На правах рукописи

ПЕТРОВ АРТЕМ ОЛЕГОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОМЕРОВ ТИПА AB_2 И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1,3,5-ТРИАЗИНА

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Черноголовка – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук» (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Научный руководитель:	кандидат химических наук **Малков Георгий Васильевич**
Официальные оппоненты:	**Темников Максим Николаевич** доктор химических наук, Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), старший научный сотрудник
	Кузнецов Александр Алексеевич доктор химических наук, профессор, Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), главный научный сотрудник, заведующий лабораторией
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук» (ФИЦ ХФ РАН)

Защита диссертации состоится «28» декабря 2026 года в 10:30 на заседании диссертационного совета 24.1.108.01 при ФГБУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук» по адресу: проспект акад. Семенова, д. 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН и на сайте www.https://icp-ras.ru

Автореферат разослан «_____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук — Джардималиева Г.И.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Разработка новых высокомолекулярных соединений для использования в различных областях деятельности человека является фундаментальной и важной задачей химической науки. Интерес представляют сверхразветвленные полимеры (СРП), макромолекулы которых обладают статистически разветвленной пространственной структурой. Активное исследование этих полимеров обусловлено рядом уникальных свойств: лучшая, по сравнению с полимерами линейного и разветвленного строения, растворимость в органических растворителях и более низкая вязкость растворов, наличие в структуре полостей для инкапсулирования молекул-гостей, большое количество функциональных групп и возможность их модифицирования. Последнее свойство дает возможность целенаправленного изменения физико-химических свойств полученных полимеров для решения различных задач.

Одним из широко применяемых подходов к образованию СРП является поликонденсация или полиприсоединение полифункциональных мономеров типа AB_n с использованием «клик» реакций (click reactions), которые протекают быстро и количественно. Такой подход позволяет достаточно быстро получать и модифицировать полимеры в мягких условиях без риска гелеобразования вплоть до глубоких степеней превращения. Однако, данный подход требует разработки эффективных методов получения полифункциональных мономеров типа AB_n, которые не будут самопроизвольно вступать в реакцию образования полимера в ходе их синтеза и хранения.

Ранее были получены азидо-пропаргилоксидные мономеры типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, показана возможность образования триазин-триазольных СРП на их основе и показан положительный эффект при их использовании в качестве модифицирующих добавок к пластифицированным связующим.

Разработка новых мономеров и СРП на их основе является важной задачей, позволяющей расширить класс триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров, изучить влияние структуры мономера на процесс получения СРП, а также провести комплексный анализ свойств исследуемых соединений для выбора наиболее перспективных областей их практического применения.

Степень разработанности темы. К моменту постановки данной работы были разработаны подходы к синтезу азидо-пропаргилоксидных мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина. На основе данных мономеров синтезированы СРП с использованием различных способов проведения реакций азидо-алкинового циклоприсоединения в достаточном количестве для анализа физико-химических свойств - определена зависимость молекулярно-массовых и структурных характеристик СРП от условий синтеза, исследована кинетика процесса получения СРП в блоке. Показано, что полученные полимеры обладают высокой энтальпией образования (до 1,86 МДж/кг) и имеют перспективу использования в качестве модифицирующих добавок к пластифицированным полиуретановым связующим (ЭКС).

Вместе с тем номенклатура известных азидо-ацетиленовых мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина ограничена соединениями, содержащими пропаргилоксидные группы. Сведения о мономерах с пропаргиламинной и *N*-метилпропаргиламинной функциональными группами, а также о синтезированных на их основе СРП, в литературе практически отсутствуют. В то же время аминосодержащие 1,3,5-триазины активно исследуются в различных областях материаловедения: от создания компонентов ЭКС получения полимерных материалов для склеивания стекла и металлов, антикоррозионных покрытий для алюминиево-медных сплавов до селективного ингибирования моноаминоксидазы и конструирования адъювантов для вакцин. Таким образом, несмотря на широкий интерес к аминосодержащим 1,3,5-триазинам, закономерности образования СРП из мономеров с аминными функциональными группами и зависимость их свойств от структуры к настоящему времени систематически не исследованы.

Таким образом, разработка новых мономеров и СРП является важной задачей, позволяющий расширить класс азотсодержащих сверхразветвленных полимеров, выявить новые фундаментальные корреляции типа «структура мономера − свойство полимера» а также оценить потенциал практического применения полимеров и мономеров.

Цель диссертационной работы. Получение новых азидо-ацетиленовых мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, содержащих в своей структуре различные функциональные группы, синтез СРП на их основе и исследование кинетических особенностей протекания процессов полиприсоединения, изучение физико-химических свойств полученных соединений и оценка перспективы их применения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка оптимальных методов синтеза азидо-ацетиленовых мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, содержащих в своей структуре функциональные группы следующего ряда: азидные, пропаргилоксидные, пропаргиламинные и *N*-метилпропаргиламинные.
2. Разработка методов получения триазин-триазольных СРП на основе данных мономеров.
3. Исследование закономерностей протекания процессов получения полимеров в различных условиях.
4. Исследование влияния условий получения полимеров и структуры мономеров на строение полимеров и их физико-химические свойства.
5. Комплексный анализ свойств исследуемых соединений для выбора наиболее перспективных областей их практического применения.

Научная новизна работы:

1. Впервые получены новые мономеры типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, содержащие в своей структуре функциональные группы следующего ряда: азидные, пропаргилоксидные, пропаргиламинные, *N*-метилпропаргиламинные группы. Развит эффективный подход к получению полифункциональных 1,3,5-триазиновых мономеров. Впервые показана реакция нуклеофильного замещения азидной группы на пропаргиламинную группу в производных 1,3,5-триазина.
2. Полученные новые триазин-триазольные СРП, исследованы процессы образования СРП по реакциям азид-алкинового циклоприсоединения: термоиндуцируемой (AAC) и медь-катализируемой (CuAAC) реакциям.
3. Рассчитана стандартная энтальпия образования новых соединений. В результате расчета энтальпии образования исследуемых соединений получены новые значения вкладов азидной, пропаргилоксидной, пропаргиламинной и *N*-метилпропаргиламинной функциональных групп в значение стандартной энтальпии образования.
4. Впервые рассмотрены процессы детонации, адиабатического превращения и горения исследуемых соединений. Рассчитаны параметры эффективности протекания данных процессов. Показано, что модельные составы большинства рассматриваемых соединений обладают большим параметром объемной теплоты сгорания по сравнению со составом на основе перспективных соединений.
5. Впервые исследованы процессы горения производных 1,3,5-триазина, содержащих азидные, пропаргилоксидные, пропаргиламинные и *N*-метилпропаргиламинные группы в своей структуре в бескислородной среде. Показано, что соединения поддерживают процесс горения в бескислородной среде со скоростью в диапазоне $1 - 50$ мм/с и скорость горения соединения определяется энтальпией образования соединения.
6. Впервые исследована цитотоксичность и антибактериальная активность азидо-ацетиленовых мономеров и СРП на основе 1,3,5-триазина. Обнаружено, что СРП являются мало токсичными соединениями по классификации Галле-Гереса, что говорит о

потенциальной возможности дальнейшего исследования применения СРП в биомедицинских приложениях.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Развит эффективный подход к получению азидо-ацетиленовых мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, содержащих в своей структуре азидные, пропаргилоксидные, пропаргиламинные и *N*-метилпропаргиламинные функциональные группы. На основе данных мономеров получены СРП по реакциям термоиндуцируемого и медь-катализируемого азидо-алкинового циклоприсоединения, исследованы кинетические особенности протекания процессов. Выявлены корреляции между структурными характеристиками полученных СРП и условиями получения полимеров. Данные результаты позволят в дальнейшем получать СРП с заданными свойствами для решения различных материаловедческих задач.

2. Рассчитана энтальпия образования полученных соединений с помощью квантово-химических расчетов и оценены вклады различных функциональных групп в энтальпию образования данных соединений. Данные по вкладу азидных, пропаргилоксидных, пропаргиламинных и *N*-метилпропаргиламинных групп в энтальпию образования замещенных соединений 1,3,5-триазина могут быть использованы для оценки энтальпии образования других перспективных энергоемких соединений, содержащих эти группы и для прогнозирования их термодинамических характеристик.

3. Проведено комплексное исследование физико-химических свойств полученных соединений в качестве компонентов конденсированных энергетических систем. Рассчитаны энергетические параметры процессов детонации, горения и адиабатического превращения как индивидуальных соединений, так и их композиций со связующим − изопреновым каучуком СКИ-3. Результаты проведенных исследований позволили сделать вывод о перспективности использования полученных веществ в качестве компонентов ЭКС, в частности, в газогенерирующих составах.

4. Исследована цитотоксичность и антибактериальная активность полученных соединений. Показано, что СРП не проявляют значительной токсичности и могут быть использованы в качестве основы для биосовместимых материалов в биомедицинских приложениях.

Методология и методы исследования. Данная работа включает в себя комплексный подход к решению поставленных в диссертационной работе задач, заключающийся в применении набора современных экспериментальных и теоретических методов исследования для получения новых мономеров и СРП, их характеризации, а также определения их физико-химических и функциональных свойств. Разработаны и описаны методики синтеза СРП по термоиндуцируемой и медь-катализируемой реакциям азид-алкинового циклоприсоединения в блоке и растворе. В работе были применены следующие методы исследования: гель-проникающая хроматография (ГПХ), инфракрасная спектроскопия (ИК), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), элементный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и др.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны эффективные подходы к получению полифункциональных мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, содержащих азидную, пропаргилоксидную, пропаргиламинную и *N*-метилпропаргиламинную группы. Показана возможность протекания реакции нуклеофильного замещения азидной группы на пропаргиламинную в производных 1,3,5-триазина.

2. Разработаны методы получения сверхразветвленных полимеров (СРП) на основе новых азидо-ацетиленовых мономеров. Полимеры, полученные с помощью медь-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), в основном

имеют более узкое молекулярно-массовое распределение по сравнению с полимерами аналогичного строения, полученными с помощью термоиндуцируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (ААС).

3. Кинетические закономерности реакций азид-алкинового циклоприсоединения (полициклоприсоединения) синтезированных мономеров в твердой фазе описываются уравнениями первого порядка. Исследуемые мономеры в данной реакции склонны к образованию 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазольных региоизомеров. Протекание реакции в кристаллической фазе мономеров при температурах ниже температур плавления мономеров.

4. С увеличением содержания азидных групп в составе исследуемых соединений чувствительность к удару и трению увеличивается, но сравнима с показателями широко используемых компонентов энергетических конденсированных систем.

5. Термостабильность повышается при переходе от пропаргилоксидных к пропаргиламинным соединениям, а также при переходе от диазидных соединений к триацетиленовым производным 1,3,5-триазина. СРП, полученные с помощью термоиндуцироемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения в твердой фазе, являются наиболее термостабильными.

6. Исследуемые соединения характеризуются высокими значениями стандартной энтальпии образования в газовой фазе в сравнении с широко используемыми компонентами энергетических конденсированных систем по результатам квантово-химических расчетов (метод G4).

7. Первичным и наиболее обоснованным направлением является использование в качестве компонентов энергетических конденсированных систем (ЭКС). Биомедицинское применение является перспективным, но требует дальнейших исследований для подтверждения эффективности и безопасности.

Соответствие паспорту научной специальности. Работа соответствует пунктам паспорта специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения: 2 (Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм), 3 (Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров), 9 (Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники).

Степень достоверности и апробации результатов. Основные положения и выводы диссертации были представлены в форме устных и стендовых докладов на 24 конференциях: на Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2016 г., 2017 г., 2018 г., 2024 г.); VIII Всероссийской конференции «Энергетические конденсированные системы» (2016 г.); XXIV; Международной конференции «Modern trends in dendrimer chemistry and applications» (2017 г.); Международных конференциях по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры» (2017 г., 2024 г.); VII Бакеевской Всероссийской с международным участием конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (2018 г.); Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (2018 г.); 4 междисциплинарном научном

форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (2018 г.); Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (2019 г., 2022 г.); Всероссийских Каргинских конференциях «Полимеры» (2020 г., 2024 г.); V Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (2020 г.); Всероссийских научно-технический конференциях «Боеприпасы. Конструкция, технология, испытания» (2021 г., 2022 г., 2026 г.); VIII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов» (2021 г.); Всероссийской школе молодых ученых «Научные школы большой химической физики» (2021 г.); VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (2022 г.); Международной конференции по химии «Байкальские чтения-2023» (2023 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии» (2025 г.).

Степень достоверности и обоснованности результатов. Высокий уровень достоверности и обоснованности результатов диссертации обеспечивается путем выполнения работы с привлечением совокупности современных физико-химических методов анализа на оборудовании ФИЦ ПХФ и МХ РАН, публикацией результатов работы в виде статей в высокорейтинговых журналах, признанием работ лучшими на конференциях и школах молодых ученых (диплом за лучший устный доклад на конференциях «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (2018 г.), «Ломоносов 2017», «Ломоносов 2018»). Часть полученных результатов была апробирована в результате выполнения гранта РФФИ (№ 16-29-01076 “Новые представители класса энергоемких гетероцепных полимеров сверхразветвленные поли(триазин-триазолы) как перспективные компоненты энергетических систем: синтез, модифицирование и свойства”) и НИР (соглашение Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №075-15-2020-803 “Высокоэнергетические соединения как фундаментальная основа создания энергонасыщенных материалов и систем двойного назначения”).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также 26 тезисов докладов, опубликованных в сборниках тезисов всероссийских и международных конференций.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам ФИЦ ПХФ и МХ РАН: д.х.н. А.В. Шастину и к.х.н. Т.Н. Гавришовой за помощь в разработке подходов к эффективному синтезу новых мономеров типа AB_2; к.х.н. С.В. Карпову за помощь с квантово-химическими расчетами (Gaussian, Multiwfn); м.н.с. Т.А. Пугачевой и к.х.н. А.С. Джалмухановой за измерение плотности исследуемых веществ; к.х.н. Е.О. Перепелициной за ГПХ анализ исследуемых полимеров; к.т.н. В.А. Гаранину и к.т.н. А.В. Бакешко за исследование чувствительности к удару и трению; к.х.н. А.В. Даровских и к.х.н. Д.Б. Лемперту за расчет параметров детонации и термического превращения исследуемых соединений; к.х.н. Н.Н. Волковой, к.т.н. Д.Б. Жолудеву, н.с. М.Б. Кислову за проведение экспериментов по адиабатическому превращению исследуемых соединений; м.н.с. Н.В. Филатовой и В.А. Мумятовой за исследование биологической активности полученных соединений.

Структура и содержание работы. Данная диссертация изложена на 151 странице и включает в себя введение, список сокращений и условных обозначений, 3 главы (обзор литературы, экспериментальная часть, основные результаты и их обсуждение), заключение, выводы, список литературы из 203 наименований. Диссертация содержит 24 таблицы, 66 рисунков, общие выводы по проделанной работе.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыта степень новизны, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой анализ и систематизацию литературы, посвященной основным свойствам СРП, в частности, триазин-триазольным СРП, подходу к синтезу СРП, в том числе с помощью азид-алкинового циклоприсоединения, термоиндуцируемой (AAC) и медь-катализируемой (CuAAC) реакциям азид-алкинового циклоприсоединения, особенности химических реакций 1,3,5-триазина и цианурхлорида. В литературном обзоре кратко описано развитие области СРП, общие сведения о классе полимеров, отмечены ключевые подходы к синтезу СРП и отличительным свойствам сверхразветвленных полимеров. В главе приведены основные физико-химические параметры СРП, отличающие их от линейных и разветвленных полимеров аналогичного строения, проанализированы преимущества и недостатки основных способов получения СРП, проведен анализ последних достижений в области использований клик-реакций в процессах получения СРП, в частности подробно описана реакция азидо-алкинового циклоприсоединения и приведены полимеры, получаемые данной реакцией. Подробно проанализированы различные варианты проведения реакции азид-алкинового циклоприсоединения, приведены особенности обоих методов, их преимущества и недостатки. Кратко рассмотрены особенности химических реакций 1,3,5-триазина, в особенности реакций нуклеофильного замещения 2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазина. Подробно описаны полученные ранее азидо-пропаргилоксидные мономеры типа AB_2 и триазин-триазольные СРП на их основе, структурные особенности данных СРП, а также применение подобных полимеров в качестве модифицирующих добавок пластифицируемым энергоемких систем.

Во второй главе описаны методики синтеза азидо-ацетиленовых мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, содержащих пропаргилоксидные, пропаргиламинные и *N*-метилпропаргиламинные функциональные группы, методики получения СРП на их основе, использованные в работе физико-химические методы исследования и расчета кинетики процессов поликлоприсоединения и свойств полученных соединений.

Третья глава посвящена описанию и обсуждению полученных результатов и состоит из 6 основных подразделов, а именно, из описания синтеза азидо-ацетиленовых мономеров и разработки эффективных методик их получения; исследованию процессов образования СРП в блоке; определения региоселективности реакции полициклоприсоединения; исследования процессов образования СРП в ходе реакции CuAAC; оценки перспективы применения исследуемых соединений в качестве энергоемких конденсированных соединений расчет термодинамических и энергетических параметров мономеров и СРП для оценки применимости в качестве компонентов энергетических конденсированных систем и в биомедицинских приложениях.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДИК ПОЛУЧЕНИЯ АЗИДО-АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ ТИПА AB_2

Исследуемые в данной работе полимеры получали с помощью реакции полиприсоединения мономеров типа AB_2. При использовании данного подхода к получению СРП важным этапом является разработка эффективных методик получения мономеров, протекающие без процессов самопроизвольного полиприсоединения в процессе получения и выделения мономера. В связи с этим, в данной работе уделено большое внимание разработкам эффективных методик получения следующих мономеров:

1) азидо-пропаргилоксидные мономеры: 2-азидо-4,6-бис(пропаргилокси)-1,3,5-триазин (**АБПОТ**) и 2,4-диазидо-6-(пропаргиламино)-1,3,5-триазин (**ДАПОТ**);
2) азидо-пропаргиламинные мономеры; 2-азидо-4,6-бис(пропаргиламино)-1,3,5-триазин (**АБПАТ**) и 2,4-диазидо-6-пропаргиламино-1,3,5-триазин (**ДАПАТ**);

3) азидо-*N*-метилпропаргиламинные мономеры: 2-азидо-4,6-(N^4,N^6-диметилпропаргиламино)-1,3,5-триазин (**АБмПАТ**) и 2,4-диазидо-6-(*N*-метилпропаргиламино)-1,3,5-триазин (**ДАмПАТ**);
4) несимметричные мономер 2-азидо-4-пропаргиламино-6-пропаргилокси-1,3,5-триазин (**АПАПОТ**) и 2-азидо-4-*N*-метилпропаргиламино-6-пропаргилокси-1,3,5-триазин (**АмПАПОТ**).

Также в работе были получены и исследованы физико-химическике свойства 2,4,6-трис(пропаргилокси)-1,3,5-триазина (**ТПОТ**) и 2,4,6-трис(пропаргиламино)-1,3,5-триазина (**ТПАТ**).

Хотя мономеры **АБПОТ** и **ДАПОТ** были получены ранее, методики их получения обладали низкими выходами (18% для **АБПОТ** и 29% для **ДАПОТ**) и требовали использования колоночной хроматографии на стадии выделения целевого вещества. Поэтому был разработан новый подход к синтезу, позволяющий существенно повысить выход целевых продуктов и упростить их выделение (Рисунок 1). На первой стадии из цианурхлорида синтезировали тризамещенный триазин **ТПОТ**, затем проводили замещение одной или двух пропаргилокси-групп на гидразино-группы, а затем ¬ нитрозирование гидразинотриазинов **1** и **2** с использованием нитрита натрия в присутствии соляной кислоты. В результате был получен существенно более высокий общий выход целевого продукта (48% для **АБПОТ** и 52% для **ДАПОТ**). Полученные мономеры представляют собой бесцветные кристаллические вещества с $T_{пл}$ = 40 − 41°C (**АБПОТ**) и $T_{пл}$ = 56 − 57°C (**ДАПОТ**).

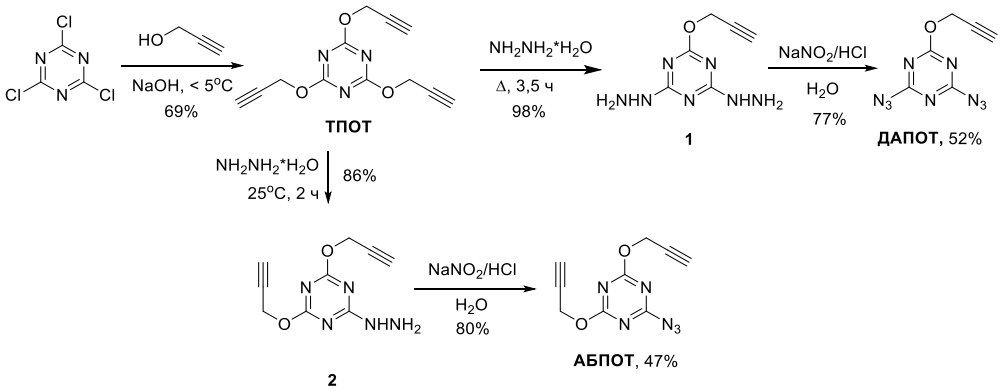


Рисунок 1 - Схема синтеза азидо-пропаргилоксидных мономеров

Синтез азидо-пропаргиламинных (**АБПАТ**, **ДАПАТ**) и азидо-*N*-метилпропаргиламинных (**АБмПАТ**, **ДАмПАТ**) мономеров проводили по методикам, представленным на Рисунке 2. Для синтеза **АБПАТ** использовали методику, аналогичную азидо-пропрагилэфирным мономерам (Метод 1). Для **ДАПАТ** наряду с традиционным методом синтеза, в основе которого лежит последовательное нуклеофильное замещение атомов хлора в цианурхлориде на амино- и азидо-группы (Метод 3), использовался оригинальный метод селективного замещения азидо-группы в триазидотриазине (**ТАТ**) на пропаргиламин (Метод 4). *N*-метилированные мономеры **АБмПАТ** и **ДАмПАТ** были получены путем метилирования **АБПАТ** и ДАПАТ с использованием MeI и LiH (Метод 2 и Метод 3, соответственно). Для получения **АБмПАТ** также была использован другой путь синтеза (Метод 2), в котором сначала 2 атома хлора в цианурхлориде замещали на *N*-метиламинные группы, а затем через стадию получения гидразина и его нитрозирования получали целевой продукт.

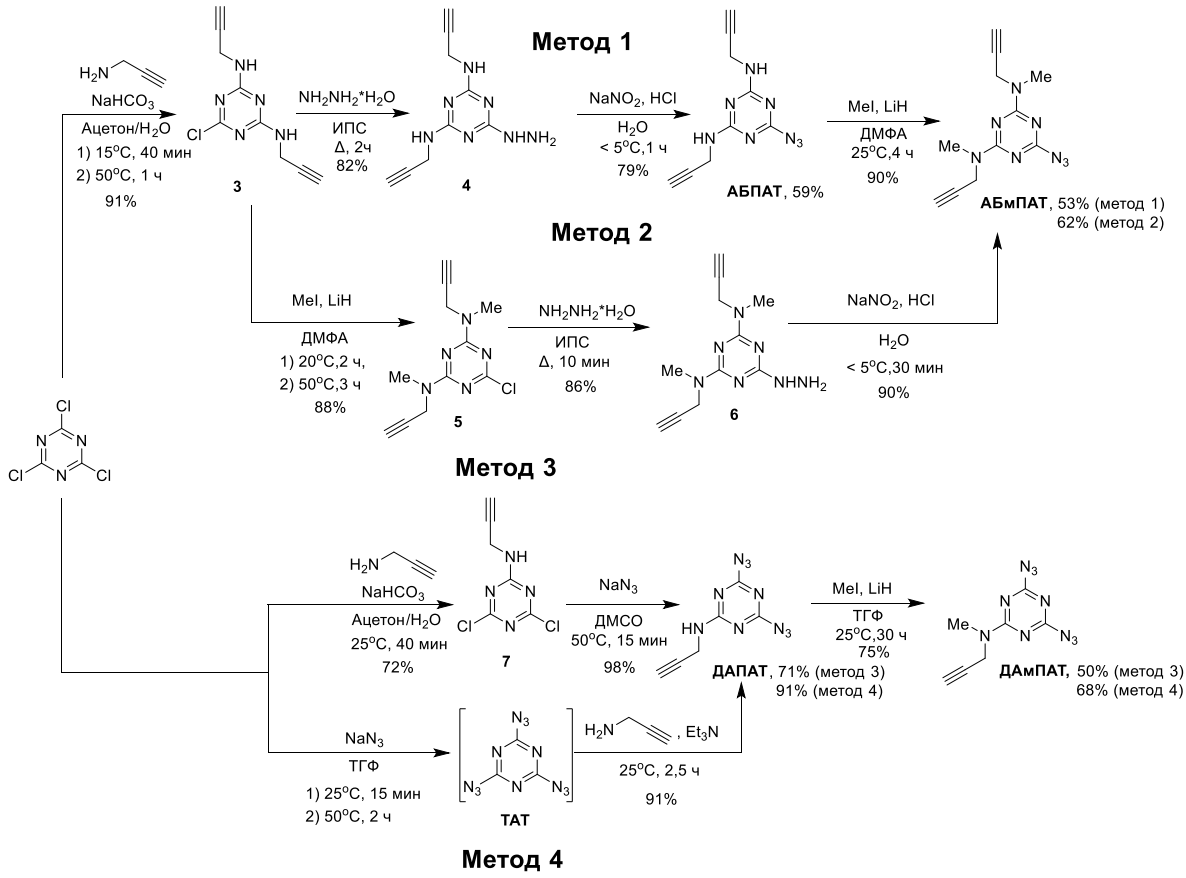


Рисунок 2 - Синтез пропаргиламинных и *N*-метилпропаргиламинных мономеров

В результате, выход **АБПАТ** составил 59%. Для **ДАПАТ** выход составил 70% по методу 3 и 91% по методу 4. Кроме того, было впервые показана возможность реакции нуклеофильного замещения азидной группы на пропаргиламинную в производном 1,3,5-триазина. Полученные мономеры представляют собой бесцветные кристаллические вещества с $T_{пл}$ = 151 − 152°C (**АБПАТ**) и $T_{пл}$ = 168 − 169°C (**ДАПАТ**).

Выход **АБмПАТ** по методу 1 составил 53%, по методу 2 – 55%. Выход **ДАмПАТ** составил 53% по 3 стадиям в методе 3 и 68% по 2 стадиям в методе 4. Мономеры также представляют собой бесцветные кристаллические вещества с $T_{пл}$ = 80 − 81 °C (**АБмПАТ**) и $T_{пл}$ = 99 − 100°C (**ДАмПАТ**). Такая разница в температурах плавления мономеров по сравнению с пропаргиламинными мономерами может говорить о более низкой энергии кристаллической решетки, вызванной ослаблением межмолекулярных водородных связей.

Синтез несимметричных мономеров **АПАПОТ** и **АмПАПОТ** также проводили по нескольким методам. Разница в методах заключается в порядке введения пропаргиламинной и пропаргилоксидной функциональных групп в структуру промежуточного трисзамещенного 1,3,5-триазина (Рисунок 3):

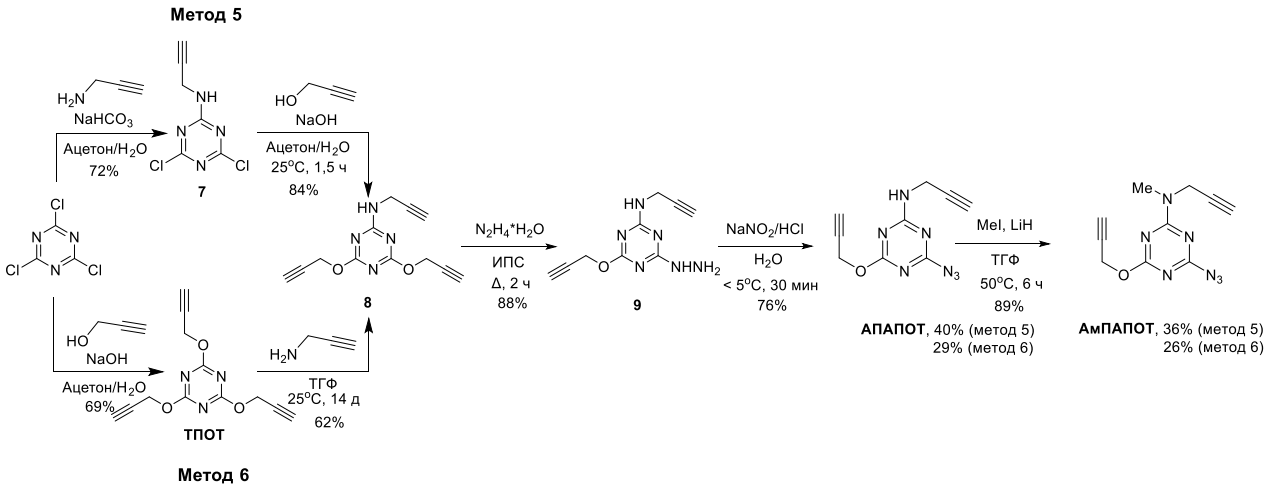


Рисунок 3 - Схема синтеза несимметричных мономеров

Сравнивая разработанные методики получения мономера, можно сделать вывод, что суммарный выход мономера **АПАПОТ** по четырем стадиям в методе 5 составил 40%, тогда как в методе 6 − 26%. Таким образом, более эффективным методом синтеза является последовательное введение в структуру 1,3,5-триазина пропиниламино-, пропинилокси- и азидной функциональных групп. Полученный мономер является кристаллическим и имеет $T_{пл}$ = 130 – 131°C.

Метилированный несимметричный мономер **АмПАПОТ** получили путем метилирования мономера **АмПАПОТ**, используя метилйодид и гидрид лития в качестве основания. Выход **АмПАПОТ** составил 89% (36% из расчета на цианурхлорид), температура плавления **АмПАПОТ** составляет 60 – 61°C, что на 80°C ниже по сравнению с температурой плавления несимметричного мономера **АПАПОТ**.

Таблица 1 - Выходы продуктов разработанных методик синтеза мономеров типа AB_2

мономер	Выход продукта, % (кол-во стадий)	$T_{пл}$, °C
АБПОТ	48 (3)	40 – 41
ДАПОТ	52 (3)	56 – 57
АБПАТ	59 (3)	151 – 152
ДАПАТ	91 (1)	168 – 169
АБмПАТ	62 (4)	80 – 81
ДАмПАТ	68 (2)	99 – 100
АПАПОТ	40 (4)	140 – 141
АмПАПОТ	36 (5)	60 – 61

Таким образом, были разработаны эффективные методики синтеза 8 азидо-ацетиленовых мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, содержащих в своей структуре азидную, пропаргилоксидную, пропаргиламинную и *N*-метилпропаргиламинную функциональные группы из цианурхлорида. Азидо-пропаргилоксидные мономеры (**АБПОТ**, **ДАПОТ**) были получены ранее; в данной работе были оптимизированы методики их получения. Данные методики позволяют минимизировать самопроизвольный процесс полициклоприсоединения соответствующих мономеров в процессе синтеза и выделения.

Пропаргиламинные (**АБПАТ**, **ДАПАТ**), *N*-метилпропаргиламинные (**АБмПАТ**, **ДАмПАТ**) и несимметричные (**АПАПОТ**, **АмПАПОТ**) мономеры являются новыми соединениями.

Все мономеры представляют собой кристаллические порошки. Строение и чистота полученных соединений подтверждены совокупностью современных физико-химических методов анализа (ИК, ^{1}H и ^{13}C ЯМР, ДСК, элементный анализ).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СРП

Одним из способов получения СРП на основе исследуемых мономеров является получение полимера в блоке с помощью термоиндуцируемой реакции азид-алкинового

циклоприсоединения (полициклоприсоединения) ААС (Рисунок 4). В зависимости от условий синтеза (температурная программа, время реакции) получаемые СРП будут обладать различными структурными и молекулярно-массовыми характеристиками, что в свою очередь повлияет на их физико-химические свойства. Поэтому важной задачей данной диссертационной работы является исследование кинетики полициклоприсоединения мономеров в блоке. Для решения этой задачи были выбраны неизотермическая ДСК и изоконверсионные методы анализа кинетики, так как они широко используются для исследования процессов, протекающих в конденсированной фазе, когда подходы описания формальной кинетики не работают.

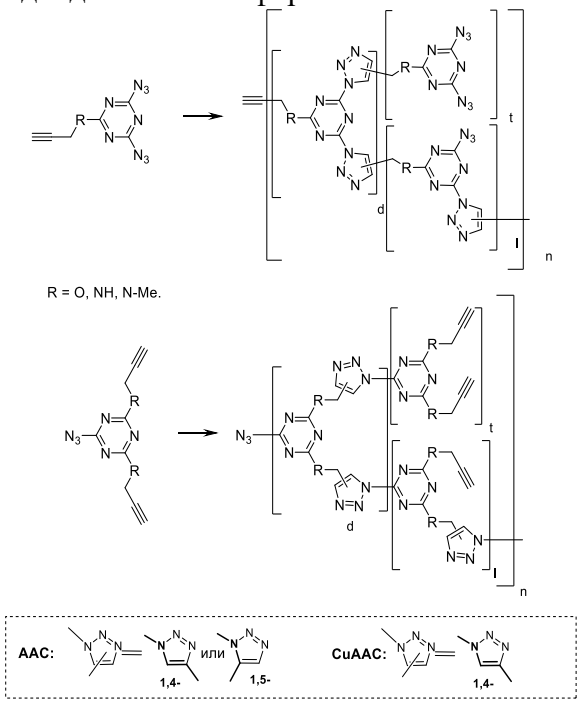


Рисунок 4 - Схема образования СРП

Ранее были описаны СРП на основе мономера **АБПОТ**, полученные с помощью термоиндуцированной реакции ААС. Полученные СРП характеризовались высокими значениями параметра DB (до 0,87), которые связывали с проявлением положительного эффекта замещения, возникающим после циклоприсоединения одной из функциональных групп В в мономере типа AB_2. Доказательством этого эффекта являлось изменение угла наклона анаморфоз в координатах второго порядка реакции с учетом неэквивалентности концентраций функциональных групп после степени превращения 50%. Однако нелинейная форма кинетических анаморфоз может быть связана с использованием неправильного порядка реакции и выбором неправильной системы координат при построении анаморфоз кинетических кривых.

Поэтому в ходе выполнения работы были уточнены кинетические параметры данных реакций. Кинетические параметры реакции (кинетический триплет), такие как энергия активации E_α, предэкспоненциальный множитель А и модель реакции *f(α)*, рассчитывали из данных неизотермической дифференциальной сканирующей калориметрии (Рисунок 5) с использованием изоконверсионных методов. Преимущества данных методов заключаются в возможности определения кинетических параметров без предварительного выбора порядка реакции/модели реакции. Найденные кинетические параметры представлены в Таблице 2. Из приведенных данных можно сказать, что получение СРП в блоке эффективно только для мономеров **АБПОТ** и **ДАПОТ** с низкой температурой плавления. Реакция ААС остальных мономеров накладывается на процессы плавления и процессы термодеструкции азидных групп (Рисунок 6). Для подробного разделения реакции полициклоприсоединения и побочных процессов (плавление, термодеструкция) изоконверсионных методов недостаточно.

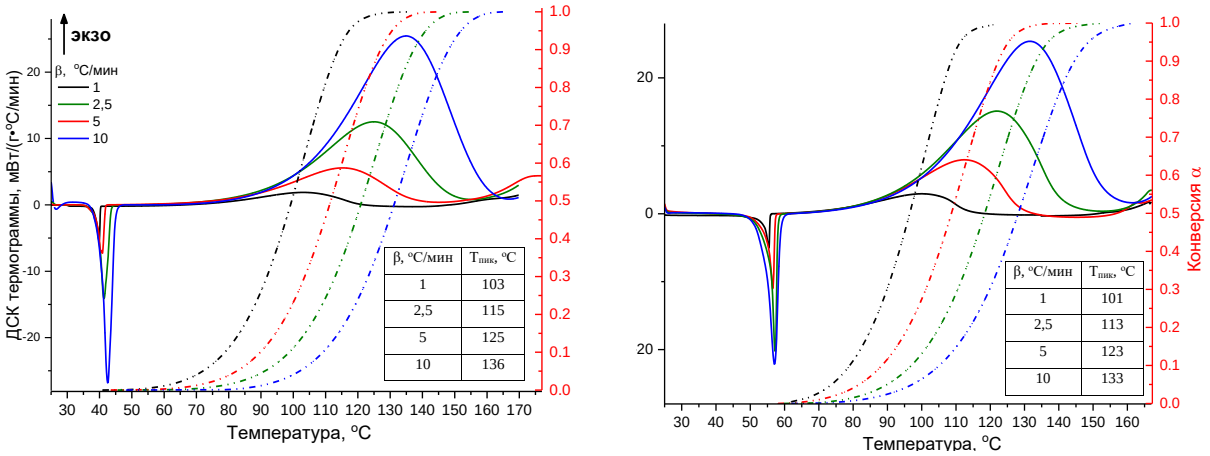


Рисунок 5 - ДСК термограммы полициклоприсоединения мономеров **АБПОТ** (слева) и **ДАПОТ** (справа) в блоке в неизотермических условиях: дифференциальная форма (пунктирная линия), интегральная форма (сплошная линия)

Таблица 2 - Кинетический триплет реакции полициклоприсоединения азидо-ацетиленовых мономеров в блоке мономера в неизотермических условиях

Мономер	$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT(t)}} f(\alpha)$		
	E_α, кДж/моль	A, 1/с	$f(\alpha)$
АБПОТ	*86,1 ±0,5*	$1{,}19 \pm 0{,}09 \cdot 10^{9}$	1-α
ДАПОТ	*83,5 ±0,5*	$3{,}70 \pm 0{,}10 \cdot 10^{8}$	1-α
АПАПОТ	*103,5 ±1,0*	$3{,}05 \pm 0{,}10 \cdot 10^{11}$	$\alpha^{0,22\pm0,10}(1-\alpha)^{1,33\pm0,10}$
АБПАТ	69 ± 2,5	$5{,}72 \pm 1{,}10 \cdot 10^{25}$	$\alpha^{0,72\pm0,10}(1-\alpha)^{1,81\pm0,09}$
ДАПАТ	Термодеструкция соединения		
АмПАПОТ	85± 1,0	$8{,}40 \pm 1{,}12 \cdot 10^{9}$	$\alpha^{0,08\pm0,02}(1-\alpha)^{0,87\pm0,18}$
АБмПАТ	81± 0,5	$6{,}18 \pm 0{,}65 \cdot 10^{8}$	$\alpha^{0,12\pm0,09}(1-\alpha)^{1,00\pm0,02}$
ДАмПАТ	79± 0,5	$6{,}52 \pm 0{,}48 \cdot 10^{7}$	$\alpha^{0,13\pm0,08}(1-\alpha)^{1,00\pm0,01}$

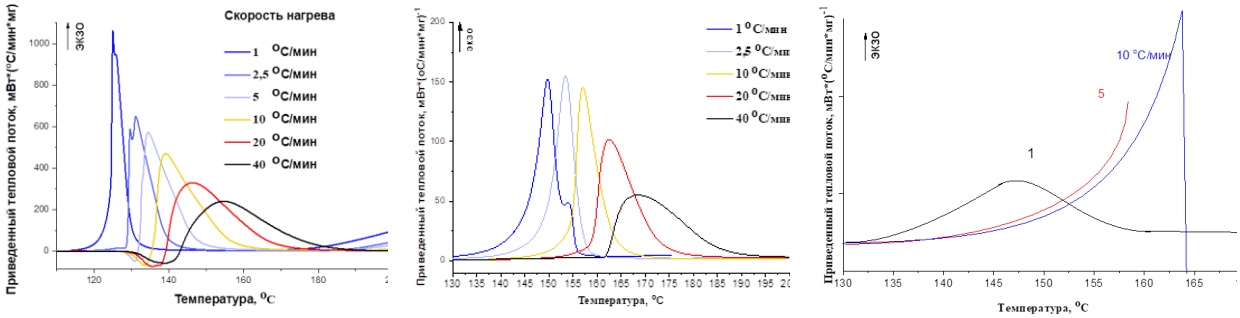


Рисунок 6 - ДСК-термограммы полициклоприсоединения **АПАПОТ** (слева), **АБПАТ** (центр) и **ДАПАТ** (справа) в неизотермическом режиме

В случае реакции полициклоприсоединения мономеров **АБПОТ** и **ДАПОТ** в блоке реакция идет по двустадийному механизму, однако отличается от классического представления механизма реакции. Предположительно, в расплавах исследуемых мономеров, возможно в силу молекул или внутри- и межмолекулярных взаимодействий (например, взаимодействий типа π–π стекинга между 1,2,3-триазольными и 1,3,5-триазиновыми циклами или образования водородных связей), уже существуют некие достаточно устойчивые предпереходные комплексы (Рисунок 7). В них азидная группа и тройная связь находятся вблизи друг друга и ориентированы друг относительно друга. Подведение необходимого количества энергии в виде тепла приводит к изменению геометрии предреакционного комплекса и его перехода в активированный комплекс, с

последующим быстрым образованием продуктов реакции. В данном случае скорость-лимитирующей стадией становится мономолекулярный переход из предпереходного состояния в активированный комплекс, и кинетика реакции описывается уравнением первого порядка.

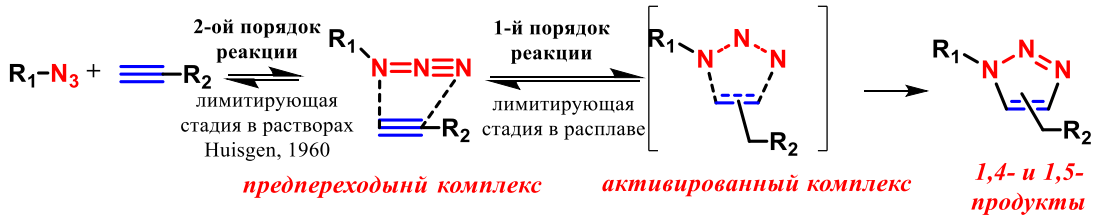


Рисунок 7 - Предполагаемый механизм реакции ААС мономеров в блоке

Также было обнаружено, что реакция полициклоприсоединения протекает в кристаллических веществах при низких температуре (на 20 – 50°С ниже температуры плавления мономеров) с помощью ЯМР спектроскопии (Рисунок 8).

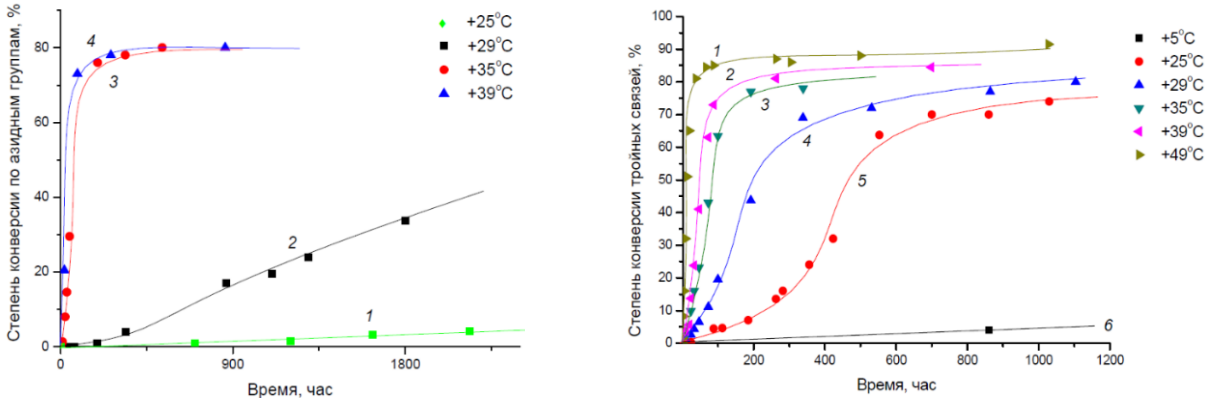


Рисунок 8 - Кинетические кривые полициклоприсоединения мономеров **АБПОТ** (слева) и **ДАПОТ** (справа) в твердой фазе

Показано, что **АБПОТ** практически не реагирует при температуре ниже 5°С, тогда как, мономер **ДАПОТ** не претерпевает заметных превращений лишь при температуре ниже -18°С. Эти значения определяют температуру возможного безопасного хранения мономеров.

Общий эффективный порядок реакции полициклоприсоединения остальных исследуемых мономеров в блоке (кроме **АБПАТ**) близок к 1. Можно предположить, что процесс происходит по механизму реакции, близкому к механизму реакции, предложенного для полициклоприсоединения мономеров **АБПОТ** и **ДАПОТ**.

Так как в ходе реакции термоиндуцируемого азид-алкинового циклоприсоединения образуется смесь изомерных 1,4- и 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазольных продуктов, то получаемые по данной реакции СРП будут иметь разную структуру и, как следствие этого, разные удельные физико-химические свойства. Поэтому в данной работе внимание уделено изучению влияния структуры мономера на состав смеси изомерных продуктов в ходе реакции полициклоприсоединения.

Продукт реакции ААС определяется значением энергетической щели между ВЗМО и НСМО исходных азида и алкина (Рисунок 9), способствующие образованию 1,4- и 1,5-дизамещенных продуктов, соответственно. Чем меньше ее значение, тем более предпочтителен соответствующий путь реакции. Для мономеров с помощью DFT метода были определены значения ВЗМО и НСМО, локализованных непосредственно на активных центрах молекул, и рассчитаны значения энергетических щелей (Таблица 3).

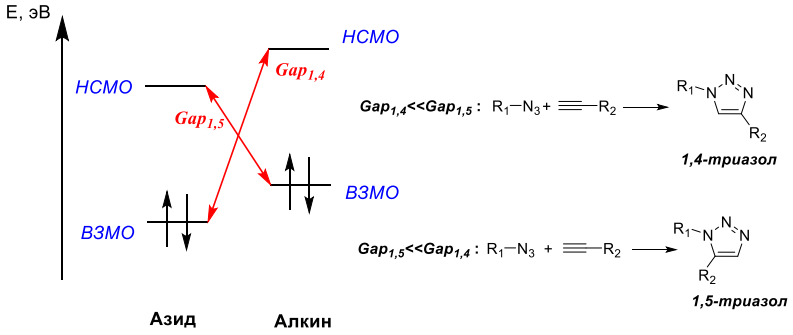


Рисунок 9 - Энергетическая диаграмма реакции ААС

Таблица 3. Значения энергетической щели мономеров.

|Gap|, эВ	1,4	1,5
АБПОТ	9,03	8,23
ДАПОТ	9,13	8,02
АБПАТ	8,32	8,09
ДАПАТ	8,43	7,87
АБмПАТ	8,26	7,81
ДАмПАТ	8,65	7,59
АПАПОТ	8,49	8,01
АмПАПОТ	9,25	7,77

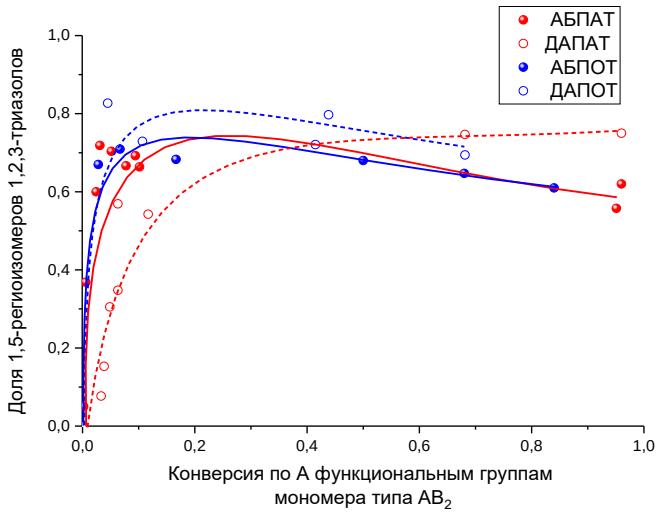


Рисунок 10 - Зависимости содержания 1,5-триазольных циклов в СРП, получаемых по реакции ААС (ДМСО-d_6 ,80°С)

Для всех мономеров предпочтителен путь реакции с образованием 1,5-региоизомера. Также вычислено, что содержание 1,5-дизамещенных продуктов ААС при полиприсоединении будет составлять 83% для **АБПОТ**, 96,5% для **АПАПОТ** и 99,9% для **АБПАТ** и реакция ААС становится региоспецифичной.

Полученные расчеты подтверждаются экспериментальными данными, полученными из анализа ЯМР спектров СРП на основе **АБПОТ, ДАПОТ, АБПАТ** и **ДАПАТ** (Рисунок 10).

Такая тенденция в направлении реакции может объяснена структурой переходного состояния, характерной для **АПАПОТ** и **АБПАТ**, для которой стабилизация переходного состояния обусловлена образованием водородной связи между атомом водорода NH-группы пропаргиламинной группы и атомом азота 1,3,5-триазинового цикла (Рисунок 11).

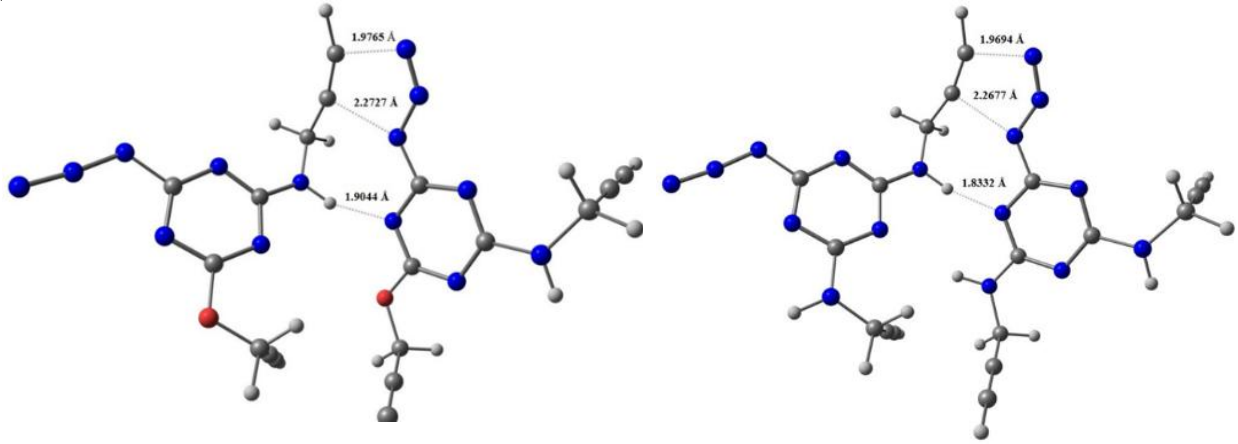


Рисунок 11 - Структуры переходных состояний реакций ААС с образованием 1,5-триазолов с участием аминной/*N*-метиламинной групп мономеров **АПАПОТ** (слева) и **АБПАТ** (справа)

Была также рассмотрена кинетика получения СРП в растворе с помощью медь-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) (Рисунок 4) и зависимость протекания процесса от условия реакции. В качестве каталитической системы

использовали $CuSO_4$/аскорбиновая кислота, в качестве растворителя использовали *N*-метилпирролидон (NMP) (Рисунок 12).

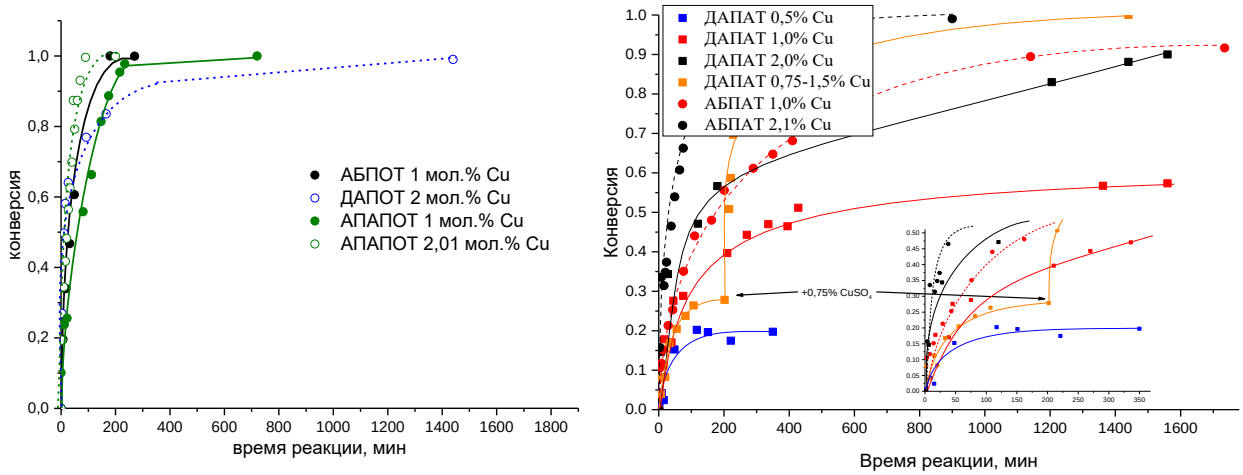


Рисунок 12 - Кинетические кривые CuAAC реакции для **АБПОТ, ДАПОТ, АПАПОТ** (слева) и **АБПАТ**, **ДАПАТ** (справа)

Как видно из данных графиков, в данных условиях процесс достаточно быстро протекает до глубоких степеней превращения ($\alpha > 0{,}8$). Как для пропаргилоксидных мономеров (**АБПОТ**, **ДАПОТ**), так и для пропаргиламинных мономеров (**АБПАТ**, **ДАПАТ**) и несимметричного мономера **АПАПОТ** в конце реакции наблюдается заметное замедление вследствие диффузионных затруднений. Стоит отметить сильное торможение реакции полициклоприсоединения диазидного мономера **ДАПАТ** при невысокой конверсии. Известно, что многофункциональные азиды действуют как хелатирующие лиганды по отношению к ионам меди. Кроме этого, сами 1,2,3-триазольные циклы способны образовывать прочные комплексы с солями меди. На основании этих данных, можно предположить, что в ходе реакции CuAAC мономеров, особенно диазидных мономеров **ДАПОТ** и **ДАПАТ**, ионы меди сильно координируются 1,3,5-триазиновыми и 1,2,3-триазольными циклами в структуре СРП (аналогично бензотриазолу) и не могут покинуть образующийся полимер, вследствие чего скорость реакции падает. Добавление новой порции раствора Cu(II) приводит к возобновлению реакции полициклоприсоединения (Рисунок 12, кин. кривая **ДАПАТ** 0,75 – 1,5% Cu).

В результате с помощью реакции CuAAC были получены СРП со следующими характеристиками (Таблица 4).

Таблица 4 - Молекулярно-массовые характеристики СРП, полученные по реакции CuAAC

Образец	мономер	$[Cu]_0$, мольн.%*	Время, мин	M_n, кДа	M_w, кДа	Дисперсность Đ
СРП-1	**АБПОТ**	2	220	2,73	5,84	2,14
СРП-2		5	180	3,99	7,70	1,93
СРП-3		10	60	3,37	8,35	2,48
СРП-4	**ДАПОТ**	2	350	2,20	4,43	2,01
СРП-5		5	250	3,80	6,58	1,73
СРП-6		10	60	3,71	8,25	2,22
СРП-7	**АБПАТ**	1	1440	5,1	17,26	3,38
СРП-8		5	180	2,68	6,84	2,55
СРП-9		10	35	2,79	6,38	2,29
СРП-10	**ДАПАТ**	0,5	400	0,69	1,52	2,20
СРП-11		1	1652	1,47	4,36	2,97
СРП-12		2	1478	1,86	6,36	3,42
СРП-13		4	180	0,49	1,16	2,37
СРП-14		5	180	0,64	2,92	4,56
СРП-15		10	25	0,63	2,80	4,44
СРП-16	**АПАПОТ**	1	720	4,27	20,88	4,89
СРП-17		2	840	3,15	9,60	3,05

*Концетрация по отношению к $[C{\equiv}C]_0$ мономера.

В данной таблице приведены среднечисленные (M_n) и средневесовые (M_w) молекулярные массы СРП, рассчитанные по полистирольной калибровке по данным детектора-рефрактометра ГПХ. Это позволяет оценить тенденции изменения молекулярных масс в зависимости от условий синтеза СРП и структуры мономера.

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ЭНЕРГОЕМКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Так исследуемые соединения содержат в своей структуре азотистые гетероциклы, эксплозивные азидные и калорийные ацетиленовые функциональные группы, то представляет интерес расчет параметров процессов детонации, термического превращения и горения для оценки применимости исследуемых соединений в качестве компонентов энергетических конденсированных систем (ЭКС). Для расчета данных параметров полученных производных 1,3,5-триазина необходимо знание такой фундаментальной величины, как энтальпия образования вещества.

Для определения стандартной энтальпии образования $\Delta_f H°_г$ для газовой фазы использовали композитный метод гауссового типа G4. Выбор этого метода обоснован близостью расчетных и экспериментально полученных значений производных 1,3,5-триазина, найденных в литературе. Так, рассчитанное по этому методу значение $\Delta_f H°_г$ 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина для газовой фазы составляет 1120,8 кДж/моль, экспериментальное для конденсированной фазы − 1053 кДж/моль.

Таким образом, можно сделать вывод, что энтальпию образования исследуемых соединений можно достаточно точно рассчитать, используя данный метод (Таблица 5).

Как видно из полученных данных, пропаргиламинные соединения (**ТПАТ**, **АБПАТ**, **ДАПАТ**) обладают значительно более высокими значениями $\Delta_f H°_г$, чем их пропаргилоксидные аналоги (**ТПОТ**, **АБПОТ**, **ДАПОТ**). Также, значения $\Delta_f H°_г$ немного снижаются в случае, когда атом водорода NH группы в соединениях заменяется метильной группой (**ТмПАТ**, **АБмПАТ**, **ДАмПАТ**). Величина $\Delta_f H°_г$ для каждого типа производных линейно зависит от содержания азидных групп в соответствующем соединении. Это подтверждает, что вклад каждого заместителя подпадает под правило аддитивности. Вклад каждой функциональной группы в значение $\Delta_f H°_г$: 298,1±3,0, 53,6±2,0, 203,7±3,8 и

197,7±2,8 кДж/моль для азидной, пропаргилоксидной, пропиниламинной и *N*-метилпропиниламинной группы, соответственно.

Таблица 5 - Значения $\Delta_f H°_г$ исследуемых производных 1,3,5-триазина

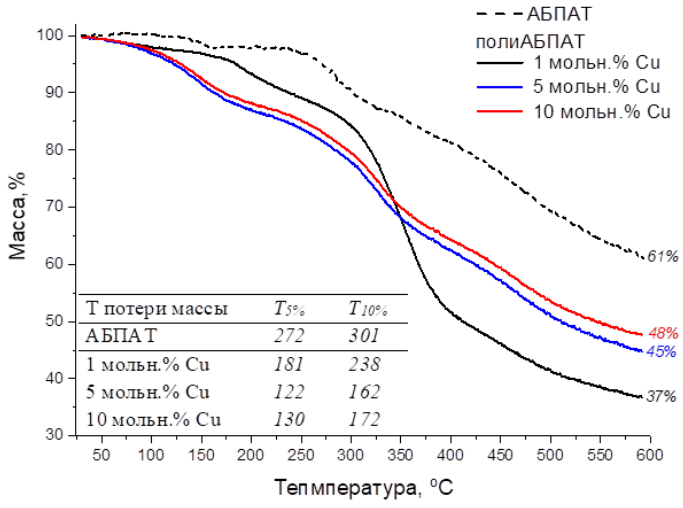
	$\Delta_f H°_г$, кДж/моль (МДж/кг)	
	мономер	СРП
ТПОТ	382,3 (1,57)	–
АБПОТ	630,3 (2,74)	400,3 (1,74)
ДАПОТ	874,1 (4,03)	644,1(2,97)
ТПАТ	840,2 (3,50)	–
АБПАТ	929,6 (4,08)	699,6 (3,07)
ДАПАТ	1022,2 (4,73)	792,2 (3,67)
ТмПАТ	816,2 (2,89)	–
АБмПАТ	919,2 (3,59)	689,2 (2,69)
ДАмПАТ	1016,4 (4,42)	786,4 (3,42)
АПАПОТ	778,8 (3,40)	548,8 (2,40)
АмПАПОТ	772,2 (3,18)	542,2 (2,23)

Расчет $\Delta_f H°_г$ для несимметричных соединений 1,3,5-триазина, содержащих азидную, пропаргилоксидную, пропаргиламинную (**АПАПОТ**)/*N*-метилпропаргиламинную (**АмПАПОТ**) группы проводился по правилу аддитивности с использованием значений вкладов.

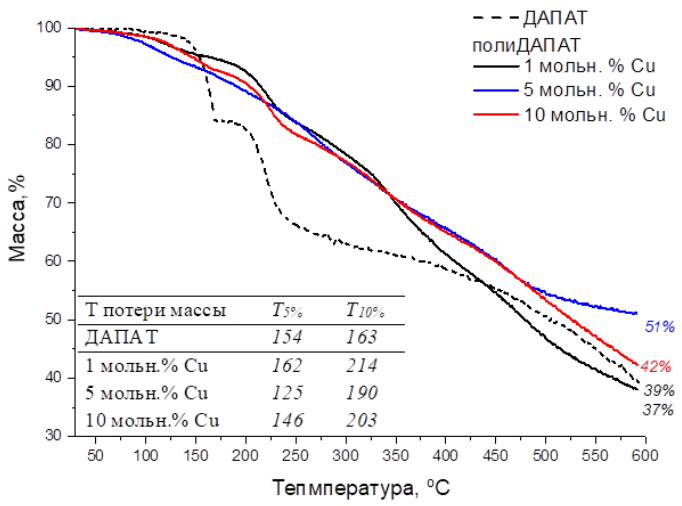
Полученные таким образом значения $\Delta_f H°_г$ (778,5±8,8 кДж/моль и 775,5±7,8 кДж/моль) коррелируют со значениями, рассчитанными методом G4 (Таблица 5).

СРП сохраняют достаточно высокие энергетические характеристики, несмотря на снижение энтальпии образования полимеров на величину энтальпии реакции полиприсоединения $\Delta_r H°_{AAC}$ = 230 кДж/моль, измеренную с помощью ДСК экспериментов.

Для компонентов ЭКС также играет роль термическая стабильность соединений. Была исследована термостойкость азидо-пропаргиламинных мономеров и СРП, полученных на их основе по реакции CuAAC (Рисунок 13).



ТГА-термограммы мономеров можно рассматривать как термограммы СРП, получаемых в блоке, так как в процессе линейного нагрева сначала происходит реакция полициклоприсоединения до начала интенсивного термического разложения. Полученные СРП характеризуются термостабильностью до 122 − 272 °C в случае **АБПАТ** и до 125 − 162 °C в случае **ДАПАТ**. Процесс термодеструкции СРП включает в



Т потери массы	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$
ДАПАТ	*154*	*163*
1 мольн.% Cu	*162*	*214*
5 мольн.% Cu	*125*	*190*
10 мольн.% Cu	*146*	*203*

Рисунок 13 - ТГА-термограммы **АБПАТ** (сверху) и **ДАПАТ** (снизу) и СРП, полученных с помощью реакции CuAAC с различным содержанием меди

себя три стадии, которые, возможно, связаны с деструкцией следующих структурных элементов СРП: терминальные группы (тройные связи для **АБПАТ** и азидные группы для **ДАПАТ**), 1,2,3-триазольные циклы, остаточный полимерный каркас. При этом, СРП полученные в блоке, являются наиболее термостабильными. Для СРП, полученных в растворе, термостабильность полимеров нелинейно зависит от количества медного катализатора, используемого в реакции. Возможно, это связано с тем, что оставшиеся после синтеза и выделения СРП наночастицы Cu(II) ускоряют процесс термодеструкции в небольших количествах (до 5 мольн.%).

Высокое содержание азота, который потенциально будет выделяться при разложении исследуемых соединений, достаточно высокая термическая стабильность и высокие значения энтальпий образования соединений позволяют ожидать, что данные производные 1,3,5-триазина могут представлять интерес в качестве компонентов ЭКС.

Для низкомолекулярных соединений также были оценены физико-химические параметры, такие как кислородный баланс (КБ), плотность (ρ), нижний предел чувствительности к удару (E_0) и к трению (FS) (Таблица 6) позволяющие в будущем оценить возможность их применения в качестве компонентов ЭКС. Для СРП использовались расчетные значения плотности на основании сравнения плотностей мономера и СРП на основе **АБПОТ**, полученного в блоке. Значения плотности ρ_{exp} исследуемых соединений лежат в диапазоне 1,343 – 1,473 г/см^3, что значительно ниже по сравнению с широко используемыми взрывчатыми веществами (ВВ) (гексоген, октоген, тротил).

С увеличением количества азидных групп в структуре исследуемых соединений чувствительность резко возрастает. Однако, значения E_0 и FS наиболее чувствительных соединений (**ДАПОТ**, **ДАПАТ**) сопоставимы со значениями широко применяемых энергетических соединений. Это говорит об возможности использования исследуемых соединений в качестве компонентов ЭКС при соблюдении техники безопасности. На основании полученных данных произвели формальную оценку параметров детонации и взрыва исследуемых соединений. Так как в ходе реакции образования СРП элементный состав полимера не изменяется, то процессы детонации мономеров и СРП оценивали по одинаковой схеме. По результатам оценки можно сделать вывод о том, что диазидные производные 1,3,5-триазина характеризуются наибольшими значениями теплоты взрыва, скорости и давления детонации. Однако полученные значения все же слишком малы по сравнению с широко используемыми ВВ, в связи с чем в индивидуальном виде рассматриваемые соединения в качестве ВВ малоинтересны.

Таблица 6 - Физико-химические характеристики исследуемых соединений

Образец	КБ, %	ρ_{exp} (ρ_{calc}), г/см^3		E_0, Дж		FS, МПа	
		мономер	СРП	мономер	СРП	мономер	СРП
ТПОТ	-168	1,345 (1,445)	-	>50		>1000	
АБПОТ	-132	1,343 (1,502)	1,463 (1,463)	10	40	600	-
ДАПОТ	-92	1,357 (1,565)	- (1,477)	2	25	200	-
ТПАТ	-200	1,356 (1,328)	-	>50		>1000	
АБПАТ	-147	1,359 (1,432)	- (1,479)	15	25	500	-
ДАПАТ	-104	1,473 (1,541)	- (1,593)	3	15	160	-
ТмПАТ	-221	(1,270)	-	-		-	
АБмПАТ	-175	(1,365)	(1,485)	-	-	-	-
ДАмПАТ	-106	(1,486)	(1,606)	-	-	-	-
АПАПОТ	-143	(1,476)	(1,596)	-	-	-	-
АмПАПОТ	-155	(1,427)	(1,547)	-	-	-	-
Тротил	-74	1,653		≥ 50		441 − 490	
Гексоген	-22	1,806		7		274 − 294	
Октоген	-22	1,902		5 − 7		196	

Для исследуемых соединений также были оценены параметры горения и адиабатического превращения. Были рассчитаны адиабатическая температура T_{ad} при давлении p = 5 МПа, низшая удельные теплоты сгорания Q_p^{comb} (Таблица 7). Из результатов расчета видно, что величина Q^p_{comb} линейно растет с увеличением количества пропаргиловых групп в соответствующих рядах производных 1,3,5-триазина. В свою очередь, значение T_{ad} уменьшается при переходе от диазидных к триспропаргиловым соединениям. Наибольшими значениями T_{ad} характеризуются азидосодержащие исследуемые соединения, при этом с точки зрения теплотворной способности (величина теплоты сгорания Q^p_{comb}) наибольший эффект проявляется в случае метилпропаргиламинопроизводных. Так, значение T_{ad} = 2267 °C достигается в случае **ДАПОТ**, а максимальные значения Q^p_{comb} = 39,8 МДж/л характерно для **ТмПАТ** и 39,3 МДж/л для **ТПАТ**. На основании полученных данных можно заключить, что процессы горения и адиабатического превращения исследуемых соединений будут протекать с достаточно высокими термохимическими показателями. Предположительно, композиции на их основе, а также на основе аналогичных СРП, будут обладать также достаточно высокой теплотворной способностью и высокой температурой адиабатического превращения.

Для подтверждения этого предположения был проведён расчет низших теплот сгорания Q^p_{comb} модельных составов газогенерирующего топлива на основе исследуемых соединений и изопренового каучука СКИ-3 в таком соотношении, чтобы температура адиабатического превращения при давлении p = 5 МПа без участия внешнего воздуха составляла 1227ºС (1500 К) (Рисунок 14). Величина объемной Q^p_{comb} именно такой композиции характеризует эффективность модельного газогенерирующего топлива.

Таблица 7 - Расчетные термохимические характеристики горения и адиабатического превращения

Образец	T_{ad}, °C	Q^{p}_{comb}	
		МДж/кг	МДж/л
ТПОТ	1444	25,2	33,9
АБПОТ	1917	21,1	28,2
ДАПОТ	2267	16,3	22,1
ТПАТ	1507	28,9	39,2
АБПАТ	1877	23,5	31,3
ДАПАТ	2232	17,5	25,8
АБмПАТ	1242	25,9	35,4
ДАмПАТ	1602	19,2	28,6
АПАПОТ	2127	22,2	32,8
АмПАПОТ	1882	23,6	33,7
СРП АБПОТ	1739	20,6	30,5
СРП ДАПОТ	-	15,25	22,5
СРП АБПАТ	-	22,5	33,3
СРП ДАПАТ	-	16,47	26,2
СРП АБмПАТ	-	25,05	37,2
СРП ДАмПАТ	-	18,3	29,4

Модельные составы всех исследуемых соединений характеризуются более высокими значениями объемной теплоты сгорания Q^{P}_{comb} по сравнению с октогеном (Рисунок 14). Более того, объемная низшая теплота сгорания модельной композиции газогенераторного горючего, содержащей **ТПАТ** и **ТмПАТ**, на 18 и 20% выше, чем в композиции на базе перспективного на сегодня производного дифуразанфуроксаназепина (L-43). Также экспериментально исследован процесс термического превращения низкомолекулярных соединений **ТПОТ, АБПОТ, ДАПОТ, ТПАТ, АБПАТ, ДАПАТ** (Рисунок 15). Все соединения поддерживают процесс горения в бескислородной среде со скоростью горения 1 – 50 мм/с и максимальной температурой горения в диапазоне 445 – 789°C. При этом, скорость горения данных образцов в значительной степени определяется значением энтальпии образования соединений.

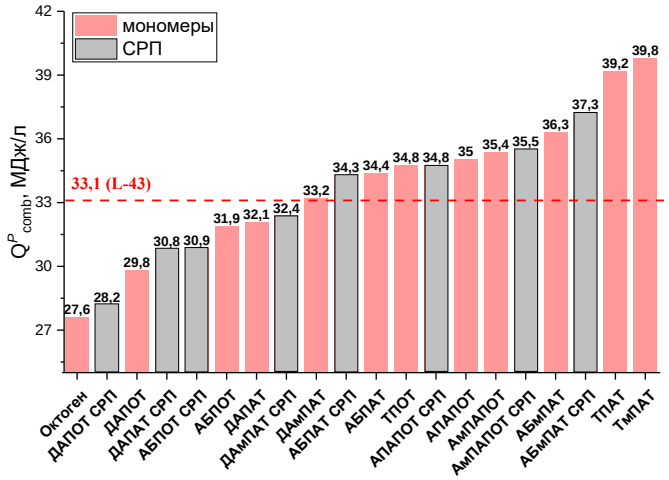


Рисунок 14 - Объемная низшая теплота сгорания модельных композиций на основе исследуемых соединений и СКИ-3 при T_{ad} = 1227°C и p = 5 МПа

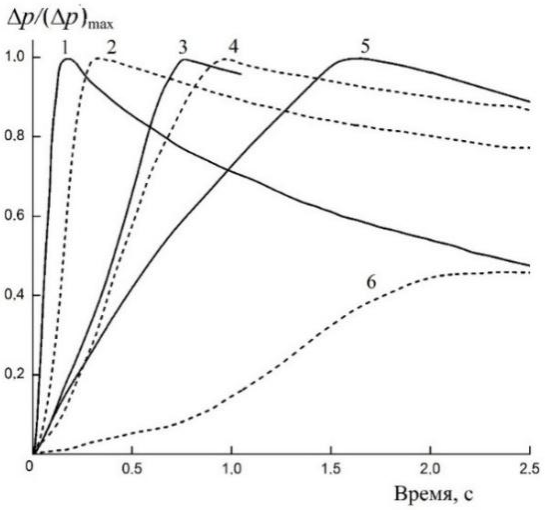


Рисунок 15 - Зависимости относительного изменения давления от времени горения образцов в атмосфере азота при начальном давлении p_0 = 2 МПа; **1– ДАПАТ, 2 – ДАПОТ, 3– АБПАТ, 4 – АБПОТ, 5– ТПАТ, 6 – ТПАТ**

Таким образом, на основе комплексного анализа физико-химических свойств и функциональных характеристик, можно сказать, что наиболее обоснованным направлением применения исследуемых соединений является использование в качестве компонентов ЭКС, в частности газогенерирующих составов, что подтверждается сочетанием высокой энтальпии образования, термической стабильности, способности к

стабильному горению в безкислородной среде и высокой объемной теплоты сгорания модельных составов с изопреновым каучуком СКИ-3.

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ В БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЯХ

Основываясь на анализе литературы, можно предположить, что исследуемые СРП на основе 1,3,5-триазина, будут обладать низким цитотоксическим эффектом по отношению к здоровым клеткам и могут быть использованы в биомедицинских приложениях, например, в качестве наноконтейнеров для доставки биологически активных соединений. Кроме этого, мономеры и полимеры с азидными концевыми группами могут обладать антибактериальной активностью.

Были изучены антибактериальная активность по отношению к бактериям *E. Coli*, *M.Luteus* и цитотоксичность по отношению к клеточным линиям *M-HeLa* (эпителиоидная карцинома шейки матки человека), *FetMSC* (мезенхимные стволовые клетки из костного мозга 5 – 6 недельного эмбриона) и *Vero* (клетки почки африканской зеленой мартышки) мономеров и СРП.

Исследование антибактериальной активности показало, что только диазидные мономера **ДАПАТ** и **ДАПОТ** проявляются слабую антибактериальную активность по сравнению с ампициллином. Уменьшение содержания азидных групп в структуре производного 1,3,5-триазина уменьшает антибактериальную активность.

Качественный анализ антибактериальной активности СРП на основе мономеров **АБПОТ** и **ДАПОТ**, полученных с помощью реакции ААС, по отношению *к E. coli* показал, что СРП обладают слабой антибактериальной активностью: они снижают плотность бактериального газона. Однако, количественный анализ полимерных пленок диско-диффузионным методом показал, что полимеры не проявляют активность (диаметр зоны подавления роста <10 мм). На основании этого можно предположить, что в образцах СРП содержится малая концентрация активных низкомолекулярных или олигомерных соединений, способных диффундировать в водную среду и проявлять антибактериальную активность.

Результаты исследования цитотоксичности мономеров и СРП представлены в Таблице 8 и кривые "доза-эффект" представлены на Рисунке 16. Для мономерных соединений определено значение концентрации полумаксимального ингибирования IC_{50}.

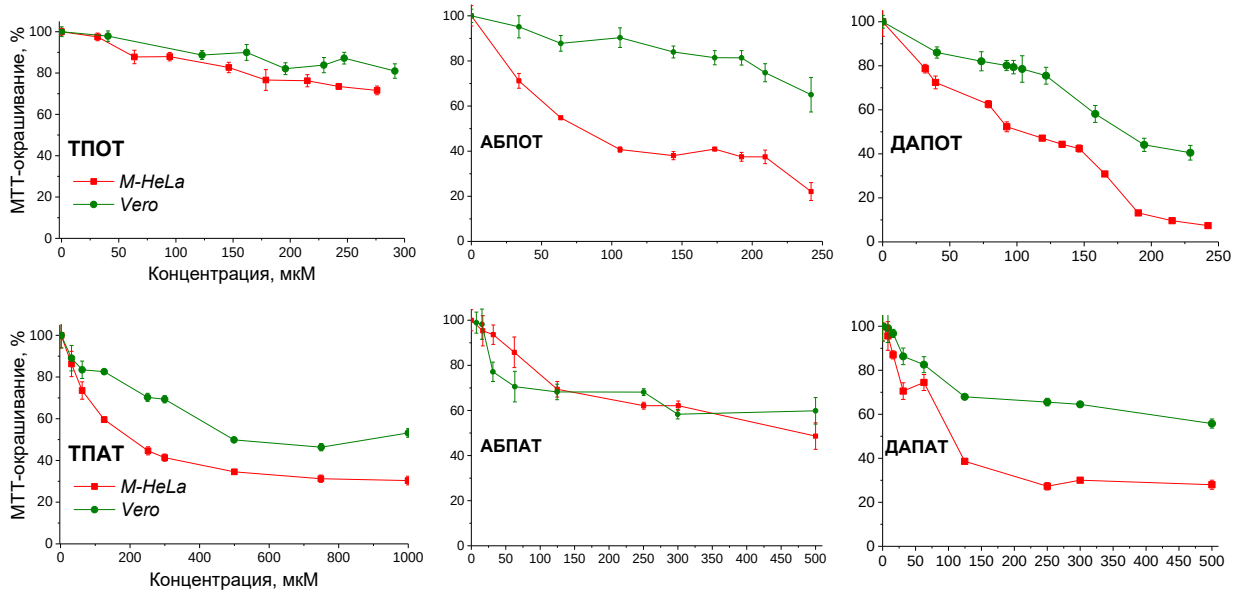


Рисунок 16 - Изменение МТТ-окрашивания клеток *M-HeLa* и *Vero* после 72 ч инкубации в присутствии азидо-пропаргилоксидных (верхний ряд) и азидо-пропаргиламинных (нижний ряд) соединений

Таблица 8 – Значения IC_{50} для исследуемых соединений

Соединение	M_n, кДа	M_w, кДа	IC_{50}, мкМ	
			M-HeLa	*Vero*
ТПОТ	-	-	>280	>280
АБПОТ	-	-	99±18	>250
ДАПОТ	-	-	90±23	164±48
ТПАТ	-	-	>400	>250
АБПАТ	-	-	>150	>200
ДАПАТ	-	-	>200	>300
АБмПАТ	-	-	136±23	>200
ДАмПАТ	-	-	55±10	>300
СРП АБПОТ	8,32	30,67	> 145	>145
СРП ДАПОТ	8,46	22,26	108 ± 20	>145
СРП АБПАТ	16,32	50,59	>300	>300
СРП ДАПАТ	15,72	63,12	>300	>300
СРП ДАПАТ ААС	3,26	9,45	>300	>300
СРП ДАПАТ CuAAC	2,92	11,97	200±20	>300

Из полученных данных видна тенденция увеличения цитотоксичности (уменьшения значения IC_{50}) с увеличением количества азидных групп в структуре производного 1,3,5-триазина. Стоит также отметить, что пропаргиламинные соединения менее цитотоксичны по сравнению с пропаргилоксидными соединениями на основе 1,3,5-триазина за исключением **ТПАТ**. Возможно, уменьшение цитотоксичности мономеров связано с “неидеальностью” раствора исследуемых соединений за счёт образования агрегатов и, как следствие, уменьшением эффективной действующей концентрации мономера.

По классификации Халле и Гереса все низкомолекулярные соединения являются мало токсичными по отношению к клеткам *Vero*; **АБПОТ**, **ДАПОТ** и **ДАПАТ** являются умеренно токсичными по отношению к клеткам *M-HeLa*, все остальные низкомолекулярные соединения являются мало токсичными по отношению к *M-HeLa*.

Полимеры оказывают меньший цитотоксический эффект на клетки *M-HeLa*, что можно объяснить пространственными препятствиями, возникающими в результате полициклоприсоединения, для взаимодействия функциональных групп, расположенных внутри макромолекулы, с клеткой (ее ферментами или рецепторами). Кроме того, СРП являются мало токсичными соединениями по классификации Галле-Гереса.

Поскольку СРП способны создавать комплексы с медью, то интерес представляет изучение цитотоксичности медьсодержащих комплексов СРП (Рисунок 17). качестве объектов проверки данной гипотезы были выбраны СРП на основе мономера **ДАПАТ**, полученные с помощью термоиндуцируемой реакции (**СРП ДАПАТ ААС**) и с помощью медь-катализируемой реакции (**СРП ДАПАТ CuAAC**).

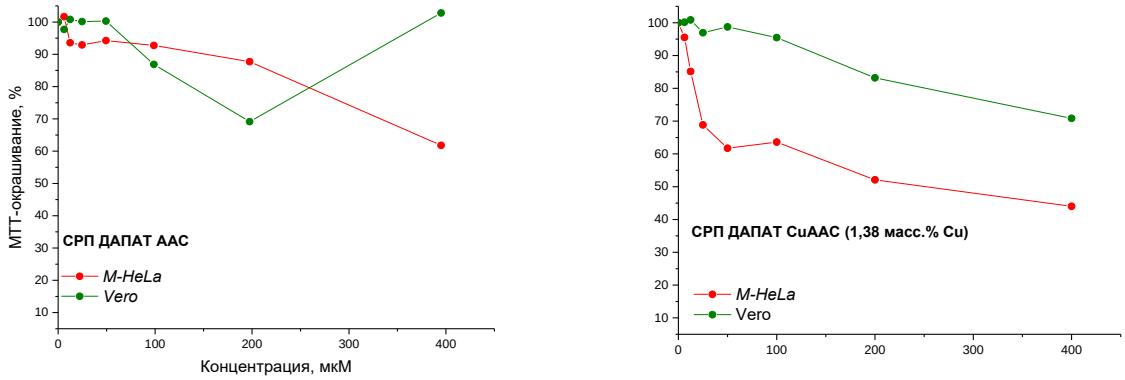


Рисунок 17 - Изменение МТТ-окрашивания клеток *M-HeLa* и *Vero* после 72 ч инкубации в присутствии СРП на основе **ДАПАТ**, без меди (слева) и содержащий медь (справа)

Введение Cu(II) в СРП приводит к увеличению цитотоксического эффекта по отношению к клеткам *M-HeLa*. Важно отметить, что помимо увеличения цитотоксического эффекта, появляется определенная специфичность по отношению к опухолевым клеткам.

Результаты приведенных исследований свидетельствуют о низкой цитотоксичности СРП и их комплексов с медью по отношению к здоровым линиям клеток и потенциальной возможности дальнейшего исследования применимости СРП и их комплексов с медью в биомедицинских приложениях.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получен и охарактеризован ряд новых азидо-ацетиленовых мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, содержащих азидную, пропаргилоксидную, пропаргиламинную и *N*-метилпропаргиламинную группы. Впервые показана возможность протекания реакции нуклеофильного замещения азидной группы на пропаргиламинную в производных 1,3,5-триазина.

2. Разработаны методы получения, впервые синтезированы и охарактеризованы сверхразветвленные полимеры (СРП) на основе новых азидо-ацетиленовых мономеров. Показано, что молекулярно-массовые характеристики получаемых СРП зависят как от условий проведения полициклоприсоединения, так и от функциональных групп мономера: полимеры, полученные с помощью медь-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), в основном имеют более узкое молекулярно-массовое распределение по сравнению с полимерами аналогичного строения, полученными с помощью термоиндуцируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (AAC).

3. Кинетические закономерности реакций AAC синтезированных мономеров в твердой фазе описываются уравнениями первого порядка. Показано, что исследуемые мономеры в реакции AAC склонны к образованию 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазольных региоизомеров. Показано протекание реакции AAC в кристаллической фазе мономеров при температурах ниже температур плавления мономеров.

4. Показано, что с увеличением содержания азидных групп в составе исследуемых соединений чувствительность к механическим воздействиям увеличивается, но сравнима с показателями широко используемых компонентов энергетических конденсированных систем.

5. Термостабильность повышается при переходе от пропаргилоксидных к пропаргиламинным соединениям, а также при переходе от диазидных соединений к триацетиленовым производным 1,3,5-триазина. СРП, полученные с помощью термоиндуцироемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения в твердой фазе, являются наиболее термостабильными.

6. На основании расчета стандартной энтальпии образования с помощью квантово-химических расчетов (метод G4) показано, что все исследуемые соединения характеризуются высокими значениями (2,74 – 4,73 МДж/кг для мономеров, 1,74 – 3,67 МДж/кг для СРП) по сравнению с широко используемыми компонентами энергетических конденсированных систем.

7. На основе комплексного анализа физико-химических свойств и функциональных характеристик определена приоритетная область практического применения полученных соединений. Первичным и наиболее обоснованным направлением является использование в качестве компонентов энергетических конденсированных систем (ЭКС), в частности газогенерирующих составов, что подтверждается сочетанием высокой энтальпии образования, термической стабильности, способности к стабильному горению в безкислородной среде и высокой объемной теплоты сгорания модельных составов с каучуком СКИ-3. Биомедицинское применение является перспективным на основании низкой цитотоксичность СРП по отношению к линии *Vero*, но требует дальнейших исследований для подтверждения эффективности и безопасности.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Petrov A.O.** Kinetic Study of the Polyaddition of Azide-Alkyne AB_2 Monomers in Nonisothermal Conditions / **A.O. Petrov**, G.V. Malkov, S.V. Karpov, A.V. Shastin, A.V. Bakeshko // Key Eng. Mater. – 2019. – Vol. 816. – P. 151–156. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.151.
2. Шастин А.В. Синтез азидопропаргиламинозамещенных 1,3,5-триазинов – новых мономеров для получения энергоемких полимеров / А.В. Шастин, **А.О. Петров**, Г.В. Малков, Т.Н. Гавришова // Химия гетероциклических соединений. – 2021. – Т. 57, № 7/8. – С. 866–870. – DOI: https://doi.org/10.1007/6262.
3. Karpov S.V. The Gaussian G4 enthalpy of formation of propargylamine and propargyloxy derivatives of triazido-s-triazine / S.V. Karpov, **A.O. Petrov**, G.V. Malkov, E.R. Badamshina // Mendeleev Commun. – 2022. – Vol. 32, N 3. – P. 338–340. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.015.
4. **Petrov A.O.** New non-symmetric azido-diacetylenic s-triazine monomer for polycycloaddition / **A.O. Petrov**, S.V. Karpov, G.V. Malkov, A.V. Shastin, E.R. Badamshina // Mendeleev Commun. – 2022. – Vol. 32, N 4. – P. 464–466. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.012.
5. **Петров А.О.** Расчет термохимических и детонационных параметров азидоацетиленовых производных s-триазина / **А.О. Петров**, С.В. Карпов, А.В. Даровских, А.С. Джалмуханова, Т.А. Пугачева, В.А. Гаранин, Д.Б. Лемперт, Л.С. Яновский, Г.В. Малков, Э.Р. Бадамшина // Физика горения и взрыва. – 2023. – Т. 59, № 6. – С. 42–51. – DOI: https://doi.org/10.15372/FGV2022.9234.
6. Komov E.V. Topochemical polymerization in microparticles of crystalline triazine-based monomers: Study by conventional and ultra-fast chip calorimetry / E.V. Komov, A.P. Melnikov, A.V. Maryasevskaya, **A.O. Petrov**, G.V. Malkov, A.V. Shastin, D.V. Anokhin, D.A. Ivanov // Thermochim. Acta. – 2023. – Vol. 728. – P. 179577. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179577.
7. Tsyganova A.V. Synthesis, Antibacterial Activity, and Cytotoxicity of Azido-Propargyloxy 1, 3, 5-Triazine Derivatives and Hyperbranched Polymers / A.V. Tsyganova, **A.O. Petrov**, A.V. Shastin, N.V. Filatova, V.A. Mumyatova, A.E. Tarasov, A.V. Lolaeva, G.V. Malkov // Chemistry (Switzerland). – 2024. – Vol. 6, N 1. – P. 1–12. – DOI: https://doi.org/10.3390/chemistry6010001.
8. Волкова Н.Н. Кинетические закономерности высокотемпературных превращений азидоацетиленовых производных s-триазина / Н.Н. Волкова, **А.О. Петров**, А.Ф. Жолудев, М.Б. Кислов, Д.А. Черняев, Г.В. Малков, Э.Р. Бадамшина, Л.С. Яновский // Физика горения и взрыва. – 2025. – Т. 61, № 5. – С. 46–59. – DOI: 10.15372/FGV2024.9476.