

Поливинилхлорид, модифицированный фрагментами 1,2,4-триазина: механосинтез и флуоресцентный turn-off отклик на пикриновую кислоту

© Аль-Гези¹ Басим Самир Мутар, Платонов¹ Вадим Александрович,
Садиева¹ Лейла Керим кызы, Шендрикова¹ Татьяна Игоревна,
Алексеева¹ Анастасия Сергеевна, Маркина¹ Александра Сергеевна,
Еремеева² Маргарита Александровна, Ковалев¹ Игорь Сергеевич,
Копчук^{1,3} Дмитрий Сергеевич, Сантра¹ Согата, Зырянов^{1,3,*+} Григорий Васильевич

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 Южно-Уральский государственный университет. пр-т Ленина, 76.

г. Челябинск, 454080. Россия. E-mail: gorshchitsa@gmail.com

³ 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.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: 1,2,4-триазин, поливинилхлорид, механосинтез, тушение флуоресценции, обнаружение пикриновой кислоты.

Аннотация

Поливинилхлорид (ПВХ) является третьим по распространённости промышленным полимером, неконтролируемая эмиссия которого в окружающую среду в последние годы представляет собой серьёзную проблему. Использование ряда традиционных подходов к утилизации, например сжигание или деполимеризация малоприменимы, исходя из потенциальной высокой токсичности побочных продуктов переработки. Одним из подходов является химическая утилизация/пост-модификация ПВХ, направленная либо на дегидрохлорирование, в том числе в условиях механосинтеза, для получения прекурсоров для углеродных материалов, либо на получение функциональных материалов посредством частичного замещения атом хлора на фрагменты *S,N,O*-нуклеофилов. Например, перспективным является введение фрагментов азагетероциклов, так как полученные материалы могут проявлять интерес в качестве лигандов/хемосенсоров катионов металлов. Говоря об азагетероциклах, следует упомянуть 1,2,4- и 1,3,5-триазины, которые с одной стороны представляют интерес в качестве компонентов для фото- и электроактивных материалов, а с другой – данные гетероциклы могут быть вовлечены в обширный ряд трансформаций с широким кругом реагентов. В связи с этим, актуальными являются методы, направленные как на создание новых соединений и материалов на основе 1,2,4-триазинов, а также на развитие возможностей химической утилизации поливинилхлорида фрагментами азагетероциклов. В данной статье нами предложен метод получения новых производных ПВХ, содержащих фрагменты 1,2,4-триазинов с различными заместителями, 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 ЯМР ¹H спектроскопии, а также для полученных полимеров были изучены фотофизические свойства. В ЯМР ¹H спектрах полимеров присутствуют сигналы резонанса протонов фрагментов 1,2,4-триазина, а также фрагментов ПВХ. Полученные полимеры в растворе обладают сине-зеленой флуоресценцией, при этом они демонстрируют селективный отклик на пикриновую кислоту с константами тушения до $0.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, что свидетельствует в пользу перспективности использования данных материалов для визуального детектирования нитросоединений.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Аль-Гези Б.С.М., Платонов В.А. Садиева Л.К., Шендрикова Т.И., Алексеева А.С., Маркина А.С., Еремеева М.А., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Сантра С., Зырянов Г.В. Поливинилхлорид, модифицированный фрагментами 1,2,4-триазина: механосинтез и флуоресцентный turn-off отклик на пикриновую кислоту. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.86. №4. С.47-54. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-47

Полная исследовательская публикация _____ Аль-Гези Б.С.М., Платонов В.А. Садиева Л.К., Шендрикова Т.И., Алексеева А.С., Маркина А.С., Еремеева М.А., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Сантра С., Зырянов Г.В.

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Аль-Гези Б.С.М., Платонов В.А. Садиева Л.К., Шендрикова Т.И., Алексеева А.С., Маркина А.С., Еремеева М.А., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Сантра С., Зырянов Г.В. Поливинилхлорид, модифицированный фрагментами 1,2,4-триазина: механосинтез и флуоресцентный turn-off отклик на пикриновую кислоту. *Бутлеровские сообщения В.* **2026.** Т.13. №2. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-47/ROI-jbc-B/26-13-2-1 (Russian)

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

Basim S.M. Al-Gezi, Vadim A. Platonov, Leila K. Sadieva, Tatyana I. Shendrikova, Anastasia S. Alexeeva, Alexandra S. Markina, Margarita A. Eremeeva, Igor S. Kovalev, Dmitry S. Kopchuk, Grigory V. Zyryanov. Polyvinyl chloride modified with 1,2,4-triazine fragments: mechanosynthesis and fluorescent turn-off response to picric acid. *Butlerov Communications B.* **2026.** Vol.13. No.2. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-47/ROI-jbc-B/26-13-2-1

Литература

- [1] M.W. Allsopp, G. Vianello. Poly(vinyl chloride). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Weinheim: Wiley-VCH.* **2012.** DOI: 10.1002/14356007.a21_717
- [2] L. Campisi, C. La Motta, D. Napierska. Polyvinyl chloride (PVC), its additives, microplastic and human health: Unresolved and emerging issues. *Sci. Total Environ.* **2025.** Vol.960. P.178276. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.178276
- [3] M.H. Kudzin, D. Piwowska, N. Festinger, J.J. Chrusciel. Risks associated with the presence of polyvinyl chloride in the environment and methods for its disposal and utilization materials. *Materials.* **2023.** Vol.17. No.1. P.173. DOI: 10.3390/ma17010173
- [4] 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
- [5] Y.G. Kryazhev, I.V. Anikeeva, M.V. Trenikhin, T.I. Gulyaeva, V.P. Melnikov, V.A. Likhobolov, 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
- [6] 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
- [7] 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
- [8] A. Alshaiikh, S. Ezendu, D. Ryoo, P.S. Shinde, J.L. Anderson, T. Szilvasi, P.A. Rupa, J.E. Bara. PVC modification through sequential dehydrochlorination-hydrogenation reaction cycles facilitated via fractionation by green solvents. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2024.** Vol.6. No.16. P.9656-9662. DOI: 10.1021/acsapm.4c01453
- [9] 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
- [10] N.A. Shmakova, V.I. Feldman, F.F. Sukhov. IR spectroscopic study of chemical transformations upon irradiation of the poly(vinyl chloride)-triallyl cyanurate system. *High Energy Chem.* **2001.** Vol.35. P.224-228. DOI: 10.1023/A:1017628410368
- [11] 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. Kopchuk, G.V. Zyryanov. Mechanosynthesis 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
- [12] M.A.R. Meier, U.S. Schubert. Terpyridine-modified poly(vinyl chloride): possibilities for supramolecular grafting and crosslinking. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **2003.** Vol.41. No.19. P.2964-2973. DOI: 10.1002/pola.10881
- [13] Z. Li, J. Tao, C. Li, Y. Jin, J.P. Jeon, Y. Huo, S.J. Lee, Z. Zhang, J. Qiu, X. Liu, J.B. Baek. Interlayer interactions in vinyl-linked covalent organic frameworks for enhanced charge-carrier transport and photocatalytic activity. *Nano Lett.* **2025.** Vol.25. No.51. P.17739-17746. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5c04802
- [14] V. Dávila Cerón, L.A. Illicachi, B. Insuasty. Triazine: An important building block of organic materials for solar cell application. *Molecules.* **2022.** Vol.28. No.1. P.257. DOI: 10.3390/molecules28010257

- [15] C. Ayed, W. Huang, K.A.I. Zhang. Covalent triazine framework with efficient photocatalytic activity in aqueous and solid media. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2020**. Vol.14. P.397-404. DOI: 10.1007/s11705-019-1884-2
- [16] V.N. Kozhevnikov, S.J. Cowling, P.B. Karadakov, D.W. Bruce. Mesomorphic 1,2,4-triazine-4-oxides in the synthesis of new heterocyclic liquid crystals. *J. Mater. Chem.* **2008**. Vol.18. P.1703-1710. DOI: 10.1039/B718432H;
- [17] M.A.S. Sakr, M.T.H.A. Kana. 1,2,4-Triazine-based materials: Spectroscopic investigation, DFT, NBO, and TD-DFT calculations as well as dye-sensitized solar cells applications. *J. Fluoresc.* **2022**. Vol.32. P.2053-2063. DOI: 10.1007/s10895-022-03005-1
- [18] D.N. Kozhevnikov, T.V. Nikitina, V.L. Rusinov O.N. Chupakhin. The Ritter reaction in the 5-cyano-1,2,4-triazine series. *Mendeleev Commun.* **2000**. Vol.10. No.3. P.117-118. DOI:10.1070/MC2000v010n03ABEH001255
- [19] 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
- [20] 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
- [21] P.W. Skelly, C.F. Chang, R. Braslau. Degradation of polyvinyl chloride by sequential dehydrochlorination and olefin metathesis. *ChemPlusChem.* **2023**. Vol.88. P.e202300184. DOI: 10.1002/cplu.202300184
- [22] M. Essid, E.U. Mughal. Push-pull heterocycles and beyond: recent developments in absorption, emission, and ICT properties. *RSC Adv.* **2025**. Vol.15. P.37609-37644. DOI: 10.1039/D5RA06623A
- [23] Зырянов Г.В., Цейтлер Т.А., Егоров И.Н., Копчук Д.С., Ковалев И.С., Медведевских А.С., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. 3-Арил-6-индолил-1,2,4-триазин-5(4Н)-оны в качестве флуоресцентных хемосенсоров для нитроароматических соединений. *Бутлеровские сообщения.* **2012**. Т.30. №6. С.63-66. ROI: jbc-01/12-30-6-63 [G.V. Zyryanov, T.A. Zeidler, I.N. Egorov, D.S. Kopychuk, I.S. Kovalev, A.S. Medvedevskikh, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin. 3-Aryl-6-indolyl-1,2,4-triazin-5(4H)-ones as fluorescent chemosensors for nitroaromatic compounds. *Butlerov Communications.* **2012**. Vol.30. No.6. P.63-66. ROI: jbc-01/12-30-6-63 (Russian)]
- [24] 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]
- [25] 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)]
- [26] Basim S.M. Al-Gezi, Vadim A. Platonov, Leila K. Sadiyeva, Tatyana I. Shendrikova, Anastasia S. Alexeeva, Alexandra S. Markina, Margarita A. Ereemeeva, Igor S. Kovalev, Dmitry S. Kopychuk, Grigory V. Zyryanov. Polyvinyl chloride modified with 1,2,4-triazine fragments: mechanosynthesis and fluorescent turn-off response to picric acid. *Butlerov Communications B.* **2026**. Vol.13. No.2. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-47/ROI-jbc-B/26-13-2-1
- [27] Аль-Гези Б.С.М., Платонов В.А. Садиева Л.К., Шендрикова Т.И., Алексеева А.С., Маркина А.С., Еремеева М.А., Ковалев И.С., Копчук Д.С., Сантра С., Зырянов Г.В. Поливинилхлорид, модифицированный фрагментами 1,2,4-триазина: механосинтез и флуоресцентный turn-off отклик на пикриновую кислоту. *Бутлеровские сообщения В.* **2026**. Т.13. №2. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-47/ROI-jbc-B/26-13-2-1 (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/26-13-2-1

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-47/ROI-jbc-B/26-13-2-1

**Polyvinyl chloride modified with 1,2,4-triazine fragments:
mechanosynthesis and fluorescent *turn-off* response to picric acid**

Basim S.M. Al-Gezi,¹ Vadim A. Platonov,¹ Leila K. Sadieva,¹ Tatyana I. Shendrikova,¹
Anastasia S. Alexeeva,¹ Alexandra S. Markina,¹ Margarita A. Eremeeva,² Igor S. Kovalev,¹
Dmitry S. Kopchuk,^{1,2} Sougata Santra,¹ Grigory V. Zyryanov^{1,3*+}

¹ Ural Federal University. Mira St., 19. Yekaterinburg, 620002. Sverdlovsk Region. Russia.

Phone: +7 (343) 375-45-01. E-mail: gvzyryanov@gmail.com

² South Ural State University. Lenin Ave., 76. Chelyabinsk, 454080. Russia. E-mail: gorshchitsa@gmail.com

³ 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.

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: 1,2,4-triazine, polyvinyl chloride, mechanosynthesis, fluorescence quenching, picric acid detection.

Abstract

Polyvinyl chloride (PVC) is the third most widely used industrial polymer, and its uncontrolled environmental emissions have become a serious concern in recent years. Several traditional disposal approaches, such as incineration or depolymerization, are unacceptable due to the potentially high toxicity of byproducts. One approach is chemical recycling/post-modification of PVC, aimed either at dehydrochlorination, including under mechanosynthesis conditions, to produce precursors for carbon materials, or at producing functional materials through partial substitution of chlorine atoms with *S,N,O*-nucleophile fragments. For example, the introduction of azaheterocycle fragments is promising, as the resulting materials may be of interest as ligands/chemosensors for metal cations. When discussing azaheterocycles, it's worth mentioning 1,2,4- and 1,3,5-triazines, which are of interest as components for photo- and electroactive materials, while also being capable of undergoing a wide range of transformations with a wide range of reagents. Therefore, methods aimed at creating new compounds and materials based on 1,2,4-triazines, as well as developing the potential for chemical recycling of polyvinyl chloride with azaheterocycle fragments, are of current interest. In this article, we propose a method for producing new PVC derivatives containing 1,2,4-triazine fragments with various substituents 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 these methods include short reaction times (4 hours) and the ability to conduct the reaction at room temperature. The polymer structure was confirmed by ¹H NMR spectroscopy, and their photophysical properties were also studied. The ¹H NMR spectra of the polymers contain proton resonance signals from 1,2,4-triazine fragments, as well as PVC fragments. The resulting polymers exhibit green emission in solution and a selective response to picric acid with quenching constants up to $0.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, supporting the potential of these materials for visual detection of nitro compounds.