

**Федеральный исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии РАН**

На правах рукописи

ПЕТРОВ АРТЕМ ОЛЕГОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ 1,3,5-ТРИАЗИНОВЫХ
МОНОМЕРОВ ТИПА АВ₂ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4. – Химические науки

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

**Научный доклад
об основных результатах научно-квалификационной работы**

Научный руководитель _____/к.х.н., зав. отделом ПИКМ
Малков Георгий Васильевич

Рецензент _____/к.х.н., с.н.с.
Тарасов Александр Евгеньевич

Рецензент _____/к.х.н., н.с.
Кузнецов Илья Евгеньевич

Черноголовка 2023 г

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 [1]: лучшая, по сравнению с полимерами линейного 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 варьирования физико-химических свойств полученных полимеров для решения различных задач [2].

Одним из перспективных подходов к образованию СРП является поликонденсация или полиприсоединение полифункциональных мономеров типа АВ₂ с использованием “клик” реакций, которые протекают быстро и количественно. Такой подход позволит достаточно быстро получать полимер в мягких условиях без процессов гелеобразования вплоть до глубоких степеней превращения. Однако, требуется разработка эффективных методов получения мономеров, которые не будут вступать в реакцию образования полимера в ходе их синтеза и хранения.

Ранее Малковым Г.В. [3] были получены азидо-пропаргилэфирные мономеры типа АВ₂ на основе 1,3,5-триазина, показана возможность образования СРП на их основе и показан положительный эффект при их использовании в качестве модифицирующих добавок к пластифицированным связующим.

Разработка новых мономеров и СРП является важной задачей, позволяющей расширить класс сверхразветвленных полимеров, получить новые фундаментальные корреляции типа “свойство-структура” а также найти прикладное применение полимеров и мономеров.

Цель и задачи диссертационной работы:

Цель работы: Получение новых азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ₂ на основе 1,3,5-триазина, синтез СРП на их основе и исследование кинетических особенностей протекания процесса, изучение функциональных свойств полученных соединений для оценки их применимости в энергетических и биомедицинских приложениях.

Основные задачи:

1. Разработка оптимальных методов синтеза азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ₂ на основе 1,3,5-триазина, содержащих в своей структуре азидо-, пропаргилокси-, пропаргиламино- и *N*-метилпропаргиламинные функциональные группы.
2. Разработка методов получения сверхразветвленных полимеров на основе данных мономеров и исследование закономерностей протекания процессов получения полимера.
3. Исследование влияния условий получения полимеров и структуры мономеров на строение полимеров и их физико-химические свойства.

4. Расчет параметров процесса детонации, адиабатического превращения и горения исследуемых соединений для оценки применения в качестве компонентов энергетических конденсированных систем.
5. Исследование цитотоксичности и антибактериальной активности исследуемых соединений для оценки применимости в медико-биологических приложениях.

Научная новизна

1. Впервые получены новые азидо-пропаргиламинные и азидо-*N*-метилпропаргиламинные АВ₂ мономеры и развит эффективный подход к получению полифункциональных 1,3,5-триазольных мономеров. Впервые показана реакция нуклеофильного замещения азидо- группы на пропаргиламинную группу в производных 1,3,5-триазина.
2. Полученные новые триазин-триазольные СРП, исследованы процессы образования СРП в блоке мономера и растворе.
3. Впервые исследована цитотоксичность и антибактериальная активность азидо-ацетиленовых мономеров и триазин-триазольных СРП.
4. Впервые рассмотрен процесс детонации и горения исследуемых соединений. Теоретически оценена энтальпия образования новых соединений. Полученные результаты расчетов показали перспективу при использовании данных соединений в качестве компонентов газогенерирующих систем.
6. В результате расчета энтальпии образования исследуемых соединений получены новые значения вкладов азидо-, пропаргилокси-, пропаргиламино- и *N*-метилпропаргиламинных функциональных групп в значение энтальпии образования. Полученные вклады функциональных групп позволят рассчитывать значения энтальпии образования производных 1,3,5-триазина с помощью аддитивных схем.

Теоретическая и практическая значимость Степень достоверности и апробации результатов

Основные результаты работы были представлены в форме устных и стендовых докладов на 10 конференциях. Данный список включает в себя 4 международных и 6 всероссийские конференции.

Публикации. В ходе выполнения работы опубликовано 5 печатных работ в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science/Scopus и 6 тезисов докладов, опубликованных на всероссийских и международных конференциях.

Результаты, представленные в данной работе, также вошли в финальные отчеты по проектам гранта РФФИ 16-29-01076 “Новые представители класса энергоемких гетероцепных полимеров – сверхразветвленные поли(триазин-триазолы) как перспективные компоненты энергетических систем: синтез, модифицирование и свойства” (2016 – 2019 г.г.) и НИР “Высокоэнергетические соединения как фундаментальная основа создания энергонасыщенных материалов и систем двойного назначения” (2020 – 2023 г.г.).

Личный вклад автора

Автор провел самостоятельно анализ и систематизацию научных статей о сверхразветвленных полимерах и их применении. Совместно с научным руководителем зав.

отделом ПиКМ, к.х.н. Малковым Г. В. был осуществлен выбор направления исследования и сформулированы задачи исследования, разработаны методики проведения экспериментов. Совместно с д.х.н. Шастиным А.В. и к.х.н. Гавришовой Т.Н. были разработаны подходы к эффективному синтезу новых азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ₂. Совместно с к.х.н. Карповым С.В. была теоретически оценена энтальпия образования новых мономеров и полимеров. Автором самостоятельно найден подход к синтезу СРП в растворе, исследована кинетика процесса и синтезированы образцы СРП с различной структурой и молекулярно-массовыми характеристиками. Также соискатель самостоятельно освоил изоконверсионные подходы к изучению процессов образования полимеров, протекающим в массе мономера в неизотермических условиях, проводил ДСК измерения процессов образования СРП, обрабатывал результаты экспериментов и описывал кинетику процессов.

Исследование биологической активности проводили сотрудники лаборатории молекулярной биологии м.н.с. Филатова Н. В. (цитотоксичность) и Мумятова В.А. ¹Н и ¹³С ЯМР анализ, элементный анализ, ДСК и ТГА проводили с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФиМХ РАН.

Измерение плотности исследуемых соединений проводили м.н.с. Пугачева Т.Н. (лаборатория полимерных резистов ФИЦ ПХФиМХ РАН) и с.н.с. Джармуханова А. С (группа полиуретанов ФИЦ ПХФиМХ РАН).

ВЭЖХ анализ исследуемых низкомолекулярных соединений проводил с.н.с., к.х.н. Тарасов А.Е. (Лаборатория специальных полимеров). ГПХ анализ исследуемых полимеров проводила с.н.с., к.х.н. Перепелицина Е.О.

Исследование чувствительности к удару и трению проводил с.н.с. Гаранин В. А. (лаборатория энергетических полимерных систем ФИЦ ПХФиМХ РАН).

Расчет параметров детонации и термического превращения исследуемых соединений проводили н.с. Даровских А.В. (лаборатория энергетических полимерных систем ФИЦ ПХФиМХ РАН) и г.н.с. Лемперт Д.Б (Лаборатория термодинамики высокотемпературных процессов ФИЦ ПХФиМХ РАН) соответственно.

Содержание работы

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

Первая глава представляет собой анализ и систематизацию литературы, посвященной основным свойствам СРП, подходу к синтезу СРП, областям их применения, в частности в качестве компонентов энергетических конденсированных систем и в биомедицинских приложениях. 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 использования клик-реакций в процессах получения СРП, в частности подробно описана реакция азидо-алкинового циклоприсоединения и приведены полимеры, получаемые

данной реакцией, кратко рассмотрены их основные функциональные свойства, более подробно рассмотрена биологическая активность низкомолекулярных и полимерных соединений, а также применение подобных полимеров в качестве компонентов энергоемких систем.

Во второй главе описаны методики синтеза азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ₂, содержащих пропаргилокси-, пропаргиламино- и *N*-метилпропаргиламино-функциональные группы, низкомолекулярных модельных соединений и модификаторов СРП на основе 1,3,5-триазина.

Описаны методики синтеза СРП в массе и в растворе. Также в этой главе приведены методики физико-химических исследований, использованных для характеристики данных соединений. Так, содержание С, Н, N определяли методом Дюма-Прегля с помощью элементного анализатора. FTIR спектры регистрировали на Bruker Alpha в таблетках KBr для твердых веществ и в кювете CaF₂ для растворов. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (500 и 126 МГц соответственно) в растворах CDCl₃ и DMSO-d₆, внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии и на столике Кофлера со скоростью нагрева 4 °С/мин. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах ALUGRAM SIL G/UV254, проявление – в УФ свете.

Высокоэффективная жидкостная хроматография проводили с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II (колонка Poroshell 120 EC-C18 4 μm, 40 °С, элюент – ацетонитрил/вода (40/60 мольн.%), скорость потока элюента 1 мл/мин) с УФ-спектроскопическим и рефрактометрическим детекторами. Плотность исследуемых соединений определяли с помощью гелиевого пикнометра Anton Paar Ultrарус 5000 в мезоячейке с объемом 1,8 см³ при 20 °С.

Теоретическое значение кристаллической плотности рассчитывали с использованием программы Multiwfn.

Определение нижнего предела чувствительности к удару и трению проводилось на копрах К-44-II с массой груза 10 кг (ТПОТ, ТПАТ, АБПОТ и АБПАТ) и массой груза 2 кг (ДАПОТ и ДАПАТ) по ГОСТ 4545-88 и К-44-III по ГОСТ Р 50835-95.

Уравнения взрывного превращения исследуемых соединений составляли в соответствии с принципом Бринкли-Вильсона. Детонационные параметры определяли с использованием следующих допущений: теплоту взрыва рассчитывали исходя из уравнения Гесса с учетом теплот образования продуктов взрыва (воду считали в газообразном состоянии), использовали коэффициенты теплоемкостей продуктов взрыва, предложенные Г. Кастом. Скорости детонации и давление в точке Чепмена-Жуге рассчитывали по методикам, разработанным В. И. Пепекиным.

Параметры процесса адиабатического превращения как индивидуальных соединений, так и их композиций со связующим СКИ-3 рассчитывали с использованием стандартной программы расчета высокотемпературных химических равновесий TERRA.

Все квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета программ Gaussian 09. Оптимизацию геометрии исследуемых соединений проводили методом теории функционала плотности (DFT) в приближении M06-2X/6-311++G**. Оптимизированная геометрия наиболее устойчивых конформеров использовалась для расчета их

энергетических параметров методом G4. Значения ΔH°_f рассчитаны на основе реакции атомизации. Для поиска переходного состояния использовали процедуру QST3.

ДСК и ТГА анализ проводили с использованием совмещённого термического анализатора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (печь Steel, держатель типа S, тигель Concavus 40 μ l, инертная среда He, 70 мл/мин) в неизотермических условиях со скоростью нагрева 10°C/мин.

Анализ ММР проводили на жидкостном хроматографе Waters, снабженном дифференциальным рефрактометрическим детектором «Waters2414» и спектрофотометрическим детектором с диодной матрицей «PDA 996» и детектором многоугольного светорассеяния DAWN Heleos II. Использовалась колонка PLgel 5 μ m MIXED-C. В качестве элюента использовали N-метилпирролидон с добавлением LiCl (1,0 г/0,5л), скорость элюирования 1 мл/мин, $T_{\text{кол}}=70^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{реф}}=50^{\circ}\text{C}$. Для построения калибровочной зависимости использовали стандартные образцы полистирола (ММ = 580 – 3,7·10⁶ Да). Обработку полученных хроматограмм проводили с использованием программы «Empower» (для данных с рефрактометра) и Astra 5.3.2.20 (для данных с детектора светорассеяния).

Для качественной оценки антибактериальной активности исследуемых соединений использовали диско-диффузионный метод (ДДМ).

Цитотоксичность исследовали с помощью МТТ-метода на клетках HeLa и Vero и FetMSC, полученных из коллекции клеточных культур позвоночных (Санкт-Петербург, Россия). Концентрации IC₅₀ рассчитывали с использованием анализа медианного эффекта на основе данных «доза-эффект».

Третья глава посвящена описанию и обсуждению полученных результатов и состоит из 4 основных подразделов, а именно, из описания синтеза азидо-ацетиленовых мономеров и разработки эффективных методик их получения; изучению процессов образования СРП и влияние условия синтеза и строения мономера на структуру получаемых СРП; расчет термодинамических и энергетических параметров мономеров и СРП для оценки применимости в качестве компонентов энергетических конденсированных систем; исследование биологической активности мономеров и СРП для оценки их прикладного применения в био-медицинских приложениях.

Разработка оптимальных методик синтеза азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ₂ на основе 1,3,5-триазина

Исследуемые в данной работе полимеры получали по методу полиприсоединения полифункциональных мономеров типа АВ₂. При использовании данного подхода к получению СРП важным этапом является получение мономеров, протекающие без процессов самопроизвольной полиприсоединения. В связи с этим, в данной работе уделено большое внимание разработкам эффективных методик получения следующих мономеров:

- 1) азидо-пропаргилэфирные мономеры: 2-азидо-4,6-бис(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (АБПОТ) и 2,4-диазидо-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (ДАПОТ);
- 2) азидо-пропаргиламинные мономеры; 6-Азидо-*N*²,*N*⁴-ди(проп-2-ин-1-иламино)-1,3,5-триазин (АБПАТ) и 4,6-диазидо-*N*-(проп-2-ин-1-иламино)-1,3,5-триазин (ДАПАТ);

- 3) азидо-*N*-метилпропаргиламинные мономеры: 6-Азидо-*N*²,*N*⁴-диметил- *N*²,*N*⁴-ди(проп-2-ин-1-иламино)-1,3,5-триазин (АБмПАТ) и 2,4-диазидо-*N*⁶-метил-*N*⁶-(проп-2-ин-1-иламино)-1,3,5-триазин (ДАмПАТ);
- 4) несимметричный мономер 2-азидо-4-*N*-(проп-2-ин-1-иламино)-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (АПАПОТ).

Строение и чистота полученных соединений была подтверждена совокупностью современных физико-химических методов исследования (FTIR, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии, ВЭЖХ, элементный анализ)

Также в работе были исследованы энергетические и биологические свойства триацетиленовых производных 1,3,5-триазина: 2,4,6-трис(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (ТПОТ) [4] и 2,4,6-трис(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (ТПАТ) [5].

Хотя мономеры АБПОТ и ДАПОТ были получены ранее [6, 7], 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. 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. (схема 1). 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} = 41 – 42 °С (АБПОТ) и *T*_{пл} = 56 – 57 °С (ДАПОТ).

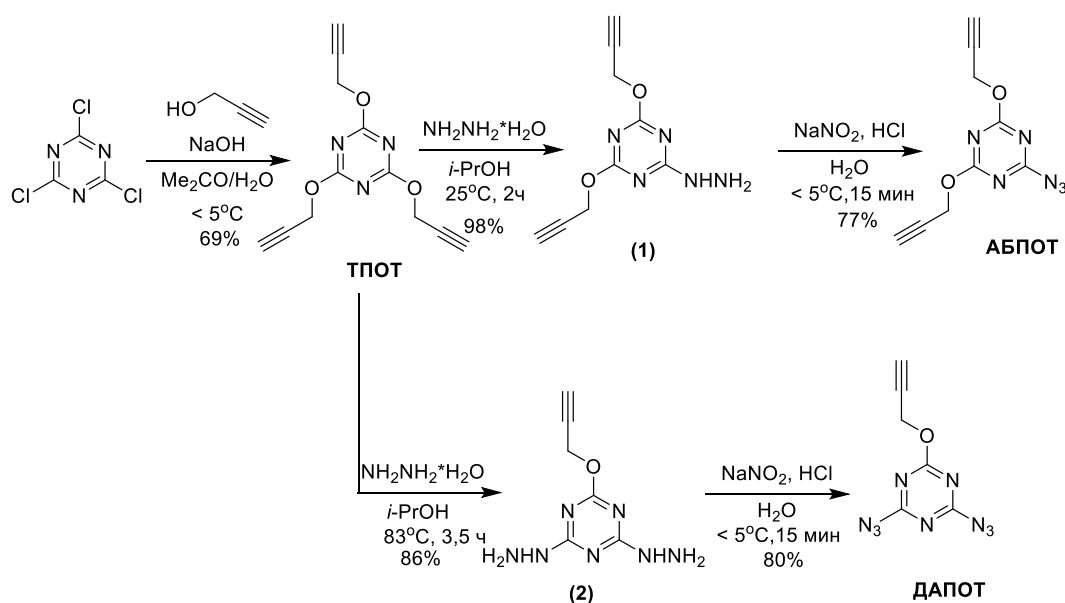


Схема 1. Схема синтеза азидо-пропаргилэфирных мономеров АБПОТ и ДАПОТ.

Синтез азидо-пропаргиламинных (АБПАТ, ДАПАТ) и азидо-*N*-метилпропаргиламинных (АБмПАТ и ДАмПАТ) мономеров проводили по методикам, описанным в работе [8] и представленным на Схема 2. Для синтеза АБПАТ использовали методику, аналогичную азидо-пропаргилэфирным мономерам (Метод 2). Для ДАПАТ наряду с традиционным методом синтеза, в основе которого лежит последовательное

нуклеофильное замещение атомов хлора в цианурхлориде на amino- 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 1), 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.

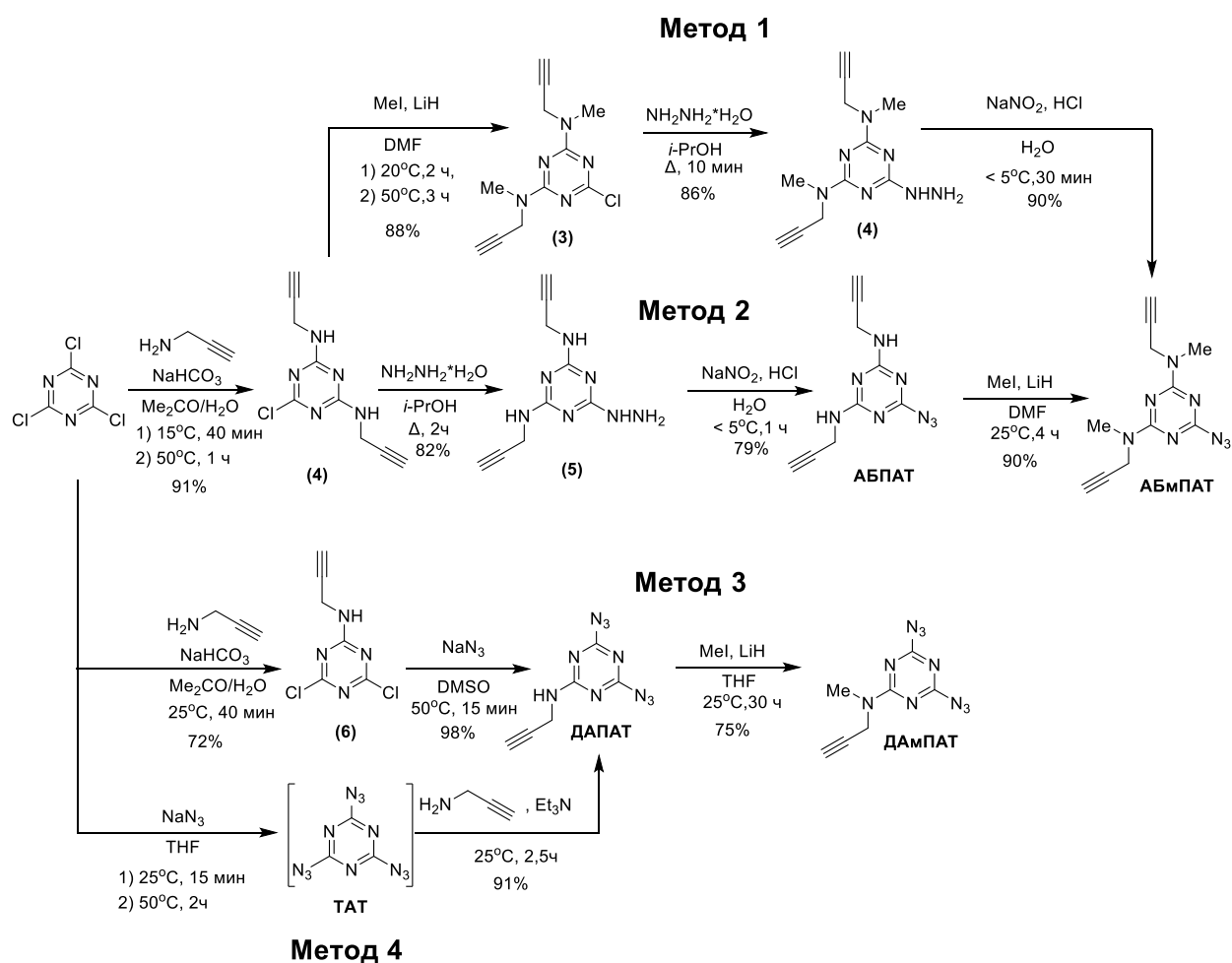


Схема 2. Синтез мономеров АБПАТ, ДАПАТ, АБмПАТ и ДАмПАТ.

В результате, выход АБПАТ составил 59%. Для ДАПАТ выход составил 70% по методу 3 и 98% по методу 4. Кроме того, было впервые показана возможность реакции нуклеофильного замещения азидо-группы на пропаргиламин в производном 1,3,5-триазина.

Полученные аминные мономеры представляют собой бесцветные кристаллические вещества с $T_{\text{пл}} = 151 - 152^\circ\text{C}$ (АБПАТ) и $T_{\text{пл}} = 168 - 169^\circ\text{C}$ (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.

N-метилпропаргиламинные мономеры также представляют собой бесцветные кристаллические вещества с $T_{\text{пл}} = 80 - 81^\circ\text{C}$ (АБмПАТ) и $T_{\text{пл}} = 99 - 100^\circ\text{C}$ (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 несимметричного мономера АПАПОТ также проводили по нескольким методам [4]. Разница в методах заключается в порядке введения пропаргиламино- и пропаргилокси- функциональных групп в структуру промежуточного тризамещенного 1,3,5-триазина (Схема 3):

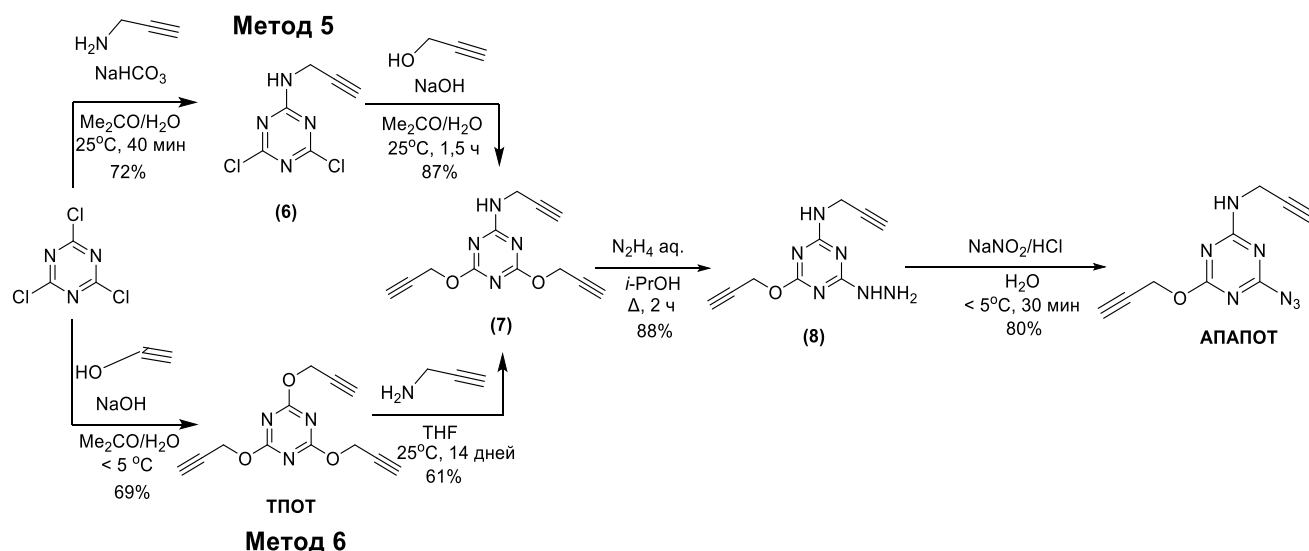


Схема 3. Схема синтеза несимметричного мономера АПАПОТ.

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 $T_{пл} = 130 - 131$ °С.

Таким образом были разработаны эффективные методики получения 7 (семи) новых азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ₂ на основе 1,3,5-триазина, обеспечивающие хорошие выходы целевых продуктов и не способствующих процессам самопроизвольного полиприсоединения в ходе синтеза.

Исследование процессов образования СРП и влияния условий процесса на свойства получаемых полимеров

Синтез СРП в данной работе основан на реакции азид-алкинового циклоприсоединения функциональных групп мономеров. Существует два основных метода проведения данной реакции и соответственно способа получения СРП. В работе использовали термоиндуцируемую реакцию Хьюсгена (ААС) и получали СРП в блоке мономера, а также медь-катализируемую реакцию (CuААС) и получали СРП в растворе (Рисунок 1).

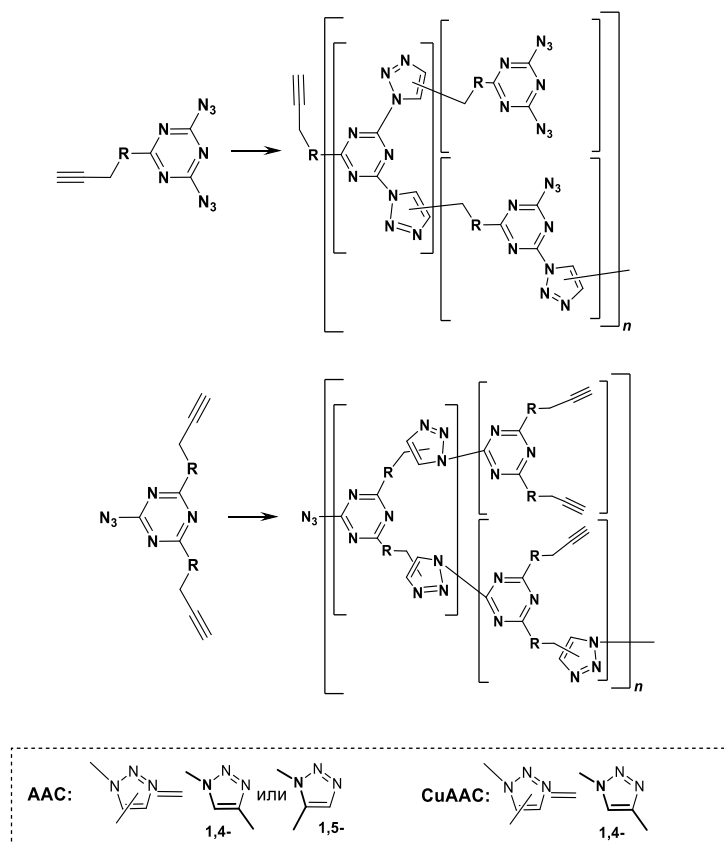


Рисунок 1. Схема образования СРП.

Поэтому были найдены кинетические параметры данных реакций в неизотермических условиях, т.е. вычислены кинетические параметры реакции, используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии в неизотермических условиях (Рисунок 2) и изоконверсионные методы анализа кинетических кривых.

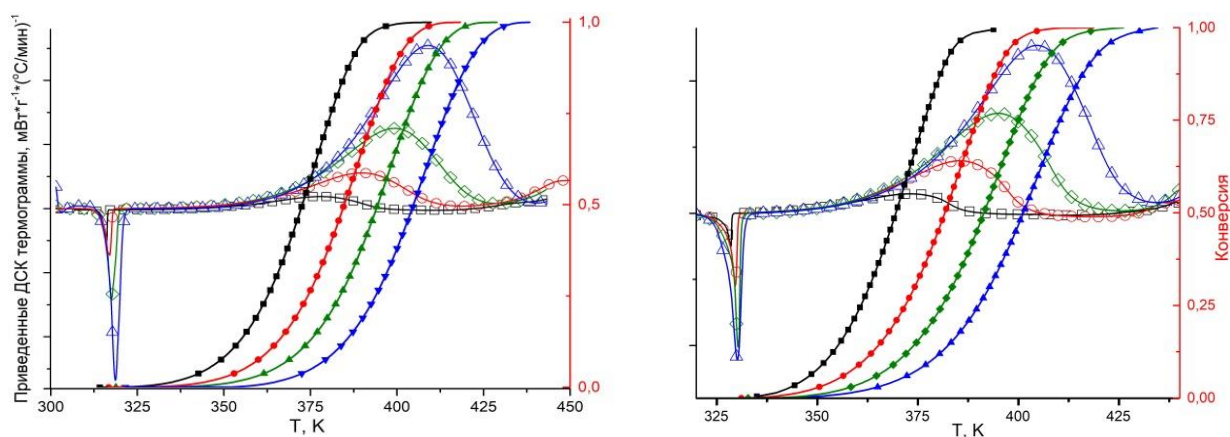


Рисунок 2. Результаты неизотермического ДСК полиприсоединения мономера АБПОТ (слева) и ДАПОТ (справа) в массе при скоростях нагрева 1 (□), 2,5 (○), 5 (◇) и 10 °С/мин (Δ): дифференциальная форма (□, ○, ◇, Δ), интегральная форма (■, ●, ◆, ▲).

В работе [9] были описаны СРП основе мономеров АБПОТ и ДАПОТ, полученные реакцией полиприсоединения в блоке. По данным авторов полученные полимеры обладали необычайно высоким значением степени разветвленности (DB) (до 0,87). Этот результат исследования авторы объяснили с матричным автокаталитическим механизмом реакции образования полимера. В качестве доказательства автокатализа служило изменение угла наклона анаморфоз в координатах второго порядка реакции с учетом неэквивалентности концентраций функциональных групп. Однако, загиб кинетических анаморфоз вверх может быть вызван использованием неправильной модели реакции.

Найденные кинетические параметры (энергия активации E_a , предэкспоненциальный множитель A_{eff} и порядки реакции n и m в кинетической модели реакции Праута-Томпкинса) представлены в Таблица 1.

Таблица 1. Кинетические параметры реакции полициклоприсоединения в блоке.

	$\frac{d\alpha}{dt} = A_{eff} e^{-\frac{E_a}{RT(t)}} (1 - \alpha)^n \alpha^m$			
Мономер	A_{eff}, c^{-1}	$E_{eff}, \text{кДж/моль}$	$n (m)$	R^2
АБПОТ	$1,1 \cdot 10^9$	$86,1 \pm 0,5$	1 (0)	0,998
ДАПОТ	$3,6 \cdot 10^8$	$83,5 \pm 0,5$	1 (0)	0,996
АБПАТ	$4,55-13,3 \cdot 10^{25}$	$220,0 \pm 1$	0,56-1,195 (1,63-1,95)	0,987-0,996
ДАПАТ	-	-	-	-
АБМПАТ	$5,2-6,9 \cdot 10^8$	$88,0 \pm 0,5$	1 (0)	0,976-0,999
ДАМПАТ	-	-	-	-
АПАПОТ	$2,48-3,06 \cdot 10^{11}$	$103,5 \pm 1$	0,22 (1,33)	0,987-0,996

Кинетика полиприсоединения АБПОТ и ДАПОТ подчиняется закону первого порядка. Предложен возможный механизм протекания полиприсоединения (Рисунок 3), в котором сначала быстро образуется активированный комплекс, а скоростью лимитирующей стадией является переход из активированного комплекса в продукты реакции [10].

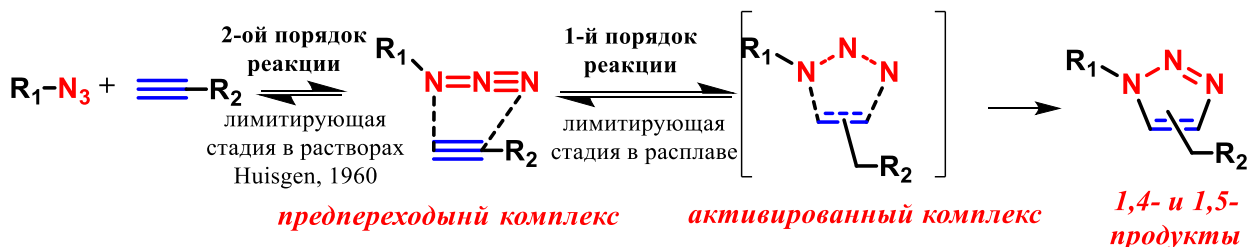


Рисунок 3. Возможный механизм азид-алкинового присоединения азидо-пропаргилэфирных мономеров в блоке.

Также был исследованы процессы полициклоприсоединения азидо-пропаргиламинных мономеров в неизотермических условиях. Процесс полициклоприсоединения мономеров, содержащих пропаргиламинную группу (АПАПОТ, АБПАТ и ДАПАТ) в блоке протекает при более высоких температурах, близких к температуре деструкции азидных групп.

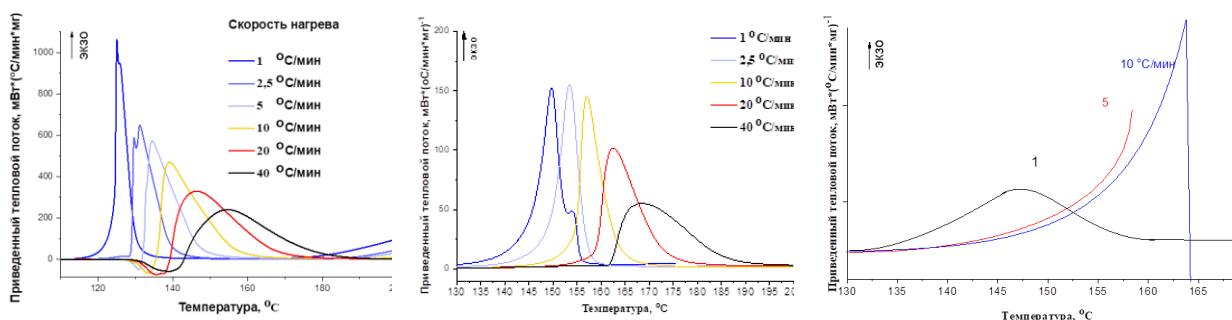


Рисунок 4. ДСК-термограммы полициклоприсоединения АПАПОТ (слева), АБПАТ (центр) и ДАПАТ (справа) в неизотермическом режиме.

Кинетика данных процессов образования СРП была хоть и описана с помощью изоконверсионных подходов, однако найденные кинетические параметры не позволяют описать весь процесс полициклоприсоединения мономеров при различных скоростях нагрева из-за протекания побочных реакций, связанных с термодеструкцией азидных групп. Кроме этого, получение СРП в массе может быть небезопасно в связи с экзотермическими процессами термодеструкции.

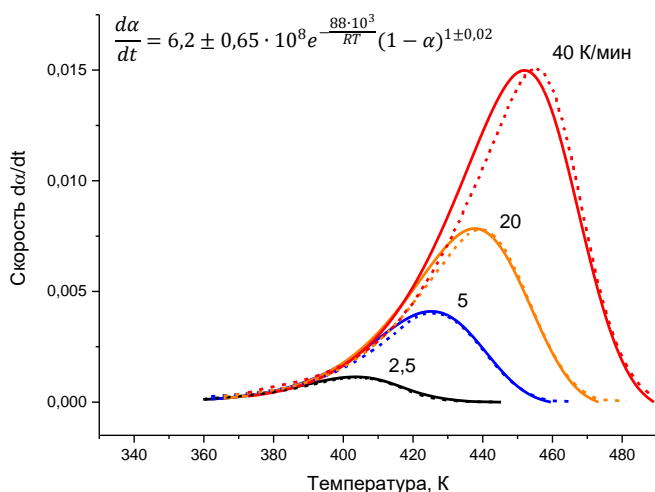


Рисунок 5. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные линии) кинетические кривые полициклоприсоединения АБМПАТ блоке мономера при различных скоростях нагрева.

В связи с этим, СРП, полученные в блоке мономера, будут обладать разным содержанием 1,4- и 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазольных циклов в структуре, и как следствие этого, различными физико-химическими свойствами. Теоретически было исследована регоселективность реакции ААС исследуемых мономеров в зависимости от их структуры. Продукт реакции ААС определяется значением энергетической щели между ВЗМО и НСМО исходных азида и алкина (Gap1 и Gap 2 на Рисунок 6), способствующие образованию 1,4- и 1,5-дизамещенных продуктов, соответственно. Чем меньше ее значение, тем более предпочтителен соответствующий путь реакции.

Мономеры с N-метилпропаргиламинными группами АБМПАТ и ДАМПАТ, за счет более низкой температуры плавления по сравнению с АБПАТ и ДАПАТ, образуют полимеры в блоке при температурах, ниже температуры деструкции азидных групп. Кинетика процесса близка к кинетике АБПОТ и ДАПОТ, кинетические кривые описываются уравнениями 1-го порядка с хорошей точностью (Рисунок 5, Таблица 1).

В ходе термоиндуцируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения образуется смесь 1,4- и 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазольных продуктов.

Таблица 2. Значения энергетической щели мономеров.

	Gap 1, эВ	Gap 2, эВ
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

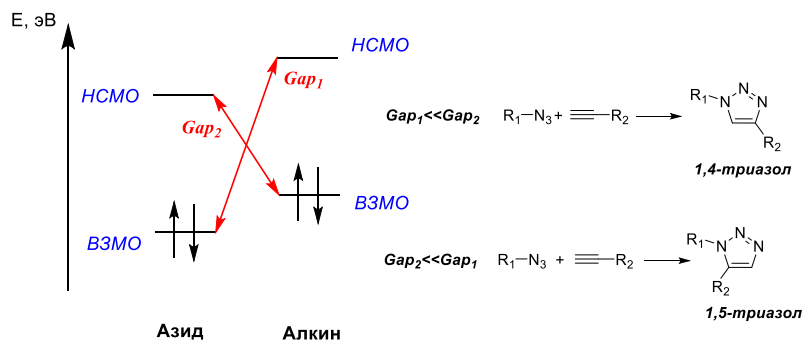


Рисунок 6. Энергетическая диаграмма реакции ААС.

Для мономеров с помощью DFT метода были определены значения ВЗМО и НСМО, локализованных непосредственно на активных центрах молекул, и рассчитаны значения энергетических щелей (Таблица 2). Для всех мономеров предпочтителен путь димеризации с образованием 1,5-региоизомера. Полученные расчеты подтверждаются экспериментальными данными, полученными из анализа ЯМР спектров СРП на основе АБПОТ, ДАПОТ, АБПАТ и ДАПАТ (Рисунок 7).

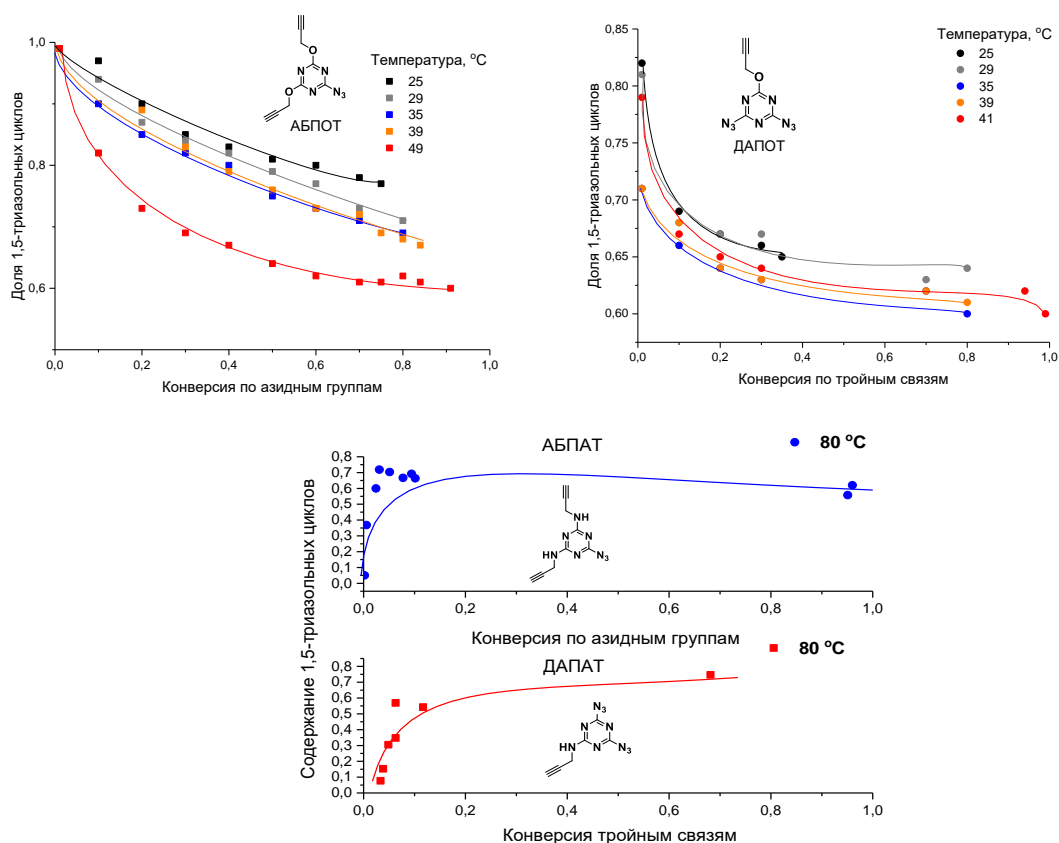


Рисунок 7. Зависимости содержания 1,5-триазольных циклов в СРП, получаемых по реакции ААС от конверсии полициклоприсоединения (АБПОТ, ДАПОТ – в блоке, АБПАТ, ДАПАТ – в растворе).

Также были рассчитаны переходные состояния образования 1,4 и 1,5-триазольных димеров и исследован механизм протекания реакции. Выявлено, что содержание 1,5-дизамещенных продуктов ААС при полиприсоединении будет составлять 83% для АБПОТ, 96,5% для АПАПОТ и 99,96% для АБПАТ и реакция ААС становится региоспецифичной. Такая разница 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 8).

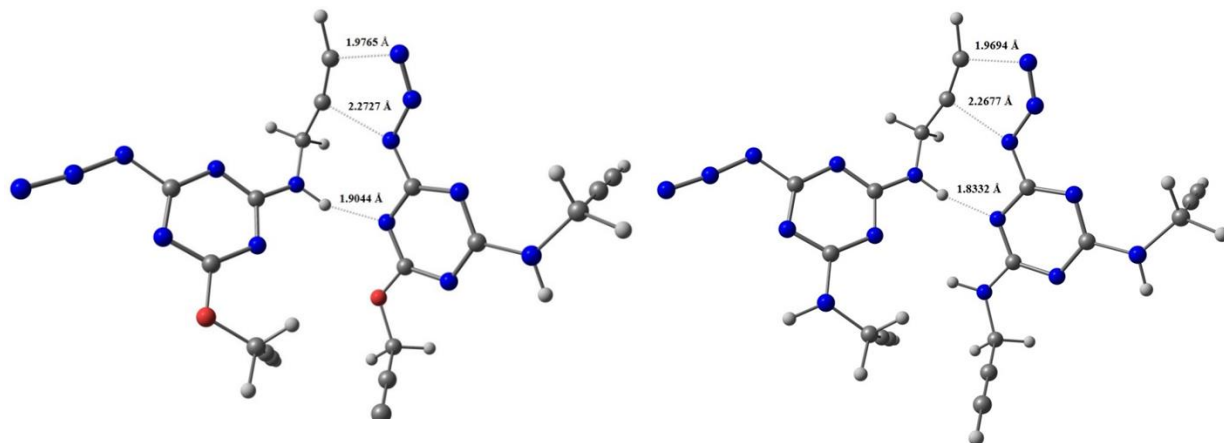


Рисунок 8. Структуры переходных состояний реакций образования 1,5-триазолов с участием пропинаминогруппы при полициклоприсоединении мономеров АПАПОТ (слева) и АБПАТ (справа).

Была также рассмотрена кинетика получения СРП в растворе с помощью реакции CuAAS и зависимость протекания процесса от условия реакции. В качестве каталитической системы использовали CuSO₄/аскорбат натрия, в качестве растворителя использовали N-метилпирролидон [9] (Рисунок 9).

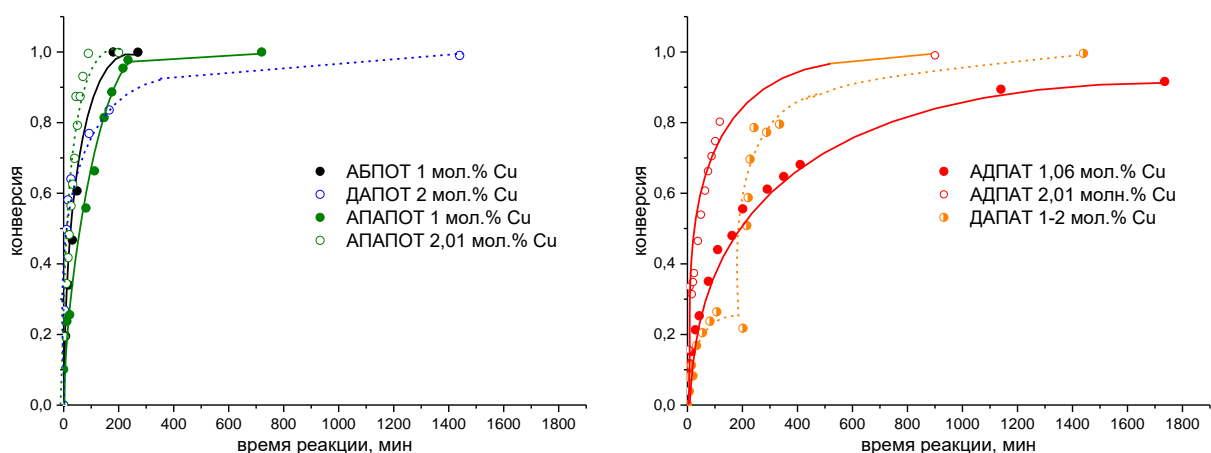


Рисунок 9. Кинетические кривые CuAAS реакции для АБПОТ, ДАПОТ, АПАПОТ (слева) и АДПАТ, ДАПАТ (справа).

Для всех мономеров в данных условиях процесс достаточно быстро протекает до глубоких степеней превращения ($\alpha > 0,8$). Реакция полициклоприсоединения ДАПАТ

останавливается при небольшой конверсии (~0,2) и продолжается только при добавлении новой порции медного катализатора. Предполагается, что данный эффект вызван тем, что при глубоких степенях превращения ионы Cu^+ после каталитического цикла хелатируются гетероциклическими фрагментами СРП и не могут покинуть образующийся полимер. Данный факт также подтверждается тем, что в полученном СРП осталось некоторое количество медного катализатора по данным УФ-спектрокопии после очистки сильными хелаторами и осадителями меди. Анализ анаморфоз кинетических кривых процессов полициклоприсоединения показал, что кинетика процесса подчиняется законам 2-го порядка вплоть до глубоких степеней превращения, с помощью анаморфоз были определены эффективные константы скорости реакций полициклоприсоединения исследуемых мономеров.

Таблица 3. Эффективные константы скорости образования СРП в растворе.

Мономер	[Cu], мол. % от [C≡C]	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, (моль/л) ⁻¹ с ⁻¹
АБПОТ	1	1,0
	2	2,7
ДАПОТ	2	65
АПАПОТ	1	74
	2	170
АБПАТ	1	13
	2	19
ДАПАТ	1	16
	2	21
АДмПАТ	2	8,2
ДАмПАТ	2	12

Как видно из таблицы диазидные мономеры обладают большей константой скорости полициклоприсоединения $k_{\text{эф}}$ по сравнению с моноазидными мономерами. Это можно связать с положительным эффектом замещения при полициклоприсоединении диазидных мономеров. Также аминные мономеры имеют большие значения $k_{\text{эф}}$ по сравнению с пропаргилэфирными соединениями. Наибольшим значением обладает несимметричный мономер АПАПОТ.

Были определены молекулярно-массовые (средняя весовая молекулярная масса M_w , дисперсность D) и структурные (степень разветвленности DB) характеристики полученных СРП, полученных с различным содержанием медного катализатора (1, 5 и 10 мольн.% по отношению к тройным связям). Диапазон значений для них приведены в Таблица 4.

Как видно, полученные сверхразветвленные полимеры обладают значением $DB > 0,5$, что характерно для СРП. Кроме того, данные полимеры обладают высокими значениями дисперсности, что характерно для полимеров, получаемых по реакциям полиприсоединения. Стоит отметить, что СРП на основе диазидных мономеров (полиДАПАТ и полиДАПОТ) обладают большими молекулярными массами и дисперсностью по сравнению с СРП на

Таблица 4. молекулярно-массовые и структурные характеристики СРП.

СРП	$M_w \cdot 10^3$, Да	D	DB
АБПАТ	7 – 12	2,3 – 2,6	>0,6
ДАПАТ	10 – 31	2,9 – 4,4	>0,7
АБПОТ	15 – 17	2,2 – 2,8	0,87
ДАПОТ	78 – 125	9,5 – 12,4	>0,7
АБмПАТ	6 – 16	2,3 – 5,8	>0,5
ДАмПАТ	9 – 30	2,9 – 10,9	>0,6

основе моноазидных мономеров (полиАБПОТ и полиДАПОТ).

Можно предположить, что этот результат связан с положительным эффектом замещения в диазидном соединении в процессе образования СРП. То есть, близкое нахождения азидных групп к триазиновому циклу приводит к тому, что реакция первой азидной группы с образованием триазола приводит к ускорению реакции циклоприсоединения второй азидной группы.

Расчет термодинамических параметров мономеров и полимеров.

Так исследуемые соединения содержат в своей структуре азотистые гетероциклы, взрывчатые 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. Экспериментальное определение этой величины затруднено особенностями проведения эксперимента (полное сгорание продукта) и высокими требованиями к чистоте продукта. Современное развитие методов вычислительной химии позволяет получить эти результаты проще и с хорошей точностью.

Для определения энтальпии образования ΔH_f° для газовой фазы использовали композитный метод гауссова 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 ΔH_f° 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина (ТАТ) для газовой фазы составляет 1120,8 кДж/моль, экспериментальное для конденсированной фазы – 1053 кДж/моль. Разница между этими значениями коррелирует с экспериментальным значением энтальпии сублимации ТАТ $\Delta H_{sub}^\circ = 83,3 \pm 3,3$ кДж/моль. Расчетное значение ΔH_f° для газовой фазы 1,3,5-триазина составляет 223,1 кДж/моль, а экспериментальное значение составляет $224,7 \pm 4,6$ кДж/моль.

По результатам расчетов исследуемых соединений [12] величина ΔH_f° для газовой фазы ТПАТ оказывается равной 840,2 кДж/моль, тогда как для ТПОТ эта величина едва достигает 382,3 кДж/моль (табл. 1).

Таблица 5. Расчетная ΔH_f° исследуемых производных 1,3,5-триазина

	ΔH_f° мономера, кДж/моль (кДж/кг)	ΔH_f° СРП, кДж/моль (кДж/кг)
ДАПОТ	874,1 (4028)	644,1 (2968)
АБПОТ	630,3 (2740)	400,3 (1740)
ТПОТ	382,3 (1573)	–

Величина ΔH_f° 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 ΔH_f° :

азидная группа – 298,1 ± 3,0 кДж/моль,
пропаргилокси-группа – 53,6 ± 2,0 кДж/моль,
пропинамино-группа – 203,7 ± 3,8 кДж/моль,
N-метилпропинамино-группа – 197,7 ± 2,8 кДж/моль.

На основании данных вкладов было рассчитано значение несимметричного

ДАПАТ	1022,3 (4733)	792,3 (3668)
АБПАТ	929,6 (4077)	699,6 (3068)
ТПАТ	840,2 (3501)	—
ДАмПАТ	1016,4 (4419)	786,4 (3419)
АБмПАТ	919,2 (3591)	689,2 (2692)
АПАПОТ	778,5 (3399)	548,5 (2395)

мономера АПАПОТ, содержащего все 3 функциональные группы, и равное 778,5 кДж/моль.

Это значение близко к значению $\Delta H_f^\circ = 778,8$ кДж/моль, рассчитанное непосредственно с помощью метода G4, что говорит об корректности найденных вкладов и возможности использования их для расчета ΔH_f° различных производных 1,3,5-триамина.

Теплота реакции азидо-ацетиленового циклоприсоединения составляет около 230 кДж/моль. Несмотря на уменьшение значений ΔH_f° , СРП сохраняют достаточно высокие термодинамические характеристики.

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 10).

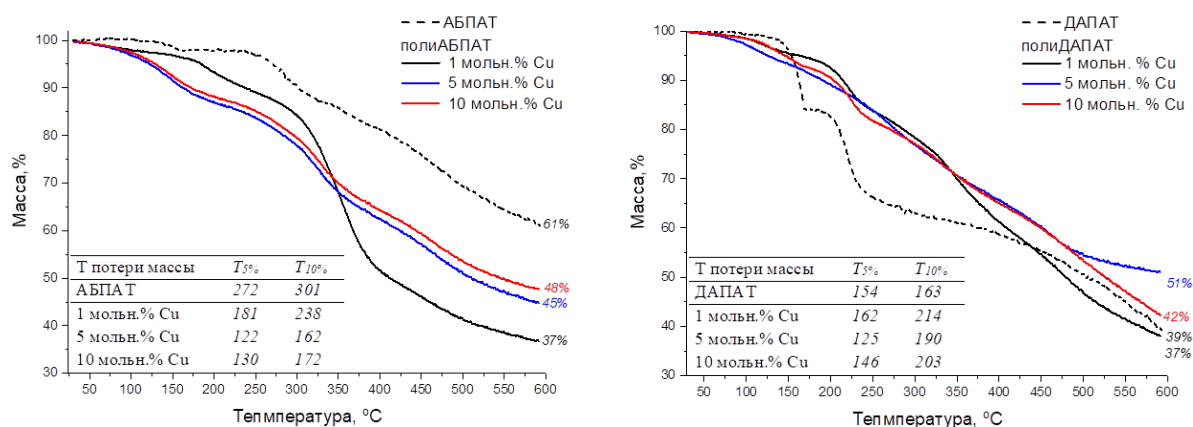


Рисунок 10. ТГА-термограммы АБПАТ (слева) и ДАПАТ (справа) и СРП, полученных с помощью реакции CuAAC с различным содержанием меди.

ТГА-термограммы мономеров можно рассматривать как термограммы СРП, получаемых в блоке, так как в процессе линейного нагрева происходит реакция полициклоприсоединения. Полученные СРП характеризуются термостабильностью до 122-272°C в случае АБПАТ и до 125-162°C в случае ДАПАТ. Процесс термодеструкции имеет три стадии, связанные с последовательной деструкцией концевых функциональных групп, 1,2,3-триазольных циклов и остаточного 1,3,5-триазинового каркаса. При этом, СРП полученные в блоке являются наиболее термостабильными. Для СРП, полученных в растворе, с увеличением используемого медного катализатора в ходе синтеза термостабильность падает (от 1 мольн.% до 5 мольн.%), а потом незначительно увеличивается (для 10% мольн.%). Возможно, это связано с тем, что оставшаяся после синтеза и выделения СРП медь катализирует процесс термодеструкции в небольших количествах (5 мольн.%).

Высокое содержание азота, который потенциально будет выделяться при разложении исследуемых соединений, достаточно хорошая термическая стабильность и

высокие значения энтальпий образования позволяют ожидать, что данные производные 1,3,5-триамина могут представлять интерес в качестве компонентов ЭКС.

Для низкомолекулярных соединений также были оценены физико-химические параметры, такие как плотность и чувствительность к механическим воздействиям (Таблица 6), позволяющие в будущем оценить возможность их применения в качестве компонентов ЭКС. Для СРП использовались расчетные значения плотности, на основании сравнения плотностей АБПОТ и СРП, полученного в блоке, и расчетные значения энтальпии образования.

Таблица 6. Физико-химические и детонационные характеристики исследуемых производных 1,3,5-триамина.

Образец	ρ_{exp} (ρ_{calc}), г/см ³	Нижний порог чувствительности к удару, Дж	Нижний порог чувствительности к трению, МПа	Скорость детонации, км/с	Детонационное давление, ГПа
ТПОТ	1,345 (1,445)	>50	>1000	5,63	11,23
АБПОТ	1,343 (1,502)	10	600	6,12	13,69
ДАПОТ	1,357 (1,565)	2	200	6,75	16,98
ТПАТ	1,356 (1,328)	>50	>1000	5,93	12,8
АБПАТ	1,359 (1,432)	15	500	6,33	14,85
ДАПАТ	1,473 (1,541)	3	160	7,15	20,29
АБМПАТ	– (1,365)	–	–	6,19	14,19
ДАМПАТ	– (1,486)	–	–	7,05	19,87
АПАПОТ	– (1,476)	–	–	5,84	16,79

Диазидопроизводные 1,3,5-триамина характеризуются наибольшими значениями теплоты взрыва, скорости и давления детонации, однако при этом они из всех исследуемых веществ наиболее чувствительны к удару и трению. При уменьшении количества азидных групп в структуре соединения снижаются данные характеристики.

Для исследуемых соединений были рассчитаны адиабатическая температура T_{ad} при давлении $p = 5$ МПа, низшая удельная и низшая объемная теплоты сгорания Q_p^{comb} (Таблица 7).

Из результатов таблицы 7 видно, что величина Q_p^{comb} линейно растет с увеличением количества пропаргиловых групп в соответствующих рядах производных s-триамина. В свою очередь,

значение T_{ad} при переходе от диазидных к триацетиленовым соединениям снижается. Это связано с тем, что пропаргиловая группа характеризуется повышенной теплотворной способностью и, соответственно, основной эффект от ее введения существенно сказывается на $Q^{P_{comb}}$, тогда как азидогруппа, являющаяся в большей степени эксплозифорной, вносит значительный вклад именно в величину температуры адиабатического превращения T_{ad} .

Можно заключить, что все исследуемые соединения обладают достаточно высокими значениями параметров горения и адиабатического превращения, и следует ожидать, что композиции на их основе будут обладать достаточно высокой теплотворной способностью одновременно с весьма высокой температурой адиабатического превращения.

Таблица 7. Расчетные термодимические характеристики горения и адиабатического превращения.

Образец	T_{ad} , К	$Q^{P_{comb}}$	
		МДж/кг	МДж/л
ТПОТ	1717	25,2	33,9
АБПОТ	2190	21,1	28,2
ДАПОТ	2540	16,3	22,1
ТПАТ	1780	28,9	39,2
АБПАТ	2150	23,5	31,3
ДАПАТ	2505	17,5	25,8
АБМПАТ	1875	25,9	35,4
ДАМПАТ	2400	19,2	28,6
АПАПОТ	2155	22,2	32,8
СРП АБПОТ	–	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

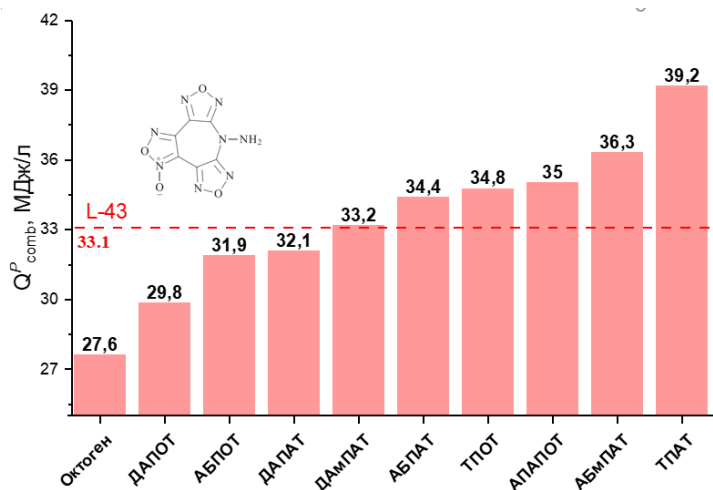


Рисунок 11. Объемная низшая теплота сгорания Q^P_{comb} модельных композиций на основе азидо-ацетиленовых производных 1,3,5-триазина и СКИ-3 при $T_{ad} = 1500$ К и $p = 5$ МПа.

Более того, объемная низшая теплота сгорания модельной композиции газогенераторного горючего, содержащей ТПАТ, на 20% выше, чем в композиции на базе перспективного на сегодня производного дифуразанфуроксаназепина (L-43) [13].

Исследование цитотоксичности и антибактериальной активности мономеров и полимеров.

Кроме применения исследуемых соединений в энергетических применениях также рассматривается их применение в биомедицинских приложениях, например, в качестве молекулярного контейнера для доставки биологически активных соединений. Такое применение на начальном этапе требует исследование токсичности соединений для оценки безопасности их использования в живом организме.

В связи с этим, были изучены антибактериальная активность по отношению к бактериям *E. coli* и цитотоксичность по отношению к клеточным линиям 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 пенициллином. Уменьшение содержания азидных групп в структуре производного 1,3,5-триазина уменьшает антибактериальную активность.

Результаты исследования цитотоксичности мономеров и СРП представлены в Таблица 8 и кривые "доза-эффект" представлены на Рисунок 12. Для мономерных соединений определено значение концентрации полумаксимального ингибирования IC_{50} для клеток млекопитающих.

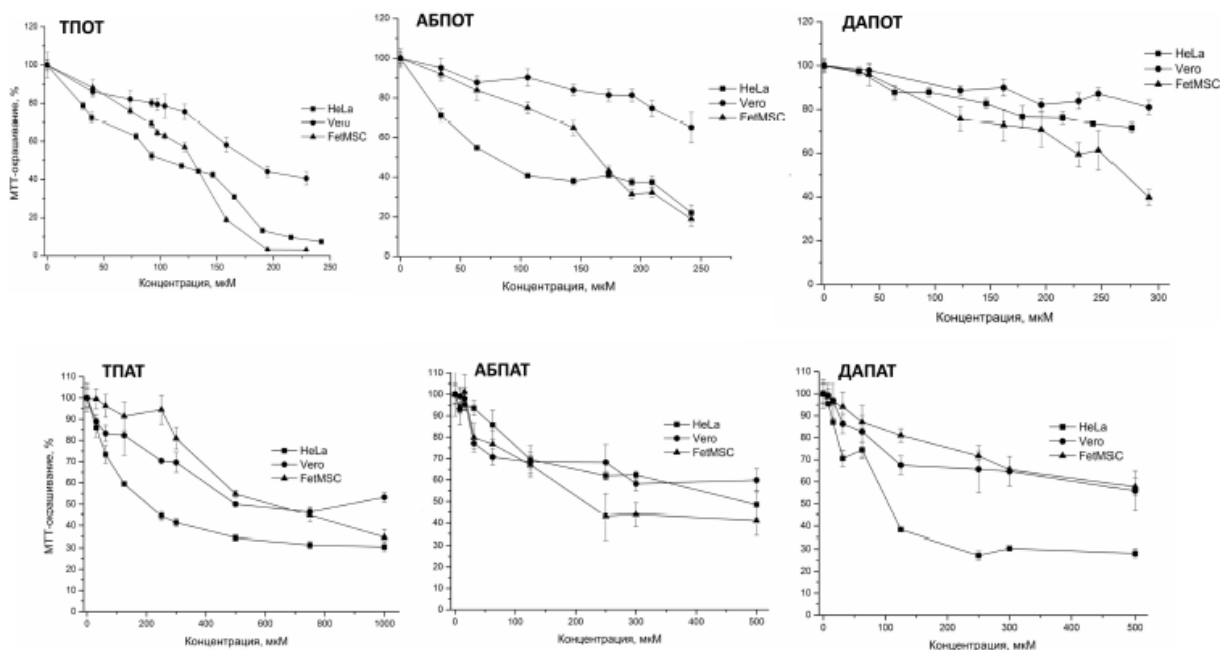


Рисунок 12. Изменение МТТ-окрашивания клеток HeLa, Vero и FetMSC после 72 ч инкубации в присутствии ТПАТ (слева), АБПАТ (центр), ДАПАТ (справа).

Таблица 8. Значения IC_{50} для азидо-пропаргилэфирных мономеров и СРП

IC_{50} , мкМ	HeLa	Vero	FetMSC
ТПОТ	>280	>280	280
АБПОТ	99±18	>250	150±36
ДАПОТ	90±23	164±48	83±15
ТПАТ	>400	>250	>250
АБПАТ	>150	>200	>200
ДАПАТ	>200	>300	>200
АБмПАТ	136±23	>200	
ДАмПАТ	55±10	>300	
СРП АБПОТ	270	—	
СРП ДАПОТ	300	—	
СРП АБПАТ	>400	—	
СРП ДАПАТ	>400	—	
СРП АБмПАТ	>400	—	
СРП ДАмПАТ	>400	—	

В результате проведенных исследований биологической активности можно сказать, что мономеры обладают слабой антибактериальной активностью и цитотоксичным эффектом по отношению к линиям клеток HeLa, Vero и FetMSC, а СРП проявляют только слабый цитотоксический эффект к линии клеток HeLa и не токсичны для здоровых линий клеток FetMSC и Vero. Причем, с увеличением содержания терминальных азидных групп в низкомолекулярных соединениях на основе 1,3,5-триазина увеличивается антибактериальная активность и цитотоксичность по отношению к клеткам HeLa. Так наиболее цитотоксичными мономерами по отношению к клеткам Vero, HeLa и FetMSC

являются диазидные мономеры ДАПОТ и ДАПАТ. Замена пропаргилокси-функциональной группы на пропаргиламинную группу в соединениях приводит к уменьшению цитотоксичности и увеличению значения IC_{50} .

В заключение, можно сказать, что СРП на основе азидо-ацетиленовых AB_2 мономеров, содержащих 1,3,5-триазин, не проявляют выраженной токсичности. Это дает возможность использования данных полимеров в качестве основы для биосовместимых материалов в биомедицинских приложениях.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные методики получения семи новых азидо-ацетиленовых мономеров типа AB_2 на основе 1,3,5-триазина, содержащих пропаргилокси-, пропаргиламино- и *N*-метилпропаргиламино-функциональные группы. 5 из них являются новыми соединениями, синтез и процесс полициклоприсоединения исследован впервые.
2. Разработаны подходы к получению СРП в блоке мономера с помощью реакции ААС и в растворе с помощью реакции $CuAAS$. СРП на основе пропаргилэфирных мономеров предпочтительнее получать в блоке мономера, а СРП на основе пропаргиламинных и *N*-метилпропаргиламинных – в растворе. Найдены кинетические параметры процессов.
3. С применением разработанных подходов впервые синтезированы и охарактеризованы триазин-триазольные СРП на основе азидо-пропаргиламинных и азидо-*N*-пропаргиламинных мономеров. Полученные полимеры характеризуются молекулярными массами в диапазоне $7 - 125 \cdot 10^3$ Да с дисперсностью в диапазоне 2,3 – 12,4 и степенью разветвленности от 0,5 до 0,87. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что в ходе образования СРП по реакции ААС происходит образование в большей степени 1,5-дизамещенных 1,2,3-триазольных блоков по сравнению с 1,4-дизамещенными 1,2,3-триазольных блоков.
4. Теоретически оценена энтальпия образования мономеров (630 – 1022 кДж/моль) и СРП (400 – 792 кДж/моль). Рассчитаны вклады азидо-, пропаргилокси-, пропаргиламино- и *N*-метилпропаргиламино- функциональных групп в значение энтальпии образования.
5. Диазидопроизводные мономеры характеризуются наибольшими значениями теплоты взрыва, скорости и давления детонации, однако при этом они из всех исследуемых веществ наиболее чувствительны к удару и трению. При уменьшении количества азидных групп в структуре соединения снижаются и детонационные характеристики, и чувствительность к механическим воздействиям.
6. По результатам теоретического исследования процессов горения и адиабатического превращения как индивидуальных азидо-ацетиленовых производных 1,3,5-триазина, так и их композиций со связующим изопреновым каучуком СКИ-3 установлено, что все они характеризуются более высокими значениями объемной теплоты сгорания по сравнению с октогеном. Более того, объемная низшая теплота сгорания 5 из 9 модельных композиций газогенераторного горючего выше, чем в композиции на базе перспективного на сегодня производного дифуразанфуросаназепина.

7. С увеличением содержания терминальных азидных групп в азидо-ацетиленовых производных 1,3,5-триазина проявляется антибактериальная активность. Для низкомолекулярных соединений определено значение IC_{50} для клеток млекопитающих. Показано, что СРП не проявляют выраженной токсичности. Это дает возможность использования данных полимеров в качестве основы для биосовместимых материалов в биомедицинских приложениях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Zheng Y. et al. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications //Chemical Society Reviews. – 2015. – Т. 44. – №. 12. – С. 4091-4130.
2. Ramli R. A., Laftah W. A., Hashim S. Core-shell polymers: a review //Rsc Advances. – 2013. – Т. 3. – №. 36. – С. 15543-15565.
3. Малков Г. В. Синтез и исследование свойств сверхразветвленных полимеров, полученных по реакциям полициклоприсоединения: дис. канд. хим. наук. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 2008.
4. Petrov A. O., Karpov S. V., Malkov G. V., Shastin A. V., Badamshina. E. R. New non-symmetric azido-diacetylenic s-triazine monomer for polycycloaddition //Mendeleev Commun. – 2022. – Vol. 32, N 4. – P. 464-466.
5. Chioua M., González-Camuñas A., Catarozzo M. T., Alcalo S., Ortuso F., Yáñez M., Marco-Contelles J. Synthesis, Monoamine Oxidase Inhibition and Computational Analysis of Diversely Substituted N-Propargylated-1,3,5-triazines //ChemistrySelect. – 2019. – Vol. 4, N 28. – P. 8334-8337.
6. Malkov, G. V.; Shastin, A. V.; Estrin, Y. I.; Badamshina, E. R.; Mikhailov, Y. M. Russian Chemical Bulletin 2011, 60, 1940 – 1943. [Известия Академии наук. Серия химическая, 2011, 1907.]
7. Malkov, G. V., Shastin, A. V., Estrin, Y. I., Badamshina, E. R., Mikhailov, Y. M. Propellants Explosives Pyrotechnics. 2008, 33, 431 – 436.
8. Shastin A. V. et al. Synthesis of azidopropargylamino-substituted 1, 3, 5-triazines—novel monomers for the production of energetic polymers //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2021. – Т. 57. – С. 866-870.
9. Malkov G. V. et al. Hyperbranched Poly ([1, 2, 3]-triazole-[1, 3, 5]-triazine) s: An Unusual High Degree of Branching as an Effect of a Polyaddition Kinetics //Macromolecular symposia. – WILEY-VCH Verlag, 2010. – Т. 296. – №. 1. – С. 107-111.
10. Petrov et al. Kinetic Study of the Polyaddition of Azide-Alkyne AB₂ Monomers in Nonisothermic Conditions //Key Engineering Materials. – 2019. – Т. 816. – С. 151-156.
11. Petrov A. O. et al. New non-symmetric azido-diacetylenic s-triazine monomer for polycycloaddition //Mendeleev Communications. – 2022. – Т. 32. – №. 4. – С. 464-466.
12. Karpov S. V. et al. The Gaussian G4 enthalpy of formation of propargylamine and propargyloxy derivatives of triazido-s-triazine //Mendeleev Communications. – 2022. – Т. 32. – №. 3. – С. 338-340.
13. Петров А.О., Карпов С.В., Даровских А.В. и др. Расчет термодинамических и детонационных параметров азидо-ацетиленовых производных s-триазина //Физика горения и взрыва – 2023. DOI: 10.15372/FGV2022.9234.

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи – 5

1) **Petrov A.O.**, Malkov G.V., Karpov S.V. et al. Kinetic Study of the Polyaddition of Azide-Alkyne AB₂ Monomers in Nonisothermic Conditions //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2019. – Т. 816. – С. 151-156. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.151.

2) Shastin A.V., **Petrov A.O.**, Malkov G.V. and Gavrishova T.N. Synthesis of azidopropargylamino-substituted 1, 3, 5-triazines—novel monomers for the production of energetic polymers //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2021. – Т. 57. – №. 7. – С. 866-870. DOI: 10.1007/s10593-021-02993-5.

3) Karpov S.V., **Petrov A.O.**, Malkov G.V. and Badamshina E.R. The Gaussian G4 enthalpy of formation of propargylamine and propargyloxy derivatives of triazido-s-triazine //Mendeleev Communications. – 2022. – Т. 32. – №. 3. – С. 338-340. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.015.

4) **Petrov A.O.**, Karpov S.V., Malkov G.V. et al. New non-symmetric azido-diacetylenic s-triazine monomer for polycycloaddition //Mendeleev Communications. - 2022 - Т. 34, 2022, С. 464-466, <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.012>.

5) **Петров А.О.**, Карпов С.В., Даровских А.В. и др. Расчет термохимических и детонационных параметров азидо-ацетиленовых производных s-триазина //Физика горения и взрыва. – 2023. DOI: 10.15372/FGV2022.9234.

Тезисы – б

1) **Петров А.О.**, Филатова Н.В., Мумятова В.А. и др. Новые полиазотистые сверхразветвленные полимеры на основе s-триазина //Тезисы VII Всероссийской конференции с международным участием Техническая химия. От теории к практике, посвященной 50-летию академической науки на Урале. — Т. 38. — Институт технической химии УрО РАН – филиал ПФИЦ УрО РАН, 2022. — С. 97–97.

2) Подрезов Г. А., **Петров А. О.** и Малков Г. В. Синтез 2-азидо-4,6-пропаргиламино-1,3,5-триазина и 2,4-дiazидо-6-пропаргиламино-1,3,5-триазина – АВ₂ мономеров для получения сверхразветвленных полимеров //Сборник тезисов Всероссийской школы молодых ученых “Научные школы большой химической физики”. — ИПХФ РАН Черноголовка, 2021. — С. 129–130.

3) **Петров А.О.**, Шагин А.В., Гавришова Т. Н. и др. Энергоемкие азидо-ацетиленовые мономеры и полимеры на основе s-триазина: синтез, структура, свойства //Материалы докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых “Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов”. — Издательство Алтайского Государственного технического университета им.И.И. Ползунова г. Бийск, 2021. — С. 7–9.

4) Подрезов Г.А., **Петров А.О.**, Малков Г.В. Влияние условий синтеза триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров на их структуру //Материалы XVIII Международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения” – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2022. – С. 276.

5) **Петров А.О.**, Филатова Н.В., Мумятова В.А., Терентьев А.А. и Малков Г.В. Исследование цитотоксичности и антибактериальной активности азидо-пропаргильных мономеров и сверхразветвленных полимеров на основе s-триазина //Материалы XVIII Международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения” – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2022. – С. 238.

6) Карпов С.В., **Петров А.О.**, Малков Г.В. и Бадамшина Э.Р. Исследование кинетики димеризации азидо-ацетиленовых производных 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина методом DFT //Материалы XVIII Международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения” – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2022. – С. 152.