

Модификация поливинилхлорида фрагментами лавсона в условиях механосинтеза

© Алтоби¹ Акил Махди Кетаб, Платонов¹ Вадим Александрович, Ковалев¹ Игорь Сергеевич, Копчук^{1,2} Дмитрий Сергеевич,

Никонов^{1,3} Игорь Леонидович, Зырянов^{1,2*} Григорий Васильевич, Brindaban Ch. Ranu^{1,4+}

¹ Уральский федеральный университет. ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002. Свердловская обл., Россия. Тел.: +7 (343) 375-45-01. E-mail: gvzyryanov@gmail.com

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. ул. Софьи Ковалевской, 22/20. г. Екатеринбург, 620137. Свердловская обл. Россия. Тел.: +7 (343) 374-11-89. E-mail: gvzyryanov@gmail.com

³ Уральский государственный лесотехнический университет. ул. Сибирский тракт, 37. Екатеринбург, 620100. Свердловская обл. Россия. Тел.: +7 (343) 221-21-00. E-mail: rodonid93@mail.ru

⁴ School of Chemical Sciences. Indian Association for the Cultivation of Science. Jadavpur. Kolkata, 700032. India. Тел.: +7 (343) 375-45-01. E-mail: bcranu@gmail.com

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: лавсон, поливинилхлорид, механосинтез, пост-модификация.

Аннотация

Лавсон и его производные, находят широкое применение в медицине, а также в различных областях науки и техники, в частности, в качестве антибактериальных и противоопухолевых средств, хемосенсоров для анионов, материалов для хранения и передачи энергии, строительных блоков для синтеза органических флуорофоров, лигандов для катионов металлов и т.д. Поливинилхлорид (ПВХ) является третьим по распространённости промышленным полимером, утилизация которого, например в целях повторного использования представляет серьёзную проблему, исходя из высокой химической инертности данного полимера и, с другой стороны, потенциальной высокой токсичностью побочных продуктов переработки. В связи с этим, актуальными являются методы, направленные как на создание новых соединений и материалов на основе лавсона и его производных, так и на утилизацию поливинилхлорида. В данной статье нами предложен метод получения новых производных ПВХ, содержащих фрагменты лавсона и бромлавсона, с использованием механосинтеза в шаровой мельнице при 500 об/мин. в отсутствие растворителя в присутствии основания, карбоната калия. Достоинством методов является короткое время реакции (4 часа) и возможность проведения реакции при комнатной температуре. Структура полимеров была подтверждена методом ИК-спектроскопии, ЯМР ¹H спектроскопии. В ИК-спектрах полученных полимеров присутствуют полосы поглощения карбонильной группы 1,4-нафтахинонов, а также сигналы поливинилхлорида. В ЯМР ¹H спектрах полимеров присутствуют сигналы резонанса протонов фрагментов ПВХ, а также фрагментов 1,4-нафтохинонового каркаса лавсонов. С использованием метода гель-проникающей хроматографии установлены средневесовые и среднечисловые молекулярные массы полученных полимеров, а также рассчитаны коэффициенты полидисперсности. Полученные материалы могут представлять интерес как в качестве материалов для обнаружения и супрамолекулярной экстракции катионов металлов, а также для детектирования электрон-дефицитных нейтральных молекул (нитросоединений).

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Алтоби А.М.К., Платонов В.А., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Никонов И.Л., Зырянов Г.В., Brindaban Ch. Ranu. Модификация поливинилхлорида фрагментами лавсона в условиях механосинтеза. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.86. №4. С.55-61. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-55

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Алтоби А.М.К., Платонов В.А., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Никонов И.Л., Зырянов Г.В., Brindaban Ch. Ranu. Модификация поливинилхлорида фрагментами лавсона в условиях механосинтеза. *Бутлеровские сообщения В*. 2026. Т.13. №2. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-55/ROI-jbc-B/26-13-2-2 (Russian)

The output for citing the English online version of the article:

Aqeel M.K. Altobee, Vadim A. Platonov, Igor S. Kovalev, Dmitry S. Kopychuk, Igor L. Nikonov, Grigory V. Zyryanov, Brindaban Ch. Ranu. Modification of polyvinyl chloride with lawsone fragments under mechanochemical conditions. *Butlerov Communications B*. 2026. Vol.13. No.2. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-55/ROI-jbc-B/26-13-2-2

Литература

- [1] A.S. Nair, M. Sekar, S.H. Gan, V. Kumarasamy, V. Subramaniyan, Y.S. Wu, N.N.I. Mat Rani, S. Ravi, L.S. Wong. Lawsonsone Unleashed: A comprehensive review on chemistry, biosynthesis, and therapeutic potentials. *Drug Des Devel Ther.* **2024**. Vol.18. P.3295-3313. DOI: 10.2147/DDDT.S463545
- [2] J. Vanco, Z. Travnicek, J. Hosek, P. Suchy Jr. In vitro and in vivo anti-inflammatory active copper (II)-lawsone complexes. *PLoS One.* **2017**. Vol.12. No.7. P.e0181822. DOI: 10.1371/journal.pone.0181822
- [3] P. Panichayupakaranant, A.W. Septama, A. Sinviratpong. Synergistic activity of lawsone methyl ether in combination with some antibiotics and artocarpin against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, and *Trychophyton rubrum*. *Chin Herb Med.* **2019**. Vol.11. No.3. P.321-325. DOI: 10.1016/j.chmed.2019.06.001
- [4] M. Barani, M. Mirzaei, M. Torkzadeh-Mahani, M.H. Nematollahi. Lawsone-loaded Niosome and its antitumor activity in MCF-7 breast Cancer cell line: a Nano-herbal treatment for cancer. *DARU J. Pharma. Sci.* **2018**. Vol.26. No.1. P.11-17. DOI: 10.1007/s40199-018-0207-3
- [5] P. Nariya, F. Shukla, H. Vyas, R. Devkar, S. Thakore. Synthesis and characterization of Mannich bases of lawsone and their anticancer activity. *Synth. Commun.* **2020**. Vol.50. No.11. P.1724-1735. DOI: 10.1080/00397911.2020.1755440
- [6] K.M. Oliveira, L.D. Liany, R.S. Corrêa, V.M. Deflon, M.R. Cominetti, A.A. Batista. Selective Ru(II)/lawsone complexes inhibiting tumor cell growth by apoptosis. *J. Inorg. Biochem.* **2017**. Vol.176. P.66-76. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2017.08.019
- [7] R. Gupta, C. Mirle, K. Ramanujam. Dimerizing Lawsone into Bis-lawsone to Counter Solubility and Attain facile Zn²⁺ ion diffusion for stable capacity in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**. Vol.6. No.13. P.7119-7128. DOI: 10.1021/acsaem.3c00799
- [8] R. Gupta, K. Ramanujam. A highly conjugated tetrakis-lawsone organic cathode material for enhancing the capacity utilization in the zinc-ion batteries. *J. Chem. Sci.* **2024**. Vol.136. No.19. DOI: 10.1007/s12039-023-02244-4
- [9] S.S. Khadtare, A.P. Ware, S. Salunke-Gawali, S.R. Jadhkar, S.S. Pingale, H.M. Pathan. Dye sensitized solar cell with lawsone dye using a ZnO photoanode: experimental and TD-DFT study. *RSC Adv.* **2015**. Vol.5. No.23. P.17647-17652. DOI: 10.1039/C4RA14620D
- [10] P. Sirajunnisa, L.H. George, N. Manoj, S. Prathapan, G.S. Sailaja. Lawsone derived Zn(II) and Fe(III) metal organic frameworks with pH dependent emission for controlled drug delivery. *New J. Chem.* **2021**. Vol.45. P.14589-14597. DOI: 10.1039/D1NJ01913A
- [11] A.K. Jordao, M.D. Vargas, A.C. Pinto, F.C. da Silva, V.F. Ferreira. Lawsone in organic synthesis. *RSC Adv.* **2015**. Vol.5. P.67909-67943. DOI: 10.1039/C5RA12785H
- [12] Y.M. Hijji, B. Barare, Y. Zhang. Lawsone (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) as a sensitive cyanide and acetate sensor. *Sens. Actuator B-Chem.* **2012**. Vol.169. P.106-112. DOI: 10.1016/j.snb.2012.03.067
- [13] M. Sonawane, S.K. Sahoo, J. Singh, N. Singh, C.P. Sawant, A. Kuwar. A lawsone azo dye-based fluorescent chemosensor for Cu²⁺ and its application in drug analysis. *Inorg. Chim. Acta.* **2015**. Vol.438. P.37-41. DOI: 10.1016/j.ica.2015.08.026
- [14] M. Sonawane, K. Tayade, S.K. Sahoo, C.P. Sawant, A. Kuwar. A new lawsone azo-dye for optical sensing of Fe³⁺ and Cu²⁺ and their DFT study. *J. Coord. Chem.* **2016**. Vol.69. No.18. P.2785-2792. DOI: 10.1080/00958972.2016.1210801
- [15] S. Salunke-Gawali, E. Pereira, U.A. Dar, S. Bhand. Metal complexes of hydroxynaphthoquinones: lawsone, bis-lawsone, lapachol, plumbagin and juglone. *J. Mol. Struct.* **2017**. Vol.1148. P.435-458. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.06.130
- [16] R. Jelly, S.W. Lewis, C. Lennard, K.F. Lim, J. Almog. Lawsone: a novel reagent for the detection of latent fingerprints on paper surfaces. *Chem. Commun.* **2008**. No.30. P.3513-3515. DOI: 10.1039/B808424F
- [17] P. Thomas, K. Farrugia. An investigation into the enhancement of fingerprints in blood on paper with genipin and lawsone. *Sci. Justice.* **2013**. Vol.53. P.315-320. DOI: 10.1016/j.scijus.2013.04.006
- [18] J. Hernandez, A. Robb, S. Servera, N. Bedrosian, O. Gomez, Z. Duca, M.B. Thomas, D. Tamae, P.L. Fischhaber, S.J. Garrett, P.A. Ward, J.A. Teprovich Jr. Synthesis and characterization of amorphous lawsone polymer dots for fluorescent applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**. Vol.6. No.22. P.20639-20651. DOI: 10.1021/acsanm.3c03229
- [19] N. Singh, E.S. Aazam, U. Riaz. Synthesis and characterization of lawsone incorporated singlet oxygen generating conjugated polymers: Experimental and computational studies. *J. Mol. Struct.* **2021**. Vol.1240. P.130533. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130533
- [20] M.W. Allsopp, G. Vianello. Poly(Vinyl Chloride). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Weinheim: Wiley-VCH.* **2012**. DOI: 10.1002/14356007.a21_717. ISBN 978-3-527-30673-2

- [21] G.I. Edo, W. Ndudi, A.B.M. Ali, E. Yousif, K. Zainulabdeen, P.N. Onyibe, H.A. Ekokotu, E.F. Isoje, U.A. Igbuku, A.E.A. Essaghah, D.S. Ahmed, H. Umar, D.U. Ozsahin. Poly(vinyl chloride) (PVC): an updated review of its properties, polymerization, modification, recycling, and applications. *J. Mater. Sci.* **2024**. Vol.59. P.21605-21648. DOI: 10.1007/s10853-024-10471-4
- [22] S. Moulay. Chemical modification of poly(vinyl chloride) – Still on the run. *Prog. Polym. Sci.* **2010**. Vol.35. No.3. P.303-331. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.001
- [23] R. Arslan, M.A. Tasdelen, M. Arslan. Covalent modification of poly(vinyl chloride) via organometallic Barbier reaction. *Eur. Polym. J.* **2022**. Vol.177. P.111475. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111475
- [24] A.R. Louvis, N.A.A. Silva, F.S. Semaan, F.C. Da Silva, G. Saramago, L.C.S.V. de Souza. Synthesis, characterization and biological activities of 3-aryl-1,4-naphthoquinones – green palladium-catalysed Suzuki cross coupling. *New J. Chem.* **2016**. Vol.40. P.7643. DOI: 10.1039/c6nj00872k
- [25] N. Bıcak, B.F. Senkal, M. Gazi. Epoxide containing spherical beads from PVC. *Polym. Bull.* **2003**. Vol.51. P.231-236. DOI: 10.1007/s00289-003-0216-2
- [26] H. Mekki, M. Belbachir. Preparation of vinyl chloride-vinyl ether copolymers via partial etherification from PVC. *Express Polym. Lett.* **2007**. Vol.1. P.495-498. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2007.70
- [27] S. Bahaffi, M. Abdelaal, E.A. Assirey. Chemical modification of poly(vinyl chloride) with ethylene glycol and its application in ionchromatography. *Int. J. Polym. Mater.* **2006**. Vol.55. P.477-484. DOI: 10.1080/009140391001714
- [28] T. Yoshioka, T. Kameda, S. Imai, A. Okuwaki. Dechlorination of poly(vinyl chloride) using NaOH in ethylene glycol under atmospheric pressure. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**. Vol.93. P.1138-1141. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.007
- [29] Y.G. Kryazhev, I.V. Anikeeva, M.V. Trenikhin, T.I. Gulyaeva, V.P. Melnikov, V.A. Likholobov, O.B. Belskaya. Porous carbon-carbon composite materials obtained by alkaline dehydrochlorination of polyvinyl chloride. *Materials.* **2022**. Vol.15. No.21. P.7636. DOI: 10.3390/ma15217636
- [30] Y.G. Kryazhev, I.V. Anikeeva, T.I. Gulyaeva, A.B. Arbuzov, M.V. Trenikhin. Possibilities of regulating the texture parameters of porous carbon materials obtained by alkaline dehydrochlorination of polyvinyl chloride with subsequent heat treatment of forming polyvinylenes. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2021**. Vol.57. No.4. P.806-810. DOI: 10.1134/S2070205121040134
- [31] E.S. Zapevalova, M.V. Trenikhin, Y.G. Kryazhev. Synthesis of nickel-carbon nanocomposites using the mechanical treatment of polyvinyl chloride in the presence of nickel nitrate and diethylamine. *Solid Fuel Chem.* **2021**. Vol.55. No.6. P.374-379. DOI: 10.3103/S036152192106015X
- [32] E.S. Zapevalova, Y.G. Kryazhev, M.V. Trenikhin, A.B. Arbuzov, I.V. Anikeeva. Synthesis of metal-carbon nanocomposites by mechanical activation of polyvinyl chloride in the presence of Ni(NO₃)₂. *AIP Conf. Proc.* **2021**. Vol.2412. No.1. P.040017. DOI: 10.1063/5.0075054
- [33] B.S.M. Al-Ghezi, W.K.A. Al-Ithawi, A.V. Baklykov, V.A. Platonov, T.I. Shendrikova, Y.K. Shtaitz, I.S. Kovalev, D.S. Kopychuk, G.V. Zyryanov. Mechano-synthesis of 1,2,4-triazine-appended polyvinyl chloride (PVC) and studies of its fluorescence “turn-off” response to Fe³⁺. *Chim. Tech. Acta.* **2025**. Vol.12. No.4. P.1-7. DOI: 10.15826/chimtech.9237
- [34] J.C. Lien, L.J. Huang, C.M. Teng, J.P. Wang, S.C. Kuo. Synthesis of 2-alkoxy 1,4-naphthoquinone derivatives as antiplatelet, antiinflammatory, and antiallergic agents. *Chem Pharm Bull.* **2002**. Vol.7. No.5. 672-674. DOI: 10.1248/cpb.50.672
- [35] I.S. de Jesus, J. Baptista de Pontes, V.M.F. Paschoalin, F. de C. da Silva, V.F. Ferreira. Direct lawsone O-alkylation employing sulfonic acid-functionalized chitosan as a biodegradable organocatalyst. *ACS Omega.* **2025**. Vol.10. No.4. P.4163-4169. DOI: 10.1021/acsomega.4c11019
- [36] Атаманов М.С., Ягафарова Ю.Р., Мазитова А.К. Термостабилизирующие добавки поливинилхлоридных композиций. *Бутлеровские сообщения А.* **2025**. Т.11. №4. Id.17. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-57/ROI-jbc-RA/25-11-4-17 [Maximilian S. Atamanov, Yulia R. Yagafarova, Aliya K. Mazitova. Thermostabilizing additives of polyvinyl chloride compounds. *Butlerov Communications A.* **2025**. Vol.11. No.4. Id.17. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-57/ROI-jbc-A/25-11-4-17]
- [37] Даминев Р.Р., Нафикова Р.Ф., Исламутдинова А.А., Хамзин И.Р., Иванов А.Н. Пластификатор для ПВХ композиций на основе кубового остатка ректификации 2-этилгексанола. *Бутлеровские сообщения.* **2015**. Т.43. №7. С.140-143. ROI: jbc-01/15-43-7-140 [R.R. Daminev, R.F. Nafikova, A.A. Islamutdinova, I.R. Khamzin, A.N. Ivanov. Plasticizer for PVC compositions based on the distillation residue of 2-ethylhexanol. *Butlerov Communications.* **2015**. Vol.43. No.7. P.140-143. ROI: jbc-01/15-43-7-140 (Russian)]

- [38] Aqeel M.K. Altobee, Vadim A. Platonov, Igor S. Kovalev, Dmitry S. Kopchuk, Igor L. Nikonov, Grigory V. Zyryanov, Brindaban Ch. Ranu. Modification of polyvinyl chloride with lawsone fragments under mechanosynthesis conditions. *Butlerov Communications B.* **2026**. Vol.13. No.2. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-55/ROI-jbc-B/26-13-2-2
- [39] Алтоби А.М.К., Платонов В.А., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Никонов И.Л., Зырянов Г.В., Brindaban Ch. Ranu. Модификация поливинилхлорида фрагментами лавсона в условиях механосинтеза. *Бутлеровские сообщения В.* **2026**. Т.13. №2. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-55/ROI-jbc-B/26-13-2-2 (Russian)

The English version of the article has been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-B/26-13-2-2

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-55/ROI-jbc-B/26-13-2-2

**Modification of polyvinyl chloride with lawsone
fragments under mechanosynthesis conditions**

**Aqeel M.K. Altobee,¹ Vadim A. Platonov,¹ Igor S. Kovalev,¹ Dmitry S. Kopchuk,^{1,2}
Igor L. Nikonov,^{1,3} Grigory V. Zyryanov,^{1,2,*+} Brindaban Ch. Ranu^{1,4+}**

¹ Ural Federal University. Mira St., 19. Yekaterinburg, 620002. Sverdlovsk Region. Russia.
Phone: +7 (343) 375-45-01. E-mail: gvzyryanov@gmail.com

² I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis. Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.
Sofia Kovalevskoy St., 22/20. Yekaterinburg, 620137. Sverdlovsk Region. Russia.
Phone: +7 (343) 374-11-89. E-mail: gvzyryanov@gmail.com

³ Ural State Forestry University. Siberian Tract St., 37. Yekaterinburg, 620100. Sverdlovsk Region. Russia.
Phone: +7 (343) 221-21-00. E-mail: rodonid93@mail.ru

⁴ School of Chemical Sciences. Indian Association for the Cultivation of Science. Jadavpur.
Kolkata, 700032. India. Phone: +7 (343) 375-45-01. E-mail: bcranu@gmail.com

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: lawsone, polyvinyl chloride, mechanosynthesis, post-modification.

Abstract

Lawsone and its derivatives are widely used in medicine, as well as in various fields of science and technology, in particular as antibacterial and antitumor agents, chemosensors for anions, materials for storing and transmitting energy, building blocks for the synthesis of organic fluorophores, ligands for metal cations, etc. Polyvinyl chloride (PVC) is the third most common industrial polymer, the disposal of which, for example, for reuse, is a serious problem, based on the high chemical inertness of this polymer and, on the other hand, the potential high toxicity of by-products of processing. In this regard, methods aimed at both the creation of new compounds and materials based on lawsone and its derivatives and the disposal of polyvinyl chloride are relevant. In this article, we propose a method for the preparation of new PVC derivatives containing lawsone and bromlawsone fragments using mechanosynthesis in a ball mill at 500 rpm in the absence of a solvent in the presence of a base, potassium carbonate. The advantages of this method include a short reaction time (4 hours) and the ability to carry out the reaction at room temperature. The structure of the polymers was confirmed by IR spectroscopy and ¹H NMR spectroscopy. In the IR spectra of the obtained polymers absorption bands of the carbonyl group of 1,4-naphthoquinones, as well as signals of polyvinyl chloride are present. The ¹H NMR spectra of the polymers contain resonance signals of the protons of the PVC fragments, as well as fragments of the 1,4-naphthoquinone framework of the lawsones. Using gel permeation chromatography, the weight-average and number-average molecular weights of the obtained polymers were determined, and the polydispersity coefficients were calculated. The obtained materials may be of interest as materials for detection and supramolecular extraction of metal cations, as well as electron-deficient neutral molecules (nitro compounds).