

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

*На правах рукописи*



**Зен Еддин Мохамад**

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

1.4.3. Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в лаборатории гетероциклических соединений ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера Уральского отделения Российской академии наук и на кафедре органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, академик РАН, профессор,  
**Чарушин Валерий Николаевич**

Официальные оппоненты: **Стрельников Владимир Николаевич**, доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, директор филиала;

**Борщев Олег Валентинович**, доктор химических наук, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва, заведующий лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники;

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

Защита диссертации состоится «18» декабря 2024 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.06.09 по адресу: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=6523>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Поспелова Татьяна Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Развитие химии стиролов, модифицированных флуорофорами, является актуальным направлением исследований, имеющим своей целью создание новых полимерных светоизлучающих материалов – 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. 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, а полимерные микрошарики с добавками пирена являются основой флуоресцентных хемосенсоров для определения 2,4-динитротолуола (DNT) в концентрации  $10^{-9}$  в водных средах.

Детектирование взрывчатых веществ (ВВ) нитроароматического ряда на основе тушения флуоресценции привлекает большое внимание благодаря низкой стоимости датчиков, высокой скорости отклика, а также возможности дистанционного управления и чрезвычайно высокой чувствительности. В этом случае основными рабочими элементами служат флуорофоры, способные обратимо образовывать  $\pi$ -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, 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.

### **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 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 применения 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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , рентгеноструктурный 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-ариламино-стиролов, 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 стиролов и полимеров на их основе, разработке методов синтеза и структурной идентификации ранее неописанных 4-арил- и 4-N-ариламинозамещённых стиролов, 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-ти научных работах, в том числе в 6-ти научных статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, и 5-ти 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 выполнена 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, 74 рисунков. Библиографический список цитируемой литературы состоит из 318 наименований. за постоянное внимание и неоценимую помощь в проведении исследований

**Благодарность.** Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность коллективу ИОС УрО РАН, в частности, научному руководителю, академику РАН, д.х.н., проф., В.Н. Чарушину, директору ИОС УрО РАН, д.х.н, проф. РАН, Е.В. Вербицкому и в.н.с., к.х.н, Г.Л. Русинову за постоянное внимание и неоценимую помощь в проведении исследований; н.с., к.х.н., Е.Ф. Жилиной за исследование оптических и сенсорных свойств; с.н.с., к.х.н., М.Г. Первой и м.н.с., К.А. Чистякову за проведение хроматографических исследований; с.н.с., к.х.н., М.И. Кодессу и н.с., к.х.н., М.А. Ежиковой за проведение ЯМР исследований; с.н.с., к.х.н., Д.Л. Чижову и доценту, к.х.н., А.В. Пестову за ценные замечания в подготовке работы. Автор также благодарит сотрудникам Физико-технологического института УрФУ Р.Д. Чувашову, к.т.н. А.А. Барановой и к.ф.-м.н. К.О. Хохлову за определение чувствительности к парам нитроароматических соединений с использованием созданного ими оригинального детектора-обнаружителя.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования. В обзоре литературы (глава 1) обсуждаются методы синтеза 4-(гет)арил- и 4-(гет)ариламинозамещённых стиролов и данные об использовании полимеров на их основе. Результаты исследований и их обсуждение приведены в главе 2. В экспериментальной части (глава 3) описаны методики синтеза, оборудование, реактивы и материалы, а также методики синтеза.

### Глава 2. Обсуждение результатов

#### 2.1. Синтез и фотофизические свойства стиролов, модифицированных флуорофорными фрагментами

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

В зависимости от структуры исходных реагентов возможны два пути синтеза 4-арилстиролов по реакции Сузуки-Мияуры. В работе выбран путь, который основан на взаимодействии 4-бромстирола с соответствующими арилбороновыми кислотами, а в качестве модельной была выбрана реакция кросс-сочетания 1-бром-4-винилбензола **1** с 2-нафталинбороновой кислотой **2a** (Схема 1).

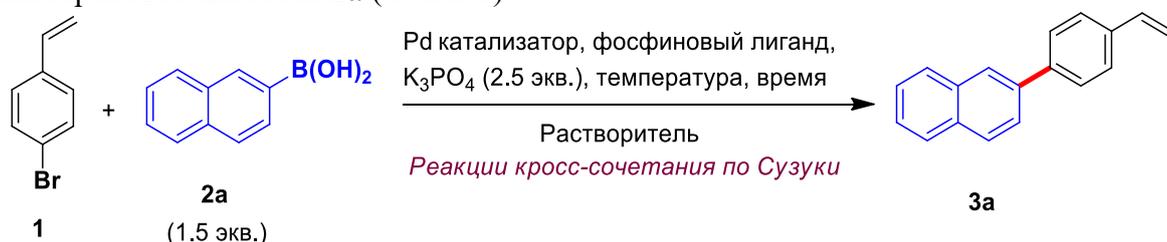


Схема 1

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

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

Общие условия: 1-бром-4-винилбензол (**1**) (182 мг, 1.0 ммоль), 2-нафталинбороновая кислота (**2a**) (345.45 мг, 1.5 ммоль), 2.5 экв.,  $K_3PO_4$  в 5 мл растворителя. MW – реакции в условиях микроволнового облучения (300 Вт). <sup>a</sup>При катализе Pd(OAc)<sub>2</sub> реакции проводили в атмосфере

аргона, при катализе DAPCu и PdCl<sub>2</sub> реакции проводили на воздухе; <sup>b</sup>Выход, определенный по данным ГХ–МС; <sup>c</sup>Препаративный выход.

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

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). 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. Структура 4-арилстиролов **3a-e** доказана на основании данных ЯМР и РСА, полученных для 9-(4-винилфенил)фенантрена **3c** и *N,N*-дифенил-4'-винил-[1,1'-бифенил]-4-амин **3e** (Рисунки 1 и 2).

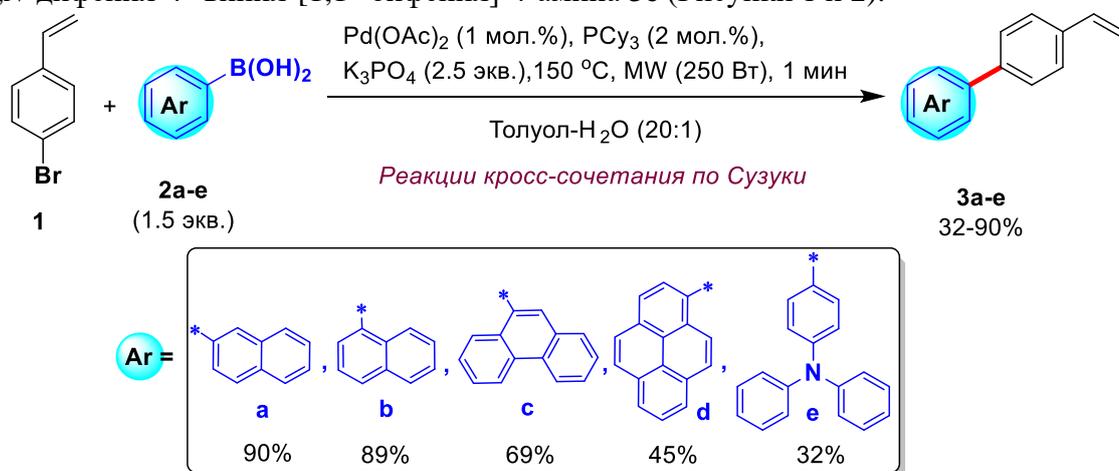


Схема 2

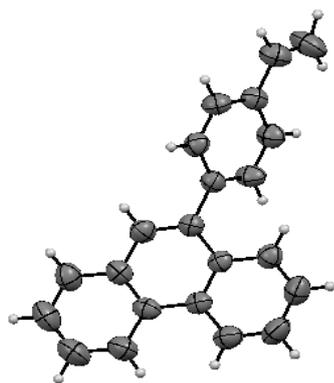


Рисунок 1. Структура соединения **3c** по данным РСА

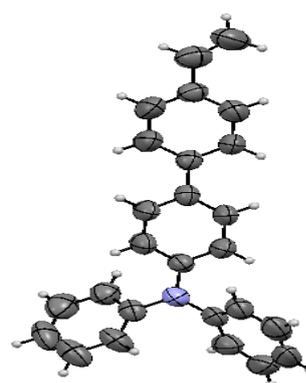
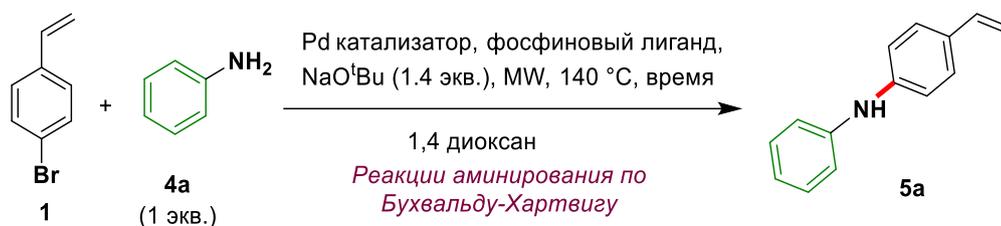


Рисунок 2. Структура соединения **3e** по данным РСА

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

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**, протекающая в 1,4-диоксане при 140 °С в условиях активации микроволновым излучением (Схема 3).



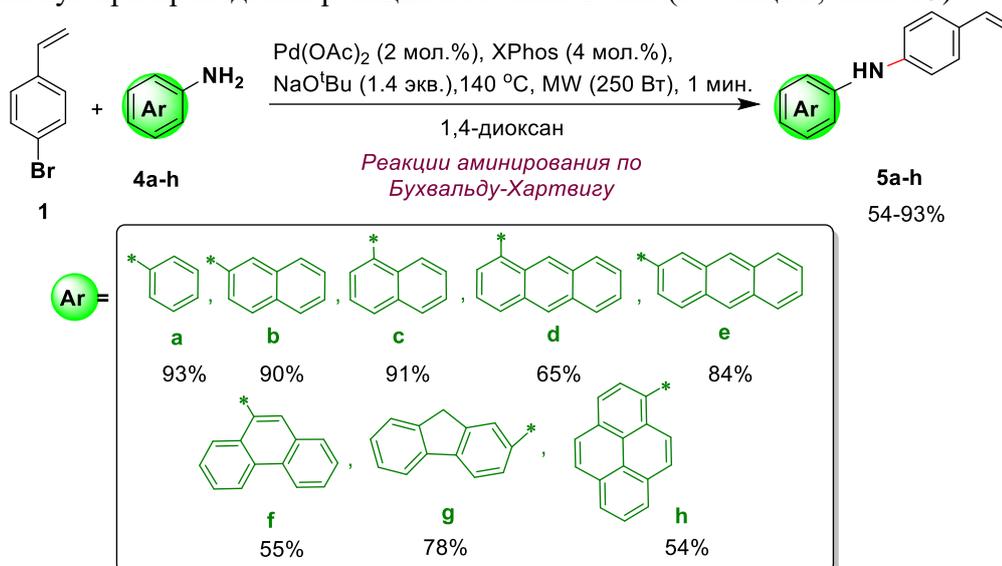
**Схема 3**

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

Опыт	Pd катализатор (мол.%)	Лиганд (мол.%)	Время, мин	Выход <b>5a</b> <sup>a</sup> , %
1	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	racBiNAP (4)	25	88
2	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	racBiNAP (4)	15	87
3	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	dppf (4)	15	88
4	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	PCy <sub>3</sub> (4)	15	81
5	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	PPh <sub>3</sub> (4)	15	35
6	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	P(o-tol) <sub>3</sub> (4)	15	39
7	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	Brettphos (4)	15	89
8	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	Xantphos (4)	15	84
9	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	XPhos (4)	15	95
10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (2)	-	15	52
11	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	XPhos (4)	10	97
12	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	XPhos (4)	5	97
13	Pd(OAc) <sub>2</sub> (2)	XPhos (4)	1	98 (93) <sup>b</sup>

Общие условия: 1-бром-4-винилбензол (**1**) (183 мг, 1 ммоль), анилин (**4a**) (93 мг, 1 ммоль), 1.4 экв., NaO<sup>t</sup>Bu в 5 мл 1,4-диоксана при 140 °C в условиях микроволнового облучения (300 Вт); <sup>a</sup>Выход, определенный по данным ГХ-ПИД; <sup>b</sup>Препаративный выход.

Анализ полученных данных показывает, что оптимальным является применение каталитической системы Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.02 экв.) и XPhos (0.04 экв.) в 1,4 диоксане (Таблица 2, опыты 11-13) в условиях микроволновой активации, что дает сопоставимые выходы по данным ГХ-ПИД, причем достаточно высокий препаративный выход соединения **5a** (93%) был достигнут при проведении реакции в течение 1 мин (Таблица 2, опыт 13).



**Схема 4**

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 4) и позволили получить соответствующие производные 4-N-ариламиностиролов **5a-h** с выходами от 54 до 93%. Структура 4-(N-арил)аминостиролов (**5a-h**) доказана на основании данных ЯМР и РСА, полученных для 4-(N-фенил)аминостирола **5a**, 4-N-(2-нафтил)аминостирола **5b** и 4-N-(9-фенантренил)аминостирола **5f** (Рисунки 3-5).

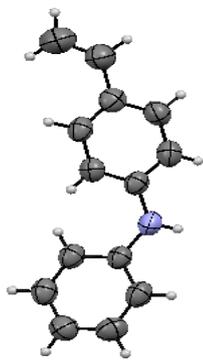


Рисунок 3. Структура соединения **5a** (РСА)

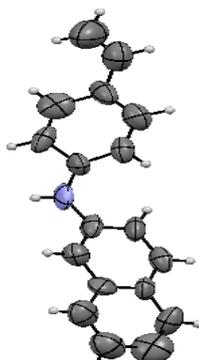


Рисунок 4. Структура соединения **5b** (РСА)

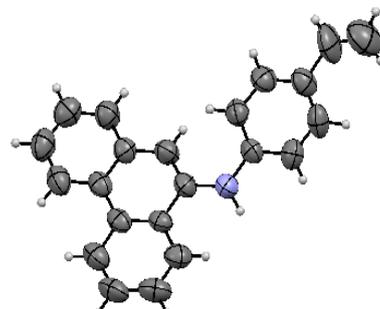


Рисунок 5. Структура соединения **5f** (РСА)

### 2.1.3. Исследование фотофизических свойств полученных стиролов

Фотофизические свойства 4-арилстиролов **3a-e** и 4-N-ариламиностиролов **5a-h** исследованы с использованием электронной спектроскопии в УФ-/видимом диапазоне и спектрофлуориметрии для растворов этих веществ в дихлорметане при комнатной температуре (Таблицы 3 и 4, Рисунки 6-9), а также исследованы в твёрдом виде для 4-N-ариламиностиролов **5a-h** (Таблица 4, Рисунок 10).

Таблица 3 - Оптические свойства 4-арилстиролов **3a-e** в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

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

$\epsilon_{\text{max}}$  — коэффициент экстинкции. <sup>a</sup>В качестве стандарта для определения относительного квантового выхода использован 1,10-дифенилантарацен при  $\lambda = 320$  нм ( $\Phi_{\text{F}} = 0.90$ ).

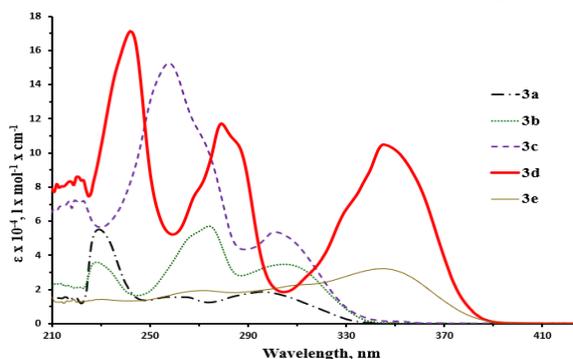


Рисунок 6. Спектры поглощения соединений **3a-e** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

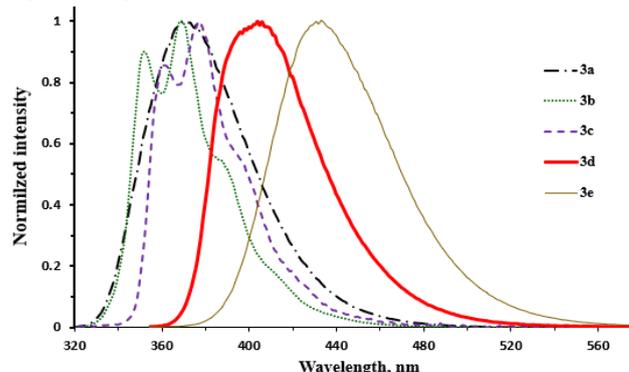
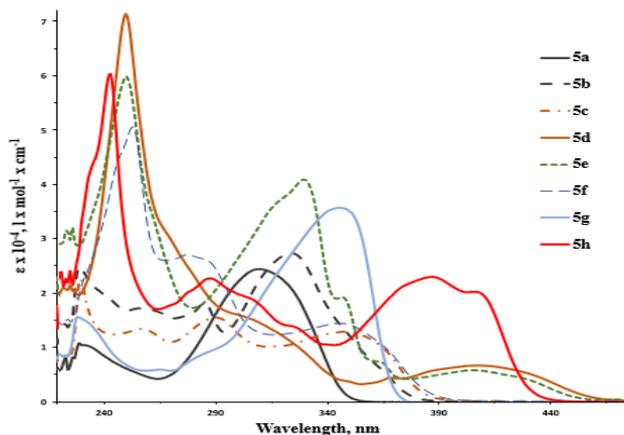


Рисунок 7. Спектры эмиссии соединений **3a-e** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Полосы поглощения 4-арилстиролов **3a-e** наблюдаются в диапазонах 350–295 и 275–255 нм и их можно отнести к  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам (Рисунок 6).

Выраженная флуоресценция соединений **3a-e** наблюдается в диапазоне 340–450 нм (Рисунок 7). При этом в спектрах эмиссии **3b** и **3c** проявляется колебательная структура, связанная с наличием остатков нафталина и фенантрена, соответственно. Для образцов **3a** и **3d**, вероятно благодаря увеличению жесткости системы, в спектрах эмиссии наблюдается лишь один пик. Наибольшие относительные квантовые выходы флуоресценции зафиксированы для соединений **3b** и **3e** ( $\Phi_F = 0.90$ ).

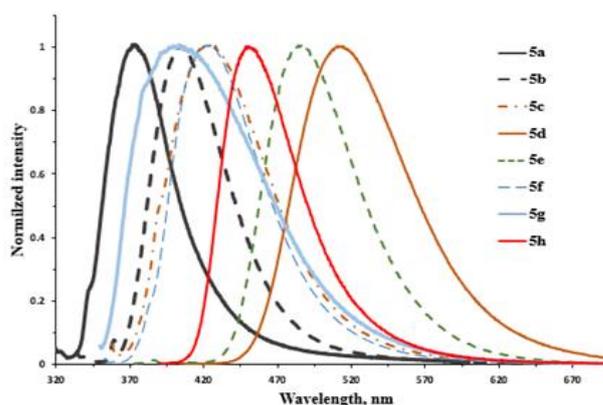
Полосы поглощения 4-N-ариламиностиролов **5a-h** наблюдаются в диапазонах 430–300 и 300–220 нм. Для длинноволновых максимумов поглощения в ряду **5b-h** характерны bathochromные сдвиги по сравнению с **5a** за счет расширения ароматических систем (Рисунок 8).



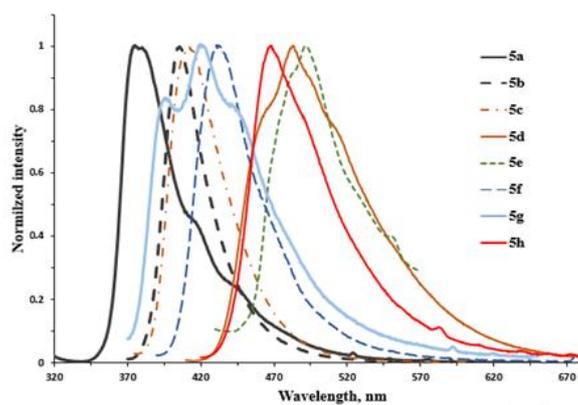
**Рисунок 8.** Спектры поглощения соединений **5a-h** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Все соединения **5a-h** имеют полосу флуоресценции в диапазоне 350–530 нм, что, скорее всего, связано с эмиссией 4-N-ариламинофенильного фрагмента (Рисунок 9). Стоит подчеркнуть, что для фенил- и флуоренилзамещенных соединений **5a** и **5g** пики ФЛ следует отнести к эмиссии мономеров, а для остальных производных **5b-5f** и **5h** эти пики следует отнести к эксимерной эмиссии.

При переходе от раствора к твердому состоянию (порошки) полосы флуоресценции **5a** и **5g** приобретают колебательную структуру (Рисунок 10).



**Рисунок 9.** Спектры эмиссии соединений **5a-h** в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



**Рисунок 10.** Спектры эмиссии соединений **5a-h** в твёрдом виде

**Таблица 4** - Оптические свойства 4-N-ариламиностиролов **5a-h** в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и в твёрдом виде.

Соединение	Поглощение		Флуоресценция							
			В растворе CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				В твёрдом состоянии			
	$\lambda_{\max}$ (нм)	$\epsilon_{\max} \times 10^3$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Возбуждение, $\lambda_{\max}$ (нм)	Эмиссия, $\lambda_{\max}$ (нм)	$\tau_{\text{avg}}$ , (нс)/ $\chi^2$	$\Phi_F^a$	Возбуждение, $\lambda_{\max}$ (нм)	Эмиссия, $\lambda_{\max}$ (нм)	$\tau_{\text{avg}}$ , (нс)/ $\chi^2$	$\Phi_F^a$
<b>5a</b>	310 230	24.4 10.4	310	373	1.51/1.141	0.24	270 356	375 380 420	1.35/1.166 1.45/1.214 2.09/1.020	0.20
<b>5b</b>	324 285 256	27.1 18.0 17.1	284 321	405	4.04/1.116	0.24	350 385	406	7.21/1.129	0.22
<b>5c</b>	345 290 257	12.8 15.4 13.4	257 290 344	424	3.94/1.061	0.30	350 385	412	4.00/1.096	0.26
<b>5d</b>	408 250	6.6 72.0	250 409	514	9.24/1.097	0.65	350 427	483	3.48/1.160	0.08
<b>5e</b>	405 364 347 329	5.7 6.9 18.5 39.7	250 325 404	485	9.17/1.106	0.56	350 400	492	3.42/1.202	<0.01
<b>5f</b>	346 277 253	14.4 26.8 50.5	251 279 341	423	4.58/1.126	0.25	345 408	433	1.32/1.067	0.05
<b>5g</b>	345 230	35.6 17.0	338	400	2.65/1.068	0.34	379	395 419 450	0.56/1.178 1.08/0.995 1.56/1.201	0.14
<b>5h</b>	407 387 287	20.3 23.0 23.0	244 290 385	450	3.78/1.033	0.73	345 440	468	0.61/1.297	0.05

<sup>a</sup>  $\Phi_F$  значения абсолютных квантовых выходов были определены с помощью интегрирующей сферы SC-30 спектрофлуориметра FS5 Edinburgh Instrument.

$\tau_{\text{avg}}$  — среднее время затухания флуоресценции,  $\chi^2$  — хи-квадратное распределение.

Для стиролов **5a-h** наблюдается сдвиг полос поглощения и эмиссии в длинноволновую область по сравнению со стиролом **3a-e**.

Измерены абсолютные квантовые выходы веществ в растворах дихлорметана и в твердом состоянии. Наибольшие абсолютные квантовые выходы флуоресценции в дихлорметане зафиксированы для соединений **5d** и **5h** ( $\Phi_F = 0.65, 0.73$ ), соответственно. В твердом состоянии значения квантовых выходов этих соединений значительно ниже ( $<0.26$ ), что характерно при наличии в флуорофорах плоских полиареновых фрагментов (Таблица 4).

## 2.2. Синтез и фотофизические свойства полимеров на основе стиролов

### 2.2.1. Синтез полимеров на основе 4-арил- и 4-N-ариламиностиролов

Синтезированы статистические сополимеры стиролов с 4-арилстиролами (**3a-e**) (**P1-P5**) и 4-N-ариламиностиролами (**5a-h**) (**P6-P13**) в мольном соотношении 10: 1; для оценки содержания флуорофорных фрагментов в сополимерах синтезирован гомополимер **P14** путем полимеризации 4-пиренилстирола **3d**. Условия радикальной полимеризации в ТГФ были оптимизированы для получения более высокого выхода сополимера и достижения наименьшей полидисперсности (PDI) (Схема 5).

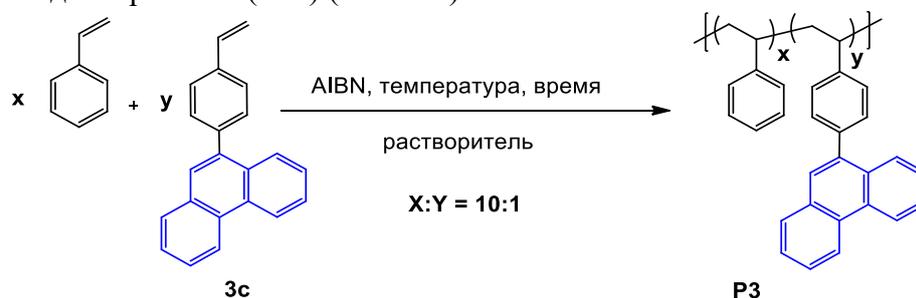


Схема 5

Таблица 5 - Оптимизация сополимеризации стиролов с 9-(4-винилфенил)фенантреном **3c**.

Опыт	AIBN, (мол.%)	Выход, %	Mw	Mn	PDI
1	0.5	52	7800	4200	1.8
2 <sup>d</sup>	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 <sup>a</sup>	1.5	80	16000	9800	1.6
7 <sup>b</sup>	1.5	84	24000	14400	1.6
8 <sup>c</sup>	1.5	70	31500	19100	1.7
9 <sup>e</sup>	1.5	31	11500	4100	2.8

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; <sup>a</sup> в 2 мл ТГФ при 80°C/12 ч; <sup>b</sup> в 0.5 мл ТГФ при 80°C/3 ч; <sup>c</sup> в 0.3 мл ТГФ при 80°C/2 ч. <sup>d</sup> в толуоле. <sup>e</sup> Реакции при микроволновом облучении в 5 мл ТГФ при 100°C/3 ч.

Изучено влияние количества инициатора и ТГФ, температуры и времени реакции (Таблица 5). При полимеризации в толуоле выход соединения **P3** был в два раза ниже, чем в ТГФ (Таблица 5, опыт 2). Полимеризация при микроволновом облучении не улучшила выход целевого продукта **P3** (Таблица 5, опыт 9).

Анализ результатов показал, что 1.5 мол.% инициатора AIBN в 0.5 мл ТГФ при 80°C в течение 3 ч оказались оптимальными условиями, обеспечивающими наилучший выход полимера **P3** и наименьшую полидисперсность PDI (Таблицу 5, опыт 7).

Оптимальные условия реакции использованы для сополимеризации стиролов 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**; а также для полимеризации 4-

пиренилстирола **3d** с целью получения полимеров **P1–P14** (Схема 6). Результаты полимеризации и термические свойства полимеров приведены в таблице 6.

Композиции (X: Y) сополимеров **P1–P5** были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  путем сравнения интегральных площадей пиков, характерных для флуорофорных фрагментов, с пиками арильных остатков. Для всех сополимеров **P1–P5** получено наличие 9-10 полистирольных звеньев на 1 флуорофорный фрагмент.

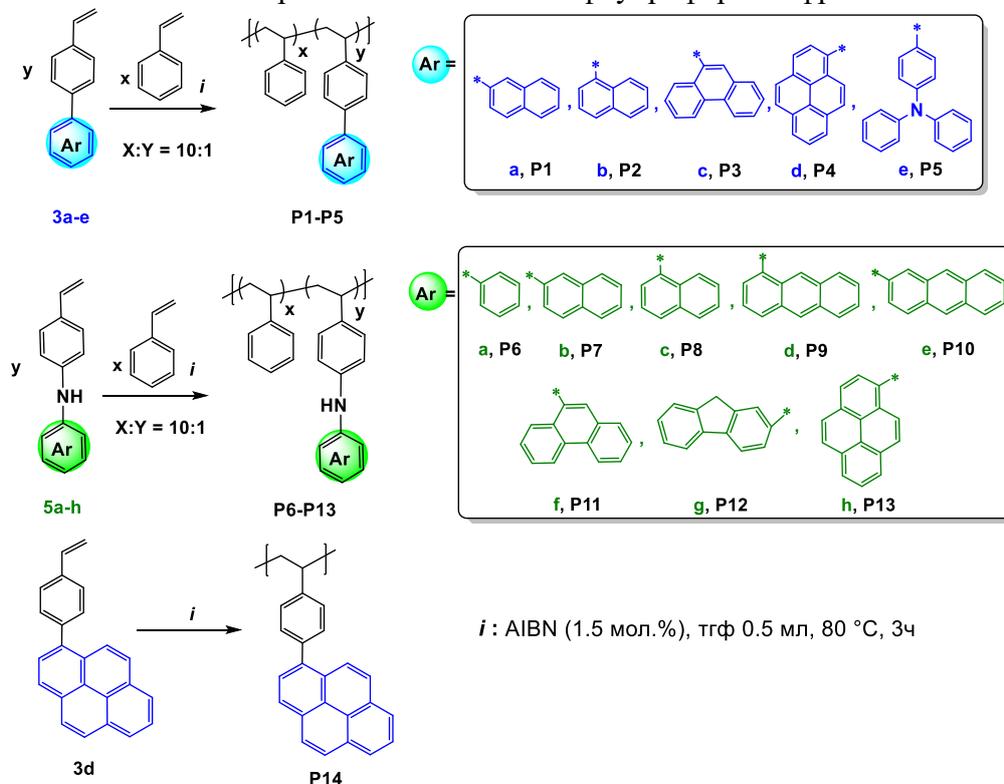


Схема 6

Таблица 6. Результаты полимеризации и термические свойства полимеров **P1–P14**.

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

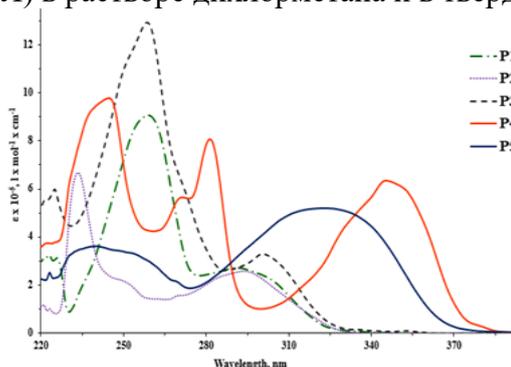
Общие условия: 4-арилстиролы **3a-e**, 4-ариламиностиролы **5a-h** (100 мг, 1 экв.), стирол (10 экв.) и AIBN (1.5 мол.%) в 0.5 мл ТГФ при 80°C/3 ч. <sup>a</sup> 4-пиренилстирол **3d** (200 мг) и AIBN (1.5 мол.%) в 0.5 мл ТГФ при 80°C/3 ч.

Композиции (X: Y) сополимеров **P6–P13** были охарактеризованы с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$  путем сравнения интегральных интенсивности ароматических и алифатических протонов NH в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , что позволило приблизительно оценить соотношение X и Y в полученных сополимерах, которое составило от 8 (для **P10** и **P12**) до 14 (для **P11**) полистирольных звеньев на 1 флуорофорный фрагмент.

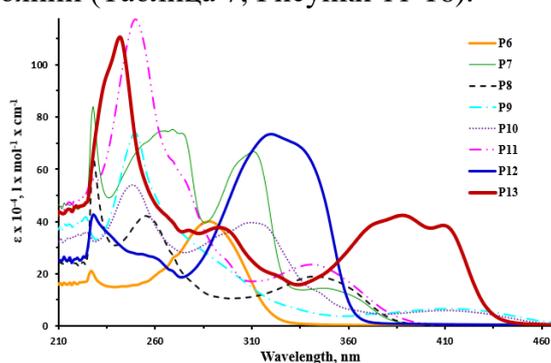
Термическую стабильность синтезированных сополимеров исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в потоке аргона. Температуры разложения  $T_d$  для всех сополимеров оказалась выше  $365^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о хорошей термической стабильности полученных полимеров. Следует также отметить, что температура разложения для гомополимера **P14** ( $412^\circ\text{C}$ ) оказалась выше, чем для сополимера **P4** ( $395^\circ\text{C}$ ). Термическое разложение всех сополимеров **P1–P13** протекало по пути деполимеризации полимера, аналогично полистиролу.

### 2.2.2. Исследование фотофизических свойств полученных полимеров

Фотофизические свойства полученных сополимеров **P1–P13** исследовали при комнатной температуре с помощью электронной и фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ) в растворе дихлорметана и в твердом состоянии (Таблица 7, Рисунки 11-16).

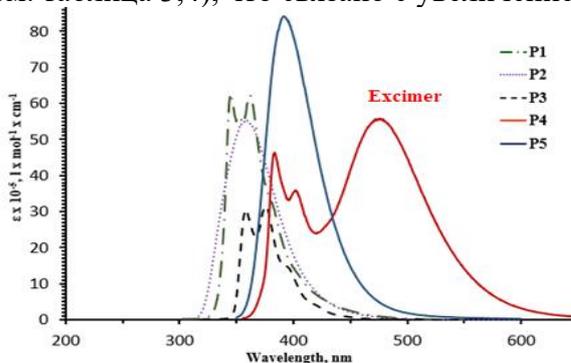


**Рисунок 11.** Спектры поглощения сополимеров **P1–P5** в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

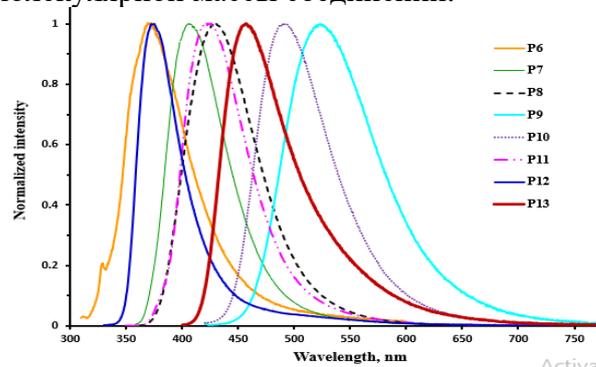


**Рисунок 12.** Спектры поглощения сополимеров **P6–P13** в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

УФ–видимые спектры сополимеров **P1–P5** содержат полосы поглощения с максимумами при 350-270 нм, соответствующими поглощению 4-арилфенильных заместителей (Рисунок 11). Для длинноволновой полосы поглощения характерен батохромный сдвиг в ряду  $\text{P1} \approx \text{P2} < \text{P3} < \text{P5}, \text{P4}$  за счет расширения ароматической системы и увеличения сопряжения (уменьшения разности энергий  $\pi\text{-}\pi^*$  перехода). Для 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 (Рисунок 12). Длинноволновые максимумы поглощения демонстрировали батохромные сдвиги для рядов **P7–P13** по сравнению с **P6** за счет расширения ароматических систем. Значения молярных коэффициентов поглощения ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) исследуемых сополимеров (таблица 7) закономерно увеличиваются по сравнению со значениями соответствующих мономеров (см. таблица 3,4), что связано с увеличением молекулярной массы соединений.



**Рисунок 13.** Спектры эмиссии сополимеров **P1–P5** в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



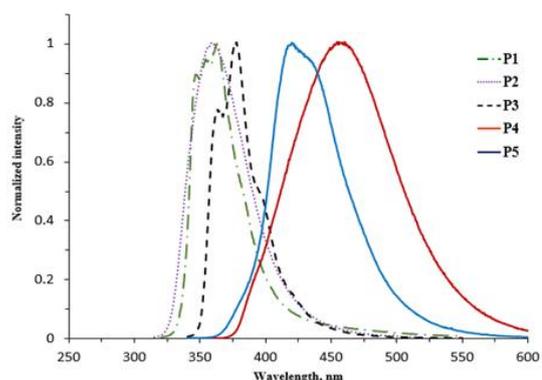
**Рисунок 14.** Спектры эмиссии сополимеров **P6–P13** в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Сополимеры **P1–P5** имеют полосу флуоресценции (ФЛ) в диапазоне 350-450 нм, а сополимеры **P6–P13** в диапазоне 350-530 нм (Рисунки 13,14). Спектры ФЛ сополимеров **P1**, **P3**, и **P4** имеют колебательную структуру этой полосы (в отличие от **P2** и **P5**). Спектр ФЛ полимера **P4**, в дополнение к структурированным полосам (III,V), также показывает полосу

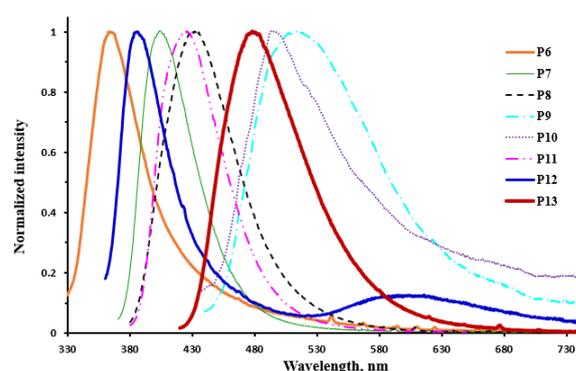
бесструктурной флуоресценции с большей длиной волны с центром при 478 нм, что объясняется излучением эксимеров молекул пирена (Рисунок 13).

В спектрах флуоресценции **P1**, **P3-P5** и **P7-P13** по сравнению со спектрами **P2** и **P6**, соответственно, наблюдается bathochromный сдвиг полосы флуоресценции, что обусловлено увеличением сопряжения  $\pi$ - $\pi$  системы (Рисунки 13,14).

При сравнении спектров флуоресценции сополимеров, у которых заместители одинаковые (**P1**, **P7**), (**P2**, **P8**), (**P3**, **P11**) и (**P4**, **P13**), выявлено, что полимеры с аминогруппой **P7**, **P8**, **P11** и **P13** имеют одну полосу флуоресценции, соответствующую излучению эксимера (Рисунок 14). В спектрах сополимеров без аминогруппы **P1**, **P2**, **P3** и **P4** наблюдаются полосы флуоресценции арилстирольных заместителей (Рисунок 13). 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.



**Рисунок 15.** Спектры эмиссии сополимеров **P1-P5** в твёрдом состоянии



**Рисунок 16.** Спектры эмиссии сополимеров **P6-P13** в твёрдом состоянии

При переходе от раствора к твердому порошку эмиссия сополимеров **P4** и **P5** заметно изменяется (Рисунок 15). Спектр излучения каждого полимера состоит из одной полосы при 457 и 420 нм соответственно. Для сополимеров **P6** и **P12** пики ФЛ в твёрдом состоянии следует отнести к эмиссии мономерных фрагментов (Рисунок 16). Для остальных полимеров **P7-P11**, **P13** эти пики следует отнести к эксимерной эмиссии. 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.

Для всех соединений определены квантовые выходы (таблица 7). Умеренные и высокие значения квантовых выходов (0.20 – 0.73) наблюдаются для растворов  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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.

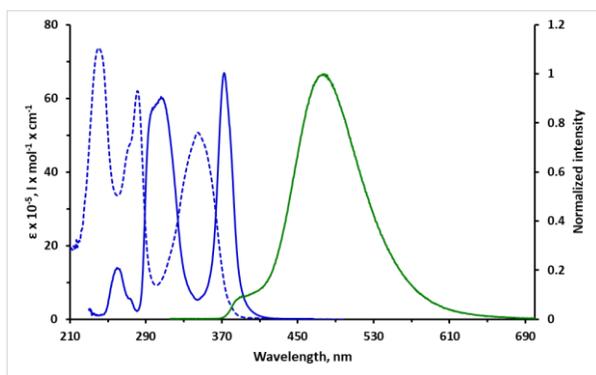
**Таблица 7.** Оптические свойства полимеров **P1-P13** в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и в твёрдом виде.

Сополимер	Поглощение		Флуоресценция							
			В растворе CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				В твёрдом состоянии			
	$\lambda_{\max}$ (нм)	$\varepsilon_{\max} \times 10^3$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Возбуждение, $\lambda_{\max}$ (нм)	Эмиссия, $\lambda_{\max}$ (нм)	$\tau_{\text{avg}}$ , (нс)/ $\chi^2$	$\Phi_F^a$	Возбуждение, $\lambda_{\max}$ (нм)	Эмиссия, $\lambda_{\max}$ (нм)	$\tau_{\text{avg}}$ , (нс)	$\Phi_F^a$
<b>P1</b>	292	310	290	362	21.19	0.17	305	362	41.25	0.44
	259	1031	263	345	21.60			355	40.31	
<b>P2</b>	294	309	294	358	2.06	0.28	311	359	2.15	0.48
	230	1271	230					346	40.02	
<b>P3</b>	301	336.8	301	376	14.57	0.08	351	377	27.88	0.24
	258	1318.3	265	359	14.74			313	364	
<b>P4</b>	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							
<b>P5</b>	322	552.3	325	392	1.12	0.30	350	420	1.32	0.77
	246	332.7	246							
<b>P6</b>	288	403.9	300	372	1.44/1.102	0.01	338	365	2.21	0.03
<b>P7</b>	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							
<b>P8</b>	255	417.4	255	430	4.33/1.122	0.39	310	432	2.47	0.03
	342	189.4	340							
<b>P9</b>	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							
<b>P10</b>	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							

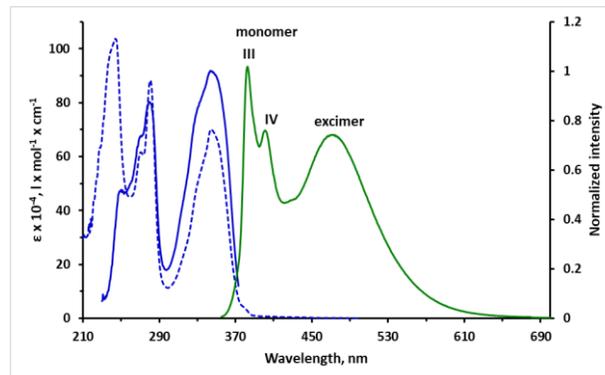
Продолжение таблицы 7

Сополимер	Поглощение		Флуоресценция							
	В растворе CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>									
			В твёрдом состоянии							
	$\lambda_{\max}$ (нм)	$\epsilon_{\max} \times 10^3$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Возбуждение, $\lambda_{\max}$ (нм)	Эмиссия, $\lambda_{\max}$ (нм)	$\tau_{\text{avg}}$ , (нс)/ $\chi^2$	$\Phi_F^a$	Возбуждение, $\lambda_{\max}$ (нм)	Эмиссия, $\lambda_{\max}$ (нм)	$\tau_{\text{avg}}$ , (нс)	$\Phi_F^a$
<b>P11</b>	250	1177.8	250	424	5.93/1.134	0.27	378	425	4.42	0.05
	341	235.8	272							
			340							
<b>P12</b>	260	260.2	260	375	0.62/1.328	0.08	370	386	0.40	0.02
	320	735	320					610		
<b>P13</b>	242	1162	250	452	3.63/1.199	0.38	338	479	1.77	0.03
	293	398.4	293							
	388	442.1	390							
	409	401.3	410							

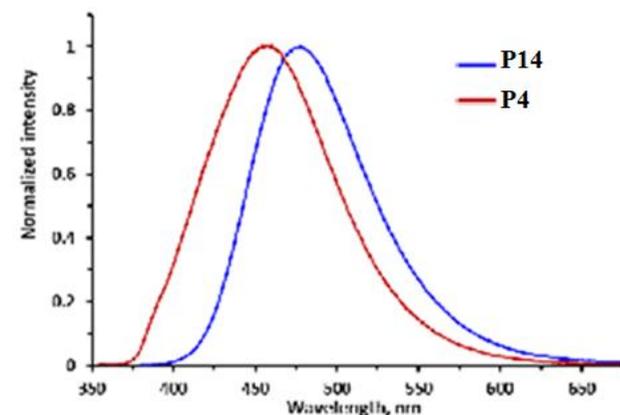
<sup>a</sup>  $\Phi_F$  значения абсолютных квантовых выходов были определены с помощью интегрирующей сферы SC-30 спектрофлуориметра FS5 Edinburgh Instrument.  
 $\tau_{\text{avg}}$  — среднее время затухания флуоресценции,  $\chi^2$  — хи-квадратное распределение.



**Рисунок 17.** Спектры поглощения (--), возбуждения (—) и эмиссии (—) гомополимера **P14** в растворе ТГФ



**Рисунок 18.** Спектры поглощения (--), возбуждения (—) и эмиссии (—) сополимера **P4** в растворе ТГФ



**Рисунок 19.** Спектры эмиссии порошков **P4** и **P14**

Для оценки влияния числа флуорофорных фрагментов в сополимерах 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 8 и 9).

**Таблица 8.** Оптические свойства полимеров **P4** и **P14** в растворе ТГФ.

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

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

Растворы **P4** и **P14** в ТГФ имеют две группы полос поглощения в области 300-400 нм и 210-290 нм, которые могут относиться к  $\pi-\pi^*$  переходам ароматической системы (Рисунки 17,18). Выраженная флуоресценция соединений **P4** и **P14** в растворах ТГФ наблюдается в диапазоне (380-490 нм) с абсолютными квантовыми выходами до 0.55 (Таблица 8).

Спектр флуоресценции сополимера **P4** характеризуется наличием полос испускания мономерной и эксимерной форм пирена (Рисунок 18). 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. 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 (Рисунок 17) с временем жизни 19.41 нс (Таблица 8). В виде порошков полимеры **P4** и **P14** демонстрируют флуоресценцию эксимеров с максимумами испускания 457 и 478 нм, соответственно (Рисунок 19).

**Таблица 9.** Оптические свойства полимеров **P4** и **P14** в твердом виде.

Полимер	Флуоресценция					
	Возбуждение, $\lambda_{\max}$ (нм)	Эмиссия, $\lambda_{\max}$ (нм)	$\tau_{avg}$ , (нс)	$\Phi_F$	$k_r \times 10^7$ ( $c^{-1}$ )	$k_{nr} \times 10^7$ ( $c^{-1}$ )
<b>P14</b>	317, 388	478	20.61	0.35	1.70	3.15
<b>P4</b>	375, 350	457	23.50	0.93	3.97	0.98

Известно, что для образования эксимеров расстояние между пиреновыми кольцами в основном и возбужденном состояниях должно составляет ~ 10 Å. 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 времен жизни, 20.61 и 23.50 нс. Большое 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

### 2.3.1. Исследование сенсорных свойств полимеров P1-P14 в растворе

Для оценки способности сополимеров P1-P14 к обнаружению нитроароматических аналитов NB, DNT, TNT и PA (Рисунок 20) было проведено флуоресцентное титрование в растворе дихлорметана (для сополимеров P1-P13) и в растворе ТГФ для гомополимера P14 (Таблица 10).

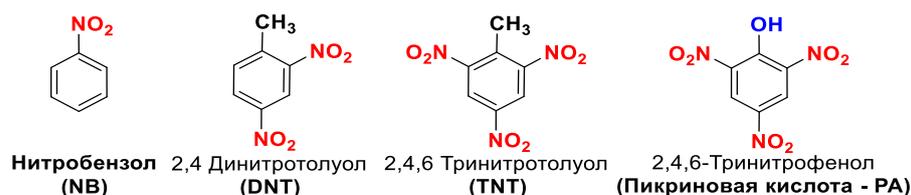
Показана возможность детектирования модельных нитроароматических соединений с пределами обнаружения от  $10^{-6}$  до  $10^{-7}$  моль/л с использованием сополимеров P1-P13. Константы тушения  $K_{sv}$  для полимеров P1, P2, P3 и P4 в целом на порядок выше, чем для полимеров с NH-группой P7, P8, P11 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.

**Таблица 10.** Константы Штерна-Фольмера  $K_{sv}$  и пределы обнаружения DL нитроароматических соединений для полимеров P1-P14 в растворах.

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

<sup>a</sup> в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>b</sup> в растворе ТГФ.

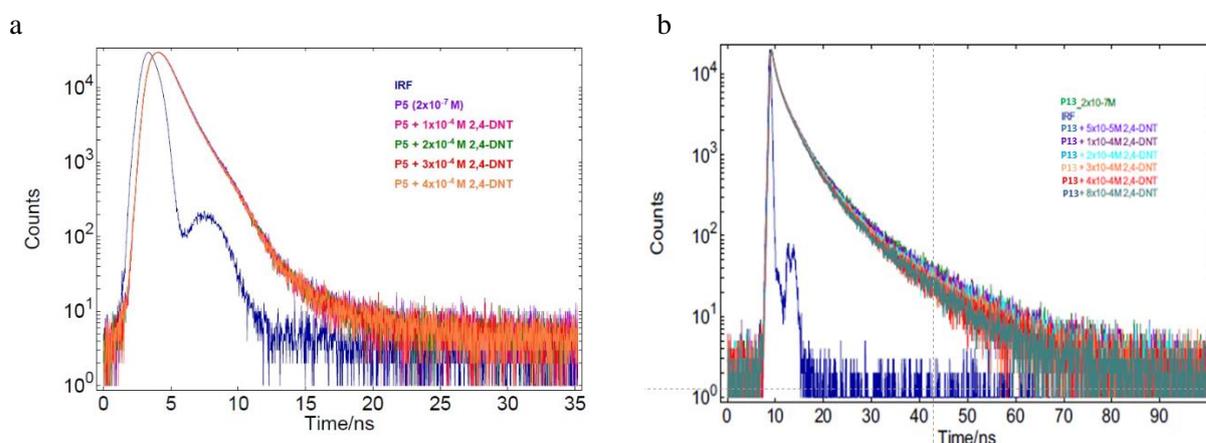


**Рисунок 20.** Структуры исследуемых тушителей

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.

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 затруднений в гомополимере **P14** по сравнению с **P4** за счёт 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  $1 \times 10^{-4}$  М) и измерения времени жизни для **P5** и **P13** при добавлении DNT указывают на преобладающую роль взаимодействий статического характера в тушении флуоресценции (Рисунок 21).

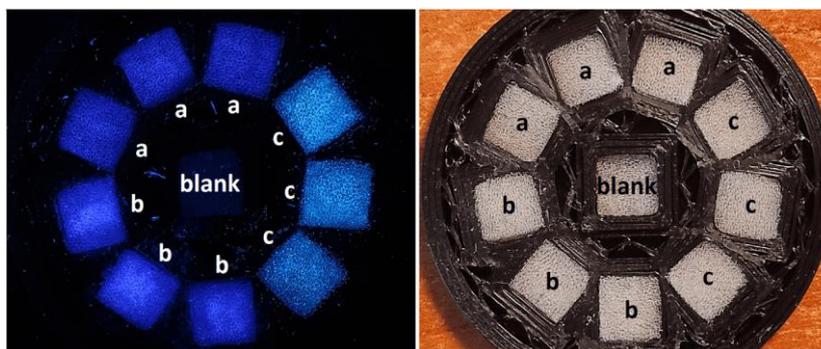


**Рисунок 21.** Кривые времени тушения флуоресценции **P5** (a) и **P13** (b) с DNT в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при длине волны возбуждения 300 нм и длине волны излучения 392 нм.

### 2.3.2. Применение полимеров для обнаружения нитроароматических соединений в газовой фазе

Сополимеры на основе 4-арилстиролов **P4** и **P5**, а также сополимеры на основе 4-N-ариламиностиролов **P8**, **P11** и **P13**, демонстрирующие лучшие квантовые выходы в твердом состоянии (см. таблицу 7), были исследованы в качестве сенсоров для анализа ВВ в газовой фазе. На основе вышеперечисленных сополимеров, были получены соответствующие флуоресцентные материалы.

Сенсорные элементы были изготовлены таким образом, чтобы адаптировать материалы датчиков для отбора проб в газовой фазе и содержали по 3 фрагмента каждого из материалов (Рисунки 22 и 23). Устройство использует ультрафиолетовый диод с длиной волны 365 нм для возбуждения флуоресценции чувствительных материалов и направляет поток воздуха через чувствительный элемент с помощью насоса.



**Рисунок 22.** Сенсорный элемент, содержащий флуоресцентные материалы при УФ- (слева) и видимом (справа) освещении



**Рисунок 23.** Флуоресцентный регистратор и картридж

Полученные флуоресцентные материалы исследованы в качестве сенсоров для анализа ВВ в паровой фазе. Пределы обнаружения (DL) паров модельных нитроароматических соединений NB, DNT и TNT, приведены в Таблице 11.

**Таблица 11.** Пределы обнаружения (DL) нитроароматических соединений в газовой фазе.

Флуоресцентный Материал	Аналит	DL, (ppb)	Время воздействия (с)
<b>P4</b>	NB	2918	10
		975	50
		608	100
	DNT	282.4*	3.0
	TNT	5.8*	14.6
<b>P5</b>	NB	28700	5.7
		1000	247
	DNT	386.1*	4.6
		25.2	98.7
<b>P8</b>	NB	3389	10
		309	50
		515	100
<b>P11</b>	NB	7412	10
		2370	50
		1450	100
<b>P13</b>	NB	4706	10
		1146	50
		624	100

\*Концентрация насыщенных паров в объеме образца 160 мл.

Для нитроароматических соединений с низким давлением паров, таких как DNT, TNT и PA присутствие полистирольной матрицы, по-видимому, снижает эффективность тушения. Для материалов на основе полимеров **P8**, **P11** и **P13** не наблюдалось заметного гашения флуоресценции при воздействии насыщенных паров низколетучих нитроароматических соединений DNT, TNT и PA [273 ppb (parts-per-billion,  $10^{-9}$ ), 5514 ppt

(parts-per-trillion,  $10^{-12}$ ), 611 ppt соответственно]. Также для материалов на основе **P1**, **P4** и **P5** не было получено существенного тушения флуоресценции при воздействии РА, из-за низкого давления насыщенных паров (ниже 1 ppb).

Материал на основе **P4** был способен обнаруживать насыщенные пары TNT при концентрации 5.8 ppb в объеме образца 160 мл, а насыщенные пары DNT были обнаружены при концентрации 282.4 ppb и 386.1 ppb в объеме образца 160 мл с помощью материалов на основе **P4** и **P5** соответственно. Эти данные показывают применимость полученных сенсорных материалов для прямого определения ВВ в газовой фазе с использованием предварительного концентратора или с помощью закрытых упаковок, позволяющих накапливать пары.

Результаты показали, что материалы на основе **P4** и **P5** способны обнаруживать NB в количестве 1 ppm при экспозиции менее 5 минут, а для материалов на основе **P8**, **P11** и **P13** - в концентрации 0.5 ppm при 100-секундном воздействии паров нитробензола. Это позволяет предположить, что полученные флуоресцентные материалы можно рассматривать как сенсоры нитробензола в газовой фазе.

Для полученных значений пределов обнаружения в газовой фазе характерна та же закономерность, что и для значений в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Сенсорный материал, полученный из полимера без NH-группы **P4**, демонстрирует более низкие значения предела обнаружения по сравнению с аналогичным полимером с NH-группой **P13**.

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

Допирование полистирола флуорофорами, такими как пирен и его производные, является одним из путей повешения флуоресцентной чувствительности. В связи с этим, были исследованы сенсорные свойства флуорофора 1,3,6,8-тетракис[(триметилсилил)этинил]пирена (**F**) (Рисунок 24) в чистом виде, а также в качестве допирующего компонента, распределенного в полистирольной матрице. Результаты сравнивали с сенсорными свойствами стирольных полимеров **P1-P14** с привитыми химическим путем флуорофорами.

Флуоресцентным титрованием раствора производного пирена (**F**) в ацетонитриле показана возможность детектирования модельных нитроароматических соединений NB, DNT, TNT и РА с высокими пределами обнаружения от  $10^{-8}$  до  $10^{-9}$  моль/л, превышающими значения флуоресцентной чувствительности полимеров **P1-P14** с величинами порядка  $10^{-7}$  моль/л (см. Таблица 10).

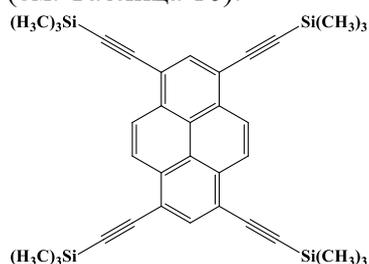


Рисунок 24. Структура производного пирена **F** - 1,3,6,8-тетракис[(триметилсилил)этинил]пирен

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, что и сополимеры, чтобы обеспечить такое же молекулярно-массовое распределение. Сенсорные элементы изготовлены по аналогии с сополимерами (см. Рисунки 8 и 9).

Пределы обнаружения (DL) паров модельных нитроароматических соединений NB и DNT, приведены в Таблице 12. Результаты показывают, что флуорофор (**F**) в чистом виде

или в качестве добавки в полистирольном матрице, способен надежно обнаруживать пары 2,4-DNT при концентрации до 4.5 ppb в течение 100 с.

**Таблица 12.** Пределы обнаружения (DL) нитроароматических соединений в паровой фазе.

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

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

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

### 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 путем взаимодействия полученных стирылов со стирылом в молярных соотношениях от 8 до 14 полистирольных звеньев на 1 флуорофорный фрагмент, а также гомополимер поли[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 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 0.5 ppb при 100-секундном воздействии паров нитробензола.
6. Определены сенсорные свойства флуорофора 1,3,6,8-тетракис[(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.

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

1. **Zen Eddin, M.** A new approach to 4-arylstyrenes: microwave-assisted synthesis and photophysical properties / **M. Zen Eddin, M.G. Pervova, E.F. Zhilina, K.A. Chistyakov, E.V. Verbitskiy, G.L. Rusinov, V.N. Charushin** // Russian Chemical Bulletin – 2021. – Vol. 70. - № 11. – P. 2139–2144 (0,40 п.л. / 0,06 п.л.) (Scopus, WOS).
2. **Zen Eddin, M.** Random Copolymers of Styrene with Pendant Fluorophore Moieties: Synthesis and Applications as Fluorescence Sensors for Nitroaromatics / **M. Zen Eddin, E.F. Zhilina, R.D. Chuvashov, A.I. Dubovik, A.V. Mekhaev, K.A. Chistyakov, A.A. Baranova, K.O. Khokhlov, G.L. Rusinov, E.V. Verbitskiy, V.N. Charushin** // Molecules – 2022. – Vol. 27. – № 20. – 6957. (1,21 п.л./0,12 п.л.) (Scopus, WOS).
3. Chuvashov, R.D. Trimethylsilylethynyl-Substituted Pyrene Doped Materials as Improved Fluorescent Sensors towards Nitroaromatic Explosives and Related Compounds / R.D. Chuvashov, E.F. Zhilina, **M. Zen Eddin, G.L. Rusinov, E.V. Verbitskiy, V.N. Charushin** // Chemosensors – 2023. – Vol. 11. – № 3. – 167 (1,21 п.л./0,20 п.л.) (Scopus, WOS).
4. Chuvashov, R.D. Fluorescent detection of nitrobenzene vapors via fluorophore-doped polystyrene materials | флуоресцентное определение паров нитробензола с использованием допированного флуорофорами полистирола // R.D. Chuvashov, D.V. Belyaev, K.O. Khokhlov, A.A. Baranova, **M. Zen Eddin, I. I. Milman, E. V. Verbitskiy** // Analitika i Kontrol – 2022. – Vol. 26. – № 4. – P. 284–297 (0,81 п.л./0,12 п.л.) (Scopus).
5. Zen Eddin, M. Poly[4-(1'-pyrenyl)styrene]: synthesis, photophysical properties, and practical application as a sensor for nitroaromatic explosives / **M. Zen Eddin, E.F. Zhilina, A.I. Dubovik, M.I. Kodess, M.A. Ezhikova G.L. Rusinov, E.V. Verbitskiy, V.N. Charushin** // Russian Chemical Bulletin – 2023. – Vol. 72. – № 11. – P. 2717–2725 (0,58 п.л./0,08 п.л.) (Scopus, WOS).
6. Zen Eddin, M. Synthesis of random copolymers of styrene and arylamino substituted styrenes and their sensitivities towards nitroaromatics / **M. Zen Eddin, E.F. Zhilina, R.D. Chuvashov, A.I. Dubovik, A.V. Mekhaev, K.A. Chistyakov, M.G. Pervova, M.I. Kodess, M.A. Ezhikova, A.A. Baranova, K.O. Khokhlov, G.L. Rusinov, E.V. Verbitskiy, V.N. Charushin** // J. Appl Polym Sci. – 2024. – Vol. 141. – № 19. – e55355 (1,21 п.л./0,09 п.л.) (Scopus, WOS).

*Тезисы докладов:*

7. **Зен Еддин М.** Синтез 4-(N-арил) стиролов по реакции Бухвальда-Хартвига в условиях микроволновой активации / **Зен Еддин М., Первова М.Г., Вербицкий Е.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.** // V Международная научно-практическая конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM) 2021. Сборник тезисов (Екатеринбург, 2021 г.) С. 213 (0,06 п.л./0,01 п.л.).
8. **Зен Еддин М.** Синтез 4-арилстиролов в условиях микроволновой активации и изучение их фотофизических свойств / **М. Зен Еддин, М.Г. Первова, Е.Ф. Жилина, К.А. Чистяков, Е.В. Вербицкий, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин** // IX Молодежная конференция ИОХ РАН 2021. Сборник тезисов (Москва, 2021 г.) С.154 (0,06 п.л. / 0,01 п.л.).
9. **Зен Еддин М.** Новые флуоресцентные хемосенсоры на основе полиароматических сополимеров для обнаружения нитроароматических веществ / **М. Зен Еддин, Е.Ф. Жилина, А.И. Дубовик, Е.В. Вербицкий, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин** // XXXII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» 2022. Сборник тезисов (Екатеринбург, 2022 г.) С. 325 (0,06п.л./ 0,01 п.л.).
10. **Зен Еддин М.** Полимеры на основе 4-арилстиролов: оптические и сенсорные свойства / **А.И. Дубовик, М. Зен Еддин, Е.Ф. Жилина, Е.В. Вербицкий, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин** // XXXIII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» 2023. Сборник тезисов (Екатеринбург, 2023 г.) С. 34 (0,06 п.л. / 0,01 п.л.).
11. **Зен Еддин М.** Соплимеры стирола и полиароматических углеводов: фотофизические и сенсорные свойства / **Е.Ф. Жилина, М. Зен Еддин, Р.Д. Чувашов, А.И. Дубовик, А.В. Мехаев, К.А. Чистяков, М.Г. Первова, М.И. Кодесс, М.А. Ежикова, А.А. Баранова, К.О. Хохлов, Е.В.** // Всероссийская конференция по люминесценции с международным участием (LUMOS) 2024. Сборник тезисов (Москва, 23-26 апреля 2024 г) С. 69 (0,06 п.л. / 0,01 п.л.).