4-N-(1'-антраценил)аминостиролом **5d**, 4-N-(2'-антраценил)аминостиролом **5e**, N-(9'-фенантренил)аминостиролом **5f**, N-(2'-флуоренил)аминостиролом **5g** и N-(9'-пиренил)аминостиролом **5h**; эти условия были также применены для реакции полимеризации 4-пиренилстирола **3d** для получения с высокими выходами сополимеров **P1-P13** и гомополимера **P14** (Схема 2.6). Результаты реакций полимеризации и термические свойства полимеров приведены в таблице 2.6.

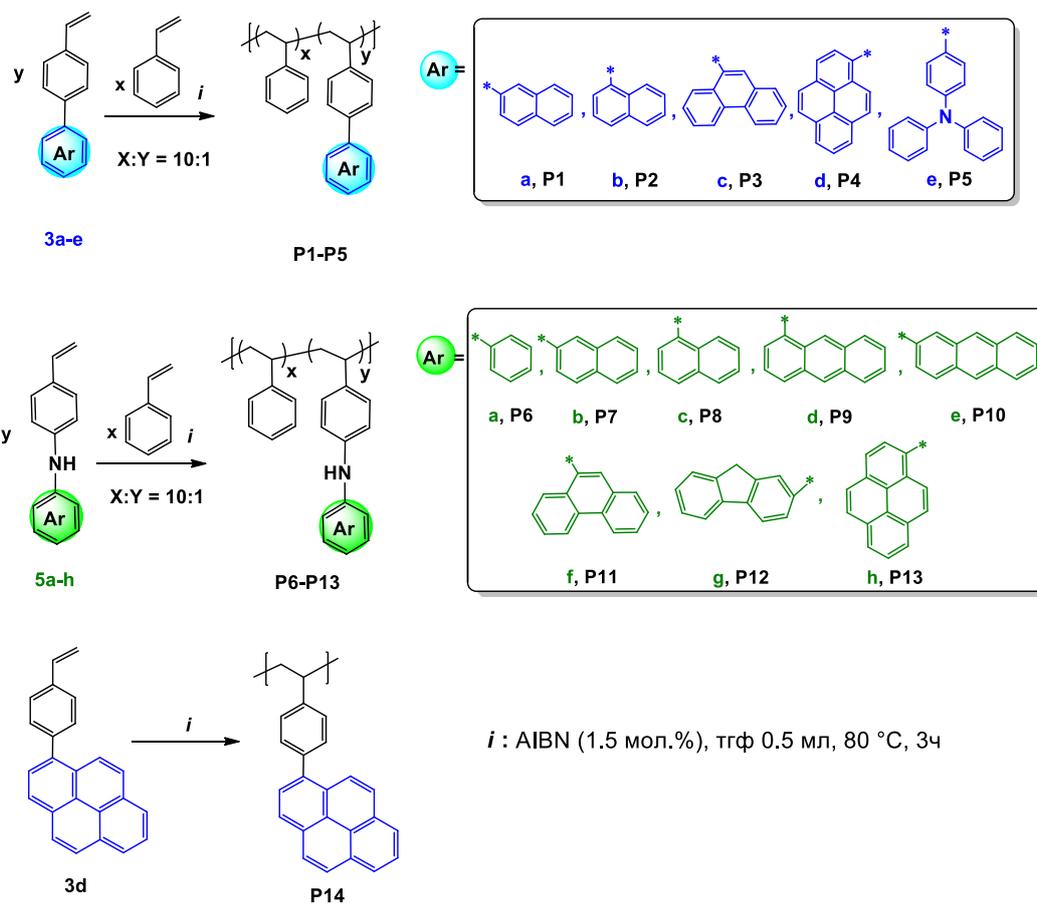


Схема 2.6

Таблица 2.6 - Результаты полимеризации и термические свойства полимеров P1–P14.

Полимер	Выход, %	Mw	Mn	PDI	T _d , °C
P1	76	23000	13500	1.7	387
P2	82	25000	15500	1.6	387
P3	84	24000	14400	1.6	392
P4	73	24000	14000	1.7	395
P5	80	26000	16000	1.6	391
P6	60	24600	15500	1.6	403
P7	71	34000	21000	1.6	406
P8	65	23000	13000	1.7	405
P9	55	13000	6000	2.1	368
P10	45	10000	6000	1.7	370
P11	70	27500	17000	1.6	405
P12	68	24000	14000	1.7	395
P13	73	20000	11000	1.8	408
P14^a	84	57000	26500	2.1	412

Общие условия: 4-арилстиролы **3a-e**, 4-ариламиностирола **5a-h** (100 мг, 1 экв.), стирол (10 экв.) и AIBN (1.5 мол.%) в 0.5 мл ТГФ при 80°С/3 ч. ^a 4-пиренилстирол **3d** (200 мг) и AIBN (1.5 мол.%) в 0.5 мл ТГФ при 80°С/3 ч.

Полимеры **P1-P14** были охарактеризованы с помощью спектров ЯМР ¹H. Спектры ЯМР ¹³C были получены для полимеров **P6**, **P13** и **P14**.

Состав (X: Y) и строение сополимеров **P1-P5** были охарактеризованы с помощью спектров ЯМР ^1H путем сравнения интегральных площадей пиков, характерных для резонанса флуорофорных ароматических фрагментов, с пиками фенильных (фениленовых) протонов полистирольной матрицы. Для всех сополимеров **P1-P5** получены соотношения от 9 до 10 полистирольных звеньев к 1 флуорофорному ареновому фрагменту. В качестве примера рассмотрим сополимер **P4**. Полное отнесение всех сигналов протонов и углеродов в спектрах мономера **3d** выполнено с помощью двумерных гомо- и гетероядерных экспериментов ^1H — ^1H COSY, NOESY, ^1H — ^{13}C HSQC, HMBC. В спектре ЯМР ^1H помимо сигналов винильных протонов наблюдается синглет *para*-замещенного фенильного цикла, протоны которого имеют одинаковый химический сдвиг δ_{H} 7.60 м.д. вследствие случайной химической эквивалентности. Также эквивалентными оказались протоны H(4), H(5) пирена, δ_{H} 8.08 м.д., а сигналы остальных ароматических протонов лежат в диапазонах 8.21—8.13 м.д. (H(3), H(10), H(6), H(8)) и 8.02—7.95 м.д. (H(9), H(7), H(2)). В целом ароматические протоны мономера **3d** резонируют в интервале от 7.5 до 8.3 м.д. (Рис. 2.13-2.14).

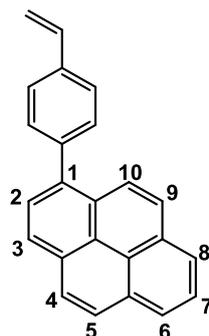


Рис. 2.13. Структура мономера **3d**

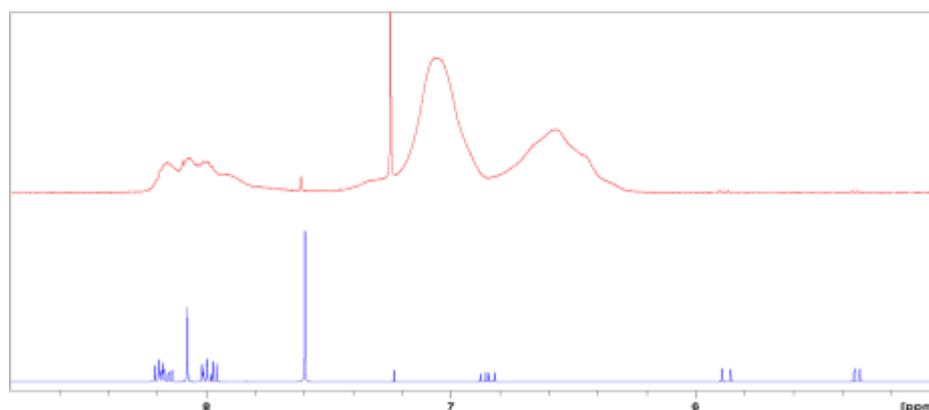


Рис. 2.14. Фрагменты спектров ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): мономера **3d** (нижний) и сополимера **P4** (верхний).

Для идентификации сигналов полимера **P4** были выполнены эксперименты 2D ^1H — ^{13}C HSQC, HMBC. Из сравнения спектров ЯМР ^1H мономера **3d** и полимера **P4** (Рис. 2.14) видно, что сигналы протонов пиреновых фрагментов по-прежнему проявляются в

области 7.5—8.5 м.д., тогда как ароматические протоны полистирольной матрицы и *para*-замещенного фенила **3d** дают уширенные сигналы в диапазоне 6.0—7.5 м.д. Интегрирование соответствующих областей спектра позволяет примерно оценить соотношение фрагментов полистирол/фенилпирен $\approx 10 : 1$ в сополимере **P4**.

Состав (X: Y) и строение сополимеров **P6-P13** были охарактеризованы с помощью спектров ЯМР ^1H путем сравнения интегральных интенсивности ароматических и алифатических протонов, а также резонанса NH групп в спектрах ЯМР ^1H , это позволило приблизительно оценить соотношение X и Y в полученных сополимерах, которое составило от 8 (для **P10** и **P12**) до 14 (для **P11**).

Термическую стабильность синтезированных сополимеров исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в потоке аргона. Температуры разложения T_d для всех сополимеров оказалась выше 365°C (Таблица 2.6, Рис. 2.15-2.16), что свидетельствует о хорошей термической стабильности полученных полимеров. Судя по форме термогравиметрических кривых (Рис. 2.14-2.15), можно предположить, что термическое разложение полимеров **P1-P13** происходит по пути деполимеризации, аналогичному деполимеризации стирола. Следует отметить, что температура разложения гомополимера **P14** оказалась выше, чем для сополимера **P4** (Таблица 2.6).

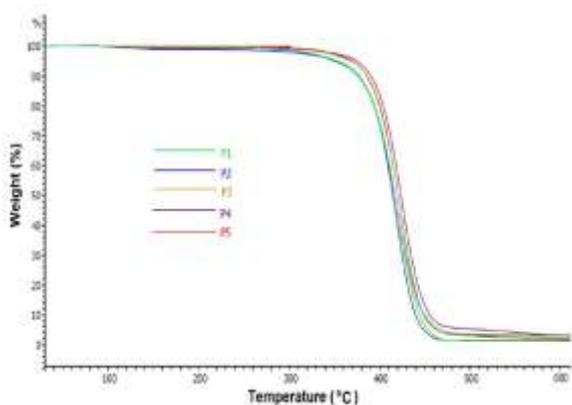


Рис. 2.15. Термогравиметрические кривые для сополимеров **P1-P5**.

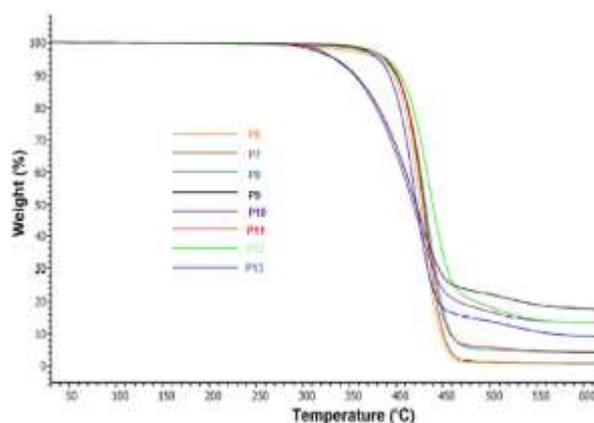


Рис. 2.16. Термогравиметрические кривые для сополимеров **P6-P13**.

2.2.2. Исследование фотофизических свойств полученных полимеров

Фотофизические свойства полученных сополимеров **P1-P13** исследовали при комнатной температуре с помощью электронной УФ/Вид и фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ) в растворе CH_2Cl_2 и в твердом состоянии (Таблица 2.7, Рис. 2.17-2.22).

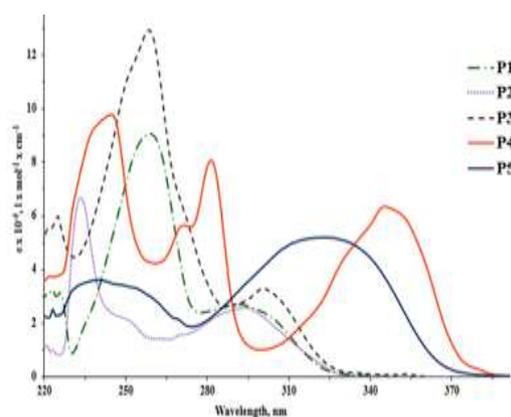


Рис. 2.17. Спектры поглощения соединений **P1-P5** в растворе CH_2Cl_2 .

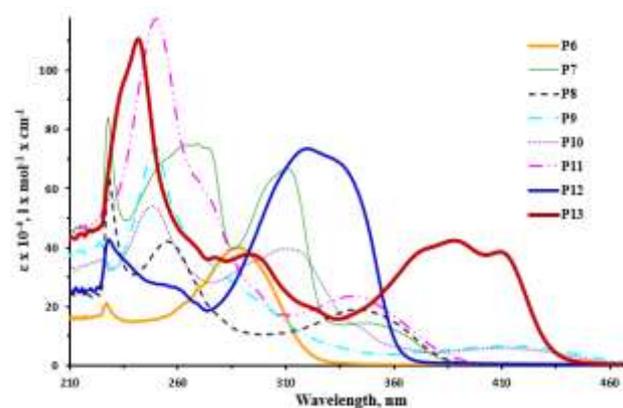


Рис. 2.18. Спектры поглощения соединений **P6-P13** в растворе CH_2Cl_2 .

УФ–видимые спектры сополимеров **P1–P5** содержат полосы поглощения с максимумами при 350-270 нм, соответствующими поглощению 4-арилфенильных заместителей (Рис. 2.17). Интенсивная полоса при 260-240 нм быть связана с поглощением фенильного кольца в полистироле [282]. Для длинноволновых максимумов поглощения характерно наличие bathochromных сдвигов в ряду $\text{P1} \approx \text{P2} < \text{P3} < \text{P5}, \text{P4}$, наблюдаемых за счет роста числа конденсированных бензольных колец в ароматических остатках и увеличения сопряжения (уменьшения разности энергий π - π^* перехода).

В случае сополимеров **P6–P13** УФ–видимые спектры содержат полосы поглощения с максимумами при 430–300 нм и 300-220 нм, соответствующими поглощению 4-N-ариламинофенильных заместителей (Рис. 2.18). Длинноволновые максимумы полос поглощения характеризуются bathochromными сдвигами для рядов **P7-P13** по сравнению с **P6** за счет усиления конъюгации и вовлечения в сопряжение электронных пар атомов N.

Значения молярных коэффициентов поглощения (ϵ_{max}) исследуемых сополимеров (Таблица 2.7) закономерно увеличиваются по сравнению со значениями соответствующих мономеров (см. Таблицы 2.3-2.4), что связано с увеличением молекулярной массы соединений.

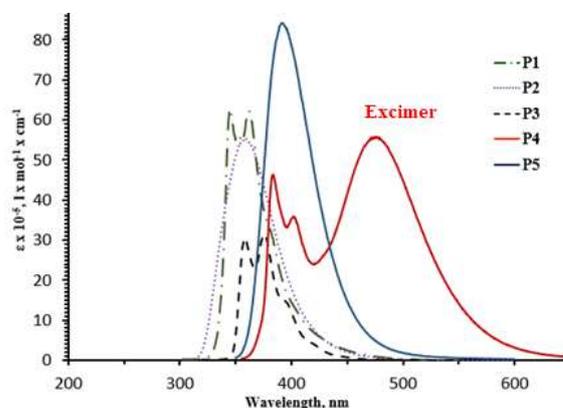


Рис. 2.19. Спектры эмиссии соединений **P1-P5** в растворе CH_2Cl_2 .

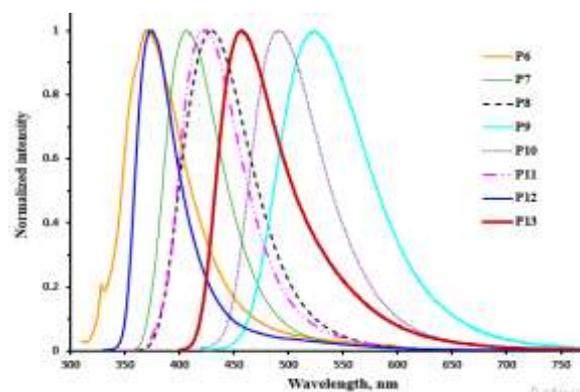


Рис. 2.20. Спектры эмиссии соединений **P6-P13** в растворе CH_2Cl_2 .

Таблица 2.7 - Оптические свойства полимеров P1-P13 в растворе CH₂Cl₂ и в твёрдом виде.

Сополимер	Поглощение		Флуоресценция							
			В растворе CH ₂ Cl ₂				В твёрдом состоянии			
	λ_{\max} (нм)	$\epsilon_{\max} \times 10^3$ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Возбуждение, λ_{\max} (нм)	Эмиссия, λ_{\max} (нм)	τ , (нс)/ χ^2	Φ_F^a	Возбуждение, λ_{\max} (нм)	Эмиссия, λ_{\max} (нм)	τ , (нс)	Φ_F^a
P1	292	310	290	362	21.19	0.17	305	362	41.25	0.48
	259	1031	263	345	21.60			346	40.31	
P2	294	309	294	358	2.06	0.28	311	359	2.15	0.44
	230	1271	230							
P3	301	336.8	301	376	14.57	0.08	351	377	27.88	0.24
	258	1318.3		359	14.74			364	27.95	
	258	517.3		359	14.36			364	27.21	
P4	345	693	345	478	25.23	0.29	375	457	23.50	0.93
	281	858.8	281	401	11.46					
	271	585.1	271	383	11.35					
	245	1025.3	245							
P5	322	552.3	325	392	1.12	0.30	350	420	1.32	0.77
	246	332.7	246							
P6	288	403.9	300	372	1.44/1.102	0.01	338	365	2.21	0.03
P7	269	753.5	274	408	4.27/1.045	0.21	375	405	3.36	0.02
	311	664.9	311							
	349	141.1	347							
P8	255	417.4	255	430	4.33/1.122	0.39	310	432	2.47	0.03
	342	189.4	340				389			
P9	250	748.9	250	523	10.80/1.171	0.37	450	515	0.68	<0.01
	370	48.2	370							
	410	67.4	412							
P10	248	543.7	254	491	9.69/1.104	0.21	440	496	0.50	<0.01
	309	398.7	316							
	410	60	365							
			411							

Продолжение таблицы 2.7

Сополимер	Поглощение		Флуоресценция							
			В растворе CH ₂ Cl ₂				В твёрдом состоянии			
	λ_{\max} (нм)	$\epsilon_{\max} \times 10^3$ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	Возбуждение, λ_{\max} (нм)	Эмиссия, λ_{\max} (нм)	τ , (нс)/ χ^2	Φ_F^a	Возбуждение, λ_{\max} (нм)	Эмиссия, λ_{\max} (нм)	τ , (нс)	Φ_F^a
P11	250	1177.8	250	424	5.93/1.134	0.27	378	425	4.42	0.05
	341	235.8	272 340							
P12	260	260.2	260	375	0.62/1.328	0.08	370	386 610	0.40 3.09	0.02
	320	735	320							
P13	242	1162	250	457	3.63/1.199	0.38	338 440	479	1.77	0.03
	293	398.4	293							
	388	442.1	390							
	409	401.3	410							

^a Φ_F значения абсолютных квантовых выходов были определены с помощью интегрирующей сферы SC-30 спектрофлуориметра FS5 Edinburgh Instrument.
 τ — среднее время затухания флуоресценции, χ^2 — хи-квадратное распределение.

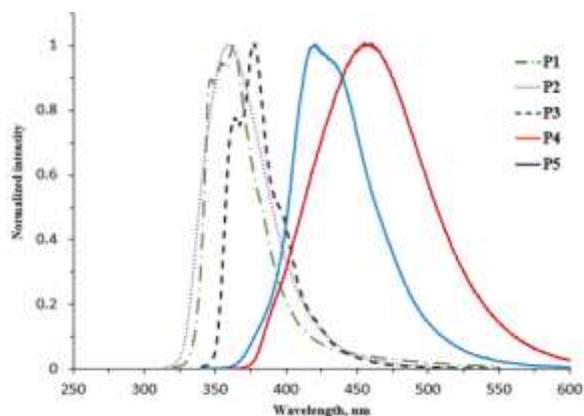


Рис. 2.21. Спектры эмиссии P1-P5 в твёрдом состоянии.

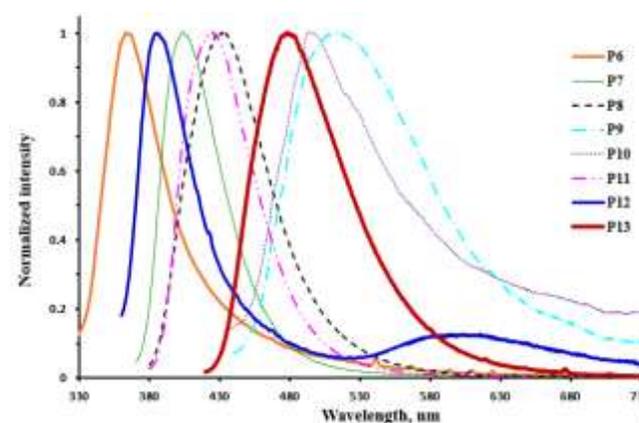


Рис. 2.22. Спектры эмиссии P6-P13 в твёрдом состоянии.

На рисунках 2.19 и 2.20 показаны спектры флуоресценции полимеров **P1-P13** в растворе CH_2Cl_2 . Полимеры **P1-P5** имеют полосу флуоресценции в диапазоне 350–450 нм, которая, наиболее вероятно, связана с излучением 4-арилфенильного фрагмента в полимерной цепи (Рис. 2.19) [283].

Спектры ФЛ. полимеров **P1, P3, и P4** имеют колебательную структуру этой полосы флуоресценции, возможно, из-за особенностей их пространственного строения по сравнению с **P2** и **P5**. Спектр ФЛ. полимера **P4**, в дополнение к структурированным полосам (III, V), также показывает полосу бесструктурной флуоресценции с большей длиной волны с центром в 478 нм, что объясняется излучением эксимеров молекул пирена [20].

Полимеры **P6-P13** имеют полосу флуоресценции в диапазоне 350–530 нм, которая, вероятно, связана с излучением 4-ариламинофенильных фрагментов в полимерной цепи (Рис. 2.20).

В спектрах флуоресценции **P1, P3-P5** и **P7-P13** по сравнению со спектрами **P2** и **P6**, соответственно, наблюдается батохромный сдвиг полосы флуоресценции, что обусловлено увеличением сопряжения π - π системы (Рис. 2.19, 2.20).

При сравнении спектров флуоресценции сополимеров, у которых заместители одинаковые (**P1, P7**), (**P2, P8**), (**P3, P11**) и (**P4, P13**) выявлено, что полимеры с амино-группой **P7, P8, P11** и **P13** имеют одну полосу флуоресценции, соответствующую излучению эксимера (Рис. 2.19). В спектрах сополимеров без аминогруппы **P1, P2, P3** и **P4** наблюдаются полосы флуоресценции арилстирольных заместителей (Рис.2.20). По-видимому, NH-группа способствует повышению подвижности 4-арильного заместителя, что увеличивает возможность перекрывания заместителей и, соответственно, вероятность образования эксимеров, испускающих в более длинноволновой области спектра.

При переходе от раствора к твердым порошкам эмиссия сополимеров **P4** и **P5** заметно изменяется. Спектр излучения каждого полимера состоит из одной полосы при 457 и 420 нм соответственно (Рис. 2.21). Для полимеров **P6** и **P12**, пики ФЛ в твердом состоянии следует отнести к эмиссии мономерных фрагментов. Для остальных полимеров **P7-P11, P13** эти пики следует отнести к эксимерной эмиссии (Рис. 2.22) [274-280].

Также в спектре ФЛ **P12**, помимо мономерной полосы, имеется более длинноволновая бесструктурная полоса флуоресценции с центром при 610 нм, которую приписывают излучению эксимеров молекул флуорена [282,283].

Исследовано время затухания флуоресценции для всех соединений в CH_2Cl_2 и твердых порошках (Таблица 2.7). Результаты показывают, что процесс распада **P2** и **P5** в CH_2Cl_2 состоит преимущественно из одного быстрого компонента продолжительностью 1.80 нс (92.2%) и 1.09 нс (98.0%) соответственно, который может быть отнесен к 4-арилфенильным заместителям. Это наблюдение сохраняется и в твердом состоянии: $\tau_1 = 2.04$ нс (97.5 %) для **P2** и $\tau_1 = 1.08$ нс (77.3 %) для **P5**. Кроме того, для **P4** наблюдается небольшой процент короткоживущего компонента: 1.7–2.2 нс (~8%). Хорошо известное эксимерное образование пирена в **P4** при 478 нм показывает 100 %-ное содержание при $\tau = 25.23$ нс. Увеличение времени жизни наблюдается для твердых порошков **P1**, **P3**, и **P4**, а процесс распада сополимеров **P6–P13** имеет сложный характер и состоит из нескольких компонентов.

Для всех сополимеров **P1–P13** определены абсолютные квантовые выходы и в растворах CH_2Cl_2 и в твердом состоянии. Умеренные и высокие значения квантовых выходов (0.20 – 0.73) наблюдаются для растворов CH_2Cl_2 почти для всех исследуемых сополимеров, а также для сополимеров на основе 4-арилстиролов **P1–P5** в твёрдом виде.

Как видно, полимеры **P6–P13**, имеющие в своей структуре NH-группу, в твёрдом виде имеют низкие квантовые выходы, тогда как в растворах почти все соединения имеют относительно высокие квантовые выходы. Это связано с более плотной упаковкой молекул в твёрдом виде, из-за чего увеличивается количество эксимеров, что ведет к увеличению значений констант безизлучательных переходов и проявляется в понижении квантовых выходов в твёрдом виде по сравнению с растворами. Как отмечено выше, NH-группа способствует увеличению подвижности арильных заместителей, что приводит к образованию эксимеров.

Для оценки влияния содержания флуорофорного фрагмента в сополимерах в работе были изучены фотофизические свойства гомополимера 4-(1'-пиренил)стирола **P14** в сравнении с данными для сополимера **P4** — поли[стирол-со-4-(1'-пиренил)стирола]. Исследованы фотофизические свойства гомополимера **P14** и сополимера **P4** в тетрагидрофуране (ТГФ), а также в твердом виде при комнатной температуре (Таблицы 2.8–2.9, Рис. 2.23-2.25).

Спектры поглощения растворов **P4** и **P14** в ТГФ подобны и имеют две группы полос поглощения в области 300–400 нм и 210–290 нм, которые могут относиться к π - π^* переходам ароматической системы (Рис. 2.23-2.24).

Таблица 2.8 - Оптические свойства полимеров **P4** и **P14** в растворе ТГФ.

Полимер	Поглощение		Флуоресценция							
	λ_{\max} (нм)	$\epsilon \times 10^3$ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Возбуждение, λ_{\max} (нм)	Эмиссия, λ_{\max} (нм)	τ_{avg} , (нс)	Φ_F	$k_r \times 10^7$ (c^{-1})	$k_{nr} \times 10^7$ (c^{-1})		
P14	345	5069.7	260	477	19.41	0.55	2.83	2.32		
	280	603.8	306							
	241	7178.9	373							
P4	344	691.3	250 280 345	384	10.98	0.41	3.73	5.37		
	280	861.7		401	11.07					
	270	592.3		472	19.06				2.15	3.10
	244	994.3								

$k_r = \Phi_F / \tau_{\text{avg}}$; k_r — константа скорости излучательных переходов; $k_{nr} = 1/\tau_{\text{avg}} - k_r$; k_{nr} — константа скорости безизлучательных переходов; Φ_F — абсолютный квантовый выход определен с использованием интегрирующей сферы SC-30 спектрофлуориметра FS5 Edinburgh Instrument.

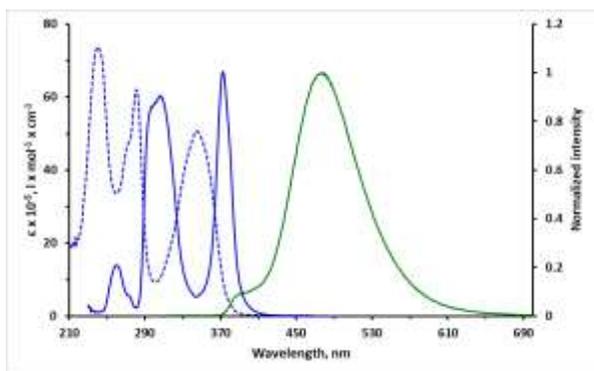


Рис. 2.23. Спектры поглощения (---), возбуждения (—) и эмиссии (—) гомополимера **P14** в растворе ТГФ.

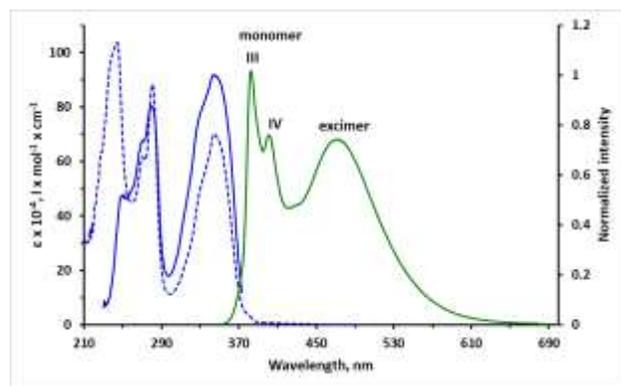


Рис. 2.24. Спектры поглощения (---), возбуждения (—) и эмиссии (—) сополимера **P4** в растворе ТГФ.

Выраженная флуоресценция соединений **P4** и **P14** в растворах ТГФ наблюдается в диапазоне (380–490 нм) с абсолютными квантовыми выходами до 0.55 (Таблица 2.8). Спектр флуоресценции сополимера **P4** характеризуется наличием полос испускания мономерной и эксимерной форм пирена (Рис.2.24). В данном случае из пяти возможных вибронных полос испускания мономерной формы пирена (при ~375 (I), ~379 (II), ~385 (III), ~395 (IV), ~410 (V) нм) разрешаются только две III и V при 384 и 401 нм, соответственно [20]. В длинноволновой области спектра при 472 нм проявляется испускание эксимера. Время жизни испускания эксимера (~19 нс) почти в два раза больше флуоресценции мономера (~11 нс). Для раствора **P14** в ТГФ характерна только люминесценция эксимера в виде широкой полосы при 477 нм (Рис.2.23) и временем жизни 19.41 нс (Таблица 2.8).

В твердом виде (для порошков) для обоих полимеров **P4** и **P14** наблюдается флуоресценция эксимеров с максимумами испускания 457 и 478 нм, соответственно (Рис.2.25, Таблица 2.9).

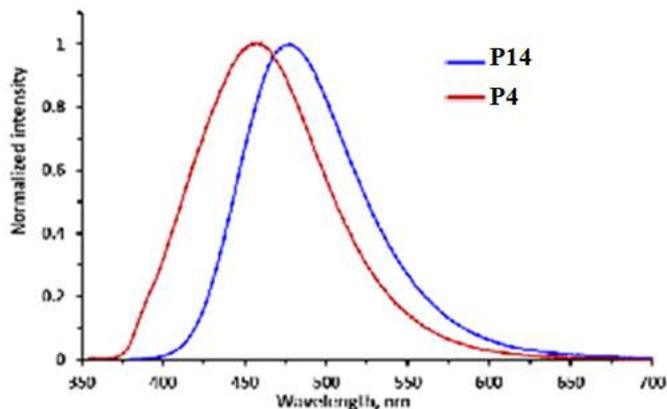


Рис.2.25. Спектры эмиссии порошков **P4** и **P14**.

Таблица 2.9 - Оптические свойства полимеров **P4** и **P14** в твердом виде.

Полимер	Флуоресценция					
	Возбуждение, λ_{max} (нм)	Эмиссия, λ_{max} (нм)	τ_{avg} , (нс)	Φ_{F}	$k_r \times 10^7$ (c^{-1})	$k_{\text{nr}} \times 10^7$ (c^{-1})
P14	317 388	478	20.61	0.35	1.70	3.15
P4	375 350	457	23.50	0.93	3.97	0.98

$k_r = \Phi_{\text{F}}/\tau_{\text{avg}}$; k_r — константа скорости излучательных переходов; $k_{\text{nr}} = 1/\tau_{\text{avg}} - k_r$; k_{nr} — константа скорости безизлучательных переходов; Φ_{F} — абсолютный квантовый выход определен с использованием интегрирующей сферы SC-30 спектрофлуориметра FS5 Edinburgh Instrument.

Известно, что для образования эксимеров расстояние между пиреновыми кольцами в основном и возбужденном состояниях должно составлять примерно $\sim 10 \text{ \AA}$. При этом зависимость между обозначенным расстоянием и длиной волны испускания/времени жизни эксимера является обратно пропорциональной [284]. По-видимому, в случае гомополимера **P14** расстояние между пиреновыми кольцами меньше по сравнению с сополимером **P4**, что и отражается на положениях полос поглощения и значениях времени жизни, 20.61 и 23.50 нс. Большее количество внутримолекулярных эксимеров в случае гомополимера **P14** способствует увеличению на порядок константы безизлучательных переходов в сравнении с сополимером **P4**, что проявляется в понижении квантового выхода с 0.93 до 0.35.

2.3. Применение полученных полимеров в качестве сенсоров для определения нитроароматических соединений

Многие нитроароматические соединения, такие как нитробензол, 2,4-динитротолуол (2,4-DNT), 2,4,6-тринитротолуол (2,4,6-TNT) и 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота, PA), считаются не только компонентами взрывчатых веществ и промышленных реагентов, но и опасными экотоксикантами, которые могут нанести серьезный вред здоровью человека [285,286].

Существующие методы детектирования нитроароматических взрывчатых веществ основаны на использовании живых существ в качестве биодетекторов (наиболее часто собак, реже крыс или свиней и совсем редко пчел или ос), рентгеновских установок или других аналитических приборов с применением таких сложных методов, как хромато-масс спектрометрия, спектрометрия ионной подвижности в переменном электрическом поле, детектирование микроскопических частиц с помощью инфракрасного излучения [10,287]. Все они являются труднодоступными и требуют существенной пробоподготовки анализируемого образца. Метод, основанный на тушении флуоресценции, один из самых простых и высокочувствительных для детектирования нитросоединений. В этом случае основными рабочими элементами служат флуорофоры – плоские полиароматические электронодонорные структуры, способные обратимо образовывать π -комплексы с нитроароматическими соединениями.

Благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам флуоресцентные полимеры привлекли значительное внимание исследователей как перспективные чувствительные элементы для портативных детекторов взрывчатых веществ [288-298]. Флуоресцентные органические молекулы и полимеры, в состав которых входит производные пирена и родственные им полициклические ароматические углеводороды, считаются подходящими флуорофорами благодаря их химической стабильности и высоким квантовым выходам [13-15]. Пирен и его производные могут успешно применяться для обнаружения нитровзрывчатых веществ на наномолекулярном уровне как в растворе, так и в паровой фазе, когда они используются в качестве флуоресцентных добавок к полистиролу [16]. Также полимерные микрошарики на основе пирена можно использовать в качестве высокочувствительных и селективных флуоресцентных хемосенсоров по отношению к 2,4-динитротолуолу (2,4-DNT) в концентрациях до 1.39 частей на миллиард в водных средах [17]. Таким образом, создание новых хемосенсоров на основе полимеров стирола, содержащих фрагменты обогащенных π -электронами полициклических ароматических углеводородов, для

обнаружения нитроароматических соединений, как в растворе, так и в паровой фазе, является актуальной синтетической задачей.

2.3.1. Исследование сенсорных свойств полученных полимеров в растворах²

Для оценки способности полимеров **P1-P14** к обнаружению нитроароматических аналитов NB, 2,4-DNT, 2,4,6-TNT и PA (Рис. 2.26) было проведено флуоресцентное титрование в растворе CH_2Cl_2 (для сополимеров **P1-P13**) и в растворе ТГФ для гомополимера **P14** и сополимера **P4**, по методике, аналогичной ранее описанной в [299].

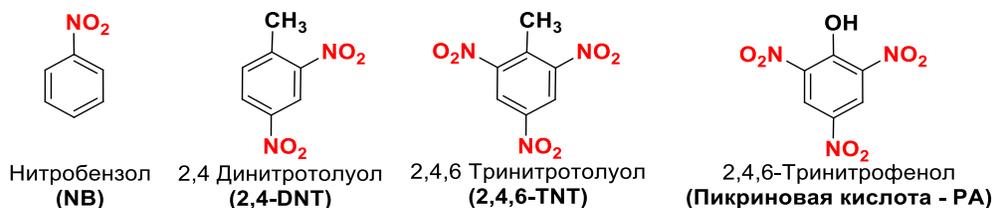
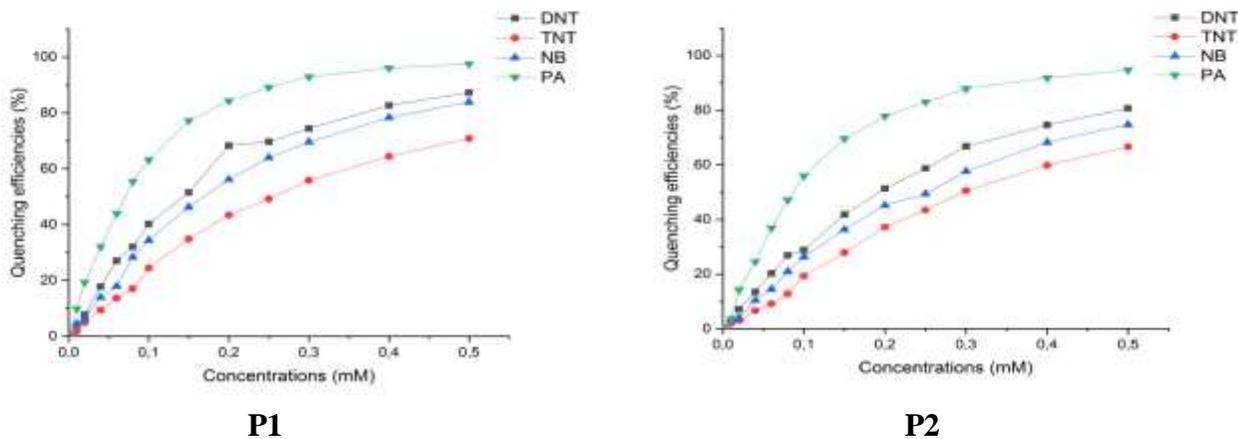
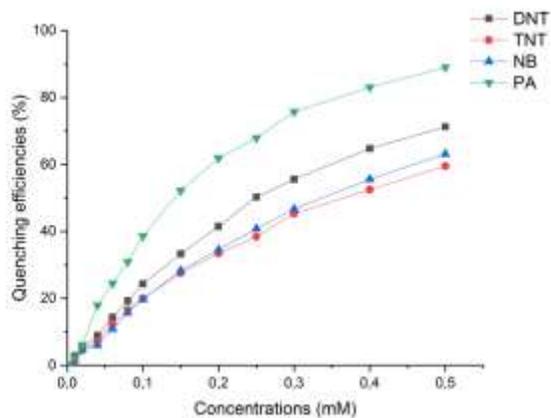


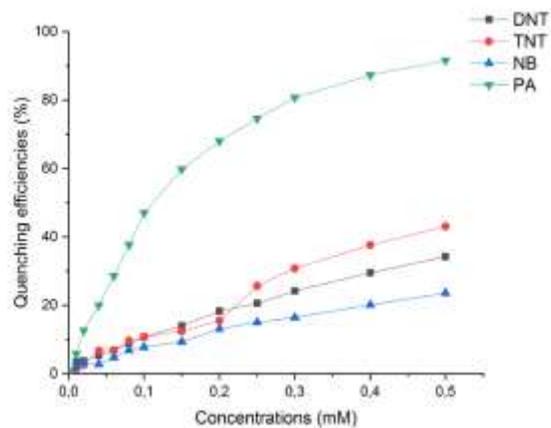
Рис.2.26. Структуры исследуемых нитроароматических веществ

Как показано на рисунке 2.27, все полимеры **P1-P14** оказались эффективными гасителями флуоресценции и могут рассматриваться в качестве сенсоров для исследуемых нитроароматических соединений в растворе.

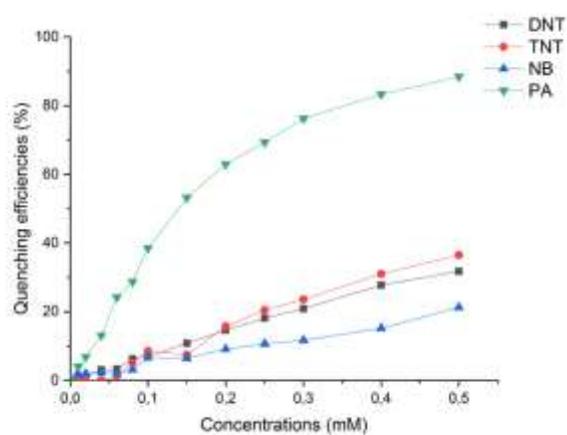




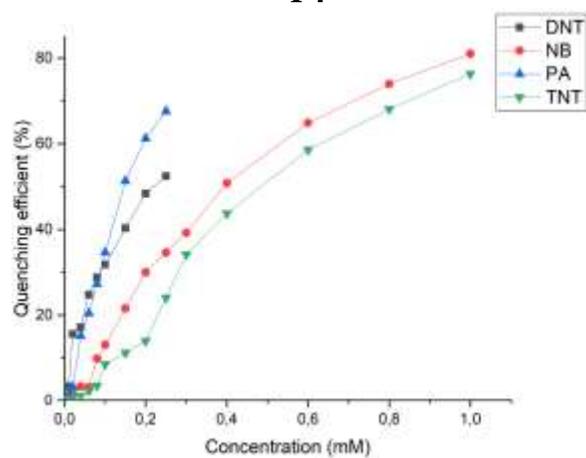
P3



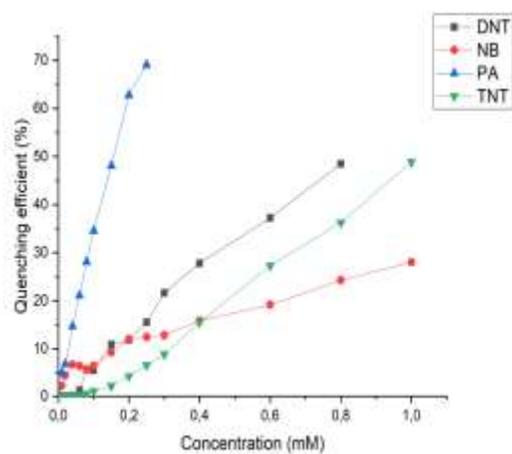
P4



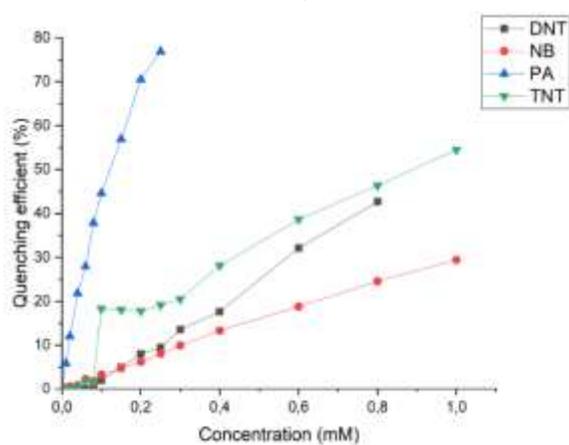
P5



P6



P7



P8

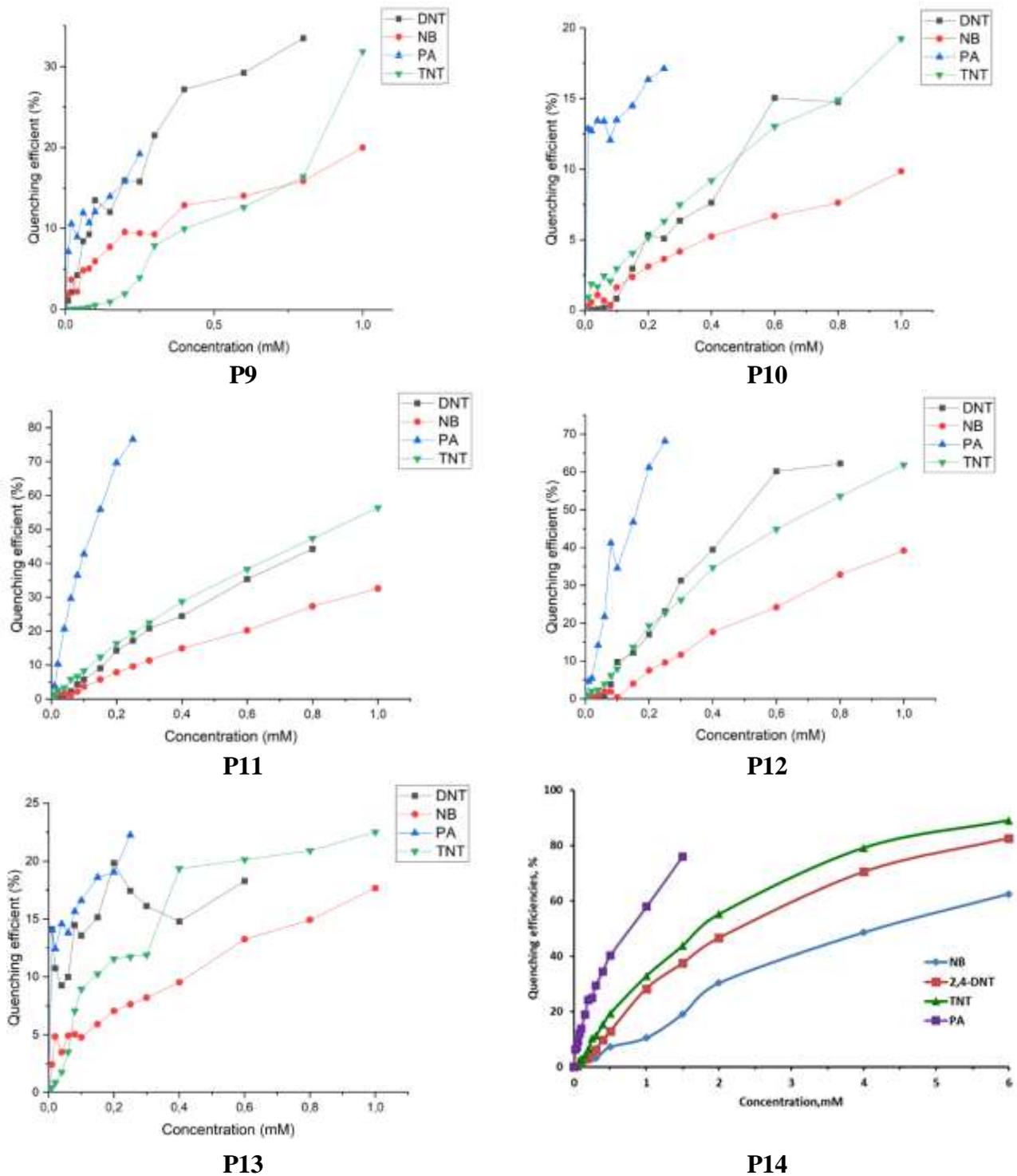


Рис. 2.27. Эффективность тушения NB, 2,4-DNT, 2,4,6-TNT и PA по отношению к полимерам P1-P14 на уровне mM.

²Выражаю благодарность к.х.н Жилиной Е.Ф. за исследование сенсорных свойств в растворах.

Эффективность тушения флуоресценции обычно оценивают с помощью констант Штерна–Вольмера (K_{sv}), которые имеют хорошую линейную зависимость тушения в диапазоне низких концентраций NB, 2,4-DNT, 2,4,6-TNT и PA, поскольку коэффициенты регрессии (R^2) в большинстве случаев близки к 0.99 (Рис. П1.1-1.13 в Приложении 1). Уравнение Штерна-Фольмера определяется как $I_0/I = 1 + K_{sv} \times [Q]$, где I_0 и I - интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии гасителя, а $[Q]$ представляет концентрацию гасителя. Пределы обнаружения (DL) были определены в соответствии с хорошо известным уравнением как $DL = 3\sigma/k$, где σ - стандартное отклонение интенсивности флуорофора в отсутствие анализируемого вещества, а k - наклон калибровочной кривой [4].

Данные о полученных константах Штерна-Вольмера и пределах обнаружения для сополимеров **P1-P14** обобщены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 - Константы Штерна-Фольмера (K_{sv}) и пределы обнаружения нитро-ароматических соединений (DL) для полимеров **P1-P14** в растворах.

Полимер ^a	PA		2,4,6-TNT		2,4-DNT		NB	
	$K_{sv} \times 10^4$ M ⁻¹	DL моль.л ⁻¹						
P1	405.79	1.74×10^{-7}	24.32	4.02×10^{-7}	34.33	3.70×10^{-7}	52.26	1.92×10^{-7}
P2	89.16	5.11×10^{-7}	19.91	3.63×10^{-7}	41.78	3.44×10^{-7}	29.56	3.71×10^{-7}
P3	40.25	3.55×10^{-7}	14.70	4.51×10^{-7}	24.81	2.58×10^{-7}	17.14	2.91×10^{-7}
P4	54.21	4.78×10^{-7}	7.56	6.63×10^{-7}	5.20	7.18×10^{-7}	3.08	1.04×10^{-6}
P4^b	762.27	6.09×10^{-8}	96.41	8.25×10^{-7}	124.78	3.07×10^{-7}	9.81	1.03×10^{-6}
P5	76.24	1.74×10^{-7}	5.74	1.54×10^{-7}	4.66	3.71×10^{-7}	2.70	5.55×10^{-7}
P6	20.87	8.72×10^{-7}	16.08	3.24×10^{-7}	11.02	3.73×10^{-7}	21.35	1.22×10^{-6}
P7	22.35	1.77×10^{-7}	4.77	3.34×10^{-7}	9.41	2.29×10^{-7}	1.95	6.91×10^{-7}
P8	33.27	1.79×10^{-7}	5.98	6.02×10^{-7}	7.44	3.63×10^{-7}	2.08	1.55×10^{-6}
P9	2.39	5.77×10^{-7}	2.33	1.10×10^{-6}	5.04	3.50×10^{-7}	4.73	5.21×10^{-7}
P10	2.07	6.74×10^{-7}	1.19	1.57×10^{-6}	1.73	9.56×10^{-7}	0.55	2.40×10^{-6}
P11	32.74	1.65×10^{-7}	6.47	4.83×10^{-7}	7.92	2.31×10^{-7}	2.42	7.36×10^{-7}
P12	21.42	6.38×10^{-7}	8.10	1.24×10^{-6}	16.46	6.51×10^{-7}	3.22	4.22×10^{-7}
P13	2.86	8.82×10^{-7}	1.45	1.99×10^{-6}	2.24	8.35×10^{-7}	1.07	1.92×10^{-6}
P14^b	15.86	5.78×10^{-7}	13.57	9.39×10^{-7}	5.96	1.35×10^{-6}	0.56	1.06×10^{-5}

^a в растворе CH₂Cl₂; ^b в растворе ТГФ

Из данных таблицы 2.10 следует, что флуоресцентное титрование растворов сополимеров **P1-P13** в CH_2Cl_2 демонстрирует возможность детектирования модельных нитроароматических соединений с пределами обнаружения в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-7} моль/л.

Константы тушения K_{sv} для полимеров **P1, P2, P3** и **P4** в целом на порядок выше, чем для полимеров с NH-группой **P7, P8, P11** и **P13** (сравнение полимеров с одинаковыми заместителями), а пределы обнаружения нитроароматических веществ DL отличаются незначительно.

При изучении оптических свойств полимеров показано, что полимеры с NH-группой **P6-P13** имеют полосу испускания, соответствующую образующимся эксимерам, тогда как в спектрах сополимеров без NH-группы **P1-P5** наблюдаются полосы эмиссии мономерных форм арилстирольных заместителей. По всей видимости, отсутствие эксимеров в сополимерах без NH-групп **P1-P5** облегчает образование комплексов «полимер-тушитель», что и отражается в улучшении их сенсорных свойств.

Кроме того, интересным фактом является увеличение обнаружения до 10^{-8} моль/л и констант Штерна-Фольмера для сополимера **P4** при переходе от дихлорметана к тетрагидрофурану. По-видимому, причиной является конкуренция взаимодействий растворитель–аналит (сольватация) и флуорофор–аналит, при этом энергия сольватации нитроаналитов в тетрагидрофуране значительно ниже, чем в дихлорметане. Аналогичные явления наблюдались ранее для сенсоров на основе пиримидиновых «пуш-пульных» систем при замене дихлорметана на более полярный ацетонитрил [300].

Следует также отметить, что при переходе от сополимера **P4** к гомополимеру **P14** происходит резкое снижение пределов обнаружения до 10^{-5} моль/л, а также константы Штерна-Фольмера, количественно характеризующей образование нефлуоресцирующего донорно-акцепторного комплекса между пиреновым фрагментом и молекулой аналита. Объяснением этому факту может служить увеличение стерических препятствий в гомополимере **P14** по сравнению с **P4** за счёт наличия большего количества объёмных пиреновых фрагментов, препятствующих образованию донорно-акцепторного комплекса «полимер–нитроароматическое соединение».

Линейная зависимость для графиков Штерна-Вольмера (в диапазоне концентраций от 0 до 1×10^{-4} М) и измерения времени жизни для **P5** и **P13** при добавлении 2,4-DNT указывают на преобладающую роль взаимодействий статического характера в тушении флуоресценции (Рис. 2.28 и Таблицы П1.1-1.2 в Приложении 1).

Чтобы подтвердить это предположение, значение постоянной скорости тушения (k_q) было рассчитано по уравнению Штерна-Вольмера: $I_0/I = 1 + K_{sv} \times [Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q]$.

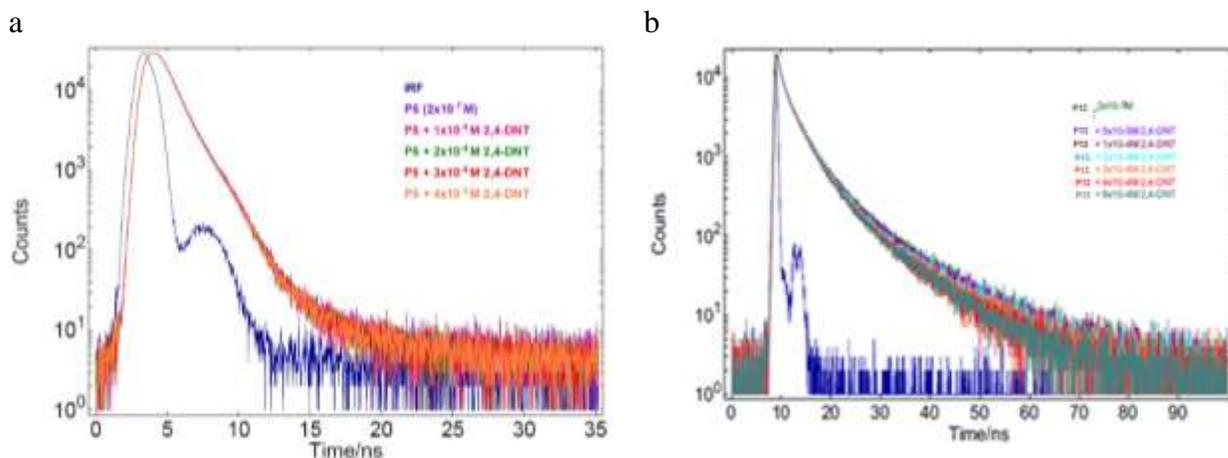


Рис. 2.28. Кривые времени тушения флуоресценции **P5** (а) и **P13** (б) с 2,4-DNT в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 300 нм и длине волны излучения 392 нм.

Соответственно, постоянное значение скорости тушения можно найти как $k_q = K_{sv}/\tau_0$, где τ_0 - среднее время жизни полимера в отсутствие анализируемого вещества. Для растворов **P5** и **P13** в CH_2Cl_2 и раствора **P14** в ТГФ, титрованных 2,4-DNT, было рассчитано значения $k_q = 4.16 \times 10^{13}$, 6.16×10^{12} и 3.07×10^{12} для **P5**, **P13** и **P14** соответственно. Рассчитанное значение скорости тушения k_q было намного выше, чем максимальная константа тушения столкновений с рассеянием, которая указана как $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ для динамического гашения [301]. Хотя, колебания показателей срока службы **P13** при добавлении 2,4-DNT (Рис. 2.28.а) могут указывать на вклад динамического механизма. Таким образом, можно заявить о статическом механизме тушения флуоресценции для сополимеров **P1-P5** и гомополимера **P14**. А для сополимеров **P6-P13** механизмом является статическое тушение с динамической составляющей.

Полагаем, что образование нефлуоресцирующего комплекса **P5-DNT** имело место для привитого фрагмента флуорофора за счет π - π -взаимодействия, что было доказано ранее для пиримидиновых полимеров [302] и пуш-пульных систем [4]. Предполагаемый механизм комплексообразования показан на рисунке 2.29.

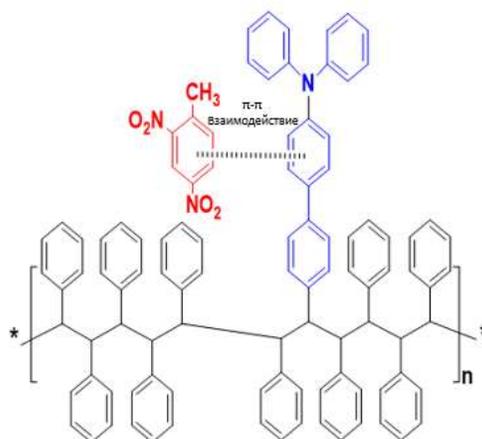


Рис. 2.29. Предполагаемый механизм комплексообразования сополимера **P5** с 2,4-DNT.

2.3.2. Применение полученных полимеров для обнаружения нитроароматических соединений в газовой фазе³

2.3.2.1. Получение и морфология чувствительных материалов

Оперативное обнаружение паров нитроароматических соединений на месте имеет решающее значение для служб безопасности, а также для защиты здоровья людей. Для получения чувствительных материалов на основе синтезированных полимеров была использована технология электроспиннинга; а параметры технологического процесса были выбраны в соответствии с литературными данными [303-305].

Меламиноформальдегидная пена, разрезанная на листы толщиной 2 мм, была выбрана в качестве подложки для нанесения материалов с учетом ее проницаемости, низкой флуоресценции при возбуждении УФ-излучением длиной волны 365 нм, химической инертности, доступности и простоты манипулирования. Раствор для электроформования готовили путем растворения сенсорного полимера в ТГФ до получения приблизительно 500 мкл 5%-ного раствора по массе. Поскольку молекулярной массы сополимеров было недостаточно для образования волокон, осаждение происходило путем распыления полистирольных шариков [303-305].

³Выражаю благодарность сотрудникам Физико-технического института УрФУ Чувашову Р.Д., к.т.н. Барановой А.А. и к.ф.-м.н. Хохлову К.О. за определение чувствительности к парам нитроароматических соединений с использованием созданного ими оригинального детектора-обнаружителя, описанного в публикации [Molecules - 2022 -V. 27- № 20- P. 6957].

Сополимеры на основе 4-арилстиролов **P1**, **P4** и **P5**, а также сополимеры на основе 4-N-ариламиностиролов **P8**, **P11** и **P13**, демонстрирующие лучшие квантовые выходы в твердом состоянии (см. таблицу 2.7), были исследованы в качестве сенсоров для анализа ВВ газовой фазе. Чувствительные флуоресцентные материалы **M1**, **M4**, **M5**, **M8**, **M11** и **M13** были получены электроспиннингом или методом литья по каплям растворов тетрагидрофурана из сополимеров **P1**, **P4**, **P5**, **P8**, **P11** и **P13** соответственно, на листы подложки меламиноформальдегида.

Полученные флуоресцентные материалы имеют сходную структуру, состоящую из гранул диаметром 9.48 ± 1.07 мкм для **M1**, 8.65 ± 1.99 мкм для **M4**, 10.10 ± 2.72 мкм для **M5**, 4.7 ± 1.8 мкм и 11.1 ± 2.3 мкм для **M8**; 7.2 ± 1.1 мкм и 19.1 ± 3.7 мкм для **M11** и 4.4 ± 1.7 мкм и 11.1 ± 2.3 мкм для **M13**. Форма гранул напоминала структуры, полученные из 5%-ного раствора, описанного в литературе [303-305]. На рисунках 2.30 показаны примеры изображения материалов **M4** и **M13**, снятые при ультрафиолетовом и видимом освещении при увеличении.

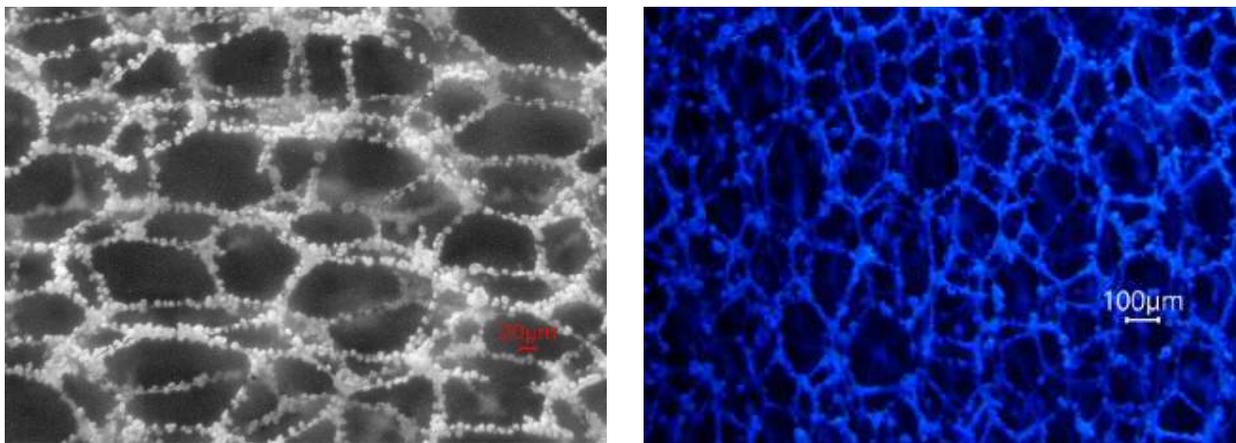


Рис. 2.30. Микрофотографии полученных материалов **M4** (слева) и **M13** (справа), нанесенных на меламиноформальдегидную подложку при УФ-освещении

Флуоресценция материалов **M4** и **M13** характеризовалась самым ярким свечением, что хорошо согласуется со значениями абсолютных квантовых выходов выбранных сополимеров в твердом состоянии (см. таблицу 2.7).

Сенсорные элементы были изготовлены таким образом, чтобы адаптировать материалы датчиков для отбора проб в газовой фазе. Готовые сенсорные элементы содержали по 3 фрагмента каждого из материалов **M1**, **M4** и **M5**; или из материалов **M8**, **M11** и **M13** (Рис. 2.31).

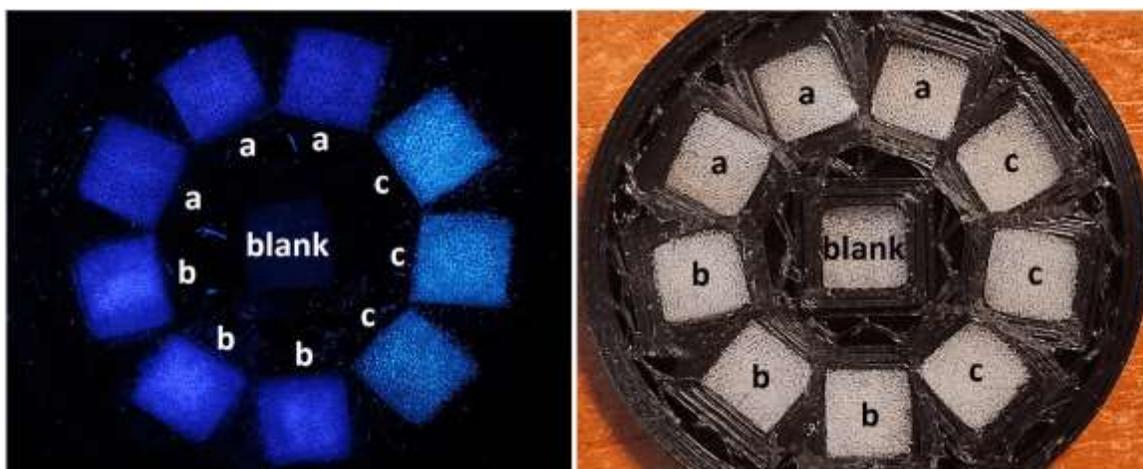


Рис. 2.31. Чувствительный элемент, содержащий флуоресцентные материалы **M1** (a), **M4** (b) и **M5** (c); или **M8** (a), **M11** (b) и **M13** (c) при ультрафиолетовом (слева) и видимом (справа) освещении

Чувствительный элемент представляет собой пластиковый картридж с радиально расположенными сквозными отверстиями для установки проницаемых флуоресцентных материалов. Картридж устанавливают перпендикулярно потоку воздуха. Картридж был изготовлен методом 3D-печати из акрилонитрилбутадиенстирола (АБС). За исключением радиально расположенных прорезей со сквозными отверстиями, поверхность картриджа непроницаема для потока газовой смеси, который направляется через проницаемые флуоресцентные материалы.

Для обнаружения паров картридж устанавливают в оригинальный флуоресцентный регистратор (Рис. 2.32). Основной конструктивной идеей портативного флуоресцентного регистратора было использование компактной камеры для регистрации в режиме реального времени тушения флуоресценции, вызванного контактом флуоресцентных материалов с газовой смесью с парами анализируемого вещества.

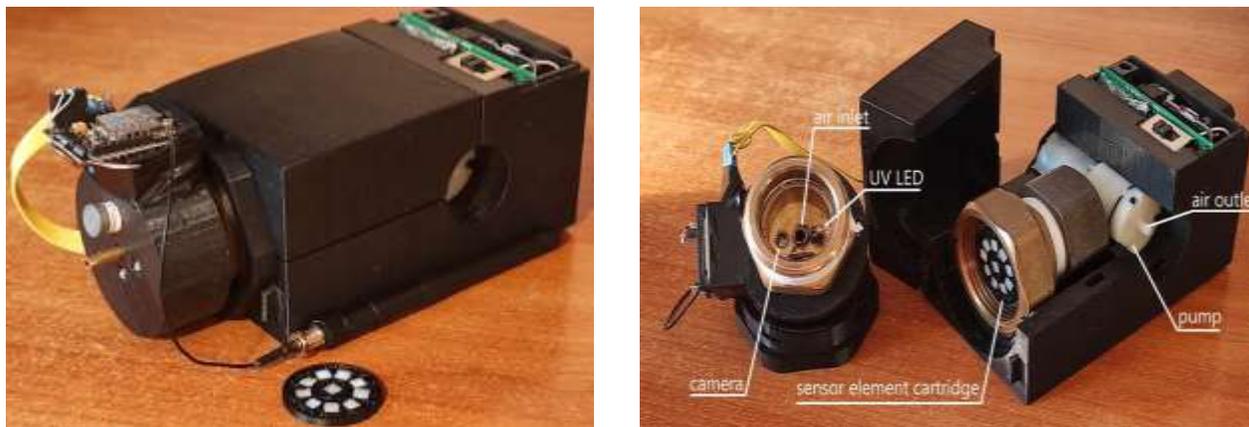


Рис. 2.32. Флуоресцентный регистратор и картридж, использованные в эксперименте

Камера оснащена оптическим фильтром, подавляющим ультрафиолетовое излучение, для предотвращения помех от возбуждающего света при записи флуоресценции. Во время измерения видеопоток передавался на ПК. Для управления устройством и извлечения данных об интенсивности флуоресценции из видеопотока использовалось специальное программное обеспечение.

2.3.2.2. Чувствительность материалов M1, M4 и M5 к анализам в газовой фазе

Оценка материалов проводилась с использованием двух методов измерений: (i) обнаружение насыщенных паров, скопившихся в ограниченном объеме (сценарий насыщенных паров), и (ii) обнаружение разбавленных паров, исходящих из источника пара (сценарий разбавленных паров). Воздействие анализируемых веществ достигалось либо путем помещения сосуда с насыщенными парами в поток воздуха, имитируя отбор проб в ограниченном объеме, либо путем дозирования насыщенных паров в поток воздуха для получения постоянной концентрации паров анализируемого вещества. Продолжительность воздействия была 50 с и 100 с для двух сценариев соответственно.

Во время испытания интенсивность ультрафиолетового излучения оставалась на постоянном уровне. На рисунке 2.33 показан пример воздействия насыщенных паров (сценарий 1); Вертикальные пунктирные линии обозначают 50-секундный интервал воздействия паров. Для интервалов воздействия и пост-экспозиции в соответствии с этим сценарием наблюдаемая интенсивность флуоресценции материала была принята за интенсивность флуоресценции в присутствии аналита I.

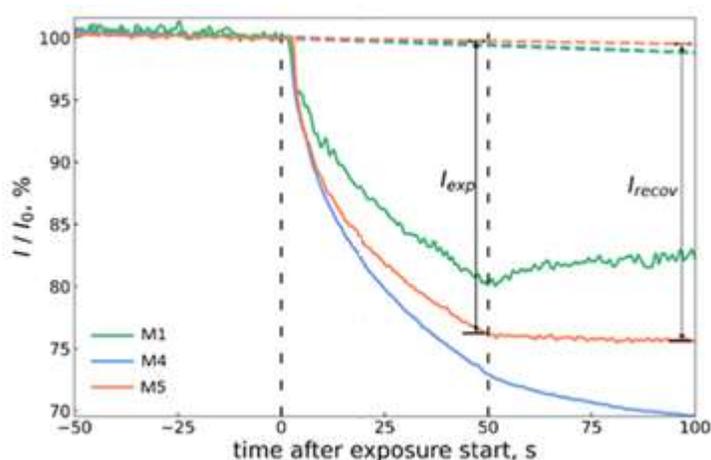


Рис. 2.33. Флуоресценция материалов M1, M4, M5 при воздействии насыщенных паров NB

В соответствии с уравнением Штерна-Фольмера, гашение флуоресценции оценивается на основе измерений флуоресценции в отсутствие аналита (интенсивность I_0) и в присутствии аналита I . Интенсивность флуоресценции в отсутствие аналита I_0 была спрогнозирована на основе линейной модели. При этом необходимо было учесть потерю интенсивности из-за процесса фотообесцвечивания во время измерений. Различия между I и I_0 в конце воздействия паров I_{exp} и в конце восстановления после воздействия в режиме очистки воздуха I_{recov} были приняты за показатели реакции датчика на пары и показаны на рисунке 2.33.

Флуоресцентный отклик полимеров определяется не только средством анализируемых веществ к электронам-флуорофорам, но и динамикой проникновения молекул пара вглубь полимера. Для стеклообразных полимеров, таких как ПС, анализируемое вещество проникает в полимер в виде насыщенного фронта, а более высокое давление пара обеспечивает более быстрое продвижение фронта внутрь полимера [306]. Также известно, что ПС обладает сорбционной способностью, связанной с π - π взаимодействиями его бензольных колец с ароматическими аналитами, что способствует удержанию аналитов в полимере, особенно тех, которые являются слаболетучими и обладают сродством к электронам по отношению к частицам PS [307].

Структуры нитроароматических веществ и мешающих (интерферирующих) примесей, используемых для анализа в газовой фазе, показаны на рисунках 2.26 и 2.34.

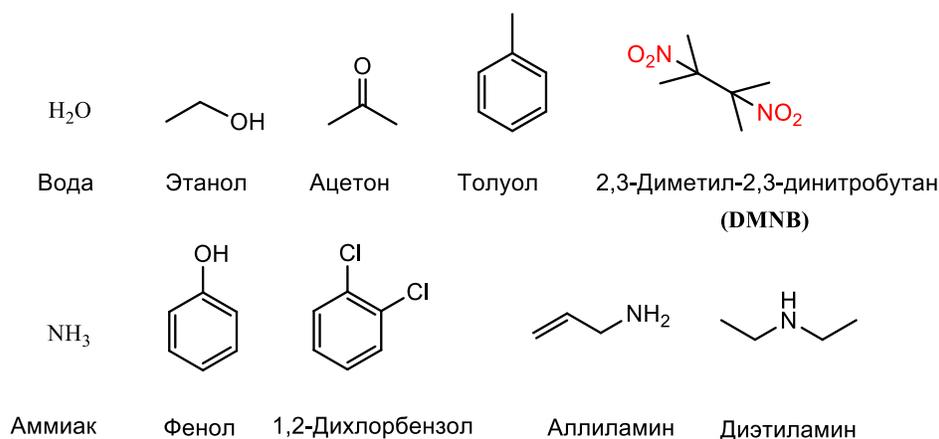


Рис. 2.34. Структуры использованных мешающих (интерферирующих) веществ

Зависимости интенсивности флуоресценции материалов **M1**, **M4** и **M5** от 50-секундного воздействия насыщенных паров мешающих веществ (интерферентов) (столбцы 1-10) и нитроароматических аналитов (столбцы 11-14) представлены на рисунке 2.35. Уровни шума 3σ зарегистрированных различий интенсивности флуоресценции отмечены горизонтальными пунктирными линиями.

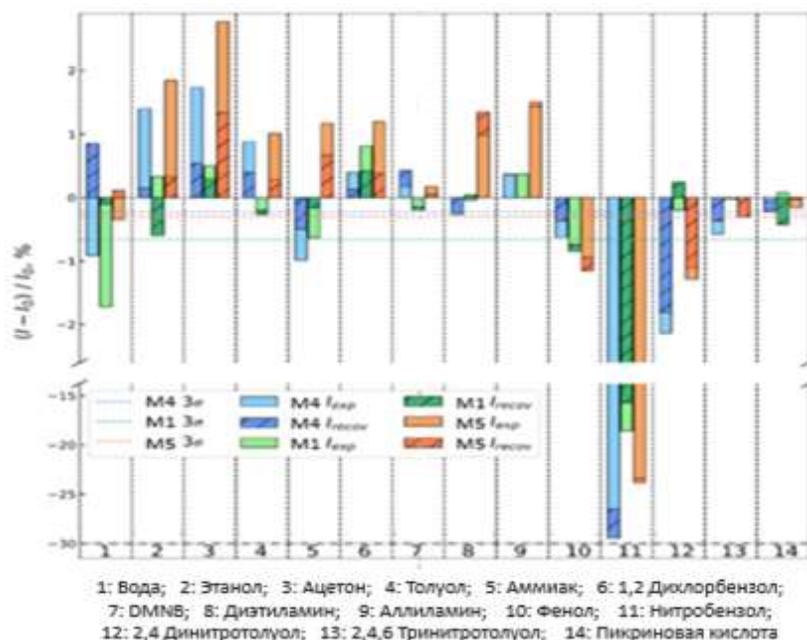


Рис. 2.35. Отклики флуоресценции сенсорных материалов **M1**, **M4** и **M5** на насыщенные пары мешающих веществ (интерферентов) и нитроароматических соединений.

Амплитуда гашения нитроароматическими соединениями отражает давление насыщенных паров анализируемых веществ (372 ppb для NB, 411 ppb для 2,4-DNT, 9.15 ppb для 2,4,6-TNT и 971 ppb для PA при 25°C) [308, 309].

При воздействии пикриновой кислоты не было получено существенного сигнала, предположительно из-за низкого давления насыщенных паров (ниже 1 ppb).

Материал **M4** был способен обнаруживать насыщенные пары 2,4,6-TNT при концентрации 5.8 ppb в объеме образца 160 мл, а насыщенные пары 2,4-DNT были обнаружены при концентрации 282.4 ppb и 386.1 ppb в объеме образца 160 мл с помощью **M4** и **M5** соответственно. При воздействии NB все материалы подавляли флуоресценцию не менее чем на 30%. Краткая информация о времени обнаружения анализируемых веществ приведена в таблице П1.3 в Приложении 1.

Отсутствие реакции на пары интерферентов и изменения влажности имеют решающее значение для применения флуоресцентных материалов на месте. Для этого были оценены реакции флуоресценции материалов **M1**, **M4** и **M5** на пары интерферирующих веществ (см. столбцы 1-10 на рис. 2.35).

Сенсорные материалы **M1**, **M4** и **M5** продемонстрировали хорошую селективность в отношении NB по сравнению с другими анализируемыми веществами и NACs (см. столбец 11 на рис. 2.35), поскольку их чувствительность к гашению в этих парах была намного ниже, чем в NB.

Чтобы определить эффективность обнаружения паров разбавленных нитросоединений, материалы **M1**, **M4** и **M5** подвергали воздействию NB и DNT в соответствии со сценарием 2 для разбавленных паров. Пикриновая кислота и 2,4,6-тротиловый спирт не были выбраны для испытания с учетом интенсивности реакции на насыщенные пары, поскольку их содержание в насыщенных парах было слишком низким. При этом уровне разбавления DNT был зарегистрирован в **M5**, а NB - в **M4** и **M5**. Эти измерения продемонстрировали применимость сенсорных материалов **M1**, **M4** и **M5** для прямого определения взрывчатых веществ в паровой фазе с использованием предварительного концентратора или закрытых упаковок, позволяющих накапливать пары. Отсутствие восстановления флуоресценции на чистом воздухе после воздействия нитроароматических веществ было общим для сенсорных материалов **M1**, **M4** и **M5**.

Чтобы имитировать обнаружение NB на максимально допустимом уровне [334], в воздушном потоке была создана концентрация 1 ppm с помощью привода шприца и шприца объемом 20 мл, содержащего насыщенные пары NB. Картридж с датчиком, содержащий материалы **M4** и **M5**, использовался во флуоресцентном регистраторе для отбора проб загрязненного воздуха; **M1** был исключен из-за низкой яркости.

Накопление нитроароматических анализируемых веществ означало, что результирующее тушение флуоресценции будет увеличиваться по мере увеличения интервала экспозиции. Поэтому время обнаружения было рассчитано как время, необходимое для получения порогового сигнала 3σ при определенной концентрации анализируемого вещества, чтобы он был зарегистрирован флуоресцентным регистратором. Величина сигнала рассчитывалась как разница между I и I_0 в пределах интервалов воздействия, а уровень шума оценивался как разница между I и I_0 для отдельного измерения в условиях чистого воздуха.

Яркость материала определяла коэффициент усиления, используемый при съемке видео, а порог в 3σ был выше для материалов с более низкой яркостью из-за усиления шума. Интервал в 100 секунд перед воздействием паров использовался для оценки ожидаемой интенсивности излучения и шума на уровне 3σ (Рис. 2.36). Результаты показывают, что оба материала способны обнаруживать содержание NB в количестве 1 ppm менее чем за 5 минут.

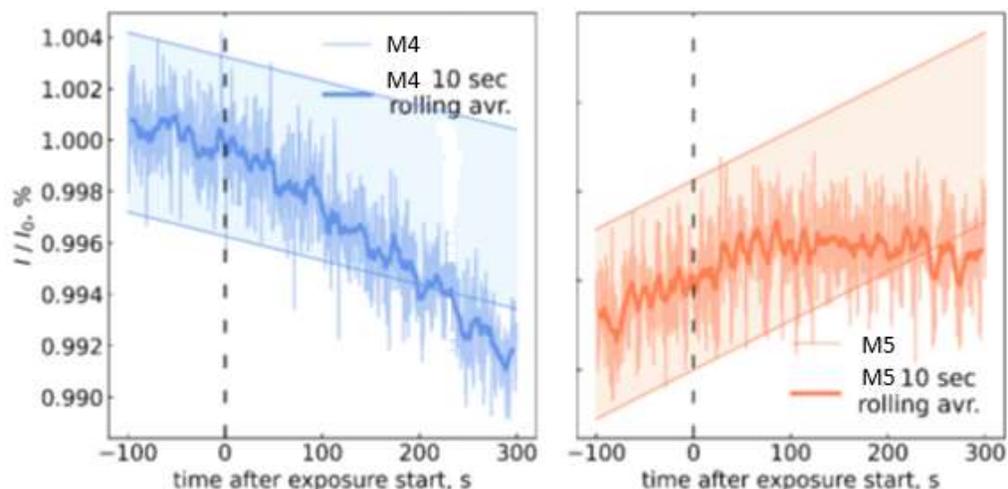


Рис. 2.36. Отклик флуоресценции материалов **M4** и **M5** на пары NB при концентрации 1 ppm.

2.3.2.3. Чувствительность материалов **M8**, **M11**, **M13** к анализам в газовой фазе

Зависимости интенсивности флуоресценции материалов **M8**, **M11** и **M13** от 50-секундного воздействия насыщенных паров интерферентов (столбцы 1-10) и нитроароматических анализитов (столбцы 11-14) представлены на рисунке 2.37.

Пары нитробензола (26.354 ppm) и ацетона (26.354 ppm) оказывают значительное влияние на флуоресценцию материалов **M8**, **M11** и **M13** по сравнению с другими анализируемыми веществами (см. столбцы 3, 11 на рисунке 2.37).

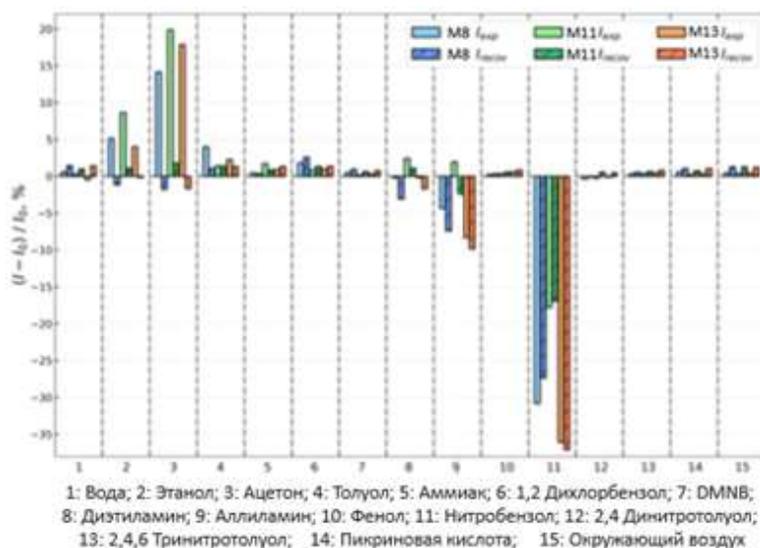


Рис. 2.37. Отклики флуоресценции сенсорных материалов **M8**, **M11** и **M13** на насыщенные пары мешающих веществ (интерферентов) и нитроароматических соединений.

Контакт с водой практически не влияет на флуоресценцию материалов **M8**, **M11** и **M13**. Пары воды (концентрация увеличивается с 13.177 ppm до 26.354 ppm), аммиак (158.998 ppm), DMNB (1810 ppm), фенол (338 ppm), 1,2-дихлорбензол (1520 ppm). Не наблюдалось заметного гашения флуоресценции при воздействии насыщенных паров низколетучих нитроароматических соединений DNT, TNT и PA (273 ppb, 5514 ppt, 611 ppt соответственно).

Флуоресцентные материалы **M8**, **M11** и **M13** значительно гасятся нитробензолом (269 ppm), причем **M8** и **M13** гасятся более чем на 30%; это позволяет предположить, что полученные флуоресцентные материалы **M8**, **M11** и **M13** можно рассматривать как сенсоры нитробензола в паровой фазе, аналогично с материалами **M1**, **M4** и **M5**.

Неполное восстановление флуоресценции после воздействия паров может наблюдаться для ароматических аналитов, таких как нитробензол и толуол, в то время как тушение флуоресценции алифатических соединений, таких как этанол и ацетон, является обратимым.

Для нитроароматических соединений с низким давлением паров, таких как 2,4-DNT, 2,4,6-TNT и PA присутствие полистирольной матрицы, по-видимому, снижает эффективность тушения [311]. При небольшом количестве малолетучего анализируемого вещества эффективное накопление молекул пара полимером, вероятно, достаточно для закалки только тонкого верхнего слоя электроспряденного полимера без глубокой закалки.

Реакция материалов **M8** и **M13** на насыщенные пары нитробензола выше по сравнению с полимерами с флуоресцентными фрагментами **M4**, **M1** и **M5**, которые не содержат аминогрупп между полимерной основой и флуоресцентными фрагментами.

Включение аминогрупп также приводит к усилению флуоресценции всех флуоресцентных материалов **M8**, **M11** и **M13** при воздействии этанола и ацетона, и эти явления потенциально могут скрыть сигнал гашения, исходящий от нитробензола. Однако тушение флуоресценции нитробензолом является малообратимым по сравнению с высокообратимым усилением флуоресценции от ацетона и этанола, что позволяет предположить, что при одновременном воздействии нитробензола и этанола/ацетона можно обнаружить тушение флуоресценции материала в течение периода измерения после воздействия.

Также наблюдалась неоднозначная реакция материалов на пары диэтиламина (114.733 ppm) и аллиламина (154.979 ppm). Материалы **M8** и **M11** усиливают флуоресценцию в течение первых секунд воздействия аминов, что может быть объяснено более высокими уровнями LUMO молекул анализируемого вещества [312]. При более длительном

воздействии паров и ультрафиолетовом излучении усиленная флуоресценция **M11** уменьшается, что может быть объяснено повышенной скоростью фотообесцвечивания **M11** при контакте с аминами.

Измерение затухания флуоресценции в отсутствие аналитов (см. рисунок 2.37, столбец 15) показывает, что прогноз I_0 будет смещен в сторону меньших значений при низких концентрациях, и это может привести к регистрации сниженных ответов на тушение.

Для оценки флуоресцентных материалов **M8**, **M11** и **M13** в качестве датчиков паров нитробензола в низких концентрациях был проведен ряд испытаний с воздействием на материалы разбавленных паров нитробензола. Насыщенные пары нитробензола в фиксированных концентрациях точно дозировались в поток воздуха, поступающий в флуоресцентный регистратор, для получения газовых смесей с парами нитробензола, разбавленными до 1%, 3%, 5% и 10% от концентрации насыщенных паров (2691, 8075, 13.458 и 26.916 ppm NB соответственно). Серия измерений с полученными материалами была выполнена на одном сенсорном элементе, при этом концентрации паров увеличивались в порядке возрастания от 1% до 10%. Характеристики материалов при закалке показаны на рисунках 2.38 и 2.39.

Реакция на воздействие паров нитробензола в концентрации 1% от насыщенной не показана из-за отсутствия заметного тушения флуоресценции.

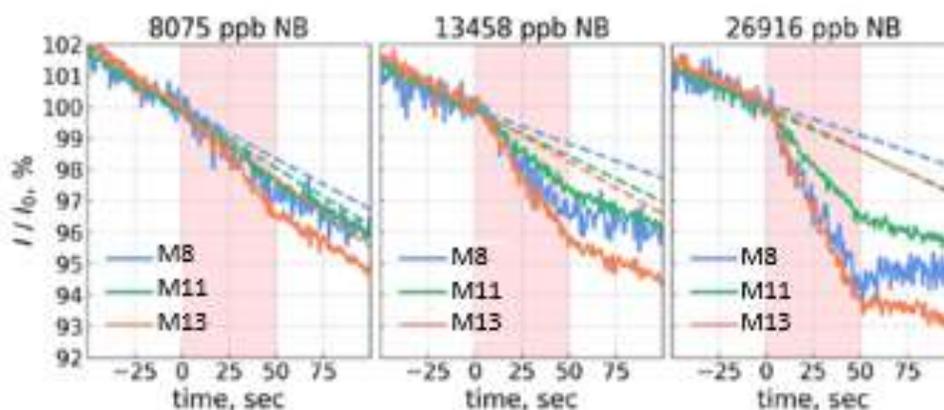


Рис. 2.38. Флуоресцентные характеристики материалов **M8**, **M11** и **M13** при воздействии паров нитробензола в различных концентрациях

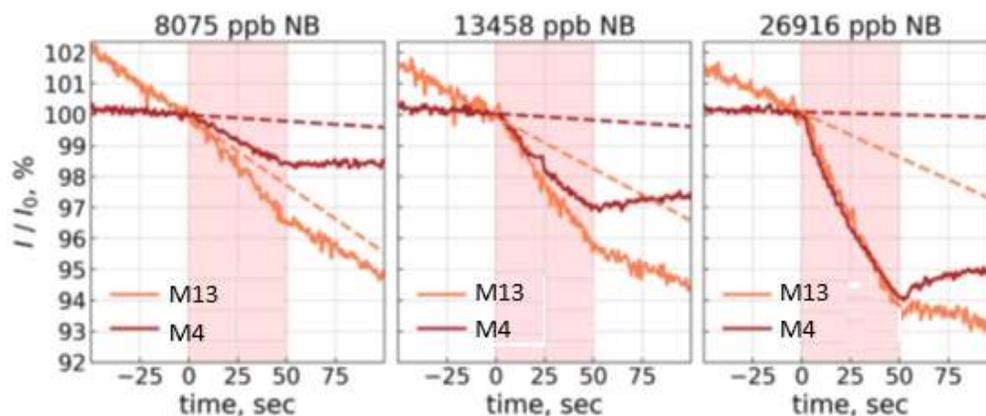


Рис. 2.39. Флуоресцентные характеристики материалов **M4** и **M13** при воздействии паров нитробензола в различных концентрациях

Скорость фотообесцвечивания материалов **M8**, **M11** и **M13** за 100 с воздействия ультрафиолетового излучения оценивали с помощью флуоресцентного регистратора в неподвижном воздухе при возбуждении 72 МВт. Она составила 4.2%, 5.0% и 4.8% от первоначальной интенсивности потери для материалов **M8**, **M11** и **M13** соответственно. Для сравнения, скорость фотообесцвечивания материала **M4** при тех же условиях составила 0.8%, что значительно ниже и указывает на то, что включение аминогрупп отрицательно влияет на фотостабильность.

Пределы обнаружения (DL) нитробензола в материалах были рассчитаны в соответствии с ранее описанным методом с использованием модели гашения флуоресценции для твердого флуоресцентного материала, полученной из уравнения Фриша [311]. Рассчитанные пределы обнаружения приведены в Таблице 2.11.

Таблице 2.11. Пределы обнаружения (DL) паров нитробензола, рассчитанные с использованием полученных материалов **M8**, **M11**, **M13** и **M4**.

Аналит	Флуоресцентный Материал	DL, 10 с воздействия (ppb)	DL, 50 с воздействия (ppb)	DL, 100 с воздействия (ppb)
NB	M8	3389	309	515
NB	M11	7412	2370	1450
NB	M13	4706	1146	624
NB	M4	2918	975	608

Результаты показывают, что полученные материалы могут быть использованы для обнаружения паров NB на предельно допустимых уровнях [310]. Для полученных значений

пределов обнаружения в газовой фазе характерна та же закономерность, что и для значений в растворе CH_2Cl_2 . Сенсорный материал, полученный из полимера без NH-группы **M4**, демонстрирует более низкие значения предела обнаружения по сравнению с аналогичным полимером с NH-группой **M13**.

Однако устройства, использующие флуоресцентные материалы, могут потребовать улучшенного соотношения сигнал/шум и более высокой мощности для УФ-возбуждения из-за низких квантовых выходов полимеров. Также могут быть полезны способы уменьшения фотообесцвечивания материалов, в частности применение легирующих материалов с фотостабилизаторами [313] и более короткие интервалы УФ-возбуждения во время измерений.

2.4. Применение производного пирена (F) в качестве флуоресцентного сенсора нитроароматических соединений в растворах и газовой фазе

Допирование полистирола флуорофорами, такими как пирен и его производные, является одним из путей повешения флуоресцентной чувствительности. В связи с этим, в работе были исследованы сенсорные свойства флуорофора - 1,3,6,8-тетракис[(триметилсилил)этинил]пирена (**F**) (Рис. 2.40) в чистом виде или в качестве допирующего компонента, распределенного в полистирольной матрице. Результаты сравнивали с сенсорными свойствами стирольных полимеров **P1-P14** с привитыми химическим путем флуорофорами.

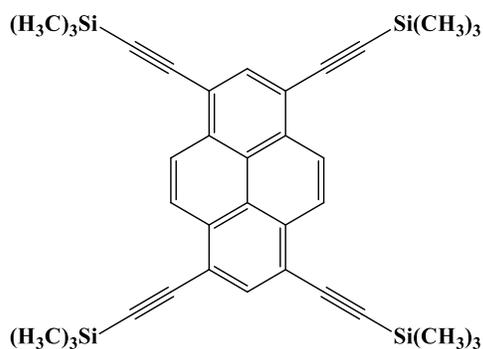


Рис. 2.40. Структура производного пирена **F** - 1,3,6,8-тетракис[(триметилсилил)этинил]пирена

Для оценки способности производного пирена (**F**) к обнаружению нитроароматических аналитов в растворах, было проведено флуоресцентное титрование в ацетонитриле, по методике, аналогичной ранее описанной в [299]. Структуры использованных нитроароматических аналитов показаны на рисунке 2.41.

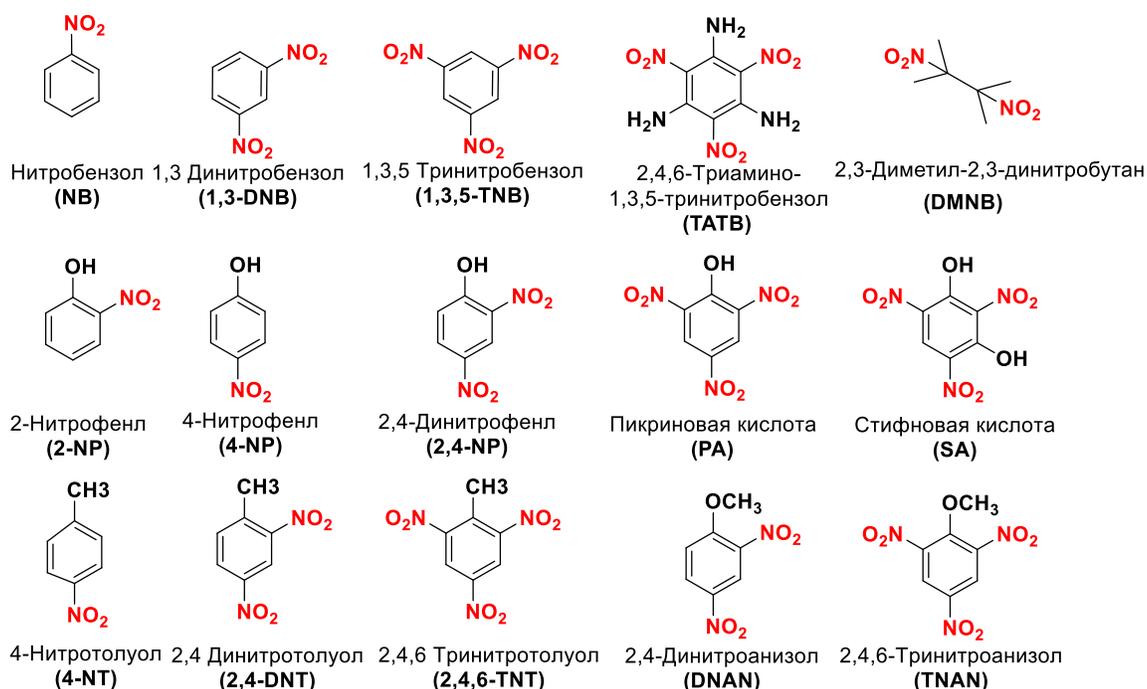


Рис. 2.41. Структуры исследуемых аналитов

Механизм тушения флуоресценции пирена **F** под действием NACs был ранее изучен в работе [338] и был связан с образованием комплекса с переносом электронов. Эффективность тушения флуоресценции определяли количественно с помощью констант Штерна–Фольмера (K_{SV}) в соответствии с моделью тушения флуоресценции Штерна–Фольмера $I_0/I = 1 + K_{SV}[Q]$, где I_0 и I - интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии гасителя в растворе, а $[Q]$ представляет концентрацию гасителя. Пределы обнаружения (DL) были определены как $DL = 3\sigma/K_{SV} = 3 \times SNR^{-1} K_{SV}^{-1}$, где σ и SNR - стандартные отклонения шума и отношения сигнал/шум флуориметра, используемого для регистрации ослабления флуоресценции, соответственно.

Как показано на рисунке 2.42, флуорофор **F** оказалась эффективным сенсором исследуемых нитроароматических соединений в растворе ацетонитрила. Данные о полученных констант Штерна-Вольмера и пределах обнаружения обобщены в таблице 2.12.

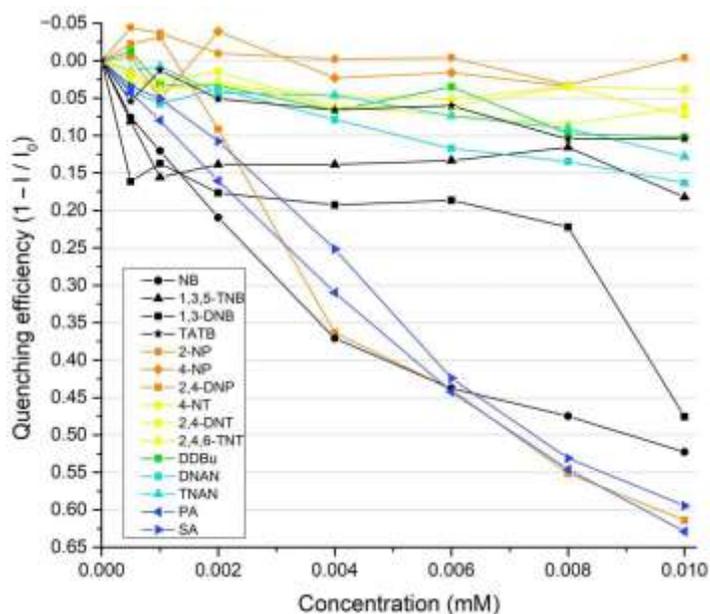


Рис. 2.42. Эффективность гашения нитроароматических аналитов относительно флуорофора **F** на уровне mM в ацетонитриле

Наибольшая эффективность тушения наблюдалась для нитрофенолов и нитробензола с пределами обнаружения в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-9} моль/л, превышающими значения флуоресцентной чувствительности полимеров **P1-P14** с величинами порядка 10^{-7} моль/л (см. Таблица 2.10).

Таблица 2.12 - Константы Штерна-Фольмера (K_{sv}) и пределы обнаружения нитроароматических соединений (DL) для флуорофора **F** в растворе.

Нитросоединение	K_{sv}, M^{-1}	DL, моль \times л $^{-1}$	Нитросоединение	K_{sv}, M^{-1}	DL, моль \times л $^{-1}$
NB	10076	2.97×10^{-9}	2,4-DNT	6706	4.47×10^{-8}
1,3-DNB	8061	3.72×10^{-8}	2,4,6- TNT	5876	5.10×10^{-8}
1,3,5-TNB	9597	3.12×10^{-8}	DDBu	14371	2.08×10^{-8}
TATB	4069	7.37×10^{-8}	DNAN	13137	2.28×10^{-8}
2-NP	9236	3.24×10^{-8}	TNAN	10472	2.86×10^{-8}
4-NP	4716	6.36×10^{-8}	PA	123932	2.42×10^{-9}
2,4-DNP	147193	2.03×10^{-9}	SA	114515	2.61×10^{-9}
4-NT	3583	8.37×10^{-8}			

Для исследования сенсорных свойств производного пирена (**F**) в газовой фазе были изготовлены флуоресцентные материалы на основе этого флуорофора в чистом виде или в качестве допирующего компонента, распределенного в полистирольной матрице.

Используемый полистирол получен тем же способом, как и сополимеры, чтобы обеспечить такое же молекулярно-массовое распределение. Сенсорные элементы изготовлены таким же образом, как и для сополимеров.

Пределы обнаружения (DL) паров модельных нитроароматических соединений NB и DNT, приведены в Таблице 2.13.

Таблица 2.13 - Пределы обнаружения (DL) нитроароматических соединений в газовой фазе.

Флуоресцентный Материал	Аналит	DL, (ppb)	Время воздействие (с)
mF/ElsP	NB	1389	10
		747	50
		571	100
	2,4-DNT	17.9	10
		6.8	50
		4.5	100
mF+PS	NB	3741	10
		2205	50
		1756	100
	2,4-DNT	26.1	10
		10.5	50
		7.1	100

mF/ElsP: материал на основе чистого флуорофора **F**, полученного электроспиннингом;

mF+PS: материал на основе флуорофора **F** и полистирола, полученного методом литья по каплям.

Результаты показывают, что флуорофор (**F**) в чистом виде или в качестве добавки в полистирольной матрице, способны надежно обнаруживать пары 2,4-DNT при концентрации 4.5 ppb в течение 100 с.

Глава 3. Экспериментальная часть

Все реагенты и растворители были получены из коммерческих источников. Растворители, используемые для реакций кросс-сочетания, предварительно очищали от растворенного кислорода путем барботирования растворов аргоном в течение 1 ч.

Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществляли методом ТСХ на пластинках «Sorbfil», проявление — УФ-излучение.

Микроволновые эксперименты выполнены в одномодовой микроволновой системе Discover SP («СЕМ», США) с рабочей частотой 2.45 ГГц и диапазоном мощности микроволнового излучения от 0 до 300 Вт. Реакции проводили в реакционной пробирке емкостью 10 мл с герметичной силиконовой пробкой. Температуру реакции контролировали с применением встроенного ИК-сенсора по внешней поверхности реакционного сосуда.

Флэш-хроматография была выполнена с использованием силикагеля Kieselgel 60, 0.040-0.063 мм (230-400 меш) и 90-активного нейтрального оксида алюминия толщиной 0.063-0.200 мм (70-230 меш).

Анализ ГЖХ/МС образцов проводили, используя газовый хроматограф-масс-спектрометр «Agilent GC 7890A MS 5975C Inert XL EI/CI» с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором и с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS, 30 м.0.25 мм, толщина пленки образца 0.25 мкм. Масс-спектры регистрировали в условиях электронной ионизации (70 эВ) на приборе «Bruker maXis Impact HD» при сканировании по полному ионному току в диапазоне m/z от 20 до 1000. Газ-носитель — гелий, деление потока 1 : 50, расход через колонку 1.0 мл.мин⁻¹; температура колонки: начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С.мин⁻¹ до 290 °С (выдержка 20 мин), температура испарителя 250 °С, температура источника 230 °С, квадруполь 150 °С, переходной камеры 280 °С. Растворы образцов концентрацией 3-4 мг.мл⁻¹ готовили в ТГФ.

Для определения выходов по реакции использовали газовый хроматограф «Shimadzu GC 2010 Plus» (Япония) с пламенно-ионизационным детектором (условия ГХ□ПВД), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5MS (5% фениларилен, 95% диметилполисилоксан МС-сертифицированный), длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Температура колонки — начальная 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С.мин⁻¹ до 280 °С (выдержка 30 мин), температура испарителя - 250 °С, детектора - 300 °С. Газ-носитель - азот, деление потока 1: 30, расход через колонку 1.0 см³.мин⁻¹. Расчет проводили по методу внутреннего стандарта, в качестве стандарта использовали *n*-дифенилбензол.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометрах «Bruker DRX-400» (400 и 101 МГц) и «Bruker Avance III-500» (500 и 126 МГц) («Bruker», Германия) в растворах CDCl_3 , ТГФ- d_8 или $\text{DMSO}-d_6$ с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта.

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе «Perkin—Elmer PE 2400».

Температуры плавления определяли на комбинированном нагревательном столике «Voetius» и не корректировали.

ИК-спектры зарегистрированы на ИК-фурье спектрометре «Perkin Elmer Spectrum Two» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Спектры поглощения в УФ-/видимом диапазоне регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-2600» (Япония). Спектры фотолюминесценции зарегистрированы на флуоресцентном спектрометре «Edinburgh Instruments FS5». Спектры УФ/видимого излучения и флуоресценции растворов (хлористый метилен, тетрагидрофуран) (концентрация образца 1.10^{-5} моль.л $^{-1}$ в CH_2Cl_2 , 1.10^{-6} моль.л $^{-1}$ в ТГФ) регистрировали в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см при комнатной температуре. Спектры флуоресценции твердых порошков регистрировали с помощью модуля SC-10 при комнатной температуре.

Для определения квантовых выходов флуоресценции в качестве стандарта применяли 1,10-дифенилантрацен при $\lambda = 320\text{ нм}$ ($\Phi_F = 0.90$), точность измерения квантовых выходов ($\pm 10\%$). Для полимеров P1-P5 значения Φ_F были рассчитаны с использованием установленной методики для 2-аминопиридина в 0.1 N H_2SO_4 ($\Phi_F = 0.60$) [315]. Абсолютный квантовый выход определен с использованием интегрирующей сферы SC-30.

Время жизни излучения было измерено с помощью опции TCSPC спектрофлуориметра FS5 Edinburgh Instruments. Образец возбуждался пикосекундным импульсным диодом EPLED-300 с центром в 300 нм и пикосекундным импульсным диодным лазером EPL-375 с центром в 375 нм. Функция отклика прибора (IRF) была зарегистрирована в описанных условиях путем замены образца рассеивателем из кремнезема. Данные о временном затухании были проанализированы методом нелинейной аппроксимации методом наименьших квадратов с деконволюцией IRF с использованием программного пакета Fluoracle.

Флуорометрическое титрование проводились на флуоресцентном спектрофотометре «Varian CaryEclipse» при комнатной температуре в дихлорметане или в тетрагидрофуране.

Для каждого анализируемого вещества типичная процедура тестирования была следующей: готовили серию растворов с 1×10^{-6} Мкм полимера и различной концентрацией анализируемого вещества (1×10^{-5} - 5×10^{-7} Мкм). Растворы инкубировали при 298 К в течение 10 мин, а затем регистрировали спектры излучения. Графики значений I_0/I для систем тушения в зависимости от концентраций гасителя ($[Q]$) были хорошо описаны уравнением Штерна–Фольмера, $I_0/I=1+Ksv[Q]$, где I_0 и I - интенсивности флуоресценции без и в присутствии анализируемого вещества. Концентрация анализируемого вещества в воздушном потоке определяется как давление его паров. Для корректировки значений концентрации в зависимости от температуры газа во время измерения для NB [271] использовалось уравнение Антуана, а для 2,4-ДНТ, 2,4,6-ТНТ и РА [316] - уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Коэффициент A в последнем случае был скорректирован для каждого анализируемого вещества, чтобы результирующее давление паров соответствовало данным по давлению, указанным в ссылке [308], при температуре 25 °С.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» («Oxford Diff raction») с CCD-детектором по стандартной процедуре при 295 К (2) с использованием монохроматического Mo-K α -излучения (графитовый монохроматор, $\omega/2\theta$ -сканирование с шагом 1°). Структура была расшифрована и уточнена с использованием пакета программ SHELXTL24 методом полноматричного МНК по F₂. Неводородные атомы включены в модель в анизотропном приближении. Все атомы водорода локализованы по пикам пространственного распределения электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении в модели «наездника» с зависимыми тепловыми параметрами.

Молекулярно-массовое распределение определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе «Agilent 1200» с детектором LSD (Evaporative Light Scattering Detector) и колонкой Agilent Resipore 300×7.5 мм, подвижная фаза 100% ТГФ при скорости потока 1.5 мл.мин⁻¹, объем вводимого образца 100 мкл.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием TGA/DSC 1 («Mettler-Toledo», Швейцария) при скорости нагрева 10 °С.мин⁻¹ в атмосфере аргона (60 мл.мин⁻¹). Температуру разложения (T_d) определяли по температуре начала экстраполяции — это точка пересечения базовой линии исходной массы и касательной к кривой ТГА в точке максимального градиента, которая определяется пиковой температурой ДТГ (1-я производная кривой ТГА).

3D-принтер Ender-3 (Creality, Китай) использовался для изготовления картриджей с датчиками ABS. Изображения материалов датчиков были получены с помощью оптического микроскопа Mikromed-3 и подключенной к нему камеры ToprTek UCMOS05100KPA с использованием ультрафиолетового диода с длиной волны 365 нм мощностью 5 МВт. Скорость потока измерялась с помощью ротаметра. Датчик BME280 (Bosch, Германия) использовался для измерения влажности и температуры окружающей среды при изготовлении электроспрядильных материалов. Для получения сенсорных материалов на основе синтезированных полимеров было использовано специально изготовленное устройство для электроспиннинга.

Подготовка сенсорных материалов для электроспиннинга. Подготовленные полимеры растворяли в ТГФ с получением 5%-ного раствора по массе. Электроспиннинг осуществляли при напряжении 15 кВ и расстоянии сбора 15 см. Проницаемая подложка для осаждения была получена путем разрезания меламиноформальдегидной пены на листы толщиной 2 мм. Коллектор заземленного электрода был покрыт двумя слоями скотча, и на нем был закреплен лист подложки. Шприц с 400-450 мкл раствора полимера устанавливали на изготовленный на заказ шприцевой насос. Раствор подвергали электроспрыскиванию в закрытом контейнере через иглу с внутренним диаметром 0.7 мм с постоянной объемной скоростью $1.2 \text{ мл}\cdot\text{ч}^{-1}$ при относительной влажности окружающей среды 25% и температуре 22°C. Перед нанесением в камере для электропрядения регистрировали влажность и температуру. Подготовленные пленки хранили в закрытых пластиковых контейнерах с активированным углем.

Чувствительный элемент. Для использования полученных проницаемых сенсорных материалов картридж с сенсорным элементом был изготовлен методом 3D-печати из ABS-пластика. Картридж имеет 9 радиально расположенных сквозных отверстий для подложек с флуоресцентными материалами. Картридж предназначался для установки перпендикулярно дыхательным путям, чтобы направлять воздух через подложки. Для использования флуоресцентных материалов с электропрядением листы пенопласта разрезались на квадратные фрагменты размером 4×4 мм и вставлялись в прорези. Неиспользуемые прорези заполнялись чистой подложкой для выравнивания сопротивления воздуха. Сенсорный элемент также имеет одну непроницаемую прорезь посередине, заполненную чистой пеной для учета интенсивности флуоресценции подложки.

Получение сенсорных материалов. Чувствительные флуоресцентные материалы M1, M4, M5, M8, M11 и M13 были получены электроспиннингом растворов тетрагидрофурана из

сополимеров **P1, P4, P5, P8, P11** и **P13** соответственно. В качестве проницаемой химически инертной основы для нанесения растворов использовали имеющуюся в продаже меламиноформальдегидную пену, нарезанную на листы толщиной 2 мм.

Флуоресцентный регистратор. Для оценки чувствительности полученных материалов к газофазным анализам был сконструирован люминесцентный регистратор на основе ранее разработанных моделей анализаторов флуоресценции [317,318]. В устройстве используется компактная камера для параллельной регистрации интенсивности свечения материалов сенсора в видимом диапазоне. Сенсорный картридж, содержащий комбинацию сенсорных материалов, устанавливается в устройство в фиксированном положении относительно камеры, и воздух подается через него с помощью насоса. Обработка видеопотока и автоматизация измерений управляются с ПК с помощью специального программного обеспечения.

Флуоресценция материалов датчика на картридже возбуждается светодиодом с длиной волны 365 нм. Полосовой фильтр ($\lambda_{0,5} = 425$ нм, $T < 0.1\%$ при 350-409 нм) используется для подавления засветки камеры возбуждающим светом. В устройстве используется CMOS-камера OV2640 (OmniVision, Китай), которая выполняет видеосъемку со скоростью 20 кадров в секунду в 3 цветовых каналах (440-540 нм, 500-580 нм и 580-660 нм), позволяя отслеживать интегральную интенсивность флуоресценции во времени. Видеопоток с сенсорного картриджа передается на ПС. Перед измерением пятно флуоресцентного материала на изображении автоматически обводится контуром, а яркость пикселей внутри контура используется в качестве показателя интенсивности флуоресценции материала. Параметры съемки, такие как экспозиция, усиление и цветовой канал, были оптимизированы таким образом, чтобы обеспечить максимальную яркость изображения без передержки пикселей. Обработка на ПК также включает цифровую фильтрацию шума, позволяющую достичь отношения сигнал/шум 330 для материала с яркостью 100 а.е. Мощность ультрафиолетового излучения, падающего на каждый фрагмент пенопласта, составляла от 23 до 29 мВт в зависимости от положения на картридже.

Воздуховод устройства изготовлен из латунных фитингов и легко разбирается для замены картриджа датчика и технического обслуживания. Вакуумный насос подает газ по дыхательным путям со скоростью до 1.8 л/мин, хотя обычная скорость подачи была изменена до 790 мл/мин. Сенсорный элемент устанавливается во внутренний объем с помощью уплотнительного адаптера, напечатанного на 3D-принтере из термополиуретана. Внутренний объем перед сенсорным картриджем составляет около 22 мл, при этом расход составляет 790

мл/мин, что обеспечивает время выдержки 1.7 с и меньшее искажение концентрации отбираемых паров. Датчик BME280, расположенный внутри дыхательных путей, выдает данные о влажности, температуре и давлении внутри камеры датчика. Соединения деталей были герметизированы политетрафторэтиленовой лентой там, где это необходимо для предотвращения утечки воздуха.

Два микроконтроллера используются для управления камерой, настройки мощности элементов и обмена данными с ПС. Код на ПС обеспечивает связь с микроконтроллерами через беспроводную сеть, захват видеопотока, автоматизацию измерений и обработку данных после измерений. Необходимое программное обеспечение написано на Python и MicroPython. Программное обеспечение реализует процедуру автоматизированного измерения по сценарию, которая использовалась для регистрации флуоресцентных реакций на анализируемые вещества.

Исследование флуоресцентной реакции на анализируемые вещества в газовой фазе. Для проведения анализа газофазного датчика пары анализируемого вещества вводились в поток воздуха, поступающий в флуоресцентный регистратор. Были подготовлены картриджи для датчиков с 3 ячейками, заполненными на каждый материал датчика. Измерения в газовой фазе проводились с использованием окружающего воздуха в виде газовой смеси с нулевой концентрацией паров анализируемого вещества, за исключением измерений с N_2 в качестве мешающего анализируемого вещества. Необходимые клапаны, соединители и смесители были напечатаны на 3D-принтере из ABS. Для соединения элементов использовались трубы из ПВХ с внутренним диаметром 4 мм. Для накопления паров использовали набор емкостей из пластиковых шприцев объемом 160 мл и 20 мл и стеклянных флаконов объемом 3000 мл. Анализируемый материал (<1 г или <1 мл) помещали внутрь на инертную подложку и выдерживали не менее 24 ч для получения насыщенных паров; после накопления паров эти же емкости использовались повторно. Стеклянные флаконы перед первым использованием очищали дистиллированной водой и воздухом. Шприцы содержали силиконовую смазку, которая удалялась механически и с помощью хлороформа. Резиновые поршни были изолированы от внутреннего объема алюминиевой фольгой, а для фиксации фольги и компенсации повышенного сопротивления поршня была наложена тефлоновая лента. После очистки шприцы проветривались в течение 2 дней перед использованием. Сосуды имели два выхода на концах объема, что позволяло создавать поток газа через них. Сосуд объемом 3000 мл использовался только для измерений с использованием не нитро ароматических интерференции; в других случаях использовались

сосуды объемом 160 мл, если не указано иное. Для всех измерений объемная скорость воздушного потока была установлена на уровне 790 мл/мин.

Для измерений с насыщенными парами источник воздушного потока переключался с окружающего воздуха через клапан на поток через сосуд с насыщенными парами. В этом случае концентрация во время измерения изменяется из-за разбавления; результаты измерений насыщенных паров помечаются объемом используемого резервуара для пара и продолжительностью воздействия. Для измерения с использованием N_2 в качестве анализируемого вещества поток воздуха был изменен на поток сжатого азота с той же объемной скоростью. Измерения с разбавленными парами проводились путем дозирования насыщенных паров из шприца в воздушный поток для создания постоянной концентрации. Специально изготовленный привод для шприца использовался для точного дозирования паров из шприца в воздушный смеситель. Для измерений с помощью NB иглу с внутренним диаметром 0.7 мм прикладывали к выходному отверстию шприца, чтобы ограничить диффузионную утечку из емкости для пара в воздушный поток. Концентрации паров корректировали на основе температуры окружающей среды, зарегистрированной перед измерением; все измерения проводились при давлении окружающей среды от 96 до 98.6 кПа.

Общий сценарий измерения заключается в предварительном воздействии на датчик загрязненного парами воздуха (50 с или 100 с), за которым следуют интервалы подачи чистого воздуха такой же продолжительности. Для интервалов экспозиции и восстановления базовая интенсивность флуоресценции I была рассчитана с помощью линейной модели, аппроксимирующей данные об интенсивности до экспозиции. Показатели I_{exp} и I_{recov} были рассчитаны как среднее значение различий между I_0 и I для точек за последние 2 секунды воздействия или интервала восстановления, соответственно.

Синтез 4-арилстиролов (3a-e) (общая методика). К раствору 1-бром-4-винилбензола (**1**) (182 мг, 1.0 ммоль) в смеси толуола (5 мл) и H_2O (0.25 мл) добавляли соответствующую арилбороновую кислоту (**2a-e**) (1.5 ммоль) и K_3PO_4 (531 мг, 2.5 ммоль). Полученную реакционную смесь облучали в течение 1 мин микроволновым излучением при 150 °C (250 Вт), после чего отгоняли растворитель в вакууме. Полученный остаток подвергали хроматографическому разделению, элюент-гексан.

2-(4-Винилфенил)нафталин (3a). Получен взаимодействием 1-бром-4-винилбензола (**1**) с 2-нафталинбороновой кислотой (**2a**). Выход 207 мг (90%), порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 157-158 °C. Найдено (%): C, 93.74; H, 6.04. $C_{18}H_{14}$ (230.31). Вычислено (%): C, 93.87; H, 6.13. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ , м.д., J/Гц.): 8.07—8.04 (м, 1 H, Ar); 7.94-7.88 (м, 2 H, Ar);

7.88-7.85 (м, 1 Н, Ar); 7.75 (д.д, 1 Н, Ar, $J = 8.5, J = 1.9$); 7.72-7.68 (м, 2 Н, Ar); 7.55-7.51 (м, 2 Н, Ar); 7.51-7.46 (м, 2 Н, Ar); 6.79 (д.д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 17.6, J = 10.9$); 5.82 (д.д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 17.6, J = 0.9$); 5.30 (д.д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 10.9, J = 0.9$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 126 МГц, δ , м.д.): 140.5, 138.0, 136.7, 136.4, 133.7, 132.6, 128.4, 128.2, 127.6, 127.5, 126.7, 126.3, 125.9, 125.6, 125.4, 114.0. ГХ: $t_{\text{R}} = 24.21$ мин. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 230 $[\text{M}]^+$ (100).

1-(4-Винилфенил)нафталин (3b). Получен взаимодействием 1-бром-4-винилбензола (1) с 1-нафталинбороновой кислотой (2b). Выход 205 мг (89%), порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 23—24 °С. Найдено (%): С, 93.76; Н, 6.03. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (230.31). Вычислено (%): С, 93.87; Н, 6.13. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 7.96—7.87 (м, 2 Н, Ar); 7.84 (д, 1 Н, Ar, $J = 8.2$); 7.55—7.39 (м, 8 Н); 6.80 (д.д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 17.6, J = 10.9$); 5.83 (д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 17.6$); 5.30 (д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 10.9$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 126 МГц, δ , м.д.): 140.3, 139.9, 136.5, 133.8, 131.5, 130.2, 128.3, 127.7, 126.8, 126.1, 126.0, 125.9, 125.8, 125.4, 125.3, 114.0. ГХ: $t_{\text{R}} = 23.09$ мин. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 230 $[\text{M}]^+$ (100).

9-(4-Винилфенил)фенантрен (3c). Получен взаимодействием 1-бром-4-винилбензола (1) с 9-фенантренбороновой кислотой (2c). Выход 191 мг (68%), порошок белого цвета, $T_{\text{пл}}$ 97—98 °С. Найдено (%): С, 94.14; Н, 5.94. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$ (280.13). Вычислено (%): С, 94.25; Н, 5.75. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 8.74 (д.д, 2 Н, Ar, $J = 27.7, J = 8.3$); 7.91 (д.д, 2 Н, Ar, $J = 26.8, J = 8.1$); 7.70—7.63 (м, 3 Н, Ar); 7.60 (т.д, 1 Н, Ar, $J = 7.4, J = 7.0, J = 1.2$); 7.57—7.48 (м, 5 Н, Ar); 6.83 (д.д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 17.6, J = 10.9$); 5.85 (д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 17.6$); 5.32 (д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 10.9$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 126 МГц, δ , м.д.): 140.3, 138.4, 136.7, 136.5, 131.5, 131.0, 130.6, 130.2, 129.9, 128.7, 127.4, 126.8, 126.6, 126.49, 126.45, 126.1, 122.9, 122.5, 114.0. ГХ: $t_{\text{R}} = 28.36$ мин. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 280 $[\text{M}]^+$ (100).

1-(4-Винилфенил)пирен (3d). Получен взаимодействием 1-бром-4-винилбензола (1) с 1-пиренбороновой кислотой (2d). Выход 137 мг (45%), порошок светло-желтого цвета, $T_{\text{пл}}$ 118—119 °С. Найдено (%): С, 94.64; Н, 5.18. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}$ (304.38). Вычислено (%): С, 94.70; Н, 5.30. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 8.21—8.16 (м, 3 Н, Ar); 8.14 (д, 1 Н, Ar, $J = 7.6$); 8.07 (с, 2 Н, Ar); 8.02—7.95 (м, 3 Н, Ar); 7.59 (с, 4 Н, Ar); 6.85 (д.д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 17.6, J = 10.9$); 5.87 (д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 17.6$); 5.34 (д, 1 Н, H(-C=C-), $J = 10.9$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 126 МГц, δ , м.д.): 140.7, 137.3, 136.53, 136.51, 131.46, 131.0, 130.8, 130.6, 128.4, 127.5, 127.41, 127.38, 126.2, 126.0, 125.2, 125.1, 125.0, 124.9, 124.8, 124.6, 114.1. ГХ: $t_{\text{R}} = 32.46$ мин. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 304 $[\text{M}]^+$ (100).

***N,N*-Дифенил-4'-винил-[1,1'-бифенил]-4-амин (3e)**. Получен взаимодействием 1-бром-4-винилбензола (**1**) с 4-(дифениламино)фенилбороновой кислотой (**2e**). Выход 112 мг (32%), порошок светло-желтого цвета, $T_{пл}$ 111—114 °С. Найдено (%): С, 89.75; Н, 6.28; N, 4.04. $C_{26}H_{21}N$ (347.45). Вычислено (%): С, 89.88; Н, 6.09; N, 4.03. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, 500 МГц, δ , м.д., $J/Гц$): 7.57—7.51 (м, 2 Н, Аг); 7.51—7.43 (м, 4 Н, Аг), 7.30—7.22 (м, 4 Н, Аг), 7.16—7.10 (м, 6 Н, Аг); 7.03 (т.т, 2 Н, Аг, $J = 7.3$, $J = 1.2$); 6.74 (д.д, 1 Н, Н(—C=C—), $J = 17.6$, $J = 10.9$); 5.77 (д.д, 1 Н, Н(—C=C—), $J = 17.6$, $J = 0.9$); 5.25 (д.д, 1 Н, Н(—C=C—), $J = 10.9$, $J = 0.9$). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 126 МГц, δ , м.д.): 147.6, 147.2, 140.0, 136.4, 136.1, 134.5, 129.3, 127.5, 126.6, 126.6, 124.4, 123.8, 122.9, 113.6. ГХ: $t_R = 32.18$ мин. Масс-спектр: (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 347 $[M]^+$ (100).

Синтез 4-N-ариламиностиролов (5a-h) (общая методика). Соответствующие ариламины (**4a-h**) (1 ммоль), $Pd(OAc)_2$ (4.5 мг, 0.02 ммоль), XPhos (19.1 мг, 0.04 ммоль) и NaO^tBu (137.5 мг, 1.4 ммоль) были добавлены к раствору 1-бром-4 винилбензола (**1**) (183 мг, 1.0 ммоль) в 1,4-диоксане (5 мл). Полученную реакционную смесь подвергали микроволновому облучению при температуре 140 °С (300 Вт) в течение 1 мин, а растворитель отгоняли в вакууме. Полученный остаток отделяли хроматографическим методом на колонке с нейтральным оксидом алюминия, используя в качестве элюента гексан и 50: 3 гексан: EtOAc.

4-N-(фениламино) стирол (5a) был синтезирован реакцией 1-бром-4-винилбензола (**1**) с анилином (**4a**). Выход составил 182 мг (93%), белые кристаллы, $T_{пл}$ 68-70 °С. 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8.28 (s, 1H, NH), 7.33 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.24 (dd, $J = 8.4$, 7.3 Гц, 2H), 7.08 (dd, $J = 8.4$, 1.0 Гц, 2H), 7.03 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 6.84 (tt, $J = 7.3$, 1.0 Гц, 1H), 6.62 (dd, $J = 17.6$, 10.9 Гц, 1H), 5.61 (dd, $J = 7.6$, 1.1 Гц, 1H), 5.05 (dd, $J = 10.9$, 1.1 Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, $DMCO-d_6$) δ 143.3, 142.9, 136.3, 129.1, 128.6, 127.1, 119.9, 117.1, 116.1, 110.5. Рассчитано: для $C_{14}H_{13}N$ (195.27): С – 86.12; Н – 6.71; N – 7.17. Найдено: С – 86.01; Н – 6.66; N – 7.33. ГХ: $t_R = 20.76$ мин. Масс-спектр: (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 195.12 $[M]^+$ (100).

4-N-(2-нафиламино)стирол (5b) был синтезирован реакцией 1-бром-4-винилбензола (**1**) с 2-нафтиламином (**4b**). Выход составил 221 мг (90%), белый кристалл, $T_{пл}$ 106-107 °С. 1H ЯМР (500 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8.54 (s, 1H, NH), 7.79 (d, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.76 (d, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.70 (d, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.49 (d, $J = 2.2$ Гц, 1H), 7.40–7.37 (m, 3H), 7.29 (dd, $J = 8.8$, 2.2 Гц, 1H), 7.26 (ddd, $J = 8.1$, 6.8, 1.2 Гц, 1H), 7.17 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 6.66 (dd, $J = 17.7$, 10.9 Гц, 1H), 5.66 (dd, $J = 17.7$, 1.0 Гц, 1H), 5.09 (dd, $J = 10.9$, 1.0 Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, $DMCO-d_6$) δ 142.9,

140.8, 136.3, 134.3, 129.1, 128.8, 128.2, 127.4, 127.2, 126.21, 126.18, 122.9, 120.0, 116.8, 110.8, 109.6. Рассчитано: для $C_{18}H_{15}N$ (245.33): C – 88.13; H – 6.16; N – 5.71. Найдено: C – 88.05; H – 6.11; N – 5.84. ГХ: $t_R = 26.43$ мин. Масс-спектр: (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 245.13 $[M]^+$ (100).

4-N-(1-нафиламино)стирол (5c) был синтезирован реакцией 1-бром-4-винилбензола (**1**) с 1-нафтиламином (**4c**). Выход составил 223 мг (91%), светло-коричневый порошок, $T_{пл}$ 61-62 °С. 1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6), δ 8.33 (s, 1H, NH), 8.14 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Гц, 1H), 7.90 (dd, $J = 7.9, 1.5$ Гц, 1H), 7.56 (d, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.53–7.47 (m, 2H), 7.42 (t, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.34 (d, $J = 7.0$ Гц, 1H), 7.32 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 6.99 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 6.63 (dd, $J = 17.6, 10.9$ Гц, 1H), 5.61 (dd, $J = 17.6, 1.0$ Гц, 1H), 5.05 (dd, $J = 10.9, 1.0$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 145.1, 138.8, 136.4, 134.4, 128.4, 128.1, 127.2, 127.0, 126.07, 126.04, 125.1, 122.8, 121.9, 116.4, 115.0, 110.4. Рассчитано для $C_{18}H_{15}N$ (245.33): C – 88.13; H – 6.16; N – 5.71. Найдено: C – 88.02; H – 6.30; N – 5.68. ГХ: $t_R = 25.76$ мин. Масс-спектр: (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 245.13 $[M]^+$ (100).

4-N-(2-антрацениламино)стирол (5d) был синтезирован реакцией 1-бром-4-винилбензола (**1**) с 2-антрамином (**4d**). Выход составил 192 мг/л (65%), коричневый порошок, $T_{пл}$ 193-195 °С. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.67 (s, 1H, NH), 8.040 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 7.99 (d, $J = 8.9$ Гц, 2H), 7.94 (d, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.60 (d, $J = 2.1$ Гц, 1H), 7.46–7.42 (m, 3H), 7.38 (ddd, $J = 8.2, 6.7, 1.4$ Гц, 1H), 7.33 (dd, $J = 8.8, 2.1$ Гц, 1H), 7.25 (d, $J = 8.5$ Гц, 2H), 6.69 (dd, $J = 17.6, 10.9$ Гц, 1H), 5.69 (dd, $J = 17.7, 1.0$ Гц, 1H), 5.12 (dd, $J = 10.9, 1.0$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 142.6, 140.3, 136.3, 132.7, 131.9, 129.50, 129.48, 129.3, 128.1, 127.3, 127.2, 125.7, 125.5, 124.0, 123.0, 121.7, 117.4, 111.1, 106.5. Рассчитано: для $C_{22}H_{17}N$ (295.39): C – 89.46; H – 5.80; N – 4.74. Найдено: C – 89.59; H – 5.69; N – 4.72. ГХ: $t_R = 33.49$ мин. Масс-спектр: (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 295.14 $[M]^+$ (100).

4-N-(1-антрацениламино)стирол (5e) был синтезирован реакцией 1-бром-4-винилбензола (**1**) с 1-антрамином (**4d**). Выход составил 248 мг (84%), желтый порошок, $T_{пл}$ 135-136 °С. 1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6), δ 8.84 (c, 1H), 8.55 (c, 1H), 8.52 (c, 1H, NH), 8.10-8.05 (m, 2H), 7.71 (d, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.54–7.49 (m, 2H), 7.42 (dd, $J = 8.4, 7.3$ Гц, 1H), 7.37 (d, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.32 (d, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.14 (d, $J = 8.6$ Гц, 2H), 6.65 (dd, $J = 17.6, 10.9$ Гц, 1H), 5.64 (dd, $J = 17.6, 1.0$ Гц, 1H), 5.08 (dd, $J = 10.9, 1.0$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 144.6, 138.9, 136.4, 132.5, 131.2, 130.5, 128.8, 128.3, 127.7, 127.1, 126.1, 125.74, 125.68, 125.4, 121.5, 121.3, 117.0, 112.0, 110.6. Рассчитано: для $C_{22}H_{17}N$ (295.39): C – 89.46; H – 5.80; N – 4.74.

Найдено: С – 89.61; Н – 5.55; N – 4.84. ГХ: $t_R = 31.37$ мин. Масс-спектр: (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 295.14 $[M]^+$ (100).

4-N-(9-фенантрениламино)стирол (5f) был синтезирован реакцией 1-бром-4-винилбензола (**1**) с 9-фенантренамином (**4f**). Выход составил 163 мг (55%), кристаллы зеленые, $T_{пл}$ 135-135 °С. 1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ 8,87 (br.d, $J = 8.2$ Гц, 1H), 8.73–8.76 (m, 1H), 8.36 (s, 1H, NH), 8.27 (dd, $J = 8.3, 1.3$ Гц, 1H), 7.82–7.79 (m, 1H), 7.74 (ddd, $J = 8.2, 6.9, 1.3$ Гц, 1H), 7.68 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.2$ Гц, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.57–7.52 (m, 2H), 7.37 (d, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.07 (d, $J = 8.6$ Гц, 2H), 6.65 (dd, $J = 17.6, 10.9$ Гц, 1H), 5.64 (dd, $J = 17.6, 1.0$ Гц, 1H), 5.07 (dd, $J = 10.9, 1.0$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 145.0, 137.1, 136.4, 132.2, 130.9, 128.6, 127.6, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 126.8, 126.4, 124.8, 123.3, 123.2, 122.6, 117.0, 113.2, 110.5. Рассчитано. для $C_{22}H_{17}N$ (295.39): С – 89.46; Н – 5.80; N – 4.74. Найдено: С – 89.48; Н – 5.66; N – 4.86. ГХ: $t_R = 31.35$ мин. Масс-спектр: (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 295.14 $[M]^+$ (100).

4-N-(1-пирениламино)стирол (5g) был синтезирован реакцией 1-бром-4-винилбензола (**1**) с 1-пиренамином (**4g**). Выход составил 249 мг (78%), зеленый порошок, $T_{пл}$ 169-170 °С. 1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.83 (s, 1H, NH); 8.36 (d, $J = 9,3$ Гц, 1H); 8.20–8.18 (m, 3H); 8.12 (d, $J = 9,3$ Гц, 1H); 8.07 (d, $J = 8,8$ Гц, 1H); 8.01 (t, $J = 7,6$ Гц, 1H); 8.00 (d, $J = 8,8$ Гц, 1H); 7.98 (d, $J = 8,3$ Гц, 1H); 7.38 (d, $J = 8,5$ Гц, 2H); 7.12 (d, $J = 8,5$ Гц, 2H); 6.66 (dd, $J = 17,6, 10,9$ Гц, 1H); 5.65 (dd, $J = 17,6, 1,2$ Гц, 1H); 5.08 (d, $J = 10,9, 1,2$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 144.7, 137.3, 136.4, 131.3, 128.9, 127.3, 127.1, 126.2, 126.0, 125.8, 125.7, 125.3, 124.8, 124.4, 124.3, 124.01, 124.3, 124.01, 124.3, 124.01, 124.3, 124.0, 122.3, 121.8, 118.0, 116.4, 110,5. Рассчитано. для $C_{24}H_{17}N$ (319.41): С – 90.25; Н – 5.36; N – 4.39. Найдено: С – 90.09; Н – 5.44; N – 4.47. ГХ: $t_R = 38.81$ мин. Масс-спектр: (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 319.14 $[M]^+$ (100).

4-N-(2-флуорениламино)стирол (5h) был синтезирован реакцией 1-бром-4-винилбензола (**1**) с 2-флуоренамином (**4h**). Выход составил 153 мг (54%), темно-коричневый порошок, $T_{пл}$ 134-136 °С. 1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.42 (s, 1H, NH), 7.73-7.75 (m, 2H), 7.51 (d, $J = 7,4$ Гц, 1H), 7.36 (d, $J = 8,6$ Гц, 2H), 7.34–7.30 (m, 2H), 7.20 (td, $J = 7,4, 1,0$ Гц, 1H), 7.11–7.07 (m, 3H), 6.64 (dd, $J = 17,6, 10,9$ Гц, 1H), 5.63 (dd, $J = 17,6, 1,0$ Гц, 1H), 5.07 (dd, $J = 10,9, 1,0$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ 127.1, 126.6, 125.3, 124.8, 120.6, 118.7, 116.4, 116.2, 113.5, 110.5, 36.4. Рассчитано. для $C_{21}H_{17}N$ (283.37): С – 89.01; Н – 6.05; N – 4.94. Найдено: С – 89.12; Н – 6.11; N – 4.77. ГХ: $t_R = 30.23$ мин. Масс-спектр: (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 284.14 $[M]^+$ (100).

Синтез полимеров (общая методика). Соответствующие 4-арилстирол (**3a-d**), 4-N-ариламиностирол (**5a-h**) (0.5 ммоль), стирол (5 ммоль) и AIBN (0.9 мг, 1.5 мол.%) растворяли в 0.5 мл ТГФ. Полученную реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона и кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. После охлаждения до комнатной температуры вязкий полимерный раствор повторно осаждали, трижды заливая его большим количеством этанола. Полученные продукты, поли[стирол-со-(4-арилстирол)] (**P1-P5**) и поли[стирол-со-(4-N-ариламиностирол)] (**P6-P13**) высушивали в течение ночи под вакуумом.

Поли[стирол-со-4-(2-нафтил)стирол] (P1) был синтезирован реакцией стирола с 4-(2-нафтил)стиролом (**3a**). Выход 420 мг (76%), белый порошок; ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7.4–7.9 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_7$), 6.4–7.4 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_7$), 1.2–2.1 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_7$); Mw (г·моль $^{-1}$)/PDI (ГПХ): $23 \times 10^3/1.7$; $T_d = 387$ °C.

Поли[стирол-со-4-(1-нафтил)стирол] (P2) был синтезирован реакцией стирола с 4-(1-нафтил)стиролом (**3b**). Выход 450 мг (82%), белый порошок; ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7.3–7.9 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_7$), 6.4–7.3 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_7$), 1.3–2.1 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_7$); Mw (г·моль $^{-1}$)/PDI (ГПХ): $25 \times 10^3/1.6$; $T_d = 387$ °C.

Поли[стирол-со-4-(9-фенантренил)стирол] (P3) был синтезирован в результате реакции стирола с 4-(9-фенантренил)стиролом (**3c**). Выход 395 мг (83%) для P3, 280 мг (58%) для P3*, белый порошок; ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7.4–7.9, 8.6–8.8 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{14}\text{H}_9$), 6.3–7.2 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{14}\text{H}_9$), 1.2–2.1 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{14}\text{H}_9$); Mw (г·моль $^{-1}$)/PDI (ГПХ): $24 \times 10^3/1.6$; $T_d = 392$ °C.

Поли[стирол-со-4-(1-пиренил)стирол] (P4) был синтезирован реакцией стирола с 4-(1-пиренил)стиролом (**3d**). Выход 321 мг (78%), белый порошок; ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7.8–8.2 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{16}\text{H}_9$), 6.3–7.2 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{16}\text{H}_9$), 1.2–2.1 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{16}\text{H}_9$); Mw (г·моль $^{-1}$)/PDI (ГПХ): $24 \times 10^3/1.7$; $T_d = 395$ °C.

Поли[стирол-со-4-(4'-(N,N-дифениламино)фенил)стирол] (P5) был синтезирован реакцией стирола с 4-(4'-(N,N-дифениламино)фенил)стиролом (**3e**). Выход 320 мг (80%), белый порошок; ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7.2–7.5 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}$), 6.3–7.2 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}$), 1.2–2.1 ($\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}$); Mw (г·моль $^{-1}$)/PDI (ГПХ): $26 \times 10^3/1.6$; $T_d = 391$ °C.

Поли [стирол-со-4-N -(фениламино)стирол] (P6) был синтезирован в результате реакции стирола с 4-N-(фениламино) стиролом (**5a**). Выход 387 мг (60%), белый порошок; ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ): 7.2–3.2 (br.m, 57H, Ar), 5.65–5.35 (br.s, 1H, NH), 2.5–0.8 (br.m, 37H, $\text{CH}_2\text{-CH}$) ppm. ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3 , δ): 145,1, 145,3, 145,1, 143,9, 129,3, 128,0, 127,6,

127.4, 127.3, 125.9, 125.6, 125.5, 120.2, 118.5, 118.4, 117.2, 116.8, 116.7, 44.5, 44.1, 43.4, 40.6, 40.4 ppm. Mw (г.моль⁻¹)/PDI (ГПХ): $24.6 \times 10^3/1.6$; T_d = 403 °C.

Поли[стирол-со-4-N-(2-нафиламино)стирол] (P7) был синтезирован в результате реакции стирола с 4-N-(2-нафталениламино)стиролом (**5b**). Выход 379 мг (71%), белый порошок; ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃, δ): 7.8–6.2 (br.m, 69 H, Ar), 5.8–5.5 (br.s, 1 H, NH), 2.5–0.8 (br.m, CH₂-CH) ppm. Mw (г.моль⁻¹)/PDI (ГПХ): $34 \times 10^3/1.6$; T_d = 406 °C.

Поли[стирол-со-4-N-(1-нафиламино)стирол] (P8) был синтезирован в результате реакции стирола с 4-N-(1-нафталениламино)стиролом (**5c**). Выход 267 мг (65%), светло-коричневый порошок; ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃, δ): 8.2–6.1 (br.m, 67H, Ar), 6.0–5.8 (br.s, 1H, NH), 2.5-0.8 (br.m, CH₂-CH) ppm. Mw (г.моль⁻¹)/PDI (ГПХ): $23 \times 10^3/1.7$; T_d = 405 °C.

Поли[стирол-со-4-N-(2-антрацениламино)стирол] (P9) был синтезирован в результате реакции стирола с 4-N-(2-антрацениламино)стиролом (**5e**). Выход 170 мг (45%), коричневый порошок; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ): 8.5–6.0 (br.m, 52H, Ar), 5.9–5.3 (br.s, 1H, NH), 2.8–0.8 (br.m, 29H, CH₂-CH) ppm. Mw (г.моль⁻¹)/PDI (ГПХ): $10 \times 10^3/1.7$; T_d = 370 °C.

Поли[стирол-со-4-N-(1-антрацениламино)стирол] (P10) был синтезирован в результате реакции стирола с 4-N-(1-антрацениламино)стиролом (**5d**). Выход 180 мг (55%), желтый порошок ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃, δ): 9.0–5.5 (br.m, 64H, Ar, NH), 2.5–0.8 (br.m, 36H, CH₂-CH) ppm. Mw (г.моль⁻¹)/PDI (ГПХ): $13 \times 10^3/2.1$; T_d = 368 °C.

Поли[стирол-со-4-N-(9-фенантрениламино)стирол] (P11) был синтезирован в результате реакции стирола с 4-N-(9-фенантрениламино)стиролом (**5f**). Выход 322 мг (70%), белый порошок; ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, δ): 9.0–6.2 (br.m, 79 H, Ar), 6.0–5.6 (br.s, 1H, NH), 2.5–0.8 (br.m, 47H, CH₂-CH) ppm. Mw (г.моль⁻¹)/PDI (ГПХ): $27.5 \times 10^3/1.6$; T_d = 405 °C.

Поли[стирол-со-4-N-(2-флорениламино)стирол] (P12) был синтезирован в результате взаимодействия стирола с 4-N-(2-флуорениламино)стиролом (**5g**). Выход 323 мг (68%), коричневый порошок. ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃, δ): 8.0–6.0 (br.m, 45H, Ar), 5.8–5.3 (br.s, 1H, NH), 3.8 (br.s, 2H, CH₂-флуорен), 2.5-0.8 (br.m, 26H, CH₂-CH) ppm. Mw (г.моль⁻¹)/PDI (ГПХ): $24 \times 10^3/1.7$; T_d = 395 °C.

Поли[стирол-со-4-N-(1-пирениламино)стирол] (P13) был синтезирован в результате взаимодействия стирола с 4-N-(1-пирениламино)стиролом (**5h**). Выход 316 мг (73%) зеленый порошок. ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃, δ): 8.6–5.8 (br.m, 64H, Ar, NH), 2.5–0.8 (br.m, 36 H, CH₂-CH) ppm. ¹³C ЯМР (126 МГц, DMSO-d₆, δ): 145.7, 145.2, 144.5, 144.3, 141.6, 141.4, 138.9, 138.7, 131.5, 131.1, 127.8, 127.3, 127.2, 126.1, 125.5, 124.6, 124.0, 123.6, 122.2, 117.8, 45.4–41.6 (br.m) ppm. Mw (г.моль⁻¹)/PDI (ГПХ): $20 \times 10^3/1.8$; T_d = 408 °C.

Поли[4-(1'-пиренил)стирол] (P14). 1-(4-винилфенил)-пирен (**3d**) (140 мг, 0.46 ммоль) и AIBN (1.13 мг, 1.5 мол.%) растворили в ТГФ (0.5 мл). Полученную реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона в течение 3 ч. После охлаждения до комнатной температуры вязкий раствор полимера трижды переосаждали этанолом из тетрагидрофура. Продукт сушили в вакууме в течение ночи при комнатной температуре. Выход 119 мг (84%), порошок белого цвета. Спектр ЯМР ^1H (ТГФ- d_8 , δ , м.д.): 8.4—6.3 (br.m, 13 H, Ar), 3.0—1.4 (br.m, 3 H, перекрывается сигналами ТГФ и H_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (ТГФ- d_8 , δ , м.д.): 146.8—144.7, 139.8, 138.3, 132.3—130.8, 129.4—127.6, 127.1—125.0, 46.6—43.4, 42.3—41.5. M_w (г.моль $^{-1}$)/PDI (ГПХ): $57 \times 10^3/2.1$; $T_d = 412$ °C.

Заключение

1. Разработаны удобные методы синтеза последовательного ряда 4-арилстиролов и 4-N-ариламиностиролов, содержащих остатки ароматических флуорофоров с различным числом конденсированных бензольных колец, основанные на металл-катализируемых реакциях кросс-сочетания в условиях их активации микроволновым излучением. Установлено, что полученные стирылы обладают выраженной флуоресценцией в диапазоне 340-450 нм.
2. Синтезированы статистические сополимеры полученных стирылов со стирылом в молярных соотношениях 1: 8-14, а также гомополимер [4-(1-пиренил)стирола]. Показано, что все сополимеры имеют выраженную флуоресценцию в диапазоне 340–520 нм с высокими квантовыми выходами (до 0.93). Для сополимеров на основе 4-N-ариламиностиролов выявлено образование эксимеров.
3. Показаны сенсорные свойства полученных сополимеров. Пределы обнаружения нитроароматических соединений для сополимеров на основе 4-арилстиролов и 4-N-ариламиностиролов достигали до 10^{-7} моль/л в растворе. Показано, что сополимеры на основе 4-арилстиролов обладают лучшими сенсорными свойствами в сравнении с сополимерами на основе 4-N-ариламиностиролов.
4. Проведено сравнение фотофизических и сенсорных свойств гомополимера 4-пиренилстирола, а также его сополимера со стирылом. Продемонстрировано, что сополимер обладает лучшими сенсорными свойствами (детектирование нитроароматических соединений) по сравнению с гомополимером.
5. Получены сенсорные материалы на основе ряда сополимеров, которые позволяют надежно обнаруживать пары нитробензола в концентрации 1 ppm с экспозицией менее 5 минут для флуорофоров на основе 4-арилстиролов, а для флуорофоров на основе 4-N-ариламиностиролов - в концентрации 0.5 ppm при 100-секундном воздействии паров нитробензола.
6. Определены сенсорные свойства флуорофора 1,3,6,8-тетраakis[(триметилсилил)-этинил]пирена (F). Пределы обнаружения нитроароматических соединений для флуорофора F были на уровне 10^{-9} моль/л в растворе, превышая таким образом значения для полимеров P1-P14 с величинами порядка 10^{-7} моль/л. Получены сенсорные материалы на основе этого флуорофора в чистом виде, а также в качестве допирующего компонента в полистирольной матрице, позволяющие надежно обнаруживать пары 2,4-DNT в концентрации 4.5 ppb в течение 100 с.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В рамках дальнейшего развития темы исследования можно рассмотреть использование полученных флуорофорсодержащих стиролов как допирующей добавки к полистиролу, в качестве флуоресцентного сенсора для обнаружения нитроаренов в газовой фазе. Поскольку производные пирена как 1,3,6,8-тетраakis-[(триметилсилил)этинил]пирена, оказались отличными флуорофорами для обнаружения нитроаренов в газовой фазе при их использовании как допирующей добавки к полистиролу, Также можно рассмотреть модификацию стирола этими флуорофорами и изучить их сенсорные свойства.

Список сокращений и условных обозначений

ВВ	Взрывчатые вещества
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ИК	Инфракрасные спектры
ГЖХ-МС	Газо-жидкостная хроматография / масс-спектрометрия
ТГА	Термогравиметрический анализ
ГХ-ПИД	Газовая хроматография- Пламенно-ионизационный детектор
Гет	Гетарил
Ar	Арил
dba	Дибензилиденацетон
PCy ₃	Трициклогексилфосфин
PPh ₃	Трифенилфосфин
P(o-tolyl) ₃	<i>Трис</i> (<i>o</i> -толил)фосфин
SPhos	Дициклогексил(2',6'-диметокси-2-бифенилил)фосфин
Pd@PANI	Комплекс полианилина палладия
Pd@Peptide	Пептидное нановолокно шаблонное, Pd нанокатализатор
Pd/MFC	Магнитно-сепарабельный нанокатализатор Pd на основе магнитных наноконпозитов Fe ₃ O ₄ @C (MFC) в качестве носителей
Pd/G-CNFs-900	Наночастицы Pd/ пористые CaO-углеродные нановолокна
PdNP@циклодекстрин/ LDH (Cu/Al)	Слоистые двойные гидроксиды Cu/Al и наноконпозиты Pd(0/II), содержащие природные и модифицированные циклодекстрины.
HPβCD	2-гидроксипропил- <i>бета</i> -циклодекстрин
Pd@C-dot-PVP	Pd-углеродные наночастицы - ПВП (поливинилпирролидон)
Pd-PVP	Pd-ПВП (поливинилпирролидон).
Pd/C	Pd-углеродные наночастицы
Δ	Кипячение
Экв.	Эквивалент
Мол.	Мольный
dppf	1,1'- <i>Бис</i> (дифенилфосфино)ферроцен

ТГФ	Тетрагидрофуран
EtOH	Этанол
Pd(OAc) ₂	Ацетат палладия(II)
COD	1,5-Циклооктадиен
Fe ₃ O ₄ dopPPh ₂ @Pd	Наночастицы феррита допированные Pd в сочетании с фосфиновым лигандом
H ₃ L	1,1',1''-(бензол-1,3,5-триил)-трис(4,4-диметилпентан-1,3-диона)
SAPC	Поддерживаемый водно-фазовый катализ
SPO	Индолилфосфиноксид
PhA (ФА)	Фосфиновая кислота
Ind	Индолил
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Бутиллитий
KO ^t Bu	<i>Трет</i> -бутоксид калия
NaO ^t Am	<i>Трет</i> -пентоксид натрия
DBU	Диазабициклоундецен
Et ₂ O	Диэтиловый эфир
DMFA	Диметилформамид
TEA	Триэтиламин
AuNPore	Нанопористое золото
Au _{>99} Ag ₁ NPore	Нанопористое золото, легированное серебром
PdNPore	Нанопористый палладий
HBPin	Пинаколборан
B ₂ Pin ₂	Бис-(пинаколато)диборон
IMes.HCl	1,3-Бис(2,4,6-триметилфенил)-имидазолий хлорид
DME (DMЭ)	Диметоксиэтан
MeOH	Метанол
Et ₂ NH	Диэтиламин
NHC	N-гетероциклический карбеновый лиганд
<i>rac</i> BINAP	1,1'-бинафталин-2,2'-диил- <i>бис</i> [дифенилфосфин]
P(<i>t</i> -Bu) ₃	Три- <i>трет</i> -бутилфосфин
DMCO	Диметилсульфоксид
NBL	<i>n</i> -Бутиллитий

CTS	Перенос цепи в растворитель
ПС	Полистирол
FR	Свободные радикалы
AIBN	Азо- <i>бис</i> -изобутиронитрил
CIP	Цианоизопротильные радикалы
MAN	Метакрилонитрил
BPO	Бензоил пероксид
GPC (ГПХ)	Гель-проникающая хроматография
PD	Степень полимеризации
OFET	Устройство памяти на органических полевых транзисторах
HOMO	Высокая занятая молекулярная орбиталь
LUMO	Низшая незанятая молекулярная орбиталь
PLED	Полимерные светоизлучающие устройства
<i>t</i> -PBD	2-(4-бифенил)-5-(4- <i>трет</i> -бутилфенил)-1,3,4-оксадиазол
TRZ	2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин
EIL	Слое инжекции электронов
EML	Светоизлучающий слой
ПП	Полипропилен
DVCOT	Дибензо[<i>a,e</i>]циклооктатетраен
COT	Циклооктатетраен
DAPCu	<i>Транс-бис</i> (дициклогексиламино)палладия(II) ацетат
MW	Микроволновое излучение
Brettphos	Дициклогексил{2',4',6'- триизопропил-3,6-диметокси-[1,1'-бифенил]-2-ил} фосфин
Xantphos	4,5- <i>Бис</i> (дифенилфосфино)-9,9-диметилксантен
XPhos	Дициклогексил[2',4',6'- <i>трис</i> (пропан-2-ил)[1,1'-бифенил]-2-ил]фосфан
ϵ_{\max}	Коэффициент экстинкции
τ	Время затухания флуоресценции
Φ_F	Квантовый выход
M_n	Среднечисловая молекулярная масса
M_w	Средневесовая молекулярная масса
PDI	Индекс полидисперсности

T _d	Температуры разложения
ФЛ	Флуоресценция
УФ	Ультрафиолетовый
CH ₂ Cl ₂	Дихлорметан
MeCN	Ацетонитрил
K _{sv}	Штерна-Фольмера
DL	Предел обнаружения
NB	Нитробензол
1,3-DNB	1,3-Динитробензол
1,3,5-TNB	1,3,5-Тринитробензол
TATB	2,4,6-Триамино-1,3,5-тринитробензол
2-NP	2-Нитрофенил
4-NP	4-Нитрофенил
2,4-DNT	2,4-Динитротолуол
2,4,6-TNT	2,4,6-Тринитротолуол
DNAN	2,4-Динитроанизол
TNAN	2,4,6-Тринитроанизол
PA (ПА)	Пикриновая кислота
SA	Стифниновая кислота

Список литературы

1. Žak P. Synthesis and properties of chromophore-functionalized monovinylsilsesquioxane derivatives / P. Žak, M. Bołt, M. Grzelak, K. Rachuta, B. Dudzic, R. Januszewski, B. Marciniak, B. Marciniak // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – P. 7659—7664. DOI: 10.1039/d0nj01250e.
2. Vautravers N. R. Synthesis and characterization of photoluminescent vinylbiphenyl decorated polyhedral oligomeric silsesquioxanes / N. R. Vautravers, P. Andre, A.M.Z. Slawina, D.J. Cole- Hamilton // *Org. Biomol. Chem.* – 2009. – V. 7. – P. 717—724. DOI:10.1039/B814496F.
3. Vattikunta R. Photonic Microresonators from Charge Transfer in Polymer Particles: Toward Enhanced and Tunable Two-Photon Emission / R. Vattikunta, D. Venkatakrishnarao, C. Sahoo, S. R. G. Naraharisetty, D. N. Rao, K. Mullen, R. Chandrasekar // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – V. 10. – P. 16723—16730. DOI:10.1021/acsami.8b01600.
4. Chuang C.-N. Polymers with alkyl main chain pendent biphenyl carbazole or triphenylamine unit as host for polymer light emitting diodes / C.-N. Chuang, H.-J. Chuang, Y.-X. Wang, S.-H. Chen, J.-J. Huang, M.-K. Leung, K.-H. Hsieh // *Polymer.* – 2012. – V. 53. – P. 4983—4992. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.08.042.
5. Kang B.-G. Living Anionic Polymerization of Styrene Derivatives Containing Triphenylamine Moieties through Introduction of Protecting Group / B.-G. Kang, N.-G. Kang, J.-S. Lee // *Macromolecules.* – 2010. – V. 43. – P. 8400—8408. DOI: 10.1021/ma1014353.
6. Kraft A. Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light / A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – V. 37. – P. 402—428. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980302)37:4<402::AID-ANIE402>3.0.CO;2-9.
7. Захарко М. А. Конъюгаты 3,4-диметокси-4-стирилнафталимида и бактериохлорина для фотодинамической терапии / М. А. Захарко, П. А. Панченко, Д. П. Зарезин, В. Г. Ненайденко, Д. А. Притьмов, М. А. Грин, А. Ф. Миронов, О. А. Федорова // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2020. – С. 1169. [Zaharko M.A. Conjugates of 3,4-dimethoxy-4-styrylnaphthalimide and bacteriochlorin for theranostics in photodynamic therapy / M.A. Zaharko, P.A. Panchenko, D.P. Zarezin, V.G. Nenajdenko, D.A. Pritmov, M.A. Grin, A.F. Mironov, O.A. Fedorova // *Russ. Chem. Bull.* – 2020. – V. 69. – P. 1169-1178. DOI: 10.1007/s11172-020-2885-5].

8. Носова Э. В. Функционализированные бензазины как люминесцентные материалы и компоненты для оптоэлектроники / Э. В. Носова, S. Achelle, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин // *Успехи химии*. – 2019. – Т. **88**. С. 1128—1178. [Nosova E.V. Functionalized benzazines as luminescent materials and components for optoelectronics / E.V. Nosova, S. Achelle, G.N. Lipunova, V.N. Charushin, O.N. Chupahin // *Russ. Chem. Rev.* – 2019. – V. 88. – P. 1128-1178. DOI: 10.1070/RCR4887].
9. Kwon J.-H. Organic Thin Film Transistor with Poly(4-vinylbiphenyl) Blended 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene on Propylene glycol monomethyletheracetate Dielectric Surface / J.-H. Kwon, S.-I. Shin, J. Choi, M.-H. Chung, T.-Y. Oh, K.-H. Kim, D.H. Choi, B.-K. Ju // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2010. – V. 10. – P. 3198-3202. DOI: 10.1166/jnn.2010.2244.
10. Chung F.-J. Random Styrenic Copolymers with Pendant Pyrene Moieties: Synthesis and Applications in Organic Field-Effect Transistor Memory / F.-J. Chung, H.-Y. Liu, B.-Y. Jiang, G.-Y. He, S.-H. Wang, W.-C. Wu, C.-L. Liu // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2016. – V. 54. – P. 910–917. DOI: 10.1002/pola.27995.
11. Shanmugaraju S. Electron rich supramolecular polymers as fluorescent sensors for nitroaromatics / S. Shanmugaraju, H. Jadhav, R. Karthik, P. S. Mukherjee // *RSC Adv.* - 2013. – V. 3. – P. 4940-4950. DOI: 10.1039/C3RA23269G.
12. Turhan H. Highly fluorescent sensing of nitroaromatic explosives in aqueous media using pyrene-linked PBEMA microspheres / H. Turhan, E. Tukenmez, B. Karagoz, N. Bicak // *Talanta*. – 2018. – V. 179. P. 107-114. DOI:10.1016/j.talanta.2017.10.061.
13. Qazi F. Detection and identification of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) contamination in soil using intrinsic fluorescence / F. Qazi, E. Shamsavari, S. Praver, A. S. Ball, S. Tomljenovic-Hanic // *Environ. Pollut.* – 2021. – V. 272. – P. 116010. DOI:10.1016/j.envpol.2020.116010.
14. Wang Y. Novel Signal-Amplifying Fluorescent Nanofibers for Naked-Eye-Based Ultrasensitive Detection of Buried Explosives and Explosive Vapors / Y. Wang, A. La, Y. Ding, Y. Liu, Y. Lei // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – P. 3547. DOI: 10.1002/adfm.201200047.
15. Akkoc E. One step synthesis of crosslinked fluorescent microspheres for the effective and selective sensing of explosives in aqueous media / E. Akkoc, B. Karagoz // *Eur. Polym. J.* – 2022. – V. 172. – P.111238. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2022.111238.

16. La Grone M. J. Detection of land mines by amplified fluorescence quenching of polymer films: a man-portable chemical sniffer for detection of ultratrace concentrations of explosives emanating from land mines / M. J. La Grone, C. J. Cumming, M. E. Fisher, M. J. Fox, S. Jacob, D. Reust, M. G. Rockley, E. Towers // *Proceedings, Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets V.* - 2000. - V. 4038. - P. 553-562. DOI: 10.1117/12.396225.
17. Shpigel E. Remote Bio-Detection of Buried Landmines by Luminescent Microbial Sensors / E. Shpigel, B. Shemer, T. Elad, S. Belkin // *Engineering Proceedings.* – 2022. – V. 21. – P.18. DOI:10.3390/engproc2022021018.
18. Зырянов Г. В. Хемосенсоры для обнаружения нитроароматических (взрывчатых) веществ / Г. В. Зырянов, Д. С. Копчук, И. С. Ковале, Э. В. Носова, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин // *Успехи химии.* – 2014. – Т. 83. № 9. – С. 783–819. [Zyryanov G. V. Chemosensors for detection of nitroaromatic compounds (explosives) / G.V. Zyryanov, D. S. Kopchuk, I. S. Kovalev, E. V. Nosova, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *Russ. Chem. Rev.* – V. 83. - № 9. – 2014. – P. 783–819. DOI:10.1070/RC2014v083n09ABEH004467.
19. Verbitskiy E. V. Detection of nitroaromatic explosives by new D– π –A sensing fluorophores on the basis of the pyrimidine scaffold / E. V. Verbitskiy, A. A. Baranova, K. I. Lugovik, M. Z. Shafikov, K. O. Khokhlov, E. M. Cheprakova, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *Anal Bioanal. Chem.* – 2016. - V. 408. – P. 4093–4101. DOI:10.1007/s00216-016-9501-4.
20. Verbitskiy E. V. Design of fluorescent sensors based on azaheterocyclic push-pull systems towards nitroaromatic explosives and related compounds: A review / E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *Dyes and Pigments.* – 2020. – V. 180. – P. 108414. DOI:10.1016/j.dyepig.2020.108414.
21. Giannoukos S. Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications / S. Giannoukos, B. Brki'c, S. Taylor, A. Marshall, G. F. Verbeck // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. - № 14. – P. 8146-8172. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00065.
22. Klapac D. J. Interpol review of detection and characterization of explosives and explosives residues 2016-2019 / D. J. Klapac, G. Czarnopys, J. Pannuto // *Forensic Sci. Int. Synergy.* – 2020. – V. 2. – P. 670-700. DOI:10.1016/j.fsisyn.2020.01.020.
23. Klapac D. J. Interpol review of the analysis and detection of explosives and explosives residues / D. J. Klapac, G. Czarnopys, J. Pannuto // *Forensic Sci. Int. Synergy.* – 2023. – V. 6. – P. 100298. DOI:10.1016/j.fsisyn.2022.100298.

24. Tiwari J. Environmental persistence, hazard, and mitigation challenges of nitroaromatic compounds / J. Tiwari, P. Tarale, S. Sivanesan, A. Bafana // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2019. - V. 26. – P. 28650–28667. DOI:10.1007/s11356-019-06043-8.
25. Huang T. Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) Studies on the Toxic Effects of Nitroaromatic Compounds (NACs): A Systematic Review / T. Huang, G. Sun, L. Zhao, N. Zhang, R. Zhong, Y. Peng // *International Journal of Molecular Sciences.* – 2021. – V. 22. - № 16. – P. 8557. DOI: 10.3390/ijms22168557.
26. Moore D. S. Instrumentation for trace detection of high explosives / D. S. Moore // *Rev. Sci. Instrum.* – 2004. – V. 75. – P. 2499-2512. DOI:10.1063/1.1771493.
27. Moore D. S. Recent Advances in Trace Explosives Detection Instrumentation. *Sens Imaging* / D. S. Moore // *Sens Imaging.* – 2007. – V. 8. P. 9-38. DOI:10.1007/s11220-007-0029-8.
28. Miyaura, N. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds / N. Miyaura, A. Suzuki // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95.– P. 2457–2483. DOI: 10.1021/jo00060a041.
29. Majchrzak M. Synthesis of new styrylarenes via Suzuki–Miyaura coupling catalysed by highly active, well-defined palladium catalysts / M. Majchrzak, S. Kostera, M. Kubicki, I. Kownacki // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 15535–15539. DOI: 10.1039/c3dt52063c.
30. Majchrzak M. A Highly Stereoselective and Efficient Catalytic Approach for the Synthesis of trans-Stilbene–Arenes as π -Conjugated Materials / M. Majchrzak, G. Wilkowski, M. Kubicki // *Eur. J. Org. Chem.* – 2017. – P. 4291–4299. DOI: 10.1002/ejoc.201700602.
31. Ma X. A rapid and efficient catalysis system for the synthesis of 4-vinylbiphenyl derivatives / X. Ma, Y. Liub, P. Liub, J. Xieb, B. Daia, Z. Liub // *Appl. Organomet. Chem.* – 2013. – V. 27 – P. 707–710. DOI: 10.1002/aoc.3045.
32. Hur Y. Novel Amphiphilic Homopolymers Containing meta- and para-Pyridine Moieties with Living Characteristics and Their Self-Assembly / Y. Hur, N. Kang, B. Kang, Y. Yu, M. Changez, J. Lee // *Journal of polymer science, Part A: Polymer chemistry.* – 2013. – V. 51. – P. 3458–3469. DOI: 10.1002/pola.26743.
33. Chiba T. Lithium Phenolate Complexes with a Pyridine-Containing Polymer for Solution-Processable Electron Injection Layers in PLEDs / T. Chiba, Y. Pu, S. Takahashi, H. Sasabe, J. Kido // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. - V. 24. – P. 6038-6045. DOI: 10.1002/adfm.201401060.

34. Dey D. Carbon dot reduced palladium nanoparticles as active catalysts for carbon–carbon bond formation / D. Dey, T. Bhattacharya, B. Majumdar, S. Mandani, B. Sharma, T. K. Sarma // Dalton Trans. – 2013. – V. 42. – P. 13821–13825. DOI: 10.1039/c3dt51234g.
35. Khalily M. A. Supramolecular Peptide Nanofiber Templated Pd Nanocatalyst for Efficient Suzuki Coupling Reactions in Aqueous Conditions / M. A. Khalily, O. Ustahuseyin, R. Garifullin, R. Genc, M. O. Guler // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – P. 11358-11360. DOI: 10.1039/c2cc36228g.
36. Zhu M. Magnetically Recyclable Pd Nanoparticles Immobilized on Magnetic Fe₃O₄@C Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Their Catalytic Activity toward Suzuki and Heck Coupling Reactions / M. Zhu, G. Diao // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V. 115. – P. 24743–24749. DOI: 10.1021/jp206116e.
37. Liu H. Fabrication of Macroporous/Mesoporous Carbon Nanofiber Using CaCO₃ Nanoparticles as Dual Purpose Template and Its Application as Catalyst Support / H. Liu, C. Cao, F. Wei, Y. Jiang, Y. Sun, P. Huang, W. Song // J. Phys. Chem. C -2013. – V. 117. - P. 21426–21432. DOI: 10.1021/jp4078807.
38. Yang J. Silver-Enabled General Radical Difluoromethylation Reaction with TMSCF₂H / J. Yang, S. Zhu, F. Wang, F. Qing, L. Chu // Angew. Chem. Int. Ed. – 2020. – V. 60. – P. 4300-4306. DOI: 10.1002/anie.202014587.
39. Schuppe A.W. Enantioselective Hydroalkenylation of Olefins with Enol Sulfonates Enabled by Dual Copper Hydride and Palladium Catalysis / A.W. Schuppe, J.L. Knippel, G.M. Borrajo-Calleja, S.L. Buchwald // J. Am. Chem. Soc. – 2021. – V. 143. – P. 5330–5335. DOI: 10.1021/jacs.1c02117.
40. Hai T.A.P. Grafting poly(3-hexylthiophene) to the surface of polypropylene using oxidative polymerization / T.A.P. Hai, H. Matsukuma, R. Sugimoto // Polymer. - 2017. - V. 121. - P. 247-255. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.06.027.
41. Grobelny A. Synthetic Route to Conjugated Donor–Acceptor Polymer Brushes via Alternating Copolymerization of Bifunctional Monomers / A. Grobelny, K. Lorenc, Ł. Skowron, S. Zapotoczny // Polymers. – 2022. – V. 14. – P. 2735. DOI: 10.3390/polym14132735.
42. Патент Корея KR1651332. Polyvinyl brush containing sulfur for non-volatile write-once-read-many type memory / Lee M. H., Kim Y. G., Song S. J., Nam S. H., Jung S. M., Kwon G. H., Lee J. S., Kim H. J., Seo J. Y.– № WO2013EP58980; заявл. 30.04.2013; опубл. 7.11.2013.

43. Патент США US 10,308,735 B2. МПК7 A 61 K 31/506. Material for organic light-emitting device and organic light-emitting device including the same / Kanagawa M.T., Kanagawa K.H., Kanagawa M.T.; опубли. 04.06.2019.
44. Rojo M.V. A monolith immobilised iridium Cp* catalyst for hydrogen transfer reactions under flow conditions / M. V. Rojo, L. Guetzoyan, I. R. Baxendale // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – V. 13. – P. 1768. DOI: 10.1039/c4ob02376e.
45. Патент США US Pat. US 2002/0198346 A1. Vinyl-phenyl pyridine monomers and polymers prepared therefrom / Lee J.-S., Ahn J.-H., Cho Y.-S., Kang N.-G., Lee H.-K.; заявл. 29.03.2001; опубли. 26.11.2002.
46. Mizuno H. Rhodium(I)-Catalyzed Direct Carboxylation of Arenes with CO₂ via Chelation-Assisted C-H Bond Activation / H. Mizuno, J. Takaya, N. Iwasawa // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 1251–1253. DOI: 10.1021/ja109097z.
47. Zhang G. Ru-Catalyzed Regioselective Direct Hydroxymethylation of (Hetero)Arenes via C-H Activation / G. Zhang, Y. Li, X. Xie, C. Ding // *Org. Lett.* – 2017. – V. 19. - № 5. – P. 1216–1219. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b00183.
48. Park J. Comparative Catalytic Activity of Group 9 [Cp*M^{III}] Complexes: Cobalt-Catalyzed C-H Amidation of Arenes with Dioxazolones as Amidating Reagents / J. Park, S. Chang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. P. 14103 –14107. DOI: 10.1002/anie.201505820.
49. Patel P. N- Substituted Hydroxylamines as Synthetically Versatile Amino Sources in the Iridium-Catalyzed Mild C-H Amidation Reaction / P. Patel, S. Chang // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. - № 12. – P. 3328–3331. DOI: 10.1021/ol501338h.
50. Liu Y. Synthesis of 4-Vinylbiphenyl Derivatives by Pd(II)-1,2-Diaminocyclohexane Complex Catalyzed Suzuki-Miyaura Reaction / Y. Liu, X.W. Ma, P. Liu, J.W. Xie, B. Dai // *Asian Journal of Chemistry.* – 2014. - Vol. 26. - № 23. – P. 8022-8024. DOI: 10.14233/ajchem.2014.16972.
51. Liu Y. Synthesis of 4-Substituted Styrene Compounds via Palladium-Catalyzed Suzuki Coupling Reaction Using Free Phosphine Ligand in Air / Y. Liu, J. Wang // *An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry.* – 2009. – V. 40. - № 2. – P. 196-205. DOI: 10.1080/00397910902883611.
52. Zhang D. Palladium Polyaniline Complex: A Simple and Efficient Catalyst for Batch and Flow Suzuki-Miyaura Cross-couplings / D. Zhang, F. Wu, Z. Wan, Y. Wang, X. He, B. Guo, H. You, F. Chen // *Chem. Commun.* – 2022. – V. 58. - P. 10845-10848. DOI: 10.1039/d2cc04051d.

53. Sołoducho J. Recent Advances of Modern Protocol for C-C Bonds – The Suzuki Cross-Coupling / J. Sołoducho, K. Olech, A. Świst, D. Zając, J. Cabaj // *Advances in Chemical Engineering and Science*. - 2013. - V. 3. - P. 19-32. DOI: 10.4236/aces.2013.33A1003.
54. Pagliaro M. Heterogeneous versus Homogeneous Palladium Catalysts for Cross-Coupling Reactions / M. Pagliaro, V. Pandarus, R. Ciriminna, F. Beland, P.D. Cara // *Chem.Cat.Chem.* - 2012. - V. 4. - P. 432-445. DOI: 10.1002/cctc.201100422.
55. Tagata T. Palladium Charcoal-Catalyzed Suzuki–Miyaura Coupling to Obtain Arylpyridines and Arylquinolines / T. Tagata, M. Nishida // *J. Org. Chem.* – 2003. – V. 68. – P. 9412–9415. DOI: 10.1021/jo034970r.
56. Astruc D. Palladium catalysis using dendrimers: molecular catalysts versus nanoparticles / D. Astruc // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2010. – V. 21. - P. 1041–1054. DOI: 10.1016/j.tetasy.2010.04.062.
57. Ornelas C. “Click” Polymer-Supported Palladium Nanoparticles as Highly Efficient Catalysts for Olefin Hydrogenation and Suzuki Coupling Reactions under Ambient Conditions / C. Ornelas, A.K. Diallo, J. Ruiz, D. Astruc // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – V. 351. – P. 2147–2154. DOI: 10.1002/adsc.200900270.
58. Yuan B. A Highly Active Heterogeneous Palladium Catalyst for the Suzuki–Miyaura and Ullmann Coupling Reactions of Aryl Chlorides in Aqueous Media / B. Yuan, Y. Pan, Y. Li, B. Yin and H. Jiang // *Angew. Chem.* – 2010. – V. 122. – P. 4148–4152. DOI: 10.1002/anie.201000576.
59. Crudden C. M. Mercaptopropyl-Modified Mesoporous Silica: A Remarkable Support for the Preparation of a Reusable, Heterogeneous Palladium Catalyst for Coupling Reactions / C. M. Crudden, M. Sateesh, R. Lewis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 10045–10050. DOI: 10.1021/ja0430954.
60. Shylesh S. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis / S. Shylesh, V. Schunemann, W. R. Thiel // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. - P. 3428-3459. DOI: 10.1002/anie.200905684.
61. Zhu Y. Multifunctional Magnetic Composite Microspheres within Situ Growth Au Nanoparticles: A Highly Efficient Catalyst System / Y. Zhu, J. Shen, K. Zhou, C. Chen, X. Yang, C. Li // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – V. 115. – P. 1614-1619. DOI: 10.1021/jp109276q.
62. Deng Y. Multifunctional Mesoporous Composite Microspheres with Well-Designed Nanostructure: A Highly Integrated Catalyst System / Y. Deng, Y. Cai, Z. Sun, J. Liu, C.

- Liu, J. Wei, W. Li, C. Liu, Y. Wang, D. Zhao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 8466- 8473. DOI: 10.1021/ja1025744.
63. Liu Y. Highly selective C3–H iodination of pyrrolo[1,2-a] quinoxalines / Y. Liu, Y. Wei, Z. Yang, Y. Li, Y. Liu, P. Liu // *Org. Biomol. Chem.* – 2021. – V.19. –P. 5191–5196. DOI: 10.1039/d1ob00759a.
64. Neves V.A. PdNP@Cyclodextrin on Cu/Al LDH-containing nanocomposites: cage effect, crystallite size tuning and composite topology towards cross-couplings / V.A. Neves, M. Modena, J.F. Bomfim, L.S. Aguilera, H.V. Roco, J.B. de Campos, N.M.F. Carvalho, J.D. Senra, L.F.B. Malta // *Applied Clay Science.* – V. 230. - № 7. – P. 106702. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106702.
65. Liu Y. Solvent Mediated Selective C—H Bond Iodination of Pyrrolo[1,2-a]quinoxaline / Y. Liu, Z. Yang, Y. Li, Y. Liu, P. Liu // *Chinese J. Org. Chem.* - 2021. - V. 41. – P. 4789-4797. DOI: 10.6023/cjoc202107033.
66. Патент Китая CN 115819661 A; Non-conjugated polymer thermal excitation delayed fluorescence material based on phenyl acridine and phenyl triazine substituent groups / Hui X., Ying X., Chunbo D., Shuo C., Jing Z.– № 2022CN-0395905, заявл. 15.04.2022; опубл. 21.03.2023.
67. Desmaizieres G. Dibenzo[a,e]Cyclooctatetraene-Functionalized Polymers as Potential Battery Electrode Materials / G. Desmaizieres, M. E. Speer, I. Thiede, P. Gaiser, V. Perner, M. Kolek, P. Bieker, M. Winter, B. Esser // *Macromol. Rapid Commun.* – 2021. - V. 42. - № 18. – P. 2000725. DOI: 10.1002/marc.202000725.
68. Zhang X. Functionalized styrene synthesis via palladium-catalyzed C-C cleavage of aryl ketones / X. Zhang, Z.-Y. Wang, X. Wang, H. Xu, H.-X. Dai // *Tetrahedron Letters.* – 2022. - V. 95. – P. 153721- DOI: 10.1016/j.tetlet.2022.153721.
69. Das S. K. Ir-Catalyzed Intramolecular Transannulation/C(sp²)–H Amination of 1,2,3,4-Tetrazoles by Electrocyclization / S. K. Das, S. Roy, H. Khatua, B. Chattopadhyay // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. - № 27. - P. 8429–8433. DOI: 10.1021/jacs.8b05343.
70. Haussler M. Benzothiadiazole-Containing Pendant Polymers Prepared by RAFT an Their Electro-Optical Properties / M. Haussler, Y.P. Lok, M. Chen, J. Jasieniak, R. Adhikari, S.P. King, S.A. Haque, C.M. Forsyth, K. Winzenberg, S.E. Watkins, E. Rizzardo, G.J. Wilson // *Macromolecules.* – 2010. – V. 43. – P. 7101–7110. DOI: 10.1021/ma1008572.

71. Asano Y. Aerobic Photooxidative Synthesis of *b*-Alkoxy Monohydroperoxides Using an Organo Photoredox Catalyst Controlled by a Base / Y. Asano, Y. Nagasawa, E. Yamaguchi, A. Itoh // *Chem. Asian J.* – 2018. – V. 13. – P. 409 – 412. DOI: 10.1002/asia.201701742.
72. Gonz-lez de Rivera F. A General Approach to Fabricate Fe₃O₄ Nanoparticles Decorated with Pd, Au, and Rh: Magnetically Recoverable and Reusable Catalysts for Suzuki C-C Cross-Coupling Reactions, Hydrogenation, and Sequential Reactions / F. Gonz-lez de Rivera, I. Angurell, M.D. Rossell, R. Erni, J. Llorca, N.J. Divins, G. Muller, M. Seco, O. Rossell // *Chem. Eur. J.* – 2013. – V. 19. - № 36. – P. 11963-11974. DOI: 10.1002/chem.201301769.
73. Chang Y.-Y. Preparation and application of indolyl secondary phosphine oxides in palladium complexes catalyzed Suzuki Miyaura cross-coupling reaction / Y.-Y. Chang, F.-E. Hong // *Tetrahedron.* - 2013. – V. 69. – P. 2327-2335. DOI: 10.1016/j.tet.2013.01.013.
74. Kołodziejcki M. Charge Neutral [Cu₂L₂] and [Pd₂L₂] Metallocycles: Self-Assembly, Aggregation, and Catalysis / M. Kołodziejcki, A.J. Brock, G. Kurpik, A. Walczak, F. Li, J.K. Clegg, A.R. Stefankiewicz // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. - P. 9673–9679. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00967.
75. Yin X. Enantioselective Palladium-Catalyzed Hydrofluorination of Alkenylarenes / X. Yin, B. Chen, F. Qiu, X. Wang, Y. Liao, M. Wang, X. Lei, J. Liao // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10. - № 3. - P. 1954–1960. DOI: 10.1021/acscatal.9b05264.
76. Wojcik K. D-Glucosamine based-phosphine for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in the supported aqueous phase catalysis system / K. Wojcik, C. Goux-Henry, B. Andrioletti, K.M. Pietrusiewicz, E. Framery // *Tetrahedron Letters.* – 2012. – V. 53. – P. 5602–5604. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.07.138.
77. Niu Y. A universal strategy for achieving dual cross-linked networks to obtain ultralong polymeric room temperature phosphorescence / Y. Niu, Y. Guan, C. Long, C. Ren, J. Lu, C. Jin, P. Wang, X. Fan, H. Xie // *Sci. China Chem.* – 2023. – V. 66. – P. 1161–1168. DOI: 10.1007/s11426-022-1492-x.
78. Ravn A. K. Regioselective Hydroalkylation of Vinylarenes by Cooperative Cu and Ni Catalysis / A. K. Ravn, M. B. Johansen, T. Skrydstrup // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2022. – V. 61. – № 4. - e. 202112390. DOI: 10.1002/anie.202112390.
79. Bolliger J. L. Dichloro-Bis(aminophosphine) Complexes of Palladium: Highly Convenient, Reliable and Extremely Active Suzuki–Miyaura Catalysts with Excellent Functional Group

- Tolerance / J. L. Bolliger, C. M. Frech // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 4075 – 4081. DOI:10.1002/chem.200903309.
80. Balanta A. Pd nanoparticles for C–C coupling reactions / A. Balanta, C. Godard, C. Claver // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 4973–4985. DOI:10.1039/C1CS15195A.
81. Bolliger J. L. Highly Convenient, Clean, Fast, and Reliable Sonogashira Coupling Reactions Promoted by Aminophosphine-Based Pincer Complexes of Palladium Performed under Additive and Amine-Free Reaction Conditions / J. L. Bolliger, C. M. Frech // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – V. 351. – P. 891-902. DOI:10.1002/adsc.200900112.
82. Brock A. J. Recent developments in the metallo-supramolecular chemistry of oligo-b-diketonato ligands / A. J. Brock, J. K. Clegg, F. Li, L. F. Lindoy // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 375. - P. 106–133. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.007.
83. Cirillo D. A Scalable High-Yielding and Selective Oxidative Heck Cross-Coupling – A Key Step for the Synthesis of trans-Stilbenes / D. Cirillo, S. Karlsson, H.-R. Bjørsvik // *Eur. J. Org. Chem.* – 2021. – V. 40. P. 5519-5529. DOI:10.1002/ejoc.202100493.
84. Jiang Y.-M. Electrochemical Fluorosulfonylation of Styrenes / Y.-M. Jiang, Y. Yu, S.-F. Wu, H. Yan, Y. Yuan, K.-Y. Ye // *Chem. Commun.* – 2021. – V. **57**. – P. 11481-11484. DOI:10.1039/D1CC04813A.
85. Lu L. An Electroreductive Approach to Radical Silylation via the Activation of Strong Si–Cl Bond / L. Lu, J. C. Siu, Y. Lai, S. Lin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. - № 51. – P. 21272–21278. DOI:10.1021/jacs.0c10899.
86. Golfmann M. Organophotocatalytic [2+2] Cycloaddition of Electron-Deficient Styrenes / M. Golfmann, L. Glagow, A. Giakoumidakis, C. Golz, J. C. L. Walker // *Chem. Eur. J.* – 2023. – V. 29. - e 20220232023. DOI: 10.1002/chem.202202373.
87. Schwarzenböck C. Precise Synthesis of Thermoresponsive Polyvinylphosphonate-Biomolecule Conjugates via Thiol-Ene Click Chemistry / C. Schwarzenböck, A. Schaffer, P. Pahl, P. J. Nelson, R. Huss, B. Rieger // *J. Name.* – 2013. V. 00. P. 1-3. DOI: 10.1039/C7PY01796K.
88. Tang M. Carbosulfonylation of Alkenes with Organozinc Reagents and Dimethyl(methylthio)sulfonium Trifluoromethanesulfonate / M. Tang, S. Han, S. Huang, S. Huang, L.-G. Xie // *Org. Lett.* – 2020. – V. 22. - № 24. P. 9729–9734. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c03810.

89. Gockel S. N. Oxidative Three-Component Carboamination of Vinylarenes with Alkylboronic Acids / S. N. Gockel, S. H. Lee, B. L. Gay, K. L. Hull // ACS Catal. – 2021. – V. 11. – P. 5166–5171. DOI: 10.1021/acscatal.1c00105.
90. Wang G.-Z. Irradiation-Induced Palladium-Catalyzed Decarboxylative Heck Reaction of Aliphatic N-(Acyloxy)phthalimides at Room Temperature / G.-Z. Wang, R. Shang, Y. Fu // Org. Lett. – 2018. – V. 20. P. 888–891. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00023.
91. Wang G.-Z. Irradiation-Induced Heck Reaction of Unactivated Alkyl Halides at Room Temperature / G.-Z. Wang, R. Shang, W.-M. Cheng, Y. Fu // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – № 50, - P. 18307–18312. DOI: 10.1021/jacs.7b10009.
92. Natori I. Synthesis of fac-Ir(ppy)₃ End-Functionalized Poly(1,3-cyclohexadiene): Single Monomer Addition of fac-Ir(ppy)₂(vppy) for Well-Controlled Polymer Synthesis / I. Natori, S. Natori // Journal of polymer science part A: polymer chemistry. 2012. – V. 50. P. 772–779. DOI: 10.1002/pola.25832.
93. Yu Z. Remote Editing of Stacked Aromatic Assemblies for Heteroannular C-H Functionalization by a Palladium Switch between Aromatic Rings / Z. Yu, Q. Liu, Q. Li, Z. Huang, Y. Yang, J. You // Angew. Chem. Int. Ed. – 2022. – V. 61. – e 202212079. DOI: 10.1002/anie.202212079.
94. Tewari T. Iron-Catalyzed Magnesium-Mediated Formal Hydroformylation of Alkynes and Alkenes / T. Tewari, R. Kumar, S. H. Chikkali // Chem.Cat.Chem. – 2023. – V. 15. - № 3. e 202201394. DOI:10.1002/cctc.202201394.
95. Zhang J.-z. Iron-Catalyzed Regioselective Oxo- and Hydroxy-Phthalimidation of Styrenes: Access to α -Hydroxyphthalimide Ketones / J.-z. Zhang, Y. Tang // Adv. Synth. Catal. – 2016. – V. 358. P. 752-764. DOI: 10.1002/adsc.201500732.
96. Song C.-x. Carboxylation of styrenes with CBr₄ and DMSO via cooperative photoredox and cobalt catalysis / C.-x. Song, P. Chen, Y. Tang // RSC Adv. – 2017. – V. 7. – P. 11233. DOI: 10.1039/c6ra28744a.
97. Brambilla M. Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Secondary α -(Trifluoromethyl)benzyl Tosylates / M. Brambilla, M. Tredwell // Angew. Chem. Int. Ed. – 2017. – V. 56. – P. 11981-11985. DOI: 10.1002/anie.201706631.
98. Nandi S. Visible-light-mediated β -acylative divergent alkene difunctionalization with Katritzky salt/CO₂ / S. Nandi, P. Das, S. Das, S. Mondal, R. Jana // Green Chem. – 2023. – V. 25. P. 3633-3643. DOI:10.1039/D3GC00143A.

99. Larsen M. B. Intrinsically Hierarchical Nanoporous Polymers via Polymerization-Induced Microphase Separation / M. B. Larsen, J. D. V. Horn, F. Wu, M. A. Hillmyer // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50. - № 11. – P. 4363–4371. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00808.
100. Qin T. Cobalt-Catalyzed Radical Hydroamination of Alkenes with NFluorobenzenesulfonimides / T. Qin, G. Lv, Q. Meng, G. Zhang, T. Xiong, Q. Zhang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. P. 25949-25957. DOI: 10.1002/anie.202110178.
101. Mandal T. Organophotoredox Catalyzed Stereoselective Nitration of Olefins with tert-Butyl Nitrite under Air / T. Mandal, A. Azim, S. Das, S. D. Sarkar // *Asian J. Org. Chem.* – 2022. – V. 11. – e 202100601. DOI: 10.1002/ajoc.202100601.
102. Mandal T. Visible-light Mediated Synthesis of Phenanthrenes through Successive Photosensitization and Photoredox by a Single Organocatalyst / T. Mandal, S. Mallick, N. Kumari, S. D. Sarkar // *Org. Lett.* – 2022. – V. 24. - № 45. – P. 8452–8457. DOI: 10.1021/acs.orglett.2c03612.
103. Zhang C.-P. Generation of the CF₃ radical from trifluoromethylsulfonium triflate and its trifluoromethylation of styrenes / C.-P. Zhang, Z.-L. Wang, Q.-Y. Chen, C.-T. Zhang, Y.-C. Guc, J.-C. Xiao // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 6632–6634. DOI: 10.1039/c1cc11765c.
104. Takale B. S. Unsupported nanoporous gold catalyst, AuNPore, for chemoselective hydrogenation reactions under low pressure: an effect of residual silver on the reaction / B. S. Takale, X. Feng, Y. Lu, M. Bao, T. Jin, T. Minato, Y. Yamamoto // *J. Am. Chem. Soc.* - 2016. – V. 138. - № 32. – P. 10356–10364. DOI: 10.1021/jacs.6b06569.
105. Lu Y. Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes to Alkenes by Using an Unsupported Nanoporous Palladium Catalyst: No Leaching of Palladium into Reaction Mixture / Y. Lu, X. Feng, B. S. Takale, Y. Yamamoto, W. Zhang, M. Bao // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7. - № 12. – P. 8296–8303. DOI: 10.1021/acscatal.7b02915.
106. Neumann K. T. Direct trans-Selective Ruthenium-Catalyzed Reduction of Alkynes in Two-Chamber Reactors and Continuous Flow / K. T. Neumann, S. Klimczyk, M. N. Burhardt, B. Bang-Andersen, T. Skrydstrup, A. T. Lindhardt // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. - № 7. – P. 4710–4714. DOI: 10.1021/acscatal.6b01045.
107. Zhang Z. Metal-free access to b-carbolines via singleelectron transfer catalyzed by a triaryl carbenium ion pair / Z. Zhang, J. Gu, Y. Lv, L. Ji, X. Liu, B. Wu, F. Liu, Z. Jia, T.-P.

- Loh // Cell Reports Physical Science. – 2023. – V. 4. – P. 101246.
DOI:10.1016/j.xcrp.2023.101246.
108. Musa S. Efficient E-Selective Transfer Semihydrogenation of Alkynes by Means of Ligand-Metal Cooperating Ruthenium Catalyst / S. Musa, A. Ghosh, L. Vaccaro, L. Ackermann, D. Gelman // Adv. Synth. Catal. – 2015. – V. 357. – P. 2351–2357. DOI: 10.1002/adsc.201500372.
109. Wienhöfer G. Selective iron-catalyzed transfer hydrogenation of terminal alkynes w / G. Wienhöfer, F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, K. Junge, H. Junge, M. Beller // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – P. 4827–4829. DOI: 10.1039/c2cc31091k.
110. Yan M. Nanoporous Gold Catalyst for Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes: Remarkable Effect of Amine Additives / M. Yan, T. Jin, Y. Ishikawa, T. Minato, T. Fujita, L.-Y. Chen, M. Bao, N. Asao, M.-W. Chen, Y. Yamamoto // J. Am. Chem. Soc. - 2012. – V. 134. - № 42. – P. 17536–17542. DOI: 10.1021/ja3087592.
111. Bao H. Diboron-Assisted Copper-Catalyzed Z-Selective Semihydrogenation of Alkynes Using Ethanol as a Hydrogen Donor / H. Bao, B. Zhou, H. Jin, Y. Liu // J. Org. Chem. – 2019. – V. 84. - № 6. P. 3579–3589. DOI: 10.1021/acs.joc.9b00321.
112. Wu Y. Modulation of metal species as control point for Ni-catalyzed stereodivergent semihydrogenation of alkynes with water / Y. Wu, Y. Ao, Z. Li, C. Liu, J. Zhao, W. Gao, X. Li, H. Wang, Y. Liu, Y. Liu // Nature Communications. – 2023. – V. 14. – P. 1655. DOI: 10.1038/s41467-023-37022-w.
113. Wang Y. Generalized Chemoselective Transfer Hydrogenation / hydrodeuteration / Y. Wang, X. Cao, L. Zhao, C. Pi, J. Ji, X. Cui, Y. Wu // Adv. Synth. Catal. – 2020. – V. 362. - № 19. – P. 4119-4129. DOI: 10.1002/adsc.202000759.
114. Hui J. Palladium-catalyzed transfer hydrogenation of terminal alkynes using ethanol as the hydrogen donor / J. Hui, F. Wang // Journal of Chemical Research. – 2022. – P. 1-6. DOI: 10.1177/17475198221145838.
115. Shen G. Zinc salt-catalyzed reduction of α -aryl imino esters, diketones and phenylacetylenes with water as hydrogen source / G. Shen, H. Liu, J. Chen, Z. He, Y. Zhou, L. Wang, Y. Luo, Z. Su, B. Fan // Org. Biomol. Chem. – 2021. – V. 19. – P. 3601. DOI: 10.1039/d1ob00155h.
116. Denmark, S. E. Organic Reactions. / S. E. Denmark. - Wiley-Interscience: New York, - 2008. – V. 71. – 760 p.

117. Kosuda K. M. Oxygen-Mediated Coupling of Alcohols over Nanoporous Gold Catalysts at Ambient Pressures / K. M. Kosuda, A. Wittstock, C. M. Friend, M. Baumer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51. – P. 1698–1701. DOI: 10.1002/anie.201107178.
118. Bhattarai J. K. Preparation, Modification, Characterization, and Biosensing Application of Nanoporous Gold Using Electrochemical Techniques / J. K. Bhattarai, D. Neupane, B. Nepal, V. Mikhaylov, A. V. Demchenko, K. J. Stine // *Nanomaterials.* – 2018. – V. 8. – P. 171. DOI:10.3390/nano8030171.
119. Gladiali S. Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and application / S. Gladiali, E. Alberico // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – V. 35. – P. 226-236. DOI: 10.1039/B513396C.
120. Cummings S. P. Tetrahydroxydiboron-Mediated Palladium-Catalyzed Transfer Hydrogenation and Deuteration of Alkenes and Alkynes Using Water as the Stoichiometric H or D Atom Donor / S. P. Cummings, T.-N. Le, G. E. Fernandez, L. G. Quiambao, B.-J. J. Stokes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 6107-6110. DOI: 10.1021/jacs.6b02132.
121. Xuan Q. Diboron-Assisted Palladium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of N- Heteroaromatics with Water as Hydrogen Donor and Solvent / Q. Xuan, Q. Song // *Org. Lett.* – 2016. – V. 18. – P. 4250-4253. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01999.
122. Rao S. Stereodivergent Alkyne Reduction Using Water as the Hydrogen Source / S. Rao, K. R. Prabhu // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24. – P. 13954-13962. DOI: 10.1002/chem.201803147.
123. Romero E. A. Catalyst-Free Dehydrocoupling of Amines, Alcohols, and Thiols with Pinacol Borane and 9-Borabicyclononane (9-BBN) / E. A. Romero, J. L. Peltier, R. Jazzar, G. Bertrand // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – P. 10563-10565. DOI: 10.1039/C6CC06096J.
124. Weygand, C. *Preparative Organic Chemistry (4th ed.)* / Eds. G. Hilgetag, A. Martini, - John Wiley & Sons, Inc.: New York. – 1972. – 461 p.
125. Deng Q. Robust Acenaphthoimidazolylidene Palladacycles: Highly Efficient Catalysts for the Amination of N-heteroaryl Chlorides / Q. Deng, Y. Zhang, H. Zhu, T. Tu // *Chem. Asian J.* – 2017. – V. 12. - № 18. – P. 2364-2368. DOI: 10.1002/asia.201700877.
126. Plas A. Palladium-Catalyzed Amination of N- Free 2- Chloro-7-azaindole / A. Plas, C. Marin, N. Joubert, M.-C. Viaud-Massuard // *Org. Lett.* – 2015. – V. 17. – P. 4710-4713. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02173.

127. Navarro O. Rapid Room Temperature Buchwald–Hartwig and Suzuki–Miyaura Couplings of Heteroaromatic Compounds Employing Low Catalyst Loadings / O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. P. Nolan // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12. – P. 5142-5148. DOI: 10.1002/chem.200600283.
128. Zhao D. N-Heterocyclic carbenes in asymmetric hydrogenation / D. Zhao, L. Candish, D. Paul, F. Glorius // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. – P. 5978-5988. DOI: 10.1021/acscatal.6b01736.
129. Bedford R. B. Palladacyclic catalysts in C–C and C–heteroatom bond-forming reactions / R. B. Bedford // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 1787-1796. DOI: 10.1039/B211298C.
130. Li Q. Alkyl fluorene-based cross-linkable hole transport materials with high triplet energy for high-efficiency solution-processed green PHOLEDs / Q. Li, H. Liu, X. Li, S. Wang // *J. Mater. Chem. C.* – 2023. – V. 11. – P. 7833-7840. DOI: 10.1039/D3TC01202F.
131. Wang J. Chemically Doped Hole Transporting Materials with Low Cross-linking Temperature and High Mobility for Solution-Processed Green/Red PHOLEDs / J. Wang, H. Liu, S. Wu, Y. Jia, H. Yu, X. Li, S. Wang // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 391. – P. 123479. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123479.
132. Патент Корея KR 10-2018-0022043 A; Compound for organic electric devices, organic electric devices using the same, and electronic devices thereof / Kim H.-J., Kim G. W., Choi Y. H., Kwon J. T. - № 2016KR-0106833, заявл. 23.08.2016; опубли. 06.03.2018.
133. Патент Корея KR 10-2293436 B1; Display device using a composition for organic electronic element and an organic electronic element thereof / Lee M.-J., Park J.C., Moon S. Y., Kwon J. T., Lee B. S., Park S. J., Yoon J.-H., Choi Y. H. - № 2014KR-0161285, заявл. 19.11.2014; опубли. 25.08.2021.
134. Ngo H. L. Efficient Two-Step Synthesis of Biodiesel from Greases / H. L. Ngo, N. A. Zafiroopoulos, T. A. Foglia, E. T. Samulski, W. Lin // *Energy & Fuels.* – 2008. – V. 22. – P. 626–634. DOI: 10.1021/ef700343b.
135. Semeniuchenko V. (DiMeIHept^{Cl})Pd: A Low-Load Catalyst for Solvent-Free (Melt) Amination / V. Semeniuchenko, S. Sharif, J. Day, N. Chandrasoma, W. J. Pietro, J. Manthorpe, W. M. Braje, M. G. Organ // *J. Org. Chem.* – 2021. – V. 86. – P. 10343–10359. DOI: 10.1021/acs.joc.1c01057.
136. Патент США US 10573820 B2; Compound for organic electric element, organic electric element comprising the same and electronic device thereof / So K., Kim D., Lee Y.

- S., Oh D. H., Park H. K., Choi Y. H., Lee G. M. - № 2016US-15735737, заявл. 18.15.2016; опубл. 25.02.2020.
137. Патент Корея WO 2019/083167 A1; Organic electroluminescent element using compound for organic electroluminescent element and electronic device comprising same / Вyun Y.S., Oh D.-H., Kim D.-S., Park M.-J., Hwang S., Lee S. H. - № WOKR2018/011034, заявл. 19.09.2018; опубл. 02.05.2019.
138. Патент Корея KR 10-2359848 B1; Compound for organic electronic element organic electronic element comprising the same and electronic device thereof / Jeong Y., Park H.-G., Park J.-W., Park C. H., JO M. J. - № 2017KR-0104656, заявл. 18.08.2017; опубл. 09.02.2022.
139. Патент США US 11380846 B2; Compound for organic electric element, organic electric element comprising the same and electronic device thereof / Park J. C., Choi Y. H., Lee M. J., Mun S. Y., Kim K. W., Park N., Lee J. W. - № 2016US-15576989, заявл. 18.05.2016; опубл. 05.07.2022.
140. Патент Корея KR 10-2477892 B1; Compound for organic electric element organic electric element comprising the same and electronic device thereof / Jeong Y., Park, H.-G., Park J.-W., Park C. H., Jo M. J. - № 2017KR-0071573, заявл. 08.06.2017; опубл. 16.12.2022.
141. Патент Корея KP 10-2389212 B1; Compound for organic electric devices, organic electric devices using the same, and electronic devices thereof / So K. H., Lee Y. - № 10-2017-0097502, заявл. 01.08.2017; опубл. 11.02.2019.
142. Патент Корея WO 2016/072691 A1; Organic electronic device and display device using composition for organic electronic device / Lee M.-J., Park J.-C., Moon S. Y., Kwon J. T., Lee B. S. - № 2015WO-KR11690, заявл. 03.11.2015; опубл. 12.05.2016.
143. Патент Корея KR 10-2329806 B1; Display device using a composition for organic electronic element and an organic electronic element thereof / Lee M.-J., Park J.-C., Moon S. Y., Kwon J. T., Lee B. S., Yeo S., Yoon J.-H., Kim S. G. - № 2014KR-0151984, заявл. 04.11.2014; опубл. 22.11.2021.
144. Патент Корея KR 10-2329806 B1; Display device using a composition for organic electronic element and an organic electronic element thereof / Lee M.-J., Park J.-C., Moon S. Y., Kwon J. T., Lee B. S., Yeo S., Yoon J.-H., Kim S. G. - № 2014KR-0151984 2014-11-04, заявл. 04.11.2014; опубл. 22.11.2021.

145. Патент США US 2020/0039993 A1; Compound for organic electronic element, organic electronic element using same, and electronic device therefor / Lee G. E., Cho H. M., Oh D. H., Kim S. G., Kim J. S. - № 2018US-16494213, заявл. 09.03.2018; опубл. 06.02.2020.
146. Патент США US 2023/0111751 A1; Organic electric element comprising organic compound and electronic device thereof / Lee H. D., Jo M. J., Lee S. H., Mun S. Y., Kang B. Y. - № 2020US-17782574, заявл. 22.10.2020; опубл. 13.04.2023.
147. Sheldon R. A. The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability / R. A. Sheldon // *Green Chem.* – 2017. – V. 19. - 62 pp. DOI: 10.1039/C6GC02157C.
148. Chen J. Convenient Copper-Mediated Chan-Lam Coupling of 2-Aminopyridine: Facile Synthesis of N-arylpyridin-2-amines / J. Chen, K. Natte, N. Y. T. Man, S. G. Stewart, X.-F. Wu // *Tetrahedron Letters.* – 2015. – V. 56. - № 33. – P. 4843-4847. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.06.092.
149. Chanquia S. N. Synthesis and biological evaluation of new quinoline derivatives as antileishmanial and antitrypanosomal agents / S. N. Chanquia, F. Larregui, V. Puente, C. Labriola, E. Lombardo, G. G. Liñares // *Bioorganic Chemistry.* – 2019. – V. 83. – P. 526-534. DOI: 10.1016/j.bioorg.2018.10.053.
150. Akatyev N. Chan-Evans-Lam C-N Coupling Promoted by a Dinuclear Positively Charged Cu(II) Complex. Catalytic Performance and Some Evidence for the Mechanism of CEL Reaction Obviating Cu(III)/Cu(I) Catalytic Cycle / N. Akatyev, M. Il'in, M. Il'in (Jr.), S. Peregudova, A. Peregudov, A. Buyanovskaya, K. Kudryavtsev, A. Dubovik, V. Grinberg, V. Orlov, A. Pavlov, V. Novikov, I. Volkov, Y. Belokon // *Chem. Cat. Chem.* – 2020. – V. 12. – P. 3010–3021. DOI: 10.1002/cctc.202000212.
151. Bywater S Polymerization Mechanism of Nonpolar Monomers by Lithium Alkyls / S. Bywater, D. J. Worsfold // *Adv. in Chem. Ser.* – 1966. - V. 52. – P. 36-45. DOI: 10.1021/ba-1966-0052.ch004.
152. Priddy D. B. Anionic polymerization of styrene: The search for an industrial process / D. B. Priddy, M. Pirc // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1989. – V. 37. – P. 393-402. DOI: 10.1002/app.1989.070370208.
153. Priddy D. B. Anionic polymerization of styrene: Integration with styrene monomer production / D. B. Priddy, M. Pirc // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1989. - V.37. – P. 1079-1088. DOI: 10.1002/app.1989.070370419.

154. Kern W. J. Thermal stability of “living” polymer–lithium systems / W. J. Kern, J. N. Anderson, H. E. Adams, T. C. Bouton, T. W. Bethea // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1972. – V. 16. – P. 3123-3131. DOI: 10.1002/app.1972.070161207.
155. Gatske A. L. Chain transfer in anionic polymerization. Determination of chain-transfer constants by using carbon-14-labeled chain transfer agents / A. L. Gatske // *J. Polym. Sci. Part A-1.* – 1969. - V. 7. – P. 2281-2292. DOI: 10.1002/pol.1969.150070823.
156. Priddy D. B. Purification of styrene for anionic polymerization / D. B. Priddy, P. Michael // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1990. – V. 40. – P. 41-45. DOI: 10.1002/app.1990.070400104.
157. Priddy D. B. Development of Continuous Anionic Styrene Polymerization Technology / D. B. Priddy, M. Pirc, B. J. Meister // *Polym. Reaction. Eng.* – 1991. - V. 10. – P. 333-344. DOI: 10.1515/POLYENG.1991.10.4.333.
158. Roovers J. E. L. Kinetics of the Anionic Polymerization of Styrene in Benzene / J. E. L. Roovers, S. Bywater // *Trans. Faraday Soc.* - 1966. - V. 62. - P. 701-706. DOI:10.1039/TF9666200701.
159. Schulz G. Der einfluss einiger schwermetallsalze (zn, cd, mn, fe) auf die chemische zusammensetzung von aspergillus niger / G. Schulz // *Planta.* – 1937. – V. 27. – P. 196–218. DOI: 10.1007/BF01946858.
160. Schulz G. V. Die anregung von polymerisationsreaktionen durch freie radikale / G. V. Schulz // *Z. Elektrochem.* - 1941. – V. 47. – P. 265-274. DOI: 10.1002/bbpc.194100007.
161. Braun D. Aromatische Pinakole als Polymerisationsinitiatoren / D. Braun, K. H. Becker // *Angew. Makromol. Chem.* – 1969. – V. 6. – P. 186- 189. DOI: 10.1002/apmc.1969.050060119.
162. Braun D. Kinetik der Polymerisationsauslösung mit aromatischen pinakolen / D. Braun, K. H. Becker // *Makromol. Chem.* – 1971. – V. 147. – P. 91-99. DOI: 10.1002/macp.1971.021470108.
163. De Jongh H. A. P. The radical initiation of vinyl polymerization by $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrasubstituted dibenzyls / H. A. P. De Jongh, C. R. H. I. De Jonge, W. G. B. Huysmans, H. J. M. Sinnige, W. J. De Klein, W. J. Mijs, H. Jaspers // *Makromol. Chem.* – 1972. – V. 157. – P. 279-298. DOI: 10.1002/macp.1972.021570128.
164. Bledzki A. Polymerisationsauslösung mit substituierten ethanen, Polymerisation von styrol / A. Bledzki, D. Braun // *Makromol. Chem.* – 1986. – V. 187. – P. 2599-2608. DOI:10.1002/macp.1986.021871109.

165. Tobolsky A. V. Dead-end Radical Polymerization / A. V. Tobolsky // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – V. 80. – P. 5927-5929. DOI: 10.1021/ja01555a009.
166. Tobolsky A. V. Dead-end Radical Polymerization. II / A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, R. D. Brickmann // J. Am. Chem. Soc. – 1960. – V. 82. – P. 1277-1280. DOI: 10.1021/ja01491a002.
167. Ōnishi Y. Some unsymmetrical azo compounds as initiators in radical polymerization / Y. Onishi, K. Kodaira, K. Ito // Polymer. – 1982. – V. 23. – P. 630-631. DOI: 10.1016/0032-3861(82)90107-0.
168. Cohen S. G. Azo-bis-diphenylmethane and the Decomposition of Aliphatic Azo Compounds. The Diphenylmethyl Radical / S. G. Cohen, C. H. Wang // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – P. 2457-2460. DOI: 10.1021/ja01614a029.
169. Cohen S. G. 1-Azobis-1-arylalkanes and their Decomposition / S. G. Cohen, S. J. Groszos, D. B. Sparrow // (1950) J. Am. Chem. Soc. – 1950. – V. 72. – P. 3947-3951. DOI: 10.1021/ja01165a031.
170. Cohen S. G. The Effects of Structure on the Kinetics of Decomposition of Substituted Phenyl-azo-triphenylmethanes / S. G. Cohen, C. H. Wang // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – P. 5504-5507. DOI: 10.1021/ja01118a012.
171. Kopecky K. R. Thermal decomposition of optically active unsymmetrical azoalkanes. (–)-(S)-1,1'-Diphenyl-1-methylazomethane / K. R. Kopecky, T. Gillan // Canadian J. Chem. – 1969. – V. 47. – P. 2371. DOI: 10.1139/v69-388.
172. Henrici-Olivé G. Branching in polystyrene / G. Henrici-Olivé, S. Olivé // J. Polym. Sci. – 1960. – V. 48. – P. 329-333. DOI: 10.1002/pol.1960.1204815031.
173. Pryor W. A. Studies of Primary Radical Termination in Vinyl Polymerization. The Polymerization of Styrene Initiated by Tritium-Labeled Azobisisobutyronitrile. Measurement of the Transfer Constant of Azobisisobutyronitrile / W. A. Pryor, T. R. Fiske // Macromolecules. - 1969. – V. 2. – P. 62-70. DOI: 10.1021/ma60007a012.
174. Bevington J. C. Further tracer studies of azoisobutyronitrile as an initiator for radical polymerizations / J. C. Bevington, H. G. Troth // (1962) Trans. Faraday Soc. – 1962. – V. 58. – P. 186-191. DOI: 10.1039/TF9625800186.
175. Berger K. C. Disproportionierung und kombination als abbruchmechanismen bei der radikalischen polymerisation von styrol, 1.Versuche mit ¹⁴C-markierten 2,2'-azoisobutyronitril / K. C. Berger, G. Meyerhoff // (1975) Makromol. Chem. – 1975. – V. 176. – P. 1983-2003. DOI: 10.1002/macp.1975.021760708.

176. Berger K. C. Disproportionierung und Kombination als Abbruchmechanismen bei der radikalischen Polymerisation von Styrol, 2[†]. Analyse der temperaturabhängigkeiten / K. C. Berger // (1975) Makromol. Chem. – 1975. – V. 176. – P. 3575-3592. DOI: 10.1002/macp.1975.021761205.
177. Athey R. D. Origin of methacrylonitrile from azobisisobutyronitrile-initiated free-radical reactions / A. D. Athey // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. – 1977. – V. 15. – P. 1517-1518. DOI: 10.1002/pol.1977.170150625.
178. Braks J. G. Polymerization mechanisms and molecular weight distribution. II. AIBN-initiated polymerization of styrene at 60°C / J. G. Braks, R. Y. M. Huang // (1978) J. Appl. Polym. Sci. – 1978. – V. 22. – P. 3111-3120. DOI: 10.1002/app.1978.070221107.
179. Pryor W. A. Computer Simulation of the Polymerization of Styrene. The Mechanism of Thermal Initiation and the Importance of Primary Radical Termination / W. A. Pryor, J. H. Coco // Macromolecules. – 1970. – V. 3. – P. 500-508. DOI: 10.1021/ma60017a006.
180. Deb P. C. Non-ideality in vinyl polymerisation, 2[†] Free-radical polymerisation of styrene with azoisobutyronitrile / P. C. Deb, I. D. Gaba // (1978) Makromol. Chem. – 1978. – V. 179. – P. 1559-1564. DOI: 10.1002/macp.1978.021790614.
181. Manaba T. Behavior of primary radicals in vinyl polymerization / T. Manaba, T. Utsumi, S. Okamura // J. Polym. Sci. – 1962. – V. 58. – P. 121-146. DOI: 10.1002/pol.1962.1205816608.
182. Mahabadi H. K. Evaluation of the rate constant for primary radical termination in free radical polymerization / H. K. Mahabadi, K. F. O'Driscoll // Makromol. Chem. – 1977. – V. 178. – P. 2629-2636. DOI: 10.1002/macp.1977.021780914.
183. May J. A. Polymer studies by gel permeation chromatography. III. Polymerization initiated by azobisisobutyronitrile / J. A. May, W. B. Smith // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72. – P. 2993-2997. DOI: 10.1021/j100854a054.
184. Serelis A. K. The termination mechanism for radical oligomerization of methacrylonitrile / A. K. Serelis, D. H. Solomon // Polym. Bull. – 1982. – V. 7. - P. 39-43. DOI: 10.1007/BF00264155.
185. Ayrey G. Chain transfer reaction of azoisobutyronitrile during polymerization of methyl methacrylate at 60°C / G. Ayrey, A. C. Haynes // Makromol. Chem. – 1974. - V. 175. – P. 1463-1470. DOI: 10.1002/macp.1974.021750509.
186. Avrey G. Uses of Isotopes in Addition Polymerization / G. Avrey // Chem. Rev. – 1963. – V. 63. – P. 645-667. DOI: 10.1021/cr60226a005.

187. Cardenas J. N. High-conversion polymerization. I. Theory and application to methyl methacrylate / J. N. Cardenas, K. F. O'Driscoll // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* – 1976. - V. 14. – P. 883-897. DOI: 10.1002/pol.1976.170140409
188. Sol S. K. Diffusion-controlled vinyl polymerization. IV. Comparison of theory and experiment / S. K. Sol, D. C. Sundberg // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* – 1982. – V. 20. – P. 1345-1371. DOI: 10.1002/pol.1982.170200516.
189. Valiquette G. Effect of viscosity on the cage recombination of 2-cyano-2-propyl radicals / G. Valiquette, N. A. Weir // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1972. – № 19. - P. 1071-1071. DOI: 10.1039/C39720001071.
190. Moad G. Fate of the initiator in the azobisisobutyronitrile-initiated polymerization of styrene / G. Moad, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing // *Macromolecules.* – 1984. – V. 17. – P. 1094-1099. DOI: 10.1021/ma00135a021.
191. Otsu T. A model for living radical polymerization / T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki // *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* – 1982. – V. 3. – P. 133-140. DOI: 10.1002/marc.1982.030030209.
192. Otsu T. Living radical polymerizations in homogeneous solution by using organic sulfides as photoiniferters / T. Otsu, M. Yoshida, A. Kuriyama // (1982) *Polym. Bull.* – 1982. – V. 7. – P. 45-50. DOI: 10.1007/BF00264156.
193. Moad G. Selectivity of the reaction of free radicals with styrene / G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon // *Macromolecules.* – 1982. – V. 15. – P. 909-914. DOI: 10.1021/ma00231a042.
194. Moad G. The Reaction of Benzoyloxy Radicals with Styrene—Implications Concerning the Structure of Polystyrene / G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon // *J. Macromol. Sci. Chem. A.* – 1982. - V. 17. - P. 51-59. DOI: 10.1080/00222338208056465.
195. Bevington J. C. Nature of the end groups in polystyrene prepared using benzoyl peroxide as sensitizer / J. C. Bevington, C. S. Brooks // *J. Polym. Sci.* – 1956. – V. 22. – P. 257-261. DOI: 10.1002/pol.1956.1202210108.
196. Berger K. C. Radical Vinyl Polymerization. Reactions of Benzoyl Peroxide during Bulk Polymerization of Styrene with Labeled Initiator / K. C. Berger, P. C. Deb, G. Meyerhoff // *Macromolecules.* – 1977. – V. 10. – P. 1075-1080. DOI: 10.1021/ma60059a035.

197. Fink J. R. Determination of in-cage and out-of-cage recombination of initiator radicals in solution polymerization using labeled initiators / J. R. Fink // *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.* – 1983. – V. 21. – P. 1445-1455. DOI: 10.1002/pol.1983.170210518.
198. Moad G. Thermal stability of benzoyl peroxide-initiated polystyrene / G. Moad, D. H. Solomon, R. I. Willing // *Macromolecules.* – 1988. – V. 21. -P. 855-857. DOI: 10.1021/ma00181a051.
199. Olaj O. F. Die einföhrung von starterbruchstücken in das polymere bei der durch Di-(3-benzolazobenzoyl-)peroxyd angeregten styrolpolymerisation / O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, I. Hofreiter // *Makromol. Chem.* – 1966. – V. 91. – P. 264-280. DOI: 10.1002/macp.1966.020910117.
200. Olaj O. F. Die einföhrung von starterbruchstücken in das polymere bei der durch Di-(3-benzolazobenzoyl-)peroxyd angeregten styrolpolymerisation / O. F. Olaj, J. W. Breitenback, I. Hofreiter // *Makromol. Chem.* – 1966. – V. 91. – P. 264-280. DOI: 10.1002/macp.1966.020910117.
201. Yenal'ev V. D. Polymerization of styrene initiated by bifunctional peroxides / V. D. Yenal'ev, V. V. Zaitseva, Y. S. Sadovskii, T. N. Sadovskaya, Z. F. Nazarova // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1965. – V. 7. – P. 303-307. DOI: 10.1016/0032-3950(65)90054-7.
202. Zaitseva V. V. Initiation and chain transfer rate constants in polymerization of styrene in the presence of difunctional peroxides / V. V. Zaitseva, V. D. Yenal'ev, A. I. Yurzhenko // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1967. – V. 9. – P. 2209-2214. DOI: 10.1016/0032-3950(67)90020-2.
203. William, A. P. *Free Radicals.* / McGraw-Hill: New York, - 1966. – 354 p.
204. Riess G. Grafting Kinetics in the Case of ABS / G. Riess, J. L. Locatelli // *Adv. Chem. Ser.* – 1975. – V. 142. – P. 186-191. DOI: 10.1021/ba-1975-0142.ch017.
205. Cascaval C. S. Thermal degradation of polystyrene: Effect of end groups derived from azobisisobutyronitrile / C. S. Cascaval, S. Straus, D. W. Brown, R. E. Florin // *J. Polym. Sci.* – 1976. – V.57. – P. 81-88. DOI: 10.1002/polc.5070570110.
206. Moad G. Thermal stability of benzoyl peroxide-initiated polystyrene / G. Moad, D. H. Solomon, R. I. Willing // *Macromolecules.* – 1988. – V. 21. -P. 855-857. DOI: 10.1021/ma00181a051.
207. Cameron G. G. Thermal degradation of polystyrene—5. Effects of initiator residues / G. G. Cameron, W. A. J. Bryce, I. T. McWalter // (1984) *Eur. Polym. J.* – 1984. – V. 20. – P. 563-569. DOI: 10.1016/0014-3057(84)90096-X.

208. Hahn W. Die Initiierung der Polymerisation durch polyfunktionelle makromolekulare N-Nitroso-N-acetylarylamine und Diazoaminoverbindungen / W. Hahn, A. Fischer // Makromol. Chem. – 1956. – V. 21. – P. 77-105. DOI: 10.1002/macp.1956.020210107.
209. Craubner H. Biradikalpolymerisation. 1. Biradikalische polymerisation von methacrylsäuremethylester mit N-nitroso-ε-caprolactam als initiator / H. Craubner, A. Hrubesch // Makromol. Chem. – 1964. – V. 72. – P. 38-52. DOI: 10.1002/macp.1964.020720103.
210. Borsig E. Radical polymerisation of styrene in the presence of 1,1,2,2-tetra phenyl cyclopentane and 3,3,4,4-tetra phenyl hexane / E. Borsig E, M. Lazár, M. Čapla // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1968. – V. 33. – P. 4264-4272. DOI: 10.1135/cccc19684264. Патент США US 2023/0111751 A1; Organic electric element comprising organic compound and electronic device thereof / Lee H. D., Jo M. J., Lee S. H., Mun S. Y., Kang B. Y. - № 2020US-17782574, заявл. 22.10.2020; опубли. 13.04.2023.
211. Патент США US 4145507 A; Oligomeric silyl ether, useful free radical initiator - for polymerisation of unsaturated monomer and polyester resin / Wolfers H., Rudolph H., Rosenkrantz H.-J. - № 1977US-05815159, заявл. 13.07.1977; опубли. 20.03.1979.
212. Crivello J. V. Cyclic silyl pinacole ethers / J. V. Crivello, J. L. Lee, D. A. Conlon // Polym. Bull. – 1986. – V. 16. – P. 95-102. DOI: 10.1007/BF00955476.
213. Crivello J. V. Polydimethylsiloxane–vinyl block polymers. I. The synthesis of polydimethylsiloxane macroinitiators containing thermolyzable bis(silyl pinacolate) groups in their backbones / J. V. Crivello, J. L. Lee, D. A. Conlon // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. – 1986. – V. 24. – P. 1197-1215. DOI: 10.1002/pola.1986.080240609.
214. Crivello J. V. Polydimethylsiloxane–vinyl block polymers. II. The synthesis and characterization of block polymers by the thermolysis of polydimethylsiloxane macroinitiators containing bis(silyl pinacolate)[†] groups / J. V. Crivello, J. L. Lee, D. A. Conlon // (1986) J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. – 1986. – V. 24. – P. 1251-1279. DOI: 10.1002/pola.1986.080240613.
215. Li T. Diradical polymerization of styrene initiated by ethyl 1-cyano-2-(p-methoxyphenyl)cyclopropanecarboxylate with ZnCl₂ / T. Li, T. J. Willis, A. B. Padias, H. K. Hall // Polymer Bull. – 1991. – V. 25. P. 537-541. DOI: 10.1007/BF00293511.
216. Li T. Diradical polymerization of acrylonitrile initiated by ethyl 1-cyano-2-(p-methoxyphenyl)cyclopropanecarboxylate / T. Li, T. J. Willis, A. B. Padias, H. K. Hall // Macromolecules. – 1991. – V. 24. – P. 2485-2487. DOI: 10.1021/ma00009a053.

217. Schmidt A. D. The dynamic behavior of continuous polymerization reactors—I: Isothermal solution polymerization in a CSTR / A. D. Schmidt, W. H. Ray // *Chem. Eng. Sci.* – 1981. - V. 36. – P. 1401-1410. DOI: 10.1016/0009-2509(81)80174-1.
218. Hamer J. W. The dynamic behavior of continuous polymerization reactors. II. Non isothermal solution polymerization and copolymerization in a CSTR / J. W. Hamer, T. A. Akramov, W. H. Ray // *Chem. Eng. Sci.* – 1981. – V. 36. – P.1897-1914. DOI: 10.1016/0009-2509(81)80029-2.
219. Ito K. Conversion-time curves in the diffusion-controlled free radical polymerization of styrene / K. Ito, T. Aoyama // *Eur. Polym. J.* – 1987. - V. 23. – P. 955-960. DOI: 10.1016/0014-3057(87)90040-1.
220. Marten F. L. High-conversion diffusion-controlled polymerization of styrene. I / F. L. Marten, A. E. Hamielec // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1982. - V. 27. – P. 489-505. DOI: 10.1002/app.1982.070270213.
221. Bogunjoko J. S. T. Molecular weight distributions of poly(methyl methacrylate) produced at high viscosities / J. S. T. Bogunjoko, B. W. Brooks // *Makromol. Chem.* – 1983. – V. 184. – P. 1623-16433. DOI: 10.1002/macp.1983.021840809.
222. Bamford C. H. Non-classical free-radical polymerization: 7. Kinetic analysis of some polymerizations by the group-termination coefficient procedure / C. H. Bamford // *Polymer.* – 1990. – V. 31. - P. 1720-1725. DOI: 10.1016/0032-3861(90)90192-2.
223. Hsu K.-Y. Free radical solution oligomerization of styrene in a continuous-stirred tank reactor train / K.-Y. Hsu, S.-A. Chen // *Polym. Eng. Sci.* – 1984. - V. 24. – P. 1253-1259. DOI: 10.1002/pen.760241608.
224. Blavier L. Free radical polymerization engineering—II: Modeling of homogeneous polymerization of styrene in a batch reactor, influence of initiator / L. Blavier, J. Villermaux // (1984) *Chem. Eng. Sci.* – 1984. – V. 39. – P. 101-110. DOI: 10.1016/0009-2509(84)80134-7.
225. Kim K. J. Dynamics of a cascade of two continuous stirred tank polymerization reactors with a binary initiator mixture / K. J. Kim, K. Y. Choi, J. C. Alexander // *Polym. Eng. Sci.* – 1991. - V. 31. – P. 333-352. DOI: 10.1002/pen.760310506.
226. Villalobos M. A. Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators / M. A. Villalobos, A. E. Hamielec, P. E. Wood // *J. Appl. Sci.* – 1991. – V. 42. – P. 629-641. DOI: 10.1002/app.1991.070420309.

227. Choi K. Y. Kinetics of bulk styrene polymerization catalyzed by symmetrical bifunctional initiators / K. Y. Choi, W. R. Liang, G. D. Lei // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1988. – V. 35. – P. 1547-1562. DOI: 10.1002/app.1988.070350612.
228. Kim K. J. Bulk free radical polymerization of styrene with unsymmetrical bifunctional initiators / K. J. Kim, W. Liang, K. Y. Choi // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1989. – V. 28. – P. 131-138. DOI: 10.1021/ie00086a001.
229. Kim K. J. Modeling of free radical polymerization of styrene catalyzed by unsymmetrical bifunctional initiators / K. J. Kim, K. Y. Choi // *Chem. Eng. Sci.* – 1989. – V. 44. – P. 297-312. DOI: 10.1016/0009-2509(89)85066-3.
230. Choi K. Y. Modeling of free-radical polymerization of styrene by bifunctional initiators / K. Y. Choi, G. D. Lei // *AIChE J.* – 1987. – V. 33. -P. 2067-2076. DOI: 10.1002/aic.690331217.
231. Kim K. J. Steady state behavior of a continuous stirred tank reactor for styrene polymerization with bifunctional free radical initiators / K. J. Kim, K. Y. Choi // *Chem. Eng. Sci.* – 1988. – V. 43. – P. 965-977. DOI: 10.1016/0009-2509(88)80092-7.
232. Wittmer P. Concerning the degree of polymerization when using initiators with two peroxide groups / P. Wittmer // *Ange. Makromol. Chem.* – 1989. – V. 170. – P. 1-28. DOI: 10.1002/apmc.1989.051700101.
233. Ivanchev S. S. Radical polymerization of styrene involving participation of the macromolecules in the initiation reaction / S. S. Ivanchev, Y. I. Zherebin // *Polym. Sci. USSR.* – 1974. – V. 16. – P. 956-963. DOI: 10.1016/0032-3950(74)90204-4.
234. Vuilleminot J. Contribution à l'étude de la cinétique de formation de polymères séquencés par voie radicalaire / J. Vuilleminot, B. Barbier, G. Riess, A. Banderet // (1965) *J. Polym. Sci. Part. A.* – 1965. – V. 3. – P. 1969-1984. DOI: 10.1002/pol.1965.100030526.
235. Tsvetkov N. S. Solution polymerization of styrene in the presence of polymeric peroxides / N. S. Tsvetkov, V. Y. Zhukovskii, R. F. Markovskaya, E. M. Prieto // *Polymer Science USSR.* – 1983. – V. 25. – P. 1708-1714. DOI: 10.1016/0032-3950(83)90284-8.
236. Woodward A. E. The preparation and characterization of block copolymers / A. E. Woodward, G. Smets // *J. Polym. Sci.* – 1955. – V. 17. – P. 51-64. DOI: 10.1002/pol.1955.120178304.
237. Tsvetkov N. S. Polyfunctional initiators of radical polymerization and the molecular weight distribution of polymers / N. S. Tsvetkov, R. F. Markovskaya // *Polymer Science*

- U.S.S.R. – 1974. – V. 16. – P. 2238-2243. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(74\)90222-6](https://doi.org/10.1016/0032-3950(74)90222-6).
238. Oshibe Y. Preparation of block and graft copolymers and their applications. I Preparation of new polymeric peroxides and their properties in the initiation of vinyl polymerization / Y. Oshibe, T. Yamamoto // *Kōbunshi Rombun Shū*. – 1987. – V. 44. – P. 73-79. DOI: 10.1295/koron.44.73.
239. Korshak V. V. Peculiar features of the polymerization of styrene in presence of bivalent initiators / V. V. Korshak, S. V. Rogozhin, T. A. Makarova // *Russ. Chem. Bull.* – 1958. – V. 7. – P. 1427–1430. DOI:10.1007/BF00914857.
240. Ivanchev S. S. Polymerization of styrene and isoprene initiated by oligoperoxides containing perester and diacyl peroxide groups / S. S. Ivanchev, L. R. Uvanova, M. S. Matveyentseva, I. P. Zyat'kov // (1983) *Polymer Science USSR*. – 1983. – V. 25. – P. 2138-2144. DOI: 10.1016/0032-3950(83)90408-2.
241. Hahn W. Die Initiierung der Polymerisation durch polyfunktionelle makromolekulare N-Nitroso-N-acetylarylamine und Diazoaminverbindungen / W. Hahn, A. Fischer // *Makromol. Chem.* – 1956. – V. 21. – P. 77-105. -DOI: 10.1002/macp.1956.020210107.
242. Chiu Y.-C. High-Performance Nonvolatile Transistor Memories of Pentacene Using the Green Electrets of Sugar-based Block Copolymers and Their Supramolecules / Y.-C. Chiu, I. Otsuka, S. Halila, R. Borsali, W.-C. Chen // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – V. 24. – P. 4240–4249. DOI: 10.1002/adfm.201304297.
243. Brunner K. Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Tuning the HOMO Level without Influencing the Triplet Energy in Small Molecules / K. Brunner, A. van Dijk, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 6035-6042. DOI: 10.1021/ja049883a.
244. Dijken A. V. Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Polymer Hosts for High-Efficiency Light-Emitting Diodes / A. V. Dijken, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, C. Rothe, A. Monkman // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. – 126. -№ 24. – P. 7718-7727. DOI: 10.1021/ja049771j.
245. Sudhakar M. Phosphorescence Quenching by Conjugated Polymers / M. Sudhakar, P. I. Djurovich, T. E. Hogen-Esch, M. E. Thompson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. - № 26. - P. 7796-7797. DOI: 10.1021/ja0343297.

246. Hashimoto T. Incorporation of Metal Nanoparticles into Block Copolymer Nanodomains via in-Situ Reduction of Metal Ions in Microdomain Space / T. Hashimoto, M. Harada, N. Sakamoto // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. - № 20. – P. 6867–6870. DOI: 10.1021/ma990378l.
247. Frere Y. Reaction kinetics of polymer substituents: macromolecular steric hindrance effect in quaternization of poly(vinylpyridines) / Y. Frere, Ph. Gramain // *Macromolecules*. – 1992. – V. 25. - № 12. – P. 3184–3189. DOI: 10.1021/ma00038a026.
248. Baggiani C. Adsorption isotherms of a molecular imprinted polymer prepared in the presence of a polymerisable template: Indirect evidence of the formation of template clusters in the binding site / C. Baggiani, G. Giraudi, C. Giovannoli, C. Tozzi, L. Anfossi // *Anal. Chim. Acta*. – 2004. – V. 504. - № 1. – P. 43–52. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00671-8.
249. Ying L. pH effect of coagulation bath on the characteristics of poly(acrylic acid)-grafted and poly(4-vinylpyridine)-grafted poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes / L. Ying, G. Zhai, A. Y. Winata, E. T. Kang, K. G. Neoh // *J. Colloid Interface Sci*. – 2003. – V. 265. – P. 396–403. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00507-1.
250. Kang N.-G. Living Anionic Polymerization of the Amphiphilic Monomer 2-(4-Vinylphenyl)pyridine / N.-G. Kang, M. Changez, J.-S. Lee // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – P. 8553–8559. DOI: 10.1021/ma071349a.
251. Gong X. White Electrophosphorescence from Semiconducting Polymer Blends / X. Gong, W. Ma, J. C. Ostrowski, G. C. Bazan, D. Moses, A. J. Heeger // *Adv. Mater*. – 2004. – V. 16. – P. 615-619. DOI: 10.1002/adma.200306230.
252. Kim J.-S. Spin-cast thin semiconducting polymer interlayer for improving device efficiency of polymer light-emitting diodes / J.-S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, J. H. Burroughes // *Appl. Phys. Lett*. – 2005. - V. 87. – P. 023506. DOI: 10.1063/1.1992658.
253. Wu H. B. Efficient Single Active Layer Electrophosphorescent White Polymer Light-Emitting Diodes / H. B. Wu, J. H. Zou, F. Liu, L. Wang, A. Mikhailovsky, G. C. Bazan, W. Yang, Y. Cao // *Adv. Mater*. – 2008. – V. 20. – P. 696-702. DOI: 10.1002/adma.200701329.
254. Gong X. Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes: White-Light Emission with High Efficiency / X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger // *Adv. Mater*. - 2005. – V. 17. – P. 2053. DOI: 10.1002/adma.200590088.
255. Sax S. Efficient Blue-Light-Emitting Polymer Heterostructure Devices: The Fabrication of Multilayer Structures from Orthogonal Solvents / S. Sax, N. Rugen-Penkalla,

- A. Neuhold, S. Schuh, E. Zojer, E. J. W. List, K. Müllen // *Adv. Mater.* - 2010. - V. 22. - P. 2087-2091. DOI: 10.1002/adma.200903076.
256. Earmme T. Solution-Processed Highly Efficient Blue Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Enabled by a New Electron Transport Material / T. Earmme, E. Ahmed, S. A. Jenekhe // *Adv. Mater.* - 2010. - V. 22. - P. 4744-4748. DOI: 10.1002/adma.201001585.
257. Lee T.-W. Polymer light-emitting devices using ionomers as an electron injecting and hole blocking layer / T.-W. Lee, O. O. Park, L.-M. Do, T. Zyung, T. Ahn, H.-K. Shim // *J. Appl. Phys.* - 2001. - V. 90. - P. 2128-2134. DOI: 10.1063/1.1391215.
258. Lee T.-W. Polymer Light-Emitting Energy-Well Devices Using Single-Ion Conductors / T.-W. Lee, O. O. Park // *Adv. Mater.* - 2001. - V.13. - P. 1274-1278. DOI: 10.1002/1521-4095(200108)13:16<1274::AID-ADMA1274>3.0.CO;2-J.
259. Wu H. Efficient Electron Injection from a Bilayer Cathode Consisting of Aluminum and Alcohol-/Water-Soluble Conjugated Polymers / H. Wu, F. Huang, Y. Mo, W. Yang, D. Wang, J. Peng, Y. Cao // *Adv. Mater.* - 2004. - V. 16. - P. 1826-1830. DOI: 10.1002/adma.200400067.
260. Acker P. Azine-based polymers with a two-electron redox process as cathode materials for organic batteries / P. Acker, M. E. Speer, J. S. Wössner, B. Esser // *J. Mater. Chem. A.* - 2020. - V. 8. - P. 11195-11201. DOI: 10.1039/D0TA04083E.
261. Allendoerfer R. D. Electrolytic Reduction of Cyclooctatetraene / R. D. Allendoerfer, P. H. Rieger // *J. Am. Chem. Soc.* - 1965. - V. 87. - P. 2336-2344. DOI: 10.1021/ja01089a006.
262. Патент США US 8252459 B2; Cyclooctatetraene-based cathode for electrochemical cells / Stevenson C. D., Davis J. P. - № 2010US-12800296, заявл. 12.05.2010; опубл. 28.08.2012.
263. Bovenkerk M. Synthesis of Isoindoles by One-Electron Reductions of Dibenzo[1,4]diazocines / M. Bovenkerk, B. Esser // *Eur. J. Org. Chem.* - V. 2015. - 2015. - P. 775-785. DOI: 10.1002/ejoc.201403315.
264. Miyaura N. Cross-coupling reaction of organoboron compounds via base-assisted transmetalation to palladium(II) complexes / N. Miyaura // *J. Organomet. Chem.* - 2002. - V. 653. - P. 54-57. DOI: 10.1016/S0022-328X(02)01264-0.
265. Tao B. Simple Amine/Pd(OAc)₂-Catalyzed Suzuki Coupling Reactions of Aryl Bromides under Mild Aerobic Conditions / B. Tao, D. W. Boykin // *J. Org. Chem.* - 2004. - V. 69. - P. 4330—4335. DOI: 10.1021/jo040147z.

266. Вербицкий Е. В. Синтез 6-тиенил-замещенных 2-амино-3-цианопиридинов / Е. В. Вербицкий, Е. М. Чепракова, М. Г. Первова, Г. Г. Данагулян, Г. Л. Русинов, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. – Р. 689-694. [Verbitskiy E. V. Synthesis of 6-thienyl-substituted 2-amino-3-cyanopyridines / E. V. Verbitskiy, E. M. Cheprakova, M. G. Pervova, G. G. Danagulyan, G. L. Rusinov, O. N. Chupahin, V. N. Charushin // Russ. Chem. Bull. – 2015. – V. 64. – P. 689-694. DOI: 10.1007/s11172-015-0920-8].
267. Verbitskiy E. V. Synthesis and evaluation of antitubercular activity of fluorinated 5-aryl-4-(hetero)aryl substituted pyrimidines / E. V. Verbitskiy, S. A. Baskakova, M. A. Kravchenko, S. N. Skornyakov, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // Bioorg. Med. Chem. – 2016. – V. 24. – P. 3771—3780. DOI: 10.1016/j.bmc.2016.06.020.
268. Verbitskiy E. V. A new route towards dithienoquinazoline and benzo[f]thieno[3,2-h]quinazoline systems using Pd-catalyzed intramolecular cyclization under microwave irradiation / E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // ARKIVOC. – 2016. – iv. P. 204-216. DOI: 10.3998/ark.5550190.p009.623.
269. Liu C. A simple and efficient protocol for a palladium-catalyzed ligand-free Suzuki reaction at room temperature in aqueous DMF / C. Liu, Q. Ni, F. Bao, J. Qiu // Green Chem. – 2011. – V. 13. – P. 1260-1266. DOI: 10.1039/C0GC00176G.
270. Heravi M. M. Buchwald-Hartwig reaction: An overview / M. M. Heravi, Z. Kheilkordi, V. Zadsirjan, M. Heydari, M. Malmir // J. Organomet. Chem. – 2018. - V. 861. P. 17-104. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2018.02.023.
271. Rurack, K. Fluorescence Quantum Yields: Methods of Determination and Standards. / Ed. U. Resch-Genger, Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I: Springer Series on Fluorescence, - V. 5. - Springer, Berlin—Heidelberg. – 2008. - pp.101-145. DOI: 10.1007/4243_2008_019.
272. Maeda H. Absorption and Fluorescence Spectroscopic Properties of 1- and 1,4-Silyl-Substituted Naphthalene Derivatives / H. Maeda, T. Maeda, K. Mizuno // Molecules. – 2012. – V. 17. – P. 5108-5125. DOI: 10.3390/molecules17055108.
273. Liu R. Preparation and Spectroscopic Properties of Phenanthrene-Labeled SEBS Triblock Copolymers / R. Liu, J. P. S. Farinha, M. A. Winnik // Macromolecules. – 1999. – V. 32. – P. 3957-3963. DOI: 10.1021/ma990268e.
274. Uchida K. Excimer emission of crystalline naphthalene / K. Uchida, M. Tanaka, M. Tomura // J. Lumin. – 1979. – V. 20. – P. 409-414. DOI: 10.1016/0022-2313(79)90012-7.

275. Al-Rasbi N. K. Red-shifted luminescence from naphthalene-containing ligands due to π -stacking in self-assembled coordination cages / N. K. Al-Rasbi, C. Sabatini, F. Barigelletti, M. D. Ward // *Dalton Trans.* – 2006. – V. 40. – P. 4769-4772. DOI: 10.1039/B609809F.
276. Chen Y.-H. Insight into the mechanism and outcoupling enhancement of excimer-associated white light generation / Y.-H. Chen, K.-C. Tang, Y.-T. Chen, J.-Y. Shen, Y.-S. Wu, S.-H. Liu, C.-S. Lee, C.-H. Chen, T.-Y. Lai, S.-H. Tung, R.-J. Jeng, W.-Y. Hung, M. Jiao, C.-C. Wud, P.-T. Chou // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7. – P. 3556-3563. DOI: 10.1039/C5SC04902D.
277. McVey J. K. Direct observation and characterization of anthracene excimer in solution / J. K. McVey, D. M. Shold, N. C. Yang // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 65. – P. 3375-3376. DOI: 10.1063/1.433468.
278. Yamane S. Steric effects on excimer formation for photoluminescent smectic liquid-crystalline materials / S. Yamane, Y. Sagara, T. Kato // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 3839-3841. DOI: 10.1039/C3CC00072A.
279. Srivastava P. Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent phenanthrene-rhodamine dyad for ratiometric measurements of acid pH values / P. Srivastava, P. C. Fürstenwerth, J. F. Witte, U. Resch-Genger // *New J. Chem.* – 2021. – V. 45. – P. 13755-13762. DOI: 10.1039/D1NJ01573G.
280. Bains G. K. The Extent of Pyrene Excimer Fluorescence Emission Is a Reflector of Distance and Flexibility: Analysis of the Segment Linking the LDL Receptor-Binding and Tetramerization Domains of Apolipoprotein E3 / G. K. Bains, S. H. Kim, E. J. Sorin, V. Narayanaswami // *Biochemistry.* – 2012. – V. 51. – P. 6207-6219. DOI: 10.1021/bi3005285.
281. Moad G. A Critical Assessment of the Kinetics and Mechanism of Initiation of Radical Polymerization with Commercially Available Dialkyldiazene Initiators / G. Moad // *Prog. Polym. Sci.* – 2019. – V. 88. – P. 130–188. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2018.08.003.
282. Minn F. L. Excimer model for fluorene and dibenzofuran / F. L. Minn, J. P. Pinion, N. Filipescu // *J. Phys. Chem.* – 1971. – V. 75. – P. 1794-1798. DOI: 10.1021/j100681a006.
283. Kim M. J. Synthesis and photophysical properties of 2'-deoxyguanosine derivatives labeled with fluorene and fluorenone units: toward excimer probes / M. J. Kim, Y. Seo, G. T. Hwang // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 12012-12017. DOI: 10.1039/C3RA47383J.
284. Wang J. Precise Regulation of Distance between Associated Pyrene Units and Control of Emission Energy and Kinetics in Solid State / J. Wang, Q. Dang, Y. Gong, Q.

- Liao, G. Song, Q. Li, Z. Li // *CCS Chem.* – 2021. – V. 3. – P. 274-286. DOI: 10.31635/ccschem.020.202000556.
285. Germain M. E. Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on / M. E. Germain, M. J. Knapp // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – P. 2543–2555. DOI: 10.1039/B809631G.
286. Salinas Y. Optical chemosensors and reagents to detect explosives / Y. Salinas, R. Martínez- Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, A. M. Costero, M. Parra, S. Gil // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 1261–1296. DOI: 10.1039/C1CS15173H.
287. Thomas S. W. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers / S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – P. 1339–1386. DOI: 10.1021/cr0501339.
288. Kumar V. Highly Sensitive Detection of Nitro Compounds Using a Fluorescent Copolymer-Based FRET System / V. Kumar, S. K. Saini, N. Choudhury, A. Kumar, B. Maiti, P. De, M. Kumar, S. Satapathi // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2021. – V. 3. – P. 4017-4026. DOI: 10.1021/acsapm.1c00540.
289. Kumar V. Multimodal Fluorescent Polymer Sensor for Highly Sensitive Detection of Nitroaromatics / V. Kumar, B. Maiti, M. K. Chini, P. De, S. Satapathi // *Sci. Rep.* – 2019. – V. 9. – P. 7269. DOI: 10.1038/s41598-019-43836-w.
290. Li J. Chemosensory Performance of Molecularly Imprinted Fluorescent Conjugated Polymer Materials / J. Li, C. E. Kendig, E. E. Nesterov // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 15911-15918. DOI: 10.1021/ja0748027.
291. Nie H. Fluorescent conjugated polycarbazoles for explosives detection: Side chain effects on TNT sensor sensitivity / H. Nie, G. Sun, M. Zhang, M. Baumgarten, K. Müllen // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 2129-2132. DOI: 10.1039/C1JM14691B.
292. Rochat S. Conjugated Amplifying Polymers for Optical Sensing Applications / S. Rochat, T. M. Swager // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – V. 5. – P. 4488-4502. DOI: 10.1021/am400939w.
293. McQuade D. T. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors / D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 2537-2574. DOI: 10.1021/cr9801014.
294. Zhang Y. Adsorption behavior and mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene by functionalized polystyrene nanospheres / Y. Zhang, X. Wang, F. Lv, P. K. Chu, Z. Ye, F.

- Zhou, R. Zhang, F. Wei // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – V. 128. – P. 3720-3725. DOI: 10.1002/app.38424.
295. Murariu M. Pyrene functionalized side chain alanine and histidine containing copolyacrylates prepared by free radical copolymerization / M. Murariu, M. Nechifor, N. Fifere, E. C. Buruiana // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2017. – V. 134. – P. 44457. DOI: 10.1002/app.44457.
296. Tasci E. Pyrene- functional star polymers as fluorescent probes for nitrophenolic compounds / E. Tasci, M. Aydin, M. Gorur, A. G. Gürek, F. Yilmaz // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2018. – V. 135. – P. 46310. DOI: 10.1002/app.46310.
297. Ture S. A. Understanding of mechanistic perspective in sensing of energetic nitro compounds through spectroscopic and electrochemical studies / S. A. Ture, V. B. Patil, C. V. Yelamaggad, R. Martínez-Mañez, V. Abbaraju // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2021. – V. 138. - P. 50776. DOI: 10.1002/app.50776.
298. Kumar A. 3,6-Diaminocarbazole doped fluorescent electrospun nanofibers for highly sensitive detection of nitroaromatics / A. Kumar, V. Kumar, P. Nath, S. Satapathi // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2021. – V. 139. – P. 52518. DOI: 10.1002/app.52518.
299. Verbitskiy E.V. New V-shaped push-pull systems based on 4,5-di(hetero)aryl substituted pyrimidines: their synthesis and application to the detection of nitroaromatic explosives / E.V. Verbitskiy, A.A. Baranova, K.I. Lugovik, K.O. Khokhlov, E.M. Cheprakova, G.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, V.N. Charushin // *ARKIVOC.* – 2016. – III. – P. 360–373. DOI: 10.3998/ark.5550190.p009.470.
300. Verbitskiy E. V. New V-shaped 2,4-di(hetero)aryl pyrimidine push-pull systems: Synthesis, solvatochromism and sensitivity towards nitroaromatic compounds / E. V. Verbitskiy, E. M. Dinastiya, A. A. Baranova, K. O. Khokhlov, R. D. Chuvashov, Y. A. Yakovleva, N. I. Makarova, E. V. Vetrova, A. V. Metelitsa, P. A. Slepukhin, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // *Dyes Pigment.* – 2018. – V. 159. – P. 35-44. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.05.075.
301. Ware W.R. Oxygen quenching of fluorescence in solution: an experimental study of diffusion process / W.R. Ware // *J. Phys. Chem.* – 1962. – V. 66. – P. 455–458. DOI: 10.1021/j100809a020.
302. Svalova T. S. Rapid and sensitive determination of nitrobenzene in solutions and commercial honey samples using a screen-printed electrode modified by 1,3-/1,4-diazines / T. S. Svalova, A. A. Saigushkina, E. V. Verbitskiy, K. A. Chistyakov, M. V. Varaksin, G. L.

- Rusinov, V. N. Charushin, A. N. Kozitsina // *Food Chem.* – 2022. – V. 372. – P. 131279. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131279.
303. Eda G. Bead-to-fiber transition in electrospun polystyrene / G. Eda, S. Shivkumar // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – V. 106. – P. 475–487. DOI: 10.1002/app.25907.
304. Zheng J. Construction of hierarchical structures by electrospinning or electro spraying / J. Zheng, H. Zhang, Z. Zhao, C. C. Han // *Polymer.* – 2012. – V. 53. – P. 546–554. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.12.018.
305. Casper C. L. Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process / C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase, J. F. Rabolt // *Macromolecules.* – 2004. – V. 37. – P. 573–578. DOI: 10.1021/ma0351975.
306. Shaw P. E. Real-time fluorescence quenching-based detection of nitro-containing explosive vapours: what are the key processes? / P. E. Shaw, P. L. Bun // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – P. 29714–29730. DOI:10.1039/C7CP04602B.
307. Wang J. Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene / J. Wang, X. Liu, G. Liu, Z. Zhang, H. Wu, B. Cui, J. Bai, W. Zhang // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2019. – V. 173. – P. 331–338. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.037.
308. Lynch E.J. Vapor Pressure of Nitrobenzene at Low Temperatures / E. J. Lynch, C. R. Wilke // *J. Chem. Eng.* – 1960. – V. 5. P. 300. DOI: 10.1021/je60007a018.
309. Ewing R. G. The vapor pressures of explosives / R. G. Ewing, M. J. Waltman, D. A. Atkinson, J. W. Grate, P. J. Hotchkiss // *Trends Anal. Chem.* – 2013. – V. 42. – P. 35-48. DOI:10.1016/j.trac.2012.09.010.
310. Permissible Exposure Limit for Nitrobenzene in the US. Available online: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0450.html> (accessed on 10 June 2024).
311. Dakshayini B. S. Role of conducting polymer and metal oxide-based hybrids for applications in amperometric sensors and biosensors / B. S. Dakshayini, K. R. Reddy, A. Mishra, N. P. Shetti, S. J. Malode, S. Basuc, S. Naveen, A. V. Raghu // *Microchem. J.* – 2019. – V. 147. – P. 7-24. DOI: 10.1016/j.microc.2019.02.061.
312. Verbitskiy E. V. Synthesis and characterization of linear 1,4-diazine-triphenylamine-based selective chemosensors for recognition of nitroaromatic compounds and aliphatic amines / E. V. Verbitskiy, Y. A. Kvashnin, A. A. Baranova, K. O. Khokhlov, R. D. Chuvashov, I. E. Schapov, Y. A. Yakovleva, E. F. Zhilina, A. V. Shchepochkin, N. I.

- Makarova, et al. // *Dyes Pigm.* – 2020. – V. 178. – P. 108344. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108344.
313. Demchenko A. P. Photobleaching of organic fluorophores: quantitative characterization, mechanisms, protection / A. P. Demchenko // *Methods Appl. Fluoresc.* – 2020. – V. 8. – P. 022001. DOI: 10.1088/2050-6120/ab7365.
314. Shanmugaraju S. Fluorescence and visual sensing of nitroaromatic explosives using electron rich discrete fluorophores / S. Shanmugaraju, S. A. Joshi, P. S. Mukherjee // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 9130-9138. DOI: 10.1039/C1JM10406C.
315. Östmark H. Vapor Pressure of Explosives: A Critical Review / H. Östmark, S. Wallin, H. G. Ang // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2012. – V. 37. – P. 12–23. DOI:10.1002/prop.201100083.
316. Ewing R. G. The vapor pressures of explosives / R. G. Ewing, M. J. Waltman, D. A. Atkinson, J. W. Grate, P. J. Hotchkiss // *Trends Anal. Chem.* – 2013. – V. 42. – P. 35–48. DOI: 10.1016/j.trac.2012.09.010.
317. Chuvashov, R., Baranova, A., Khokhlov, K., Verbitskiy, E. A detection system with low sampling distortion for application in optical array sensing in gas phase (Conference Paper). *Proceedings - 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020.* - 9242148. - P. 984-988. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242148.
318. A.A. Baranova, K.O. Khokhlov, R.D. Chuvashov, E.V. Verbitskiy, E.M. Cheprakova, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. The portable detector of nitro-explosives in vapor phase with new sensing elements on the base of pyrimidine scaffolds. *Journal of Physics: Conference Series.* - 2017, 830. - 012159 (6 pages).

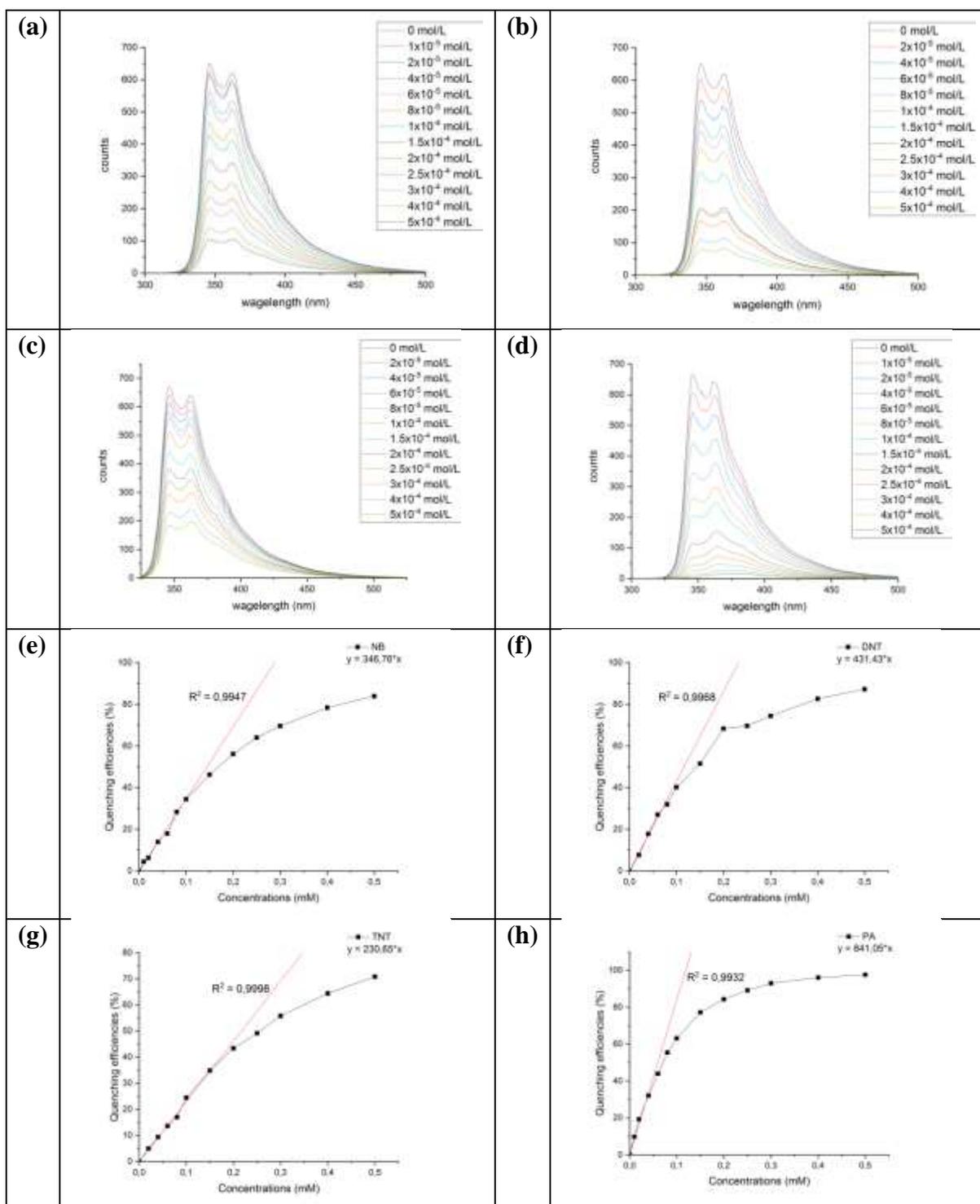


Рис. П1.1. Тушения флуоресценции **P1** (1.0×10^{-5} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 290 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 290 нм для раствора **P1**.

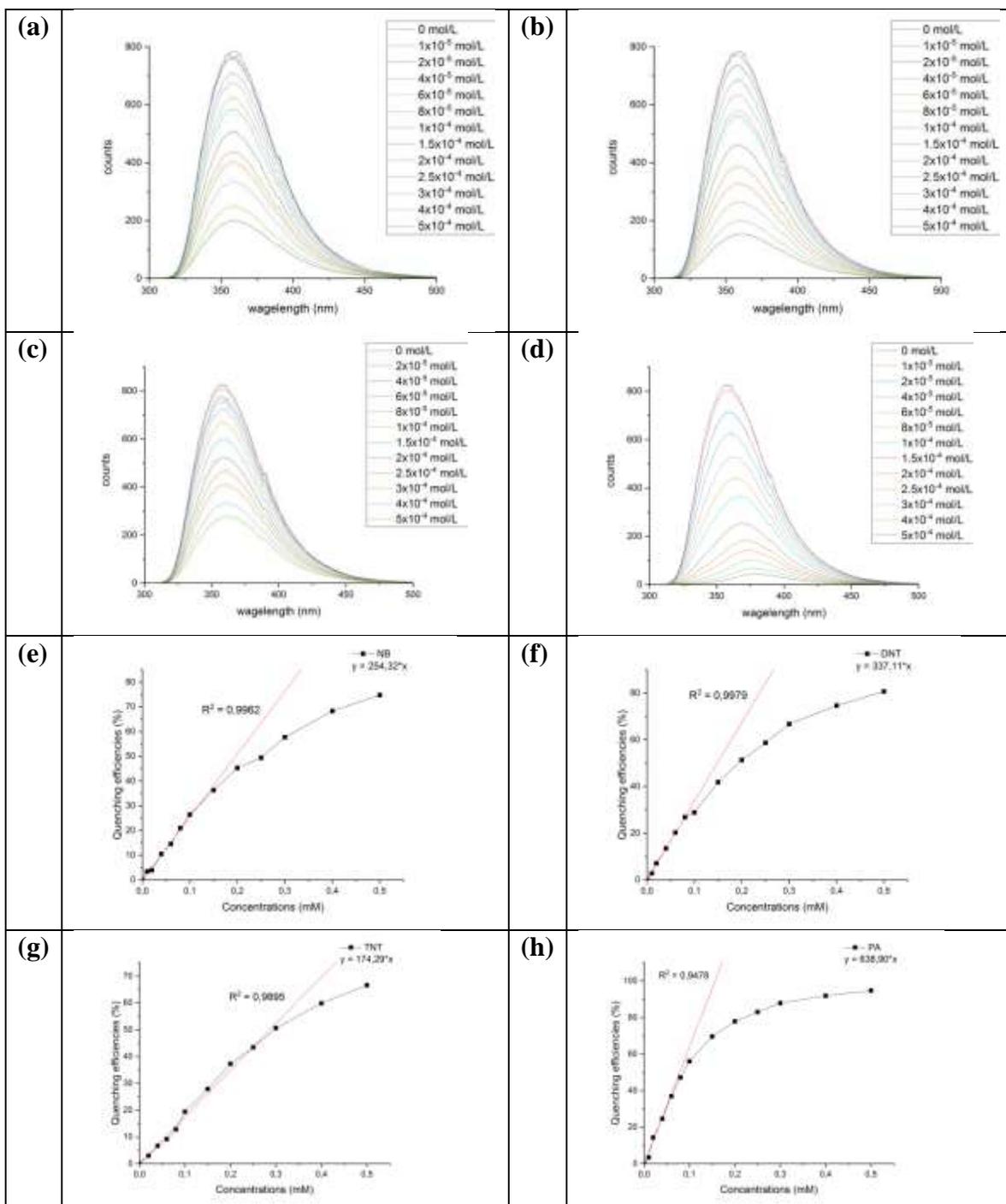


Рис. П1.2. Тушения флуоресценции **P2** (1.0×10^{-5} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 294 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (d) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 294 нм для раствора **P2**.

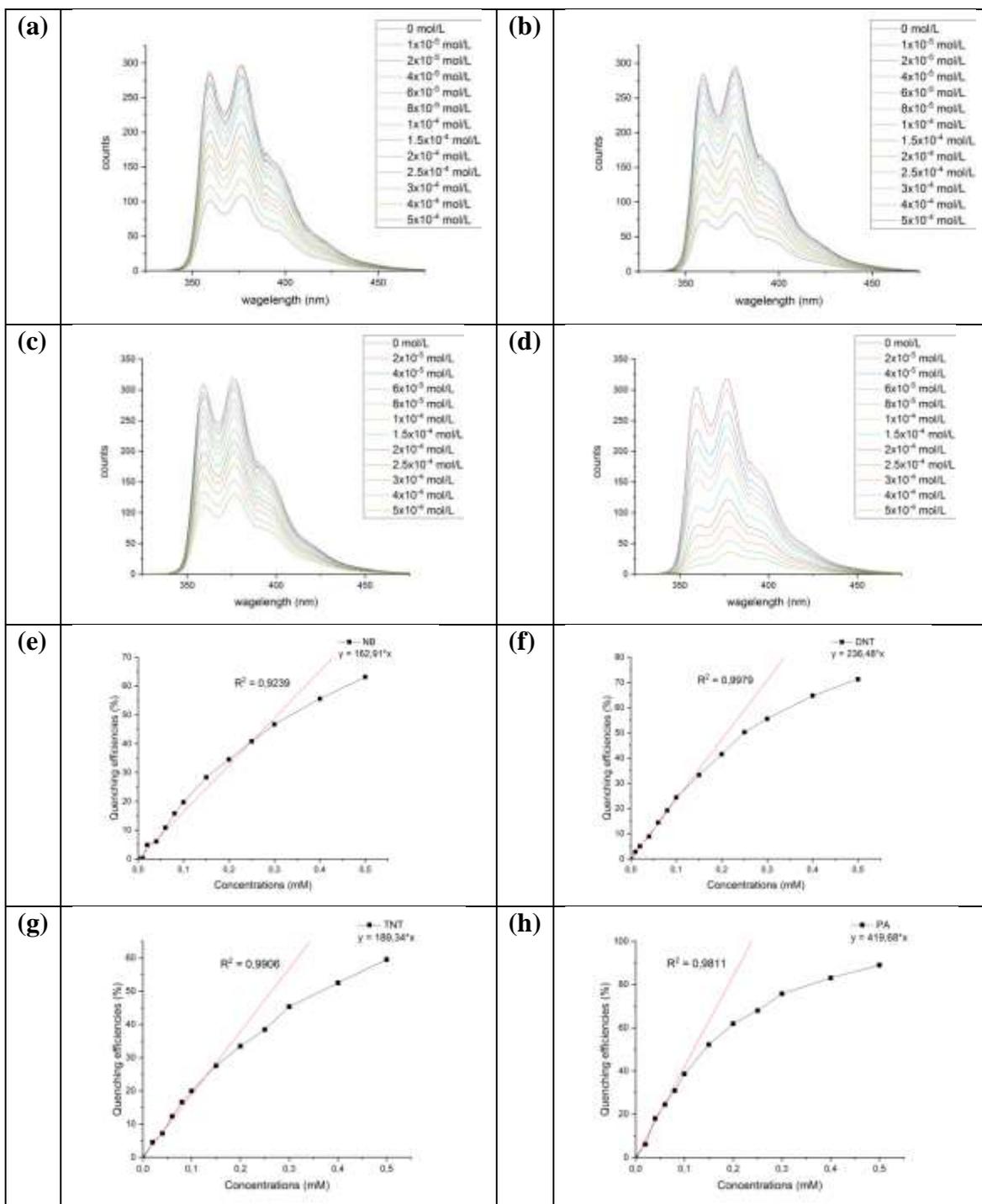


Рис. 11.3. Тушения флуоресценции **P3** (1.0×10^{-5} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 301 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 301 нм для раствора **P3**.

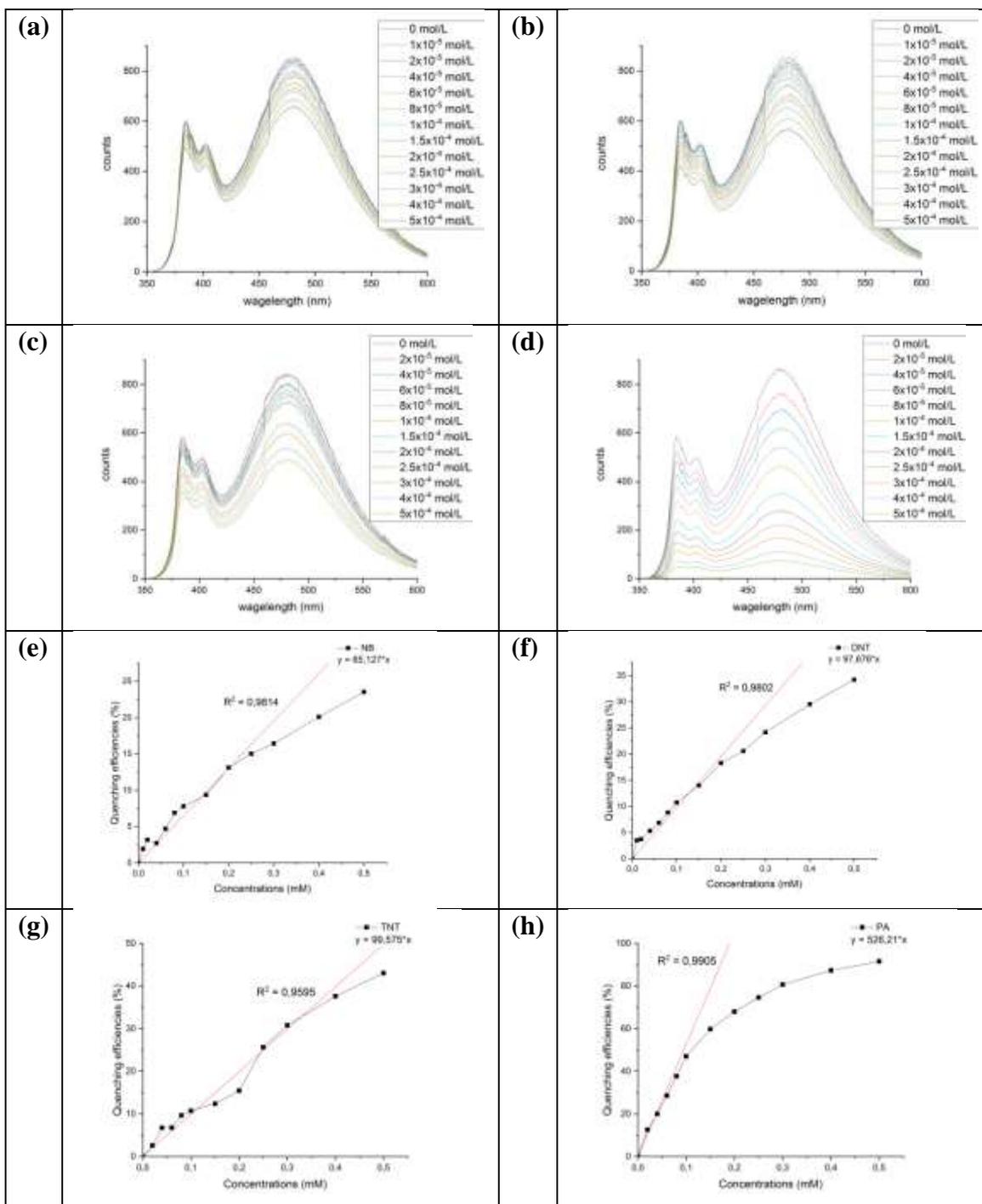


Рис. 11.4. Тушения флуоресценции **P4** (1.0×10^{-5} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 345 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 345 нм для раствора **P4**.

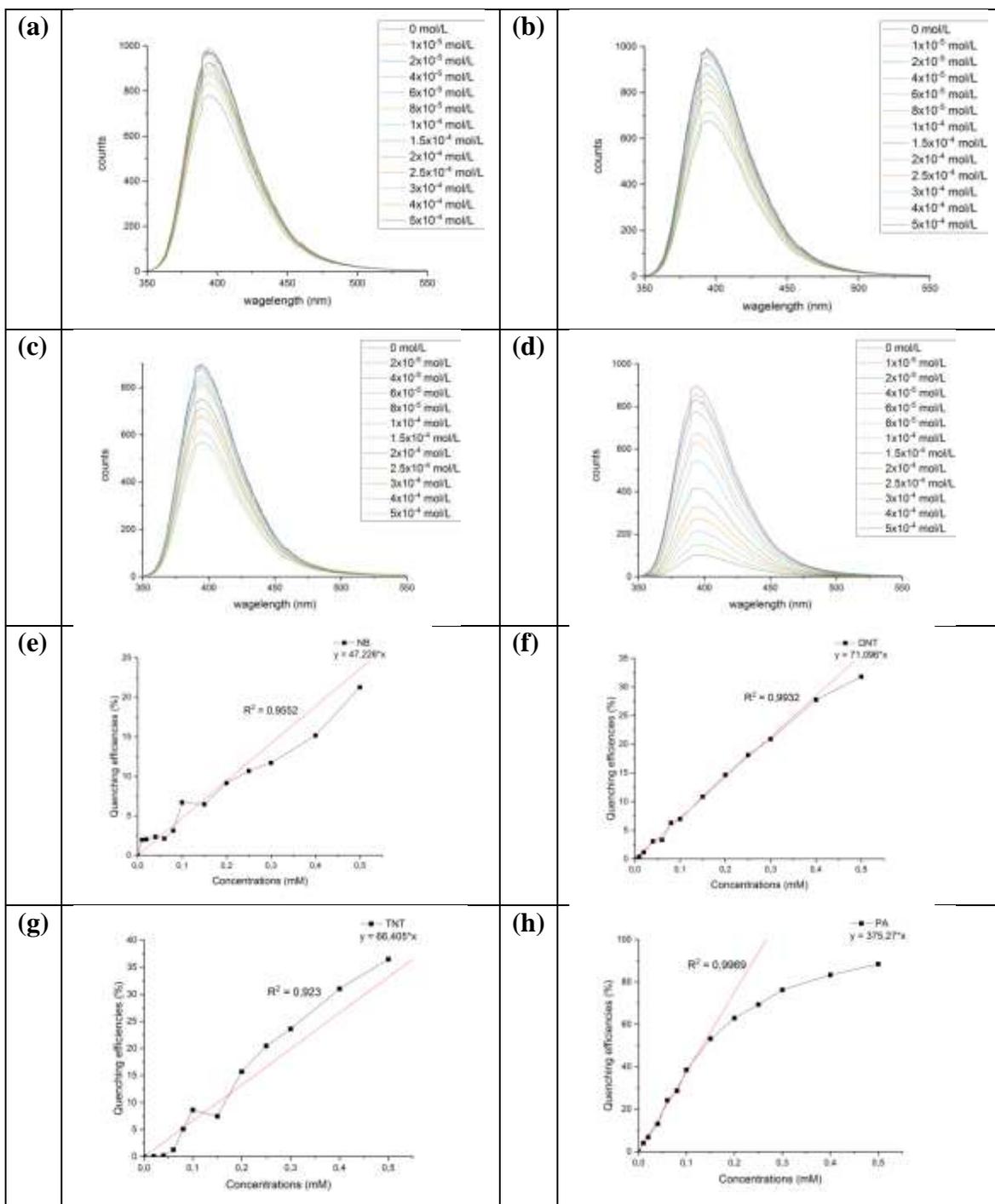


Рис. П1.5. Тушения флуоресценции **P5** (1.0×10^{-5} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 325 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 325 нм для раствора **P5**.

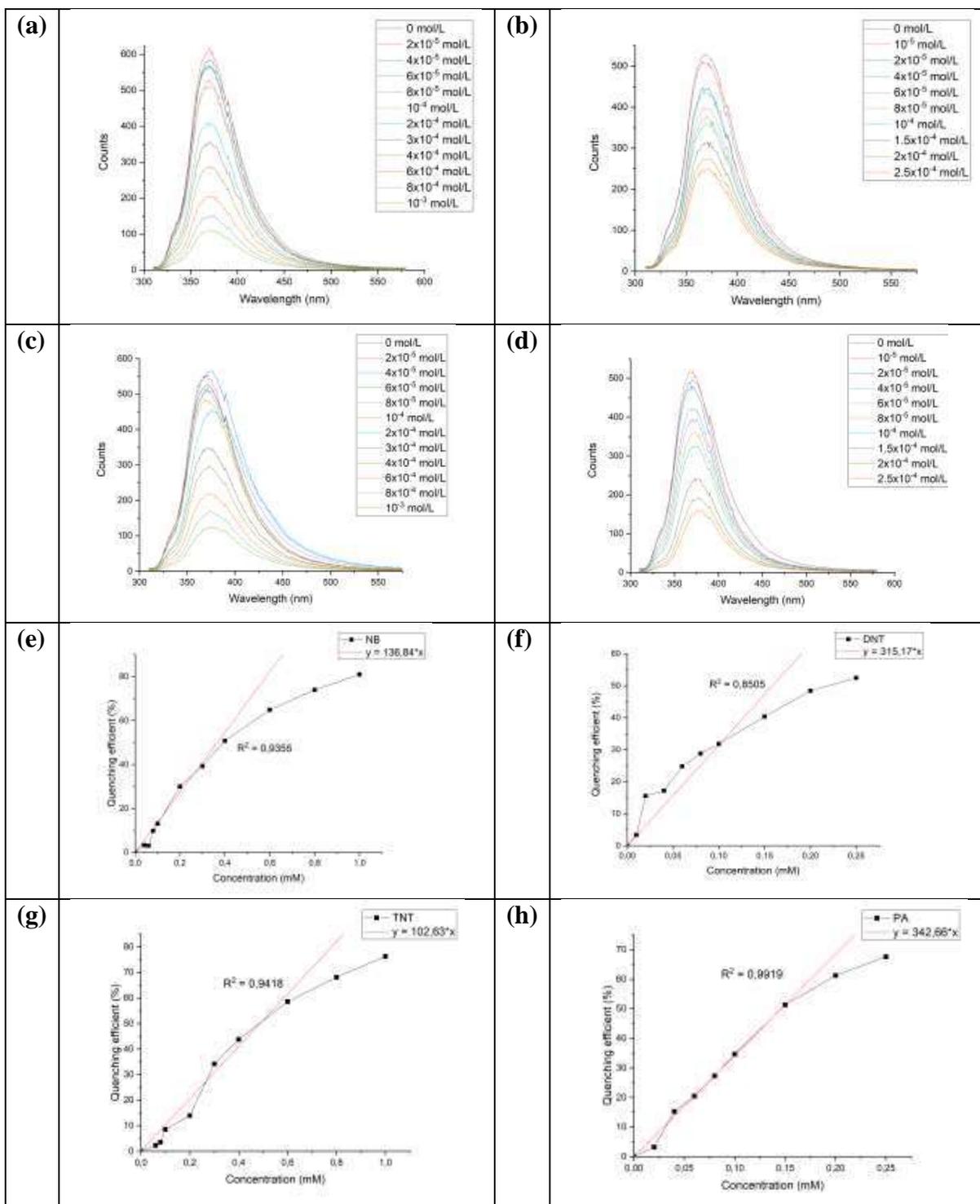


Рис. П1.6. Тушения флуоресценции **P6** (1.0×10^{-6} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 300 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 300 нм для раствора **P6**.

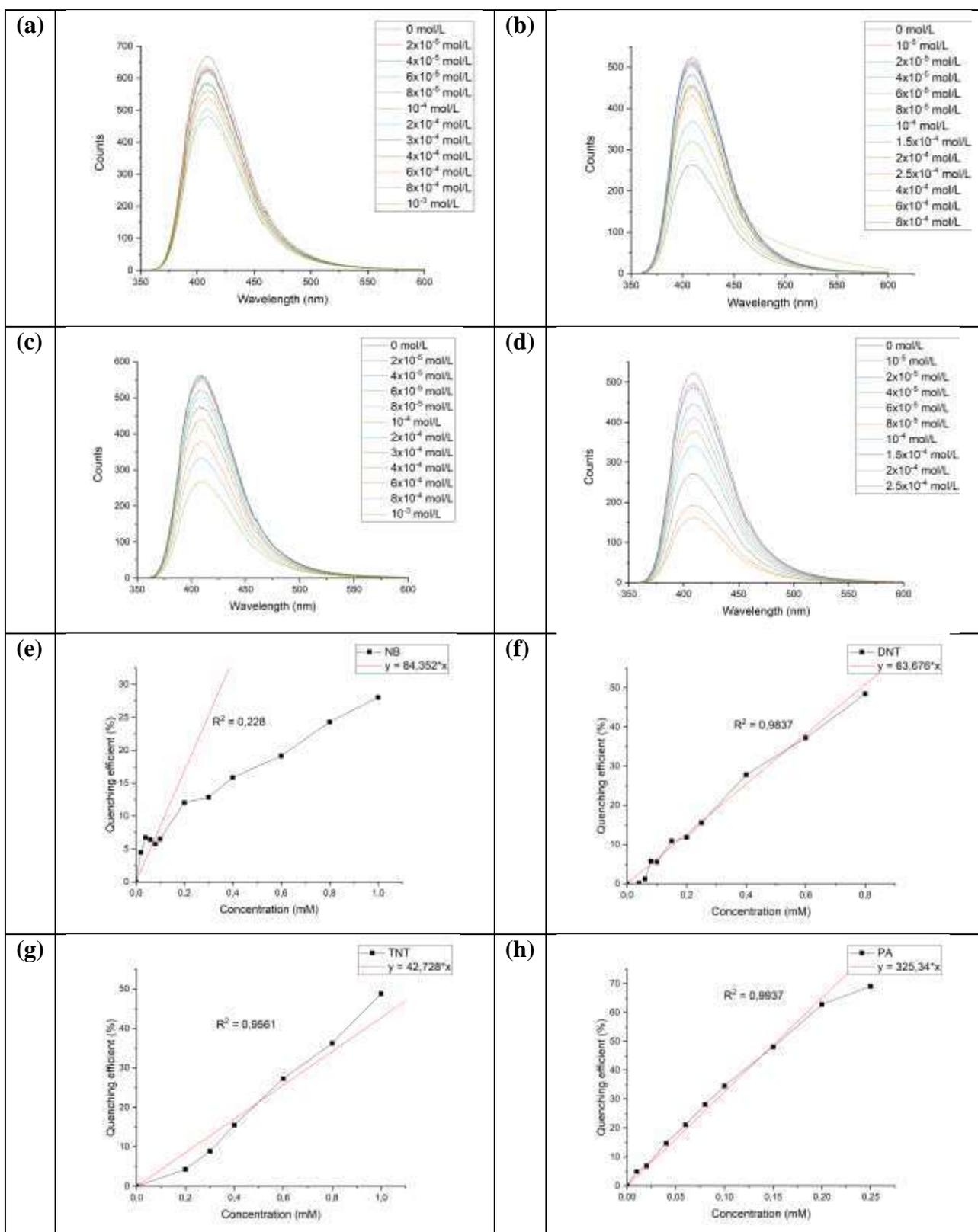


Рис. П1.7. Тушения флуоресценции **P7** (1.0×10^{-6} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 350 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH₂Cl₂ при длине волны возбуждения 350 нм для раствора **P7**.

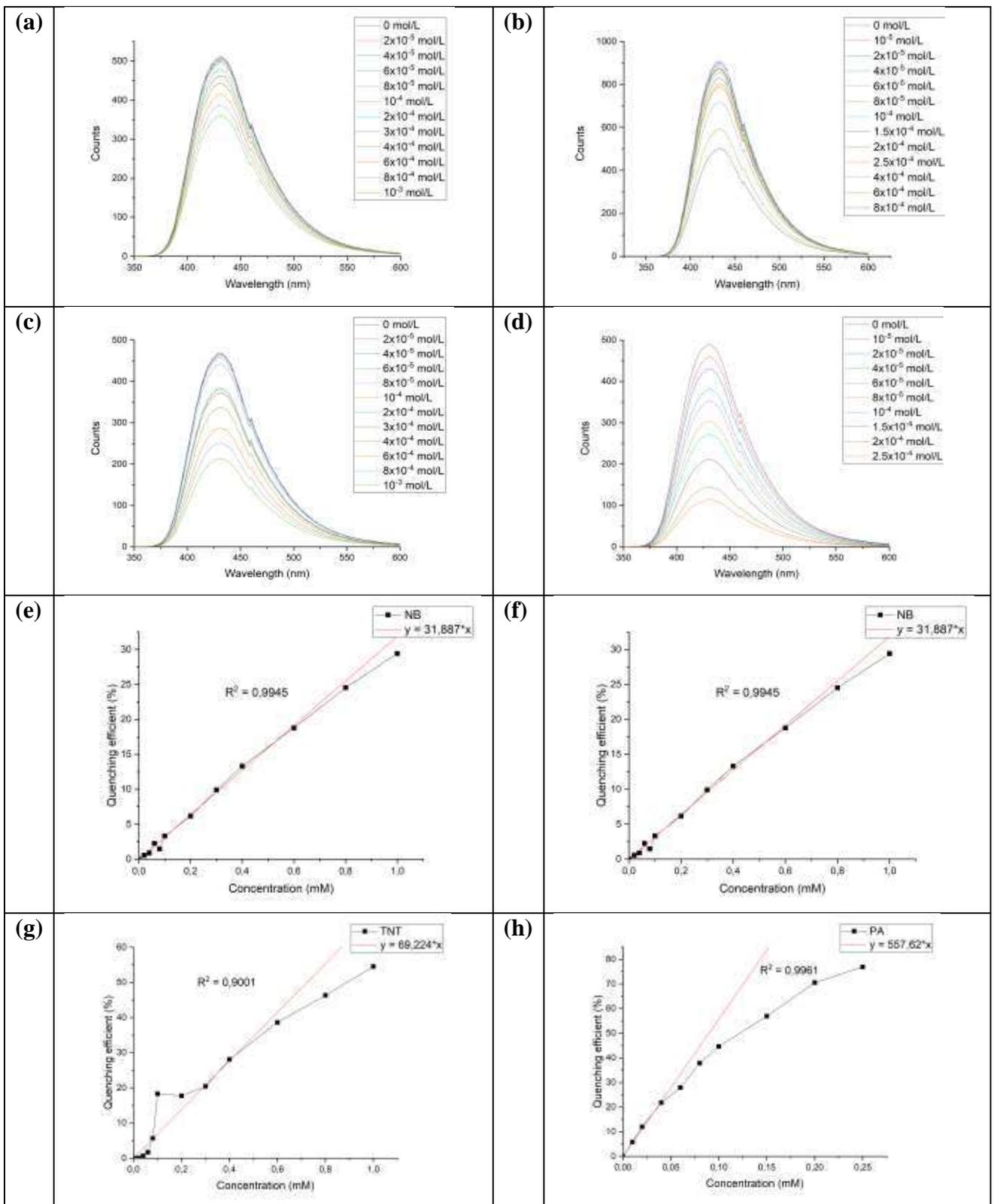


Рис. П1.8. Тушения флуоресценции **P8** (1.0×10^{-6} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 340 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 340 нм для раствора **P8**.

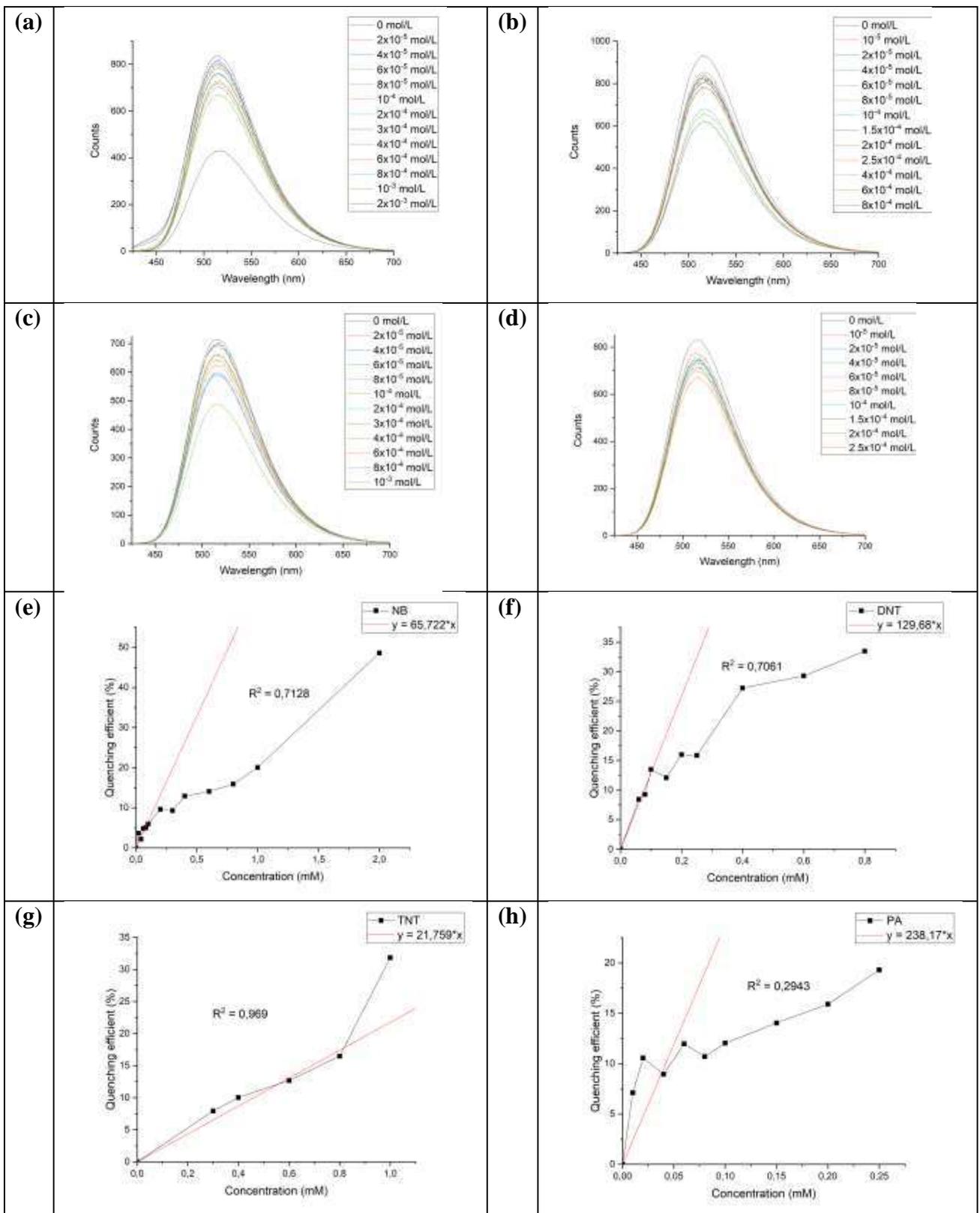


Рис. П1.9. Тушения флуоресценции **P9** (1.0×10^{-6} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 410 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 410 нм для раствора **P9**.

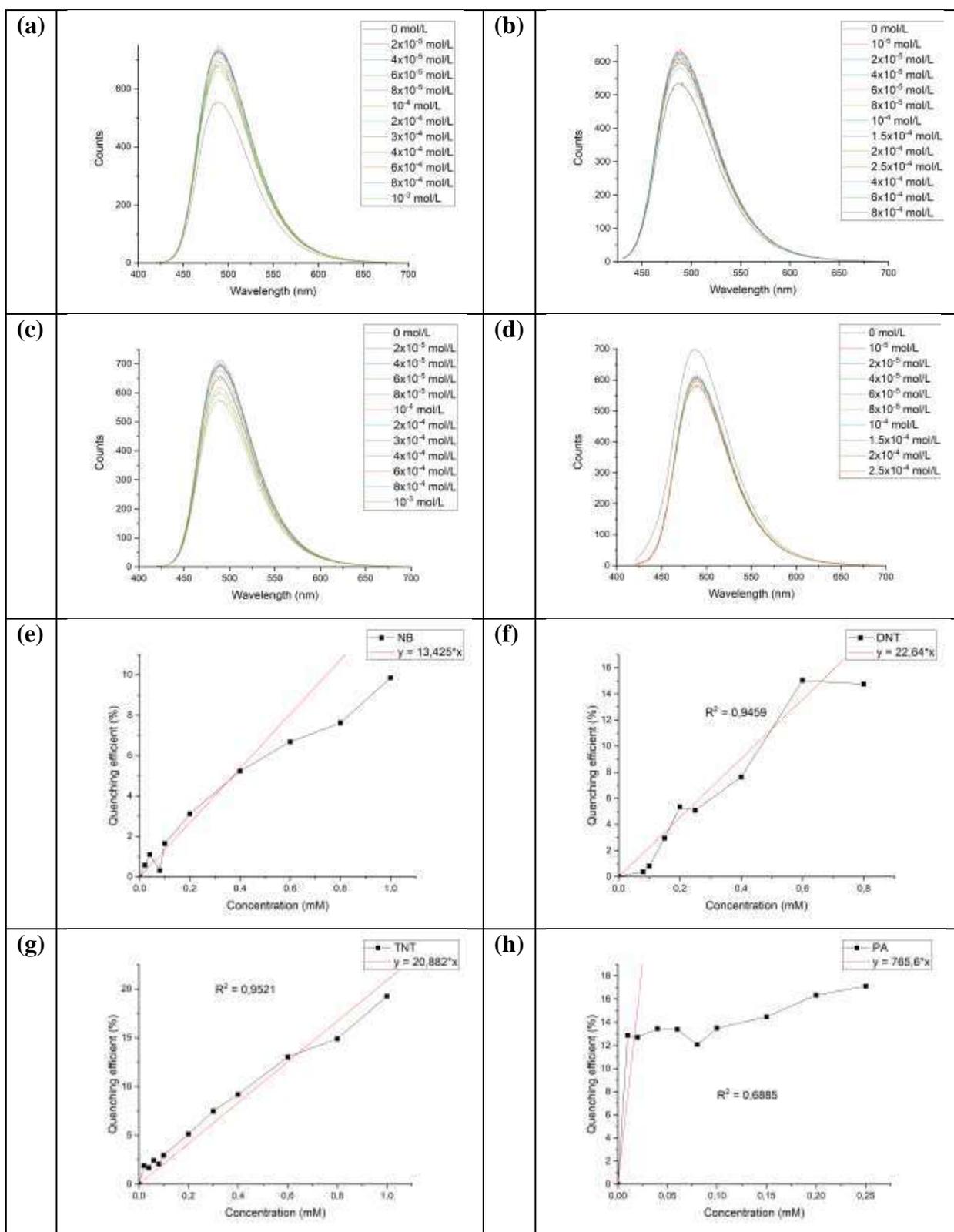


Рис. П1.10. Тушения флуоресценции **P10** (1.0×10^{-6} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 410 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 410 нм для раствора **P10**.

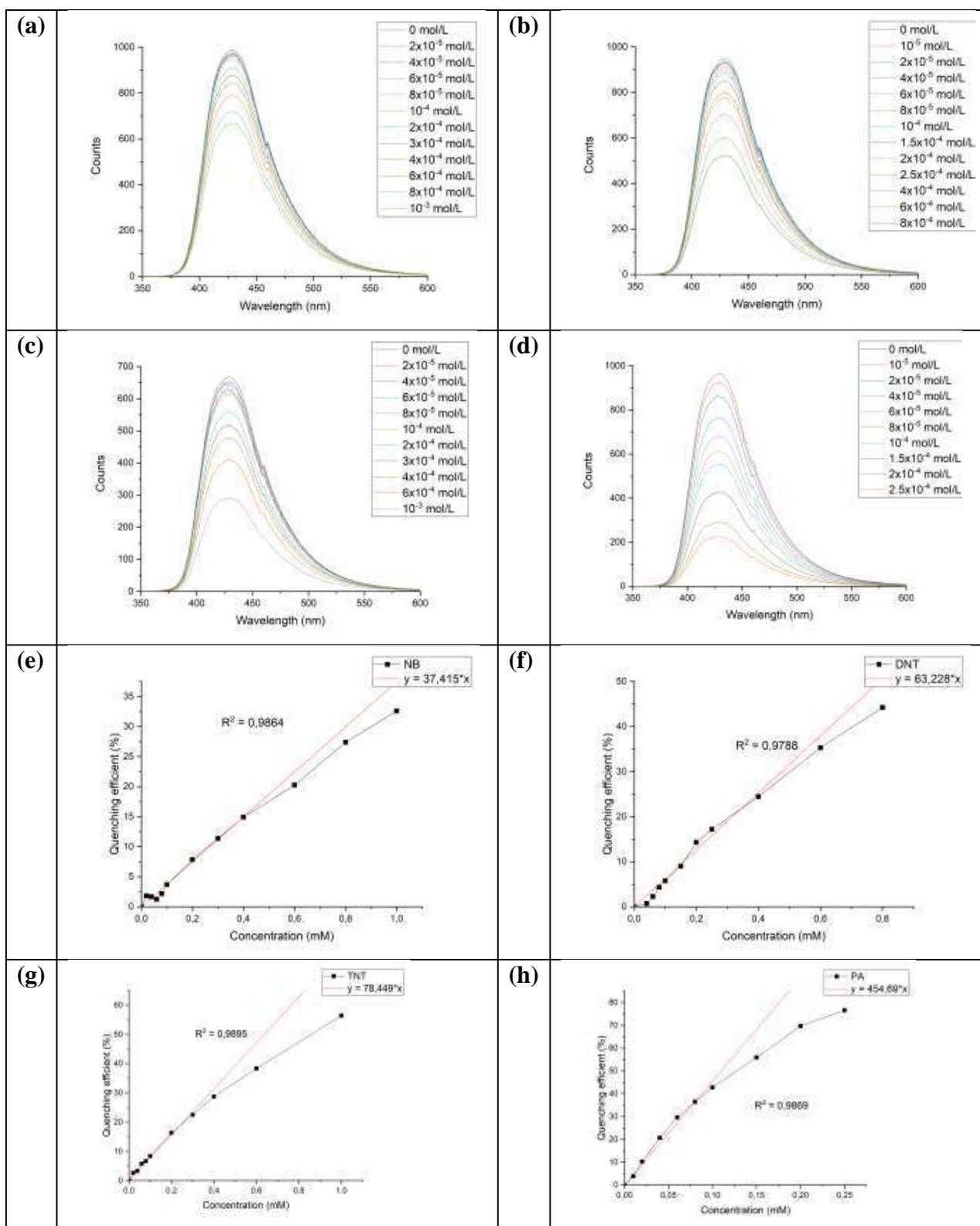


Рис. П1.11. Тушения флуоресценции **P11** (1.0×10^{-6} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 550 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH₂Cl₂ при длине волны возбуждения 550 нм для раствора **P11**.

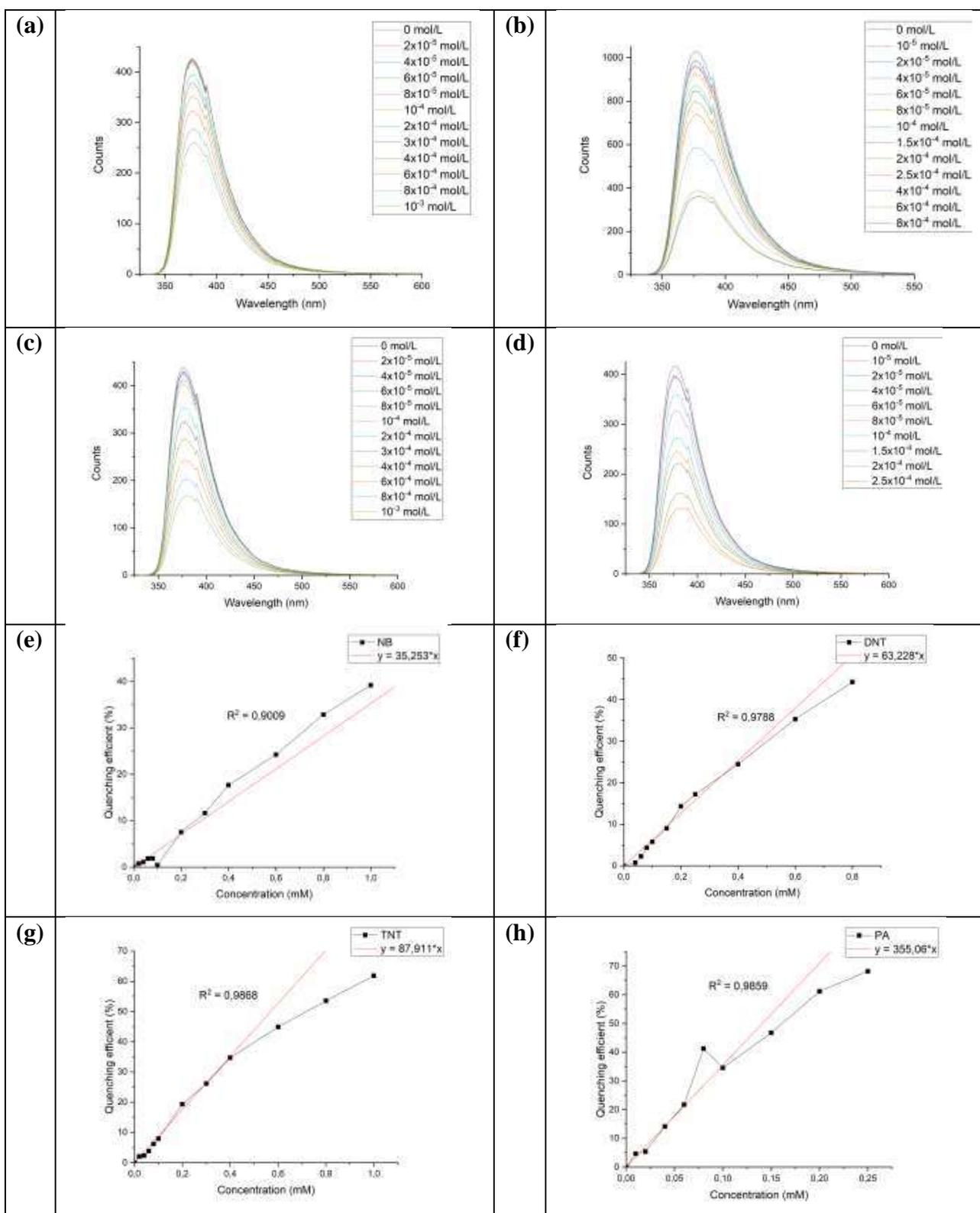


Рис. П1.12. Тушения флуоресценции **P12** (1.0×10^{-6} моль/л), в присутствии различных количеств NB (a), DNT (b), TNT (c) и PA (d), при длине волны возбуждения 320 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (e), DNT (f), TNT (g) и PA (h) в CH₂Cl₂ при длине волны возбуждения 320 нм для раствора **P12**.

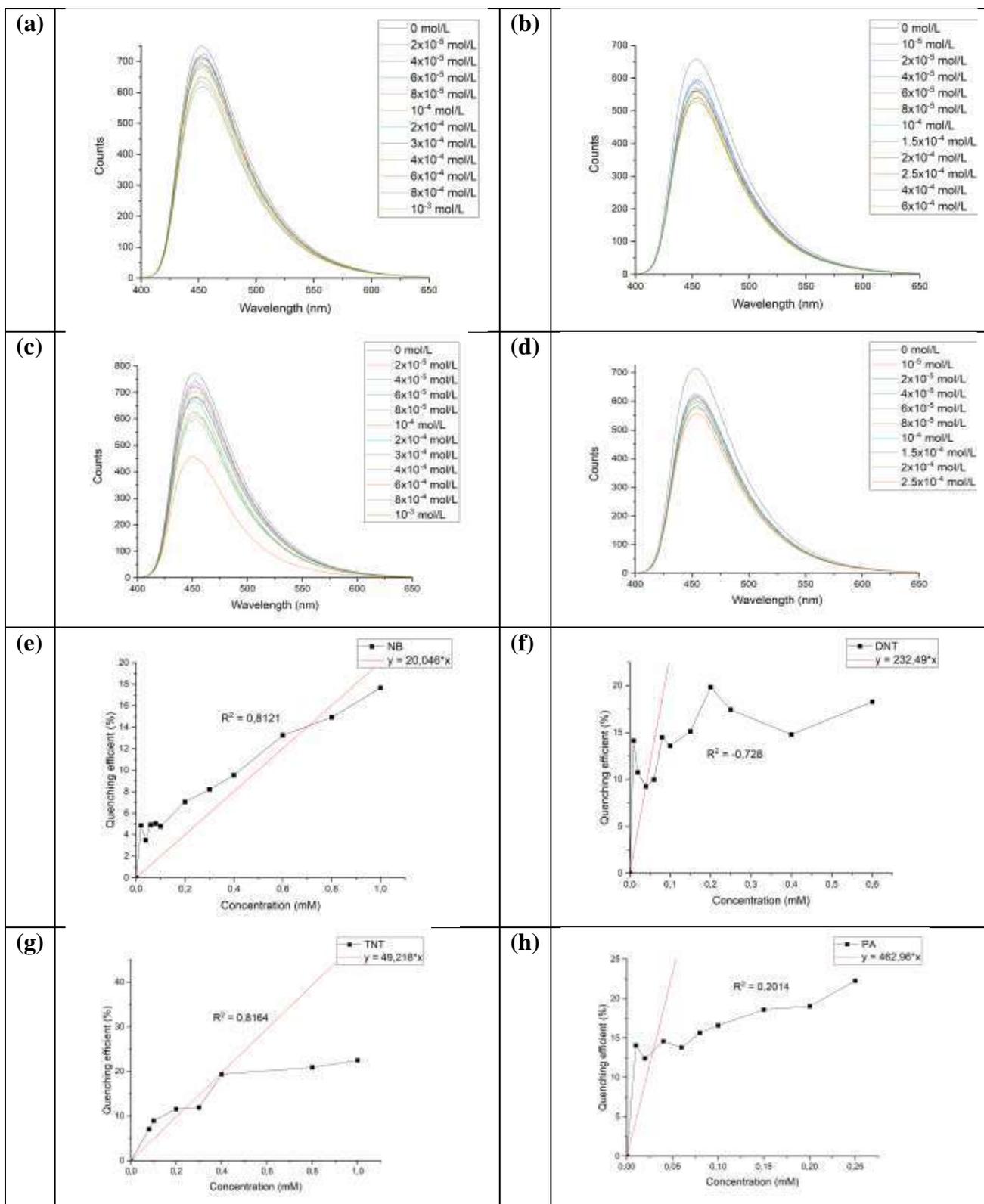


Рис. П1.13. Тушения флуоресценции **P13** (1.0×10^{-6} моль/л), в присутствии различных количеств NB (а), DNT (б), TNT (с) и PA (д), при длине волны возбуждения 390 нм. Графики Штерна-Фольмера в зависимости от концентрации NB (е), DNT (ф), TNT (г) и PA (h) в CH_2Cl_2 при длине волны возбуждения 390 нм для раствора **P13**.

Таблица П1.1 - Данные измерений времени жизни флуоресценции **P5** в DCM.

Комплекс	τ_1 , [нс]	f_1 , %	τ_2 , [нс]	f_2 , %	τ_{avg} , [нс]	χ^2
P5 (2×10^{-7} М)	1.09	98	2.73	2	1.12	1.197
P5+DNT (1×10^{-4} М)	0.99	86.4	1.65	13.6	1.08	1.142
P5+DNT (2×10^{-4} М)	1.04	94.1	1.96	5.9	1.10	1.069
P5+DNT (3×10^{-4} М)	1.02	88.2	1.68	11.8	1.09	1.200
P5+DNT (4×10^{-4} М)	1.06	96.2	2.19	3.8	1.10	1.185

τ – время жизни, f – дробный вклад, τ_{avg} – среднее время жизни, χ^2 – распределение хи-квадрат.

Таблица П1.2 - Данные измерений времени жизни флуоресценции **P13** в DCM.

Комплекс	τ_1 , [нс]	f_1 , %	τ_2 , [нс]	f_2 , %	τ_3 , [нс]	f_3 , %	τ_{avg} , [нс]	χ^2
P13 (2×10^{-7} М)	0.82	27.1	3.05	54.6	9.48	18.3	3.63	1.199
P13+DNT (5×10^{-5} М)	0.88	25.4	3.01	55.7	9.17	18.9	3.63	1.094
P13+DNT (1×10^{-4} М)	0.80	21.5	2.88	57.2	8.44	21.3	3.62	1.013
P13+DNT (2×10^{-4} М)	0.84	28.5	2.89	52.8	8.14	18.8	3.30	1.020
P13+DNT (3×10^{-4} М)	0.77	21.3	2.80	58.0	8.04	20.7	3.46	1.107
P13+DNT (4×10^{-4} М)	0.82	22.6	2.83	57.4	8.01	20.0	3.41	1.153
P13+DNT (8×10^{-4} М)	0.89	27.8	3.01	56.2	8.80	15.9	3.35	1.069

τ – время жизни, f – дробный вклад, τ_{avg} – среднее время жизни, χ^2 – распределение хи-квадрат.

Таблица П1.3 - Время обнаружения сенсорных материалов **M1**, **M4** и **M5** по отношению к парам нитроароматических веществ.

Материал	Аналит	Концентрация	Источник паров	Время обнаружения
M4	NB	347.8 ppm	насыщенные пары из объема 160 мл	1.8 секунд
M4	DNT	282.4 ppb	насыщенные пары из объема 160 мл	3.0 секунд
M4	TNT	5.8 ppb	насыщенные пары из объема 160 мл	14.6 секунд
M4	PA	943.6 ppt	насыщенные пары из объема 160 мл	не обнаружено в течение 50 секунд
M1	NB	363.5 ppm	насыщенные пары из объема 160 мл	2.1 секунд
M1	DNT	396.1 ppb	насыщенные пары из объема 160 мл	не обнаружено в течение 50 секунд
M1	TNT	5.8 ppb	насыщенные пары из объема 160 мл	не обнаружено в течение 50 секунд
M1	PA	943.6 ppt	насыщенные пары из объема 160 мл	не обнаружено в течение 50 секунд
M5	NB	363.5 ppm	насыщенные пары из	2.8 секунд

			объема 160 мл	
M5	DNT	386.1 ppb	насыщенные пары из объема 160 мл	4.6 секунд
M5	TNT	5,8 ppb	насыщенные пары из объема 160 мл	не обнаружено в течение 50 секунд
M5	PA	637.2 ppt	насыщенные пары из объема 160 мл	не обнаружено в течение 50 секунд
M4	NB	28 ppm	непрерывный поток	7.2 секунд
M4	NB	1 ppm	непрерывный поток	239 секунд
M4	DNT	26.3 ppb	непрерывный поток	не обнаружено в течение 100 секунд
M4	TNT	532.7 ppt	непрерывный поток	не обнаружено в течение 100 секунд
M1	NB	35.7 ppm	непрерывный поток	не обнаружено в течение 100 секунд
M5	NB	28.7 ppm	непрерывный поток	5.7 секунд
M5	NB	1 ppm	непрерывный поток	247 секунд
M5	DNT	25.2 ppb	непрерывный поток	98.7 секунд