

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 4, серия Б, 2022

СИНТЕЗ

- Нитроны и нитрозосоединения в реакциях сочетания для синтеза макромолекулярных структур на основе полистирола
Е. В. Колякина, Ф. Х. Шоипова, Д. Ф. Гришин 243
-

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

- Синтез новых термотропных полностью ароматических сополиэфиров на основе гидроксibenзойных и гидроксифенилкарбонновых кислот
П. А. Михайлов, А. Г. Калита, В. Г. Куличихин 258
-

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

- Новый подход к синтезу термочувствительных полиротаксанов
М. П. Курлыкин, М. М. Дудкина, Т. Ю. Кирилэ, А. П. Филиппов, А. В. Теньковцев 268
- Синтез высокоосновных анионитов взаимодействием 4-винилпиридина с эпоксисодержащими алкилирующими реагентами и их применение в сорбции благородных металлов
Л. А. Павлова, Е. Г. Кононова, Ю. А. Максимова, С. Е. Любимов, В. А. Даванков 274
-

ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

- Выделение и физико-химические характеристики пектина из сырья *Inonotus hispidus*
С. Б. Хайтметова, А. С. Тураев, Г. А. Халилова 283
-

КОМПОЗИТЫ

- Возможные подходы к синтезу нанокомпозитов на основе жидкокристаллического полимера и квантовых точек CdSe/ZnS
О. Н. Карпов, Д. С. Бондаренко, Я. И. Дериков, А. В. Финько, Г. А. Шандрюк, Р. В. Тальрозе 290
- Фотоиндуцированные процессы в системе ферроцен+цианат-эфир
Д. А. Гуров, Е. С. Сорин, Г. Ф. Новиков 304
-
-

УДК 541.64:547.538.141

НИТРОНЫ И НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ СОЧЕТАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

© 2022 г. Е. В. Колякина^а, Ф. Х. Шоипова^а, Д. Ф. Гришин^{а,*}^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

*e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 27.06.2022 г.

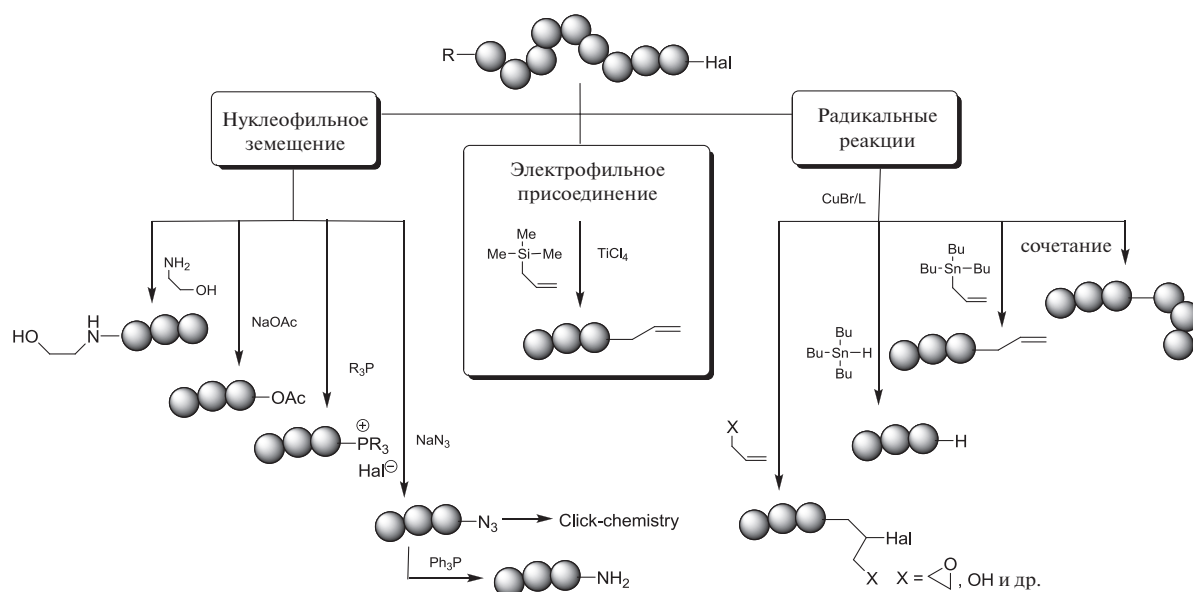
Раскрыты возможности реакций сочетания полистирола с ω -концевой группой брома в присутствии нитронов и нитрозосоединений различного строения. На примере сочетания с использованием *S*-фенил-*N*-*трет*-бутилнитрона установлено, что в серии используемых растворителей (толуол, этилацетат, бензол, ацетонитрил и тетрагидрофуран) наиболее предпочтительными являются ацетонитрил и тетрагидрофуран. Данные растворители обладают наибольшей координационной способностью по отношению к каталитической системе на основе бромида меди (I) и позволяют достигать высокой степени сочетания (более 90%) при сохранении низкой дисперсности синтезируемых образцов. Показано, что нитрозосоединения в реакции сочетания полистирола способствуют образованию концевых нитроксильных фрагментов. В отличие от нитрозосоединений, нитроны позволяют получать симметричные высокомолекулярные алкоксиамины, содержащие в центре полимерной цепи нитроксильный фрагмент.

DOI: 10.31857/S2308113922700097

ВВЕДЕНИЕ

Функционализация полимерных материалов путем использования методов контролируемой радикальной полимеризации (КРП) — актуальное направление современной синтетической химии полимеров [1–4]. Среди методов проведения КРП синтез полимеров по механизму переноса атома является одним из наиболее эффективных способов модификации полимерной цепи и осуществления

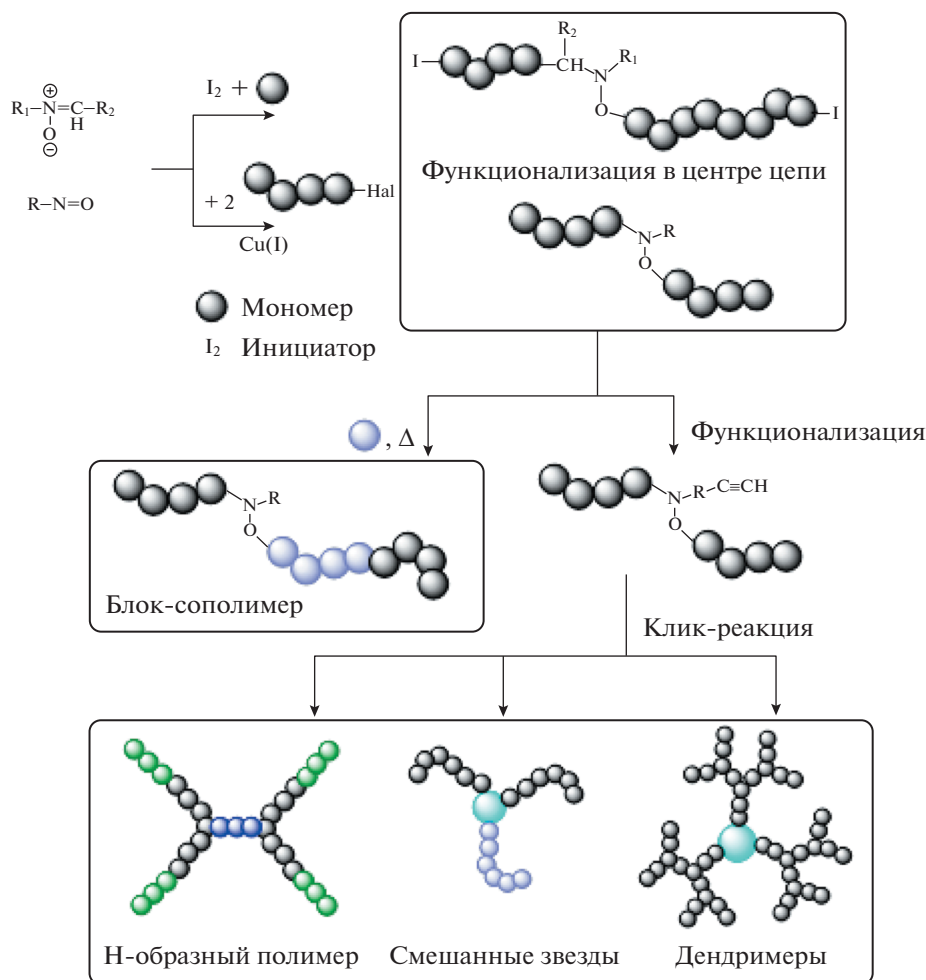
макромолекулярного дизайна с целью получения полимеров определенной архитектуры и топологии [5–8]. Так, ω -концевой атом галогена в полимерной цепи может быть преобразован в другие концевые функциональные группы с использованием реакций нуклеофильного замещения или электрофильного присоединения, а также за счет радикальных реакций замещения или присоединения:



Наиболее простой способ модификации полимерной цепи заключается в сочетании радикалов по механизму переноса атома. Данным методом получают макромолекулы симметричной структуры с удвоенной молекулярной массой, телехелики, Н-образные, макроциклические и мультиблочные продукты, а при использовании агентов обратимой передачи цепи и нитроксидов возможен синтез полимеров с различными концевыми группами [9].

Особое внимание заслуживают работы, посвященные реакциям сочетания полимерных цепей, основанные на использовании спиновых ловушек, включая нитроны и нитрозосоединения.

Описываемые процессы назвали радикальное сочетание путем переноса атома с помощью ловушки. Они позволяют получать симметричные высокомолекулярные алкоксиамины с заданной молекулярной массой, которые в отличие от продуктов сочетания без использования ловушек способны участвовать в дальнейшем росте полимерной цепи при добавлении очередной порции мономера. За счет последующего введения в структуру высокомолекулярных алкоксиаминов этильных групп и проведения клик-реакций можно получать макромолекулы различной топологии (циклические, дендритные, Н-образные и другие) [10–21]:



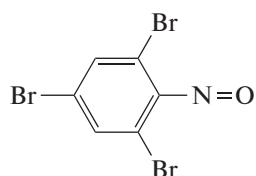
Следует отметить, что эффективность реакций сочетания макрорадикалов с участием спиновых ловушек была показана ранее в работах [22–31]. Рядом исследовательских коллективов предлагался оригинальный подход *in situ* сочетания радикалов роста, генерируемых за счет распада традиционных радикальных инициаторов с участием нитронов, нитрозосоединений и одностадийного

формирования высокомолекулярных алкоксиаминов непосредственно в среде мономеров [22–34]. Это направление было развито в более поздних работах С. Varner-Kowollik с коллегами [35, 36]. В целом высокомолекулярные алкоксиамины, образующиеся в результате сочетания макрорадикалов *in situ*, способны при определенных условиях в дальнейшем участвовать в процессах

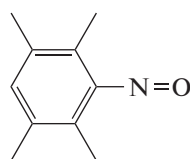
КРП широкого круга мономеров в комфортных с практической точки зрения температурных условиях (70–90°C) и претерпевать различные функциональные превращения.

В ряде работ было показано, что строение спиновых ловушек играет существенную роль в *in situ* образовании высокомолекулярных алкоксиаминов и их использовании в полимеризации широкого круга мономеров [21–33]. Ранее в научных

группах С. Barner-Kowollik и E.S. Tillman были исследованы реакции сочетания с применением следующих ловушек: 2-метил-2-нитропропана (МНП), С-фенил-N-*tert*-бутилнитрона (ФБН) [11–15] и нитрозобензола (НБ) [16–19]. В данной работе были использованы не только эти, но и новые ловушки и проведены детальные исследования процессов сочетания в присутствии разных по строению нитрозосоединений и нитронов:



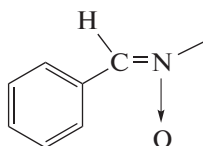
2,4,6-Трибромнитрозо-бензол
(ТБНБ)



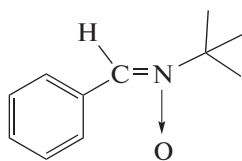
НД



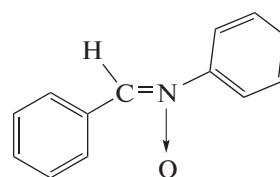
МНП



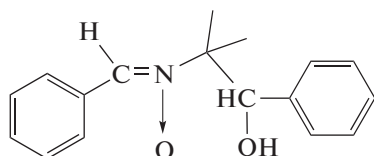
С-фенил-N-метилнитрон
(ФМН)



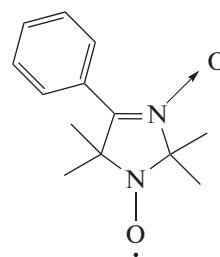
ФБН



С,N -дифенилнитрон
(ДФН)



2-(бензилиденамино)-2-метил-1-фенилпропанол-1-N-оксид (БМФО)



2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксил (ДИОО)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Стирол (“Aldrich”) очищали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, отмывали щелочью, затем водой до нейтральной реакции рН промывных вод и сушили над прокаленным хлоридом кальция. После этого перегоняли, собирая фракцию с температурой кипения 48°C при 20 мм рт. ст. Хлористый метилен, изопропиловый спирт и ацетон (“Компонент-реактив”, Россия) осушали прокаленным хлоридом кальция и перегоняли. ТГФ (“Компонент-реактив”, Россия) сушили и перегоняли сначала над

NaOH, а затем над металлическим натрием. ДМСО (“Компонент-реактив”, Россия) сушили над NaOH и перегоняли при пониженном давлении. Физико-химические константы всех растворителей соответствовали литературным данным [37].

Спиновые ловушки синтезировали по известным методикам, описанным в следующих литературных источниках: ТБНБ [38], НД [39], МНП [40], ФБН [41], ДФН, ФМН [42], БМФО [43]. Основы синтеза нитрона имидазолинового ряда ДИОО и нитроксильного радикала 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксила (ДИО), являющегося структурным аналогом

ДИОО, изложены в работе [44]. (1-Бромэтил)бензол (БЭБ) синтезировали по методике [45]. N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилен триамин (ПМДЭТА) ("Sigma Aldrich") использовали без предварительной очистки. Бромид меди (I) и бромид меди (II) ("Sigma-Aldrich") применяли без предварительной очистки. Медь (0) использовали в виде медной проволоки, которую активировали раствором соляной кислоты.

Синтез образцов полистирола полимеризацией с переносом атома

Навеску катализатора бромида меди (I) (0.0499 г, 0.348 ммоль) помещали в ампулу, снабженную магнитной мешалкой. Добавляли необходимое количество стирола (2 мл, 0.0174 моль), инициатора БЭБ (47.5 мкл, 0.348 ммоль) и ПМДЭТА (72.5 мкл, 0.348 ммоль), чтобы получить мольное отношение компонентов [стирол] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [БЭБ] = 50 : 1 : 1 : 1. В ампулу приливали 2 мл ТГФ (50 об. %). Заполненные ампулы присоединяли к вакуумной установке, дегазировали до остаточного давления 2×10^{-2} мм рт. ст. путем трехкратного замораживания—дегазирования—размораживания в жидком азоте. Дегазированную ампулу запаивали и помещали в термостат с температурой 80°C на определенное время. По истечении времени ампулу вскрывали и окисляли комплексы меди на воздухе. Затем очищали полимер от остатков катализатора адсорбционной хроматографией на силикагеле марки "ACROS" 0.035–0.070 мм, элюентом служил ТГФ. Образцы высаживали из раствора ТГФ в изопропиловый спирт. Синтезированные полимеры сушили до постоянной массы при пониженном давлении при 50°C, а затем исследовали методом ГПХ.

Проведение реакций сочетания с участием и без участия ловушек

Для проведения реакции сочетания брали точные навески синтезированного полистирола (например, для полимера с $M_n = 2260$ –0.0339 г, 0.015 ммоль), CuBr (0.0108 г, 0.075 ммоль), активированной Cu (0) (0.0048 г, 0.075 ммоль) и загружали в ампулу с магнитной мешалкой. В отдельной колбе готовили раствор, содержащий 16 мкл ПМДЭТА (0.075 ммоль) в 2 мл ТГФ, и переливали его в ампулу. Получали отношение компонентов [ПС] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [Cu] = 1 : 5 : 5 : 5. Для проведения реакции сочетания с участием ловушки брали аналогичные навески ПС, CuBr и Cu (0), а также спиновую ловушку (от 0.0075 до 0.075 ммоль) и все компоненты загружали в ампулу с магнитной мешалкой. В отдельной колбе готовили раствор, содержащий 16 мкл ПМДЭТА (0.075 ммоль) в 2 мл ТГФ, и приливали его в ампулу, получая отношение компонентов [ПС] : [ПМДЭТА] :

[CuBr] : [Cu] : [спиновая ловушка] = 1 : 5 : 5 : 5 : (от 1 до 5).

Приготовление ампул и проведение реакций сочетания вели при 50 и 80°C аналогично тому, как описано для синтеза ПС.

Степень (эффективность) сочетания вычисляли по формулам:

$$\chi_c = 2 \times \left(1 - \frac{M_{n,0}}{M_n} \right) \quad (1)$$

$$\chi_p = 2 \times \left(1 - \frac{M_{p,0}}{M_p} \right), \quad (2)$$

где $M_{n,0}$ и M_n – среднечисленные молекулярные массы исходного гомополимера и полимера, полученного по реакции сочетания, $M_{p,0}$ и M_p – наиболее вероятные молекулярные массы пика исходного гомополимера и полимера, полученного по реакциям сочетания.

Деструкция продуктов сочетания

Навеску полимера 0.010 г загружали в ампулу, растворяли в 1 мл ДМСО и помещали в термостат с температурой 130°C. Деструкцию проводили на воздухе в течение 10 ч. Для анализа молекулярно-массовых характеристик полимеров производили замену ДМСО на ТГФ.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе "Knauer", снабженном каскадом колонок "Phenomenex" (300 мм \times 7.8 мм, феногель, 10 мкм) с диаметром пор 10^5 и 10^3 Å и двумя детекторами (рефрактометрическим и УФ). Элюентом служил ТГФ, температура колонки 25.0 ± 0.1 °C. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нитроны и нитрозосоединения находят широкое применение не только при исследовании радикальных процессов методом ЭПР, но и в синтетической органической химии, в частности они способны реагировать с электрофильными и нуклеофильными агентами, а также вступать в реакции 1,3-диполярного присоединения [46]. Указанные реакции позволяют рассматривать спиновые ловушки как перспективные реагенты – своеобразные строительные блоки в разных синтетических стратегиях, включая синтез разветвленных макромолекулярных структур [21, 32–34].

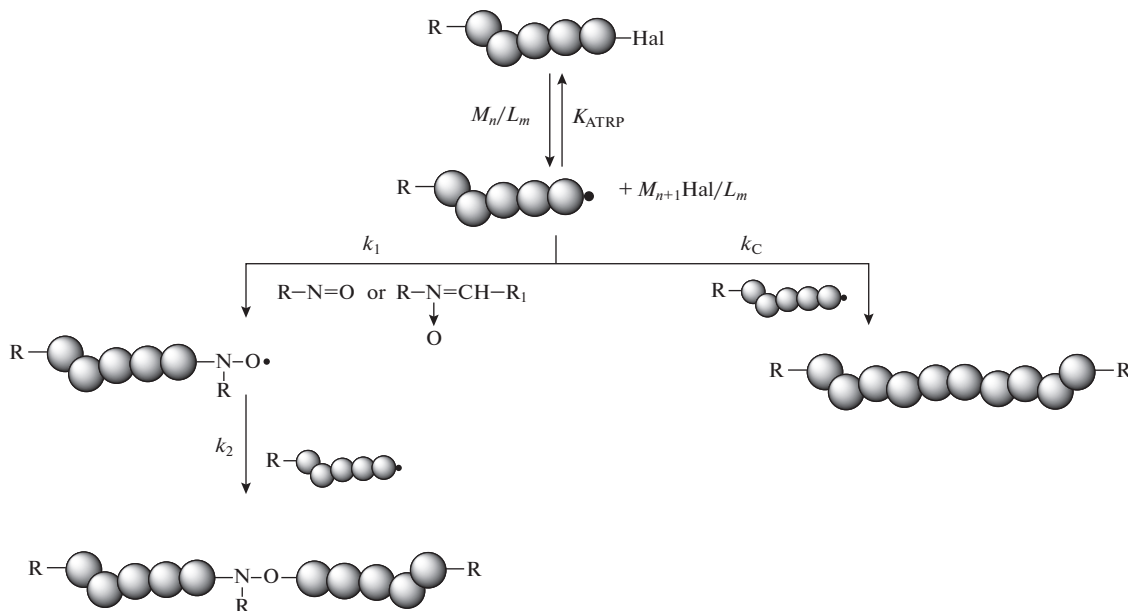
Нами были исследованы закономерности протекания реакции сочетания в присутствии спино-

вых ловушек различного строения, перечисленных выше.

Особенности процессов сочетания на основе полистирола с ω-концевой группой брома в среде различных растворителей

Разработку методики проводили на примере полистирола как модельного полимера, синтези-

рованного полимеризацией с переносом атома и содержащего на конце цепи атом брома. Реакция сочетания бромсодержащих макромолекул приводит к удвоению молекулярной массы полимера. При этом в случае участия в процессе синтеза спиновых ловушек получают высокомолекулярные алкоксиамины – макромолекулы с нитроксильным фрагментом внутри цепи:



Здесь K_{ATRP} – константа равновесия, k_C – константа скорости рекомбинации, k_1 – константа скорости акцептирования активных радикалов нитронами или нитрозосоединениями, k_2 – константа скорости обрыва активных радикалов на нитроксильном радикале.

При проведении сочетания ПС с использованием ФБН при 80°C и отношении компонентов [ПС] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [Cu] : [ФБН] = 1 : 5 : 5 : 5 : 5 использовали следующие растворители: толуол, этилацетат, бензол, ацетонитрил и ТГФ. Установлено, что наилучшая растворимость CuBr (I) наблюдалась в ацетонитриле и ТГФ в присутствии ПДЭТМА. В других растворителях бромид меди (I) даже с дополнительным введением в систему ПДЭТМА растворим в меньшей степени. Строго говоря, ацетонитрил является “плохим” растворителем для ПС. Однако поскольку растворимость катализаторов в нем высокая, нам представлялось возможным исследовать реакции сочетания и в этом растворителе. Полученные экспериментальные данные по реакциям сочетания в присутствии различных растворителей представлены в табл. 1.

Межмолекулярное взаимодействие между компонентами системы и растворителем, определяемое общим понятием “сольватация”, обусловлено неспецифическими (электростатическими) и специфическими (химическими) взаимодействиями. К первой группе взаимодействий относят ориентационные, индукционные и дисперсионные силы. Химическое взаимодействие определяется образованием комплексов донорно-акцепторного типа или водородной связи

Таблица 1. Влияние природы растворителя на реакцию сочетания ПС ($M_n = 1.4 \times 10^3$, $D = 1.40$)

Растворитель	$M_n \times 10^{-3}$	D	$M_p \times 10^{-3}$	χ_c	χ_p
Толуол	1.7	1.39	2.1	0.41	0.17
Этилацетат	1.7	1.42	2.2	0.44	0.29
Бензол	2.1	1.38	3.3	0.68	0.85
Ацетонитрил	2.5	1.27	3.6	0.90	0.93
ТГФ	2.5	1.30	3.7	0.90	0.98

Примечание. Реакцию проводили при 80°C в 2 мл растворителя в течение 30 мин.

Таблица 2. Физические свойства и эмпирические параметры использованных растворителей [47–49]

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	Дипольный момент, Д	Донорное число	Акцепторное число	Нормализованный параметр полярности
Бензол	2.3	0	3.5	8.2	0.11
Толуол	2.4	0.43	3.9	3.3	0.10
Этилацетат	6.0	1.81	17.1	9.3	0.23
Ацетонитрил	37.5	3.50	14.1	18.9	0.46
ТГФ	7.4	1.70	20.0	8.0	0.21

между реагентами системы и растворителем. В табл. 2 представлены основные характеристики используемых растворителей, определяющие их сольватирующую способность.

Ключевым моментом процессов сочетания является смещение равновесия в реакции активации спящих цепей с концевым атомом галогена в сторону образования радикалов за счет увеличения количества активатора (M_n/L_m) или уменьшения количества дезактиватора ($M_{n+1}Hal/L_m$). В случае полного подавления диспропорционирования радикалов роста и передачи цепи протекает бимолекулярное сочетание радикалов. Можно ожидать, что значимую роль в реакции сочетания будут играть комплексообразователь (ПМДЭТА) и растворитель. ПМДЭТА выполняет ряд важных функций: увеличивает растворимость каталитической системы, повышает активность и стабильность катализатора, а также регулирует равновесие в реакции переноса атома. Из данных табл. 1 можно сделать вывод о том, что природа растворителя влияет на эффективность протекания реакций сочетания с участием ловушки. Растворитель дополнительно может играть роль комплексообразователя и таким образом влиять на выход продукта сочетания. В случае использования толуола и этилацетата степень сочетания вдвое меньше, чем в ТГФ и ацетонитриле. Однако четкой взаимосвязи физических характеристик растворителей со степенью сочетания не прослеживается. Отметим некую общую закономерность сочетания ПС в различных средах: наибольшее влияние на эффективность процесса оказывают растворимость $CuBr$ и $CuBr_2$ и донорно-акцепторные свойства растворителей, а не растворимость полимера. Так, при проведении реакции в этилацетате, обладающим хорошей растворяющей способностью по отношению к ПС и высоким донорным числом, наблюдается меньшая доля продуктов сочетания ($\chi_p = 0.29$), по сравнению с ацетонитрилом ($\chi_p = 0.93$). Последний является “плохим” растворителем для полимера, но

хорошо растворяет $CuBr$ и $CuBr_2$ и способен образовывать комплексы с медью. Несмотря на то, что сочетание ПС в ацетонитриле протекает в гетерогенных условиях в отличие от ТГФ, степень сочетания в данных растворителях практически сопоставима за счет хорошей растворимости соединений меди. Кривые ММР для продуктов сочетания в ацетонитриле и ТГФ (рис. 1, кривые 5 и 6) унимодальные, и наиболее вероятная молекулярная масса пика для них вдвое выше по сравнению с исходным ПС (кривая 1). Следовательно, хорошая растворимость компонентов каталитической системы и возможное участие растворителей в качестве лигандов играют важную роль в реализации процесса сочетания.

Отметим особенности реакции сочетания в неполярных и слабо полярных растворителях — бензоле и толуоле. Несмотря на близкие параметры полярности и донорно-акцепторные свойства данных растворителей и достаточно плохую растворяющую способность по отношению к металлсодержащему катализатору, закономерности реакции сочетания в этих средах отличаются. В присутствии бензола степень сочетания ПС существенно выше, чем в толуоле. Следует обратить внимание, что кривая ММР продуктов сочетания в бензоле бимодальная и сдвинута в область более высоких ММ по сравнению с кривой исходного полимера (кривая 4). Кривая ММР продуктов в толуоле (кривая 2) также сдвинута в область высоких ММ, однако на ней наблюдается лишь слабо выраженное плечо в высокомолекулярной области. Аналогичная картина характерна для продукта реакции сочетания в этилацетате (кривая 3). Остается открытым вопрос о причинах разного протекания реакций в растворителях с близкими физико-химическими характеристиками — толуоле и бензоле. На наш взгляд, это может быть обусловлено стерическим влиянием метильной группы толуола и “слабым” межмолекулярным нековалентным взаимодействием с ПС с атомом брома на конце цепи [50] или π -координацией с комплексами меди, которая предполагается

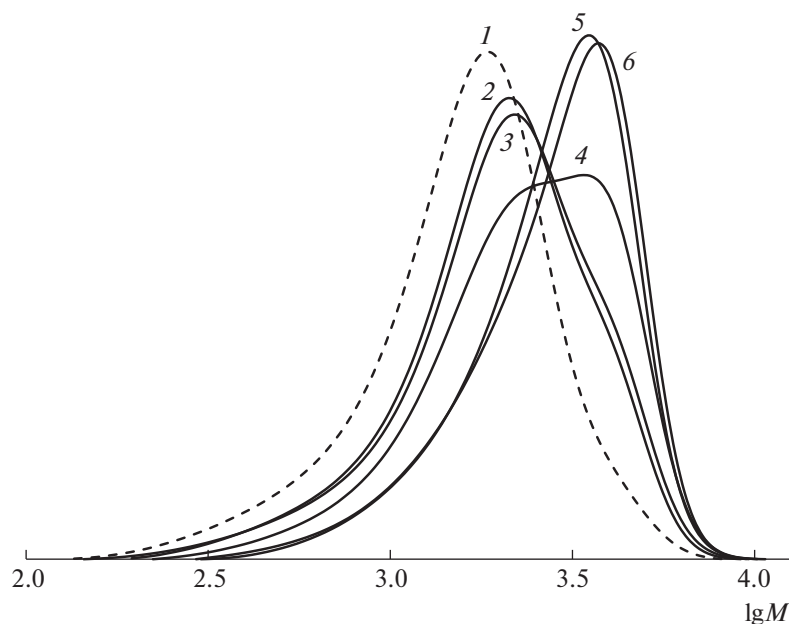


Рис. 1. ММР исходного ПС (1), а также продуктов реакции сочетания ПС в присутствии ФБН при 80°C в течение 30 мин в толуоле (2), этилацетате (3), бензоле (4), ацетонитриле (5) и ТГФ (6).

в случае протекания известной реакции Ульмана [51].

В целом установлено, что растворитель оказывает непосредственное влияние на эффективность реакции сочетания в присутствии ФБН. Такие растворители, как ТГФ и ацетонитрил, обладающие наибольшей растворяющей способностью по отношению к соединениям меди и координационной способностью за счет наличия гетероатомов, содержащих неподеленные электронные пары, оптимизируют процессы сочетания с участием спиновых ловушек. Для исследования других систем нами в качестве растворителя был выбран ТГФ, который позволяет проводить реакцию сочетания ПС в гомогенных условиях.

Мононитроны циклического и ациклического строения в реакциях сочетания

Роль структуры спиновых ловушек в процессах сочетания исследовали на примере широкого круга нитронов, представленных выше. Влияние условий реакции, а именно: температуры, общей концентрации реагентов и ММ исходного ПС на степень сочетания были исследованы на примере ФБН. Полученные данные приведены в табл. 3.

Реакцию сочетания проводили при 50 и 80°C. Нами было исследовано влияние общей концентрации всех компонентов на степень сочетания χ_c и χ_p , так как при одинаковой скорости отрыва атома галогена от ПС скорость процесса прямо пропорциональна скорости димеризации макро-

радикалов ($k_c[P_n \cdot]^2$), а скорость сочетания в присутствии ФБН лимитируется стадией акцептирования радикалов роста спиновой ловушкой и не зависит от скорости рекомбинации радикалов роста ($k_1[P_n \cdot][\text{ФБН}]$). Установлено, что наибольшее влияние концентрации всех компонентов системы проявляется при 50°C. Когда система обладает большей вязкостью (1 мл ТГФ), степень сочетания в присутствии ФБН лишь на 10% выше, чем в отсутствие ФБН (табл. 3, образцы 1 и 2). Разбавление системы в два раза позволяет увеличить степень сочетания ПС в присутствии ФБН (образцы 3 и 4). При 80°C вязкость раствора ниже и значение χ_c и χ_p в целом возрастает (образцы 5–8). Вероятно, это обусловлено оптимальным соотношением констант скоростей активации макро-радикалов и их акцептирования спиновой ловушкой.

На рис. 2 представлены кривые молекулярно-массового распределения ПС, полученного в условиях в отсутствие и присутствии ФБН. В первом случае кривая ММР бимодальная: низкомолекулярная мода соответствует исходному полимеру, а высокомолекулярная отвечает продуктам реакции сочетания. Во втором случае кривая ММР унимодальная и сдвинута в область высоких ММ.

Анализируя процессы сочетания в присутствии ФБН на примере ПС-1 и ПС-2 с разными ММ, отметим, что в обоих случаях наблюдается увеличение ММ полимера и сужение ММР, сви-

Таблица 3. Влияние условий на реакцию сочетания и молекулярно-массовые характеристики ПС в присутствии ФБН

Образец, №	ПС	$V(\text{ТГФ}),$ мл	Нитрон	$T, ^\circ\text{C}$	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	$M_p \times 10^{-3}$	χ_c	χ_p
1	ПС-1	1	—	50	2.8	1.27	3.2	0.37	0.12
2	$M_n = 2.3 \times 10^3,$ $\bar{D} = 1.30$	1	ФБН	50	3.1	1.28	3.5	0.53	0.25
3		2	—	50	2.6	1.20	3.3	0.29	0.16
4		2	ФБН	50	3.7	1.27	5.5	0.77	0.90
5		1	—	80	2.8	1.29	3.1	0.41	0.04
6	ПС-2 $M_n = 4.0 \times 10^3$ $\bar{D} = 1.52$	1	ФБН	80	4.0	1.18	5.5	0.88	0.90
7		2	—	80	2.9	1.24	3.4	0.47	0.21
8		2	ФБН	80	3.8	1.23	5.5	0.82	0.89
9		2	ФБН	80	6.5	1.32	9.8	0.77	0.87

Примечание. Время реакции 2 ч, [ПС] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [Cu] : [ФБН] = 1 : 5 : 5 : 5 : 5.

детельствующее об эффективности реакции сочетания (образцы 8 и 9).

Влияние структуры нитронов на сочетание ПС ($M_n = 2.3 \times 10^3$, $\bar{D} = 1.30$) исследовали на примере ряда ациклических и циклического соединений, представленных выше в температурном интервале 50–80°C в 2 мл ТГФ. Реакцию проводили в течение 2 ч при [ПС] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [Cu] : [НТ] = 1 : 5 : 5 : 5 : 5. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, наличие пространственного

заместителя в структуре нитрона при атоме азота приводит к уменьшению степени сочетания полимерных радикалов. При 50°C степень сочетания уменьшается в ряду ДФН > ФБН > БМФО. При более высокой температуре степень сочетания понижается в зависимости от структуры нитрона в следующем ряду: ФМН–ФБН–ДФН–БМФО–ДИОО. Установлено, что вне зависимости от используемой концентрации нитрона (табл. 4, образцы 10 и 11) и температуры (образцы 4 и 15), для ФМН и ДФН, как и в случае использования ФБН, наблюдаются высокие степени сочетания.

Вместе с тем для БМФО имеет место прямо противоположная зависимость χ_c от температуры. Так, из данных, представленных в табл. 4 следует, что с увеличением температуры с 50 до 80°C степень сочетания исходного ПС понижается (табл. 4, образцы 6 и 17). Это может быть обусловлено меньшей акцептирующей способностью БМФО, а также достаточно эффективным распадом полимера на основе БМФО при более высоких температурах. Так, ранее нами было показано, что высокомолекулярные алкоксиамины на основе БМФО, генерируемые *in situ* при радикальном иницировании, способны осуществлять контролируемый процесс полимеризации стирола при 70°C [32].

Кривые молекулярно-массового распределения ПС, синтезированного в присутствии БМФО при различных температурах, представлены на рис. 3. Данные кривые четко демонстрируют зависимость степени сочетания ПС от условий про-

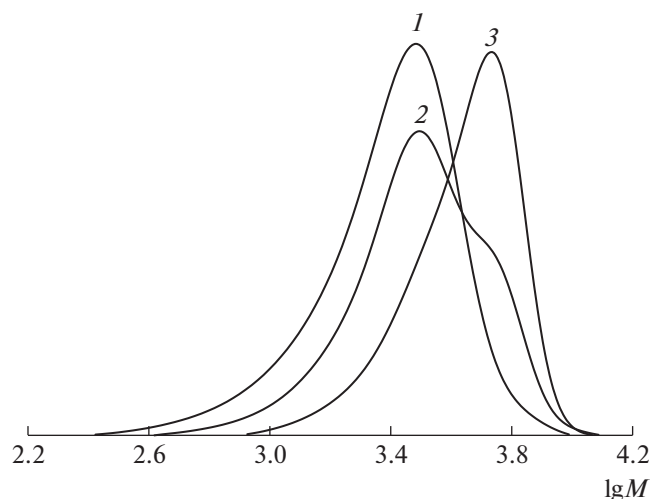


Рис. 2. ММР исходного ПС (1) и продуктов реакций сочетания в отсутствие ФБН (2) и в его присутствии (3) при 80°C в 1 мл ТГФ (табл. 3, образцы 5 и 6).

Таблица 4. Влияние условий реакции сочетания на эффективность и молекулярно-массовые характеристики ПС

Образец, №	Реакция	Нитрон	$T, ^\circ\text{C}$	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	$M_p \times 10^{-3}$	χ_c	χ_p
1	Сочетание	—	50	2.6	1.20	3.3	0.29	0.16
2	Деструкция	—	130	3.0	1.24	3.4	—	—
3	Сочетание	ФБН	50	3.7	1.27	5.5	0.77	0.90
4	Сочетание	ДФН	50	4.7	1.16	6.4	1.0	1.0
5	Деструкция	—	130	2.9	1.11	3.3	—	—
6	Сочетание	БМФО	50	3.3	1.22	3.6	0.65	0.3
7	Деструкция	—	130	2.3	1.15	2.6	—	—
8	Сочетание	—	80	2.9	1.24	3.4	0.47	0.21
9	Деструкция	—	130	2.8	1.14	3.3	—	—
10*	Сочетание	ФМН	80	3.8	1.09	5.9	0.83	0.97
11	Сочетание	ФМН	80	4.1	1.08	5.9	0.89	0.97
12	Деструкция	—	130	2.5	1.09	3.0	—	—
13	Сочетание	ФБН	80	3.8	1.23	5.5	0.82	0.89
14	Деструкция	—	130	2.6	1.17	3.0	—	—
15	Сочетание	ДФН	80	3.8	1.23	6.1	0.81	1.0
16	Деструкция	—	130	3.4	1.26	3.9	—	—
17	Сочетание	БМФО	80	3.0	1.26	3.3	0.48	0.13
18*	Сочетание	ДИОО	80	2.7	1.17	3.3	0.36	0.18
19*	Деструкция	—	130	2.6	1.11	3.0	—	—
20	Сочетание	ДИОО	80	2.7	1.17	3.3	0.31	0.17
21	Деструкция	—	130	2.6	1.12	3.0	—	—
22	Сочетание	ДИО	80	2.6	1.18	3.2	0.24	0.11

* Синтез полимера проводили при [ПС] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [Cu] : [нитрон] = 1 : 5 : 5 : 5 : 1.

ведения процесса. В частности, кривые ММР продуктов сочетания в отсутствие и присутствии ловушки совпадают при проведении реакции при 80°C (рис. 3а). Понижение температуры реакции сочетания до 50°C позволяет увеличить долю макромолекул с удвоенной ММ, о чем свидетельствует появление бимодальности на кривой ММР на рис. 3б. Однако эффективность сочетания остается невысокой.

При использовании циклического нитрона — ДИОО степень сочетания в реакции сочетания при [ПС] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [Cu] : [ДИОО] = 1 : 5 : 5 : 5 : 1 и температуре 80°C составляет всего 0.31 (табл. 4, образец 20). Кривые ММР исходного ПС (кривая 1) и продуктов реакции (кривые 2, 3) представлены на рис. 4. Совпадение кривых ММР и ММ продукта сочетания с участием ДИОО с исходным ПС может указывать на образова-

ние полимерного аддукта с нитроксидом вследствие высокого значения константы скорости обрыва на нитроксильном радикале. Димеризации макрорадикалов ПС в данном случае не происходит.

Установлено, что и при снижении концентрации ДИОО в пять раз (табл. 4, образец 18) наблюдаются аналогичные закономерности, приводящие к модификации концевых фрагментов цепи ПС, но не к сочетанию макромолекул.

Нами была проведена деструкция полученных полимеров на воздухе в ДМСО при 130°C в течение 10 ч с целью доказать, что в реакции сочетания с участием ловушки образуется димерный продукт, содержащий в центре цепи нитроксильный фрагмент. Как следует из табл. 4, молекулярно-массовые характеристики продуктов до и после деструкции сопоставимы в случае, когда реак-

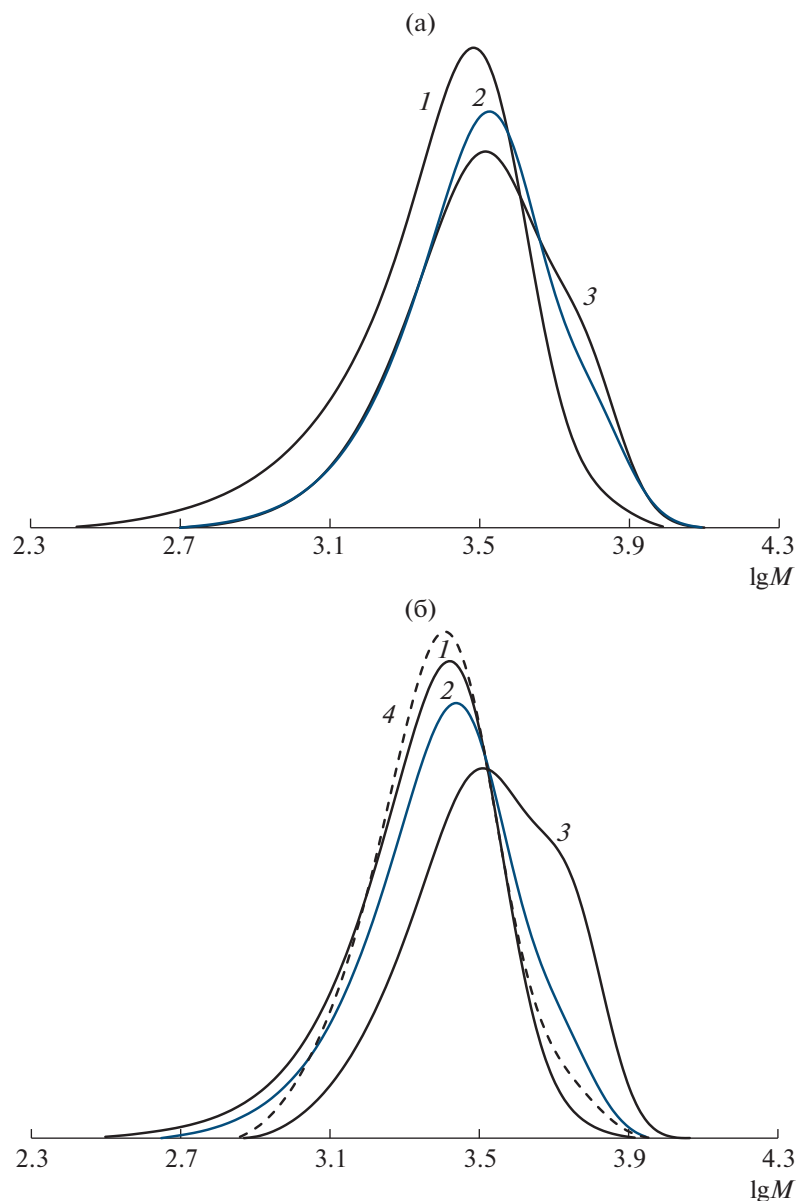


Рис. 3. ММР исходного ПС (1), продуктов реакции сочетания в ТГФ в отсутствие БМФО (2) и в его присутствии (3), а также деструкции в ДМСО при 130°C (4). Сочетание проводили при 80 (а) и 50°C (б).

цию сочетания проводили без использования ловушки (образцы 1 и 2, 8 и 9). Обратная ситуация — уменьшение ММ полимеров после деструкции наблюдается тогда, когда в реакции сочетания применяли ловушку — ФМН, ФБН, ДФН и БМФО (образцы 4 и 5, 6 и 7, 11 и 12, 13 и 14). Этот результат согласуется с предположением о наличии нитроксильного фрагмента внутри образовавшихся продуктов сочетания. На рис. 5 представлены ММР кривые продуктов сочетания и деструкции, полученных в присутствии ДФН при разной температуре. Из анализа представленных кривых следует, что при использовании

ДФН при 50°C преимущественно осуществим процесс сочетания с участием спиновой ловушки и образованием высокомолекулярного алкоксимина. Кривая, соответствующая образцу деструкции, смещается в область меньших ММ и по форме сходна с кривой исходного ПС, взятого для реакции сочетания (рис. 5а).

Однако даже в присутствии ловушки возможно образование продуктов рекомбинации двух макрорадикалов. Это подтверждается данными деструкции образцов ПС, полученных при 80°C в присутствии ДФН (табл. 4, образцы 15 и 16) и ДИОО (образцы 18 и 19, 20 и 21). Видно, что сред-

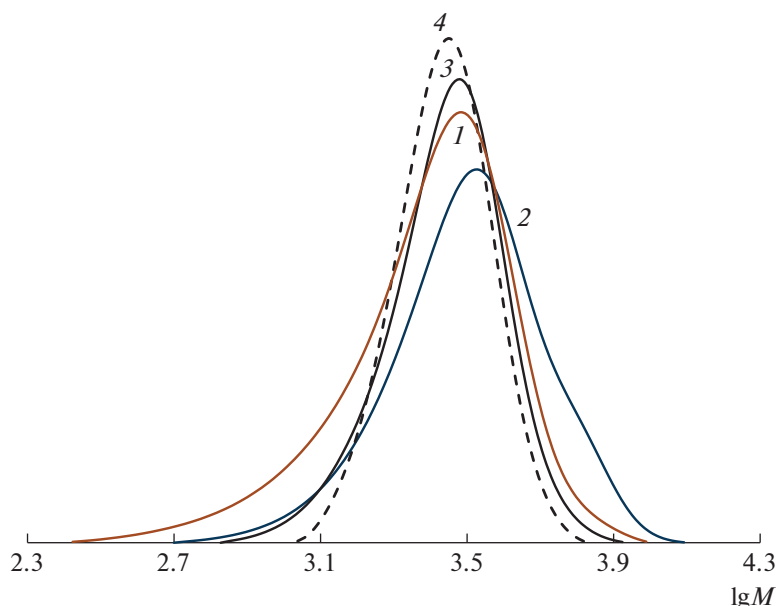


Рис. 4. ММР исходного ПС (1), а также образцов ПС, полученных после проведения реакций сочетания при 80°C в ТГФ в отсутствие ДИОО (2) и в его присутствии (3, табл. 4, образец 20), а также при деструкции образца 20 в ДМСО при 130°C (4).

няя ММ перечисленных полимеров не изменяется в процессе деструкции, но она выше ММ исходного ПС, взятого для сочетания. Анализ кривых ММР образца 15, полученного с участием ДФН при 80°C, и его же после деструкции показывает, что процесс сочетания идет по обоим механизмам — образования аддукта с нитроксилом и бимолекулярного обрывом макрорадикалов (рис. 5б).

В целом нами показано, что в присутствии нитронов ациклического ряда процессы сочетания макрорадикалов с образованием симметричных высокомолекулярных алкоксиаминов протекают весьма эффективно. При этом результативность реакции определяется не только структурой выбранного нитрона, в частности их способностью акцептировать макрорадикалы роста [52], но и рядом других параметров, включая температуру, сольватирующую способность растворителя и концентрацию реагентов.

Нитрозосоединения в процессах сочетания полистирола

Нитрозосоединения, как и нитроны, используются в качестве спиновых ловушек, при этом они обладают более высокими значениями констант скоростей акцептирования активных радикалов [52]. Нами была изучена эффективность процессов сочетания ПС в присутствии ароматических нитрозосоединений (НД и ТБНБ) и проведено сравнение с ранее используемой в процессах

сочетания алифатической спиновой ловушкой МНП [18, 19]. Реакцию сочетания проводили, используя ПС с $M_n = 1.7 \times 10^3$, $D = 1.27$, в 2 мл ТГФ в течение 2 ч при [ПС] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [Cu] : [нитрозосоединение] = 1 : 5 : 5 : 5 : 5 (табл. 5).

Данные табл. 5 свидетельствуют о том, нитрозосоединения как и нитроны, выступают в роли эффективных акцепторов макрорадикалов и способствуют образованию высокомолекулярных алкоксиаминов с высокой степенью превращения ($\chi_c = 0.79-0.88$). Следует отметить особое влияние температуры и концентрации нитрозосоединений на эффективность процесса сочетания. Ароматические нитрозосоединения более эффективны при 50°C. Понижение их эффективности при 80°C обусловлено термической нестабильностью. Известно, что НД и ТБНБ распадаются по связи N—C в области температур выше 70°C [52]. В результате степень сочетания при переходе от 50 к 80°C в присутствии НД понижается (образцы 5 и 13), а в случае ТБНБ она даже меньше, чем при сочетании в отсутствие ловушки (образцы 1 и 9, а также 11 и 15). Наибольшая доля образования димерных макромолекул при 80°C наблюдается при использовании алифатического нитрозосоединения — МНП (образец 17).

Особо необходимо остановиться на выборе оптимальной концентрации нитрозосоединения. Для ТБНБ при [ПС] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [Cu] : [ТБНБ] = 1 : 5 : 5 : 5 : 5 процесс сочетания не реализуется даже при понижении температуры до

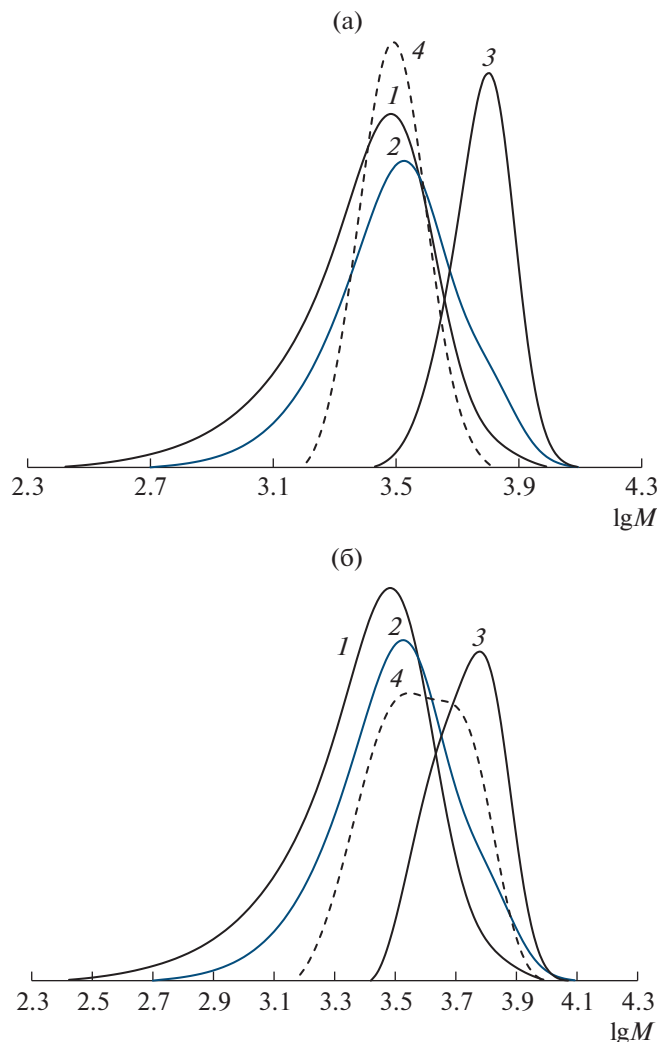


Рис. 5. ММР исходного ПС (1), продуктов, полученных после проведения реакций сочетания в ТГФ при 50 (а) и 80°С (б) без (2) и с участием ДФН (3, образец 4 – а и 15 – б) и при деструкции образцов 4 (а) и 15 (б) в ДМСО при 130°С (4). Образцы 4 и 5 приведены в табл. 4.

50°С. В данном случае “видимая” степень сочетания и молекулярно-массовые характеристики ПС сопоставимы с аналогичными параметрами для реакции в отсутствие ловушки (образцы 1 и 9). Указанный эффект обусловлен достаточно высокой константой скорости акцептирования ТБНБ [52], вследствие чего процесс останавливается на первой стадии образования высокомолекулярного нитроксила, а не его аддукта. Пятикратное снижение концентрации ТБНБ при 50°С позволяет достичь желаемой степени сочетания и синтеза симметричного аддукта с нитроксилом (образец 7).

Кривые ММР полимерных аддуктов, полученных в присутствии НД и ТБНБ при выборе оптимальных температурных и концентрационных условий, представленные на рис. 6, свидетель-

ствуют о высокой эффективности ароматических нитрозосоединений в реакциях сочетания. Кривые ММР продуктов сочетания смещены в область более высоких значений ММ по сравнению с исходным ПС. Следует отметить, что результаты деструкции полученных продуктов в ДМСО при 130°С в течение 10 ч однозначно доказывают возможность образования симметричных высокомолекулярных алкоксиаминов (образцы 3 и 4, 5 и 6, 7 и 8, 13 и 14). Видно, что кривые ММР, соответствующие деструктированным образцам, практически совпадают с кривой ММР исходного ПС. Еще раз подчеркнем, что в случае увеличения концентрации ТБНБ процесс взаимодействия спиновой ловушки вследствие ее избытка останавливается на стадии образования высокомолекулярного нитроксила. Данный факт под-

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики полистирола, полученного с участием нитрозосоединений

Образец, №	Реакция	Нитрозо-соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}	$M_p \times 10^{-3}$	χ_c	χ_p
1	Сочетание	—	50	2.1	1.19	2.4	0.37	0.28
2	Деструкция	—	130	2.2	1.24	2.3	—	—
3*	Сочетание	НД	50	3.0	1.28	4.4	0.88	1.0
4	Деструкция	—	130	2.0	1.15	2.2	—	—
5	Сочетание	НД	50	3.0	1.22	4.0	0.87	0.97
6	Деструкция	—	130	1.8	1.24	2.1	—	—
7*	Сочетание	ТБНБ	50	3.00	1.30	4.6	0.86	1.0
8	Деструкция	—	130	1.90	1.16	2.1	—	—
9	Сочетание	ТБНБ	50	2.0	1.22	2.4	0.32	0.31
10	Деструкция	—	130	1.9	1.20	2.3	—	—
11	Сочетание	—	80	2.3	1.17	2.3	0.53	0.25
12	Деструкция	—	130	2.1	1.11	2.3	—	—
13	Сочетание	НД	80	2.6	1.26	3.1	0.73	0.66
14	Деструкция	—	130	2.2	1.11	2.4	—	—
15	Сочетание	ТБНБ	80	2.1	1.21	2.6	0.39	0.39
16	Деструкция	—	130	2.1	1.19	2.5	—	—
17	Сочетание	МНП	80	2.8	1.20	3.4	0.79	0.78
18	Деструкция	—	130	1.7	1.18	2.1	—	—

* Синтез полимера проводили при [ПС] : [ПМДЭТА] : [CuBr] : [Cu] : [нитрозосоединение] = 1:5:5:5:1.

тверждается деструкцией полученного ПС (образцы 9 и 10, 15 и 16). ММ деструктированных образцов сопоставимы со значениями ММ продуктов сочетания без использования ловушки (образцы 1 и 11).

В целом следует отметить, что при использовании в качестве спиновых ловушек нитрозосоединений вследствие их более высокой акцептирующей способности в отличие от нитронов возможно образование как высокомолекулярных алкоксиаминов, так и нитроксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о повышении эффективности реак-

ции сочетания при использовании спиновых ловушек (нитронов и нитрозосоединений) с 0.3 до 0.9–1.0. Установлено, что наиболее эффективно сочетание макрорадикалов реализуется в температурном интервале 50–80°C в среде растворителей, обладающих наибольшей координационной способностью, например, ТГФ и ацетонитрила. Показано, что процессы сочетания для полистирола в присутствии мононитронов позволяют получать симметричные высокомолекулярные алкоксиамины с низкими значениями дисперсности (1.18–1.20), содержащие в центре полимерной цепи нитроксильный фрагмент. Выявлено, что нитрозосоединения в отличие от используемых нитронов обладают большей акцептирующей способностью по отношению к полистирольным

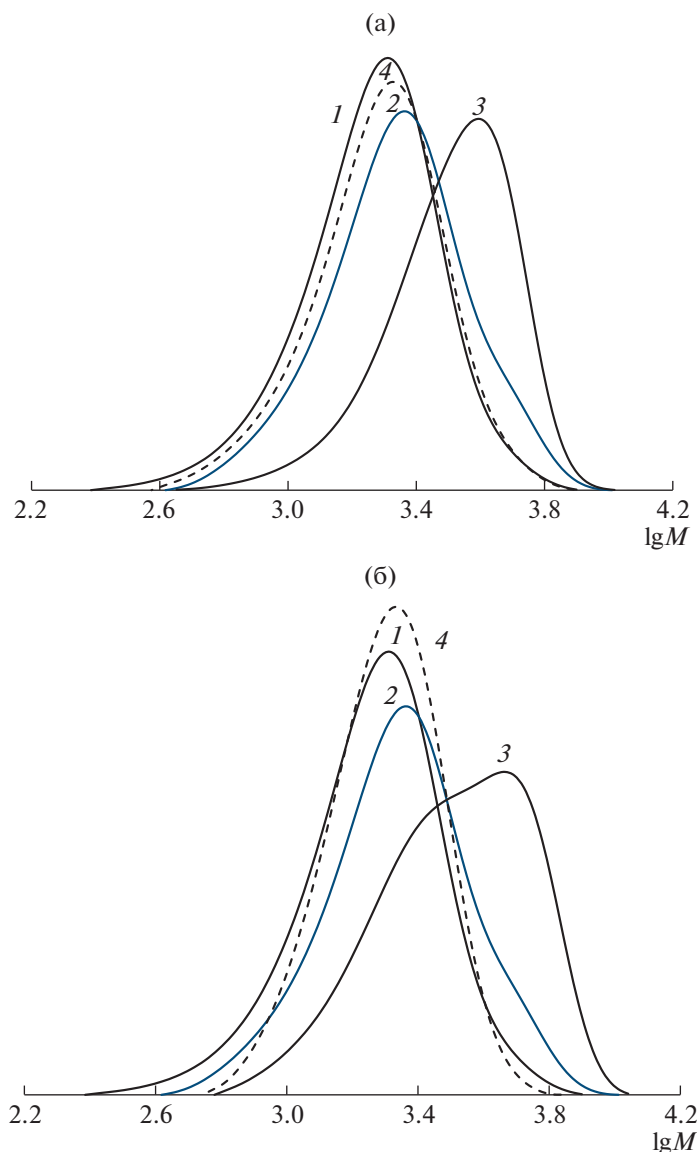


Рис. 6. ММР исходного ПС (1), продуктов, полученных после проведения реакций сочетания в ТГФ при 50°C без (2) и с участием ловушки (3, образец 5 – а и 7 – б) и при деструкции образцов 5 (а) и 7 (б) в ДМСО при 130°C (4). Образцы 5 и 7 приведены в табл. 5.

радикалам и позволяют наряду с процессом сочетания осуществлять модификацию концевых звеньев макромолекулы. В частности, увеличение концентрации спиновой ловушки приводит к замене атома галогена на нитроксильный фрагмент.

Авторы признательны сотрудникам Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН И.А. Кирилюку и И.Ф. Журко за предоставленные нитроны БМФО, ДИО и ДИОО.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-03-00150).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies / Ed. by *K. Matyjaszewski, H. Gao, B.S. Sumerlin, N.V. Tsarevsky*. Washington: Am. Chem. Soc., 2018.
2. Nitroxide Mediated Polymerization From Fundamentals to Applications in Materials Science / Ed. by *D. Gigmes*. UK: The Royal Society of Chemistry, 2016.
3. *Moad G.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2019. V. 57. № 3. P. 216.
4. *Coiai S., Passaglia E., Cicogna F.* // *Polym. Int.* 2019. V. 68. № 1. P. 27.
5. *Ribelli T.G., Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2018. V. 40. № 1. Art. 1800616.

6. *Pan X., Fantin M., Yuan F., Matyjaszewski K.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 14. P. 5457.
7. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // Russ. Chem. Revs. 2021. V. 90. № 2. P. 231.
8. *Anastasaki A., Willenbacher J., Fleischmann C., Gutekunst W.R., Hawker C.J.* // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 4. P. 689.
9. *Wang G., Huang J.* // Polym. Chem. 2014. V. 5. № 2. P. 277.
10. *Zhang Z.N., Wang G.W., Huang J.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2011. V. 49. № 13. P. 2811.
11. *Wong E.H.H., Boyer C., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C., Junkers T.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 11. P. 1959.
12. *Wong E.H.H., Stenzel M.H., Junkers T., Barner-Kowollik C.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 8. P. 3785.
13. *Wong E.H.H., Altintas O., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C., Junkers T.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 19. P. 5491.
14. *Barner L., Quick A.S., Vogt A.P., Winkler V., Junkers T., Barner-Kowollik C.* // Polym. Chem. 2012. V. 3. № 8. P. 2266.
15. *Detrembleur C., Debuigne A., Altintas O., Conradi M., Wong E.H.H., Jerome C., Barner-Kowollik C., Junkers T.* // Polym. Chem. 2012. V. 3. № 1. P. 135.
16. *Voter A.F., Tillman E.S., Findeis P.M., Radzinski S.C.* // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. № 8. P. 1066.
17. *Blackburn S.C., Myers K.D., Tillman E.S.* // Polymer. 2015. V. 68. P. 284.
18. *Arce M.M., Pan C.W., Thursby M.M., Wu J.P., Carnicom E.M., Tillman E.S.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 20. P. 7804.
19. *Wu J.P., Pan C.W., Heiler K.E., Ching M.E., Tillman E.S.* // Polymer. 2017. V. 127. P. 66.
20. *Du M., Deng C., Wu X., Liu H., Liu H.* // Macromol. Chem. Phys. 2017. V. 218. № 15. Art. 1700069.
21. *Колякина Е.В., Шоипова Ф.Х., Алыева А.Б., Гришин Д.Ф.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 9. С. 1736. [*Kolyakina E.V., Shoipova F.H., Alyeva A.B., Grishin D.F.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 9. P. 1736.
22. *Sciannamea V., Jérôme R., Detrembleur C.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 3. P. 1104.
23. *Колякина Е.В., Гришин Д.Ф.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 6. С. 579.
24. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В.* // Докл. АН СССР. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
25. *Kolyakina E.V., Semenycheva L.L., Grishin D.F.* // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 12. P. 1223.
26. *Павловская М.В., Колякина Е.В., Полянскова В.В., Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. С. 1905.
27. *Zaremski M.Yu., Orlova A.P., Garina E.S., Olenin A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 6. P. 502.
28. *Zaremski M.Yu., Reznichenko A.L., Grinevich Yu.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 6. P. 908.
29. *Sciannamea V., Guerrero-Sanchez C., Schubert U.S., Catala J.-M., Jerome R., Detrembleur C.* // Polymer. 2005. V. 46. № 23. P. 9632.
30. *Sciannamea V., Catala J.M., Jerome R., Detrembleur C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 7. P. 1219.
31. *Grishin D.F., Kolyakina E.V., Pavlovskaya M.V., Lazarev M.A., Shchepalov A.A.* // Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP. ACS Symp. Ser. / Ed. by K. Matyjaszewski. Washington, 2009. V. 1024. Ch. 7. P. 95.
32. *Колякина Е.В., Алыева А.Б., Сазонова Е.В., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 8. С. 1585.
33. *Kolyakina E.V., Alyeva A.B., Sazonova E.V., Zakharychev E.A., Grishin D.F.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. P. 328.
34. *Колякина Е.В., Алыева А.Б., Захарычев Е.А., Гришин Д.Ф.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 10. С. 1997.
35. *Wong E.H.H., Junkers T., Barner-Kowollik C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. № 21. P. 7273.
36. *Junkers T., Wong E.H.H., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 14. P. 5027.
37. *Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E.* Organic Solvents. New York: Interscience Publ., 1955.
38. *Holmes R.R., Bayer R.P., Simple A.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 13. P. 3454.
39. *Smith L.J., Taylor F.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. № 8. P. 2460.
40. *Stowell J.C.* // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 3055.
41. *Emmons W.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 21. P. 5739.
42. *Hamer J., Macaluso A.* // Chem. Rev. 1964. V. 64. № 4. P. 473.
43. *Paulsen U., Lindeke B.* // Acta. Pharm. Suec. 1978. V. 15. № 4. P. 264.
44. *Кирилюк И.А., Григорьев И.А., Володарский Л.Б.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1991. № 9. С. 2113.
45. *Neumann R., de La Vega F., Bar-On A.* // J. Org. Chem. 1995. V. 60. № 5. P. 1315.
46. Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis: Novel Strategies in Synthesis, Second Edition / Ed. by H. Feuer. USA: Wiley, 2008, 768 p.
47. *Reichardt C.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
48. Handbook of Solvents / Ed. by G. Wyppych. Toronto, New York: William Andrew Publ., ChemTec Publ., 2001.
49. *Schmid R., Sapunov V.N.* Non-formal Kinetics. In Search for Chemical Reaction Pathways. Weinheim: Verlag Chemie, 1982.
50. *Youn S., Kim D.Y., Cho W.J., Madridejos J.M.L., Lee H.M., Kolaski M., Lee J., Baig C., Shin S.K., Filatov M., Kim K.S.* // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. № 46. P. 9305.
51. *Sambagio C., Marsden S.P., Blacker A.J., McGowan P.C.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 10. P. 3525.
52. *Зубарев В.Е.* Метод спиновых ловушек. М.: Изд-во МГУ, 1984.

УДК 541.64:547.555

СИНТЕЗ НОВЫХ ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛНОСТЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ И ГИДРОКСИДИФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2022 г. П. А. Михайлов^{а,*}, А. Г. Калита^а, В. Г. Куличихин^а^а Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: pmih@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 28.06.2022 г.

Принята к публикации 07.07.2022 г.

Методом поликонденсации в расплаве соответствующих ацетильных производных синтезированы термотропные двойные полностью ароматические сополиэфиры на основе 4-гидроксibenзойной и 4'-гидроксиdifенил-4-карбонoвой кислот и тройные сополиэфиры 4-гидроксibenзойной, 4'-гидроксиdifенил-4-карбонoвой и 3-гидроксibenзойной кислот с содержанием звеньев 4-гидроксibenзойной кислоты 60–80%. Полученные сополиэфиры имеют температуру плавления ниже 400°C, а наиболее перспективные из них плавятся при температурах ниже 340°C, что дает возможность переработки их в расплаве методами экструзии, прессования, литья под давлением. Прочностные характеристики изделий из некоторых сополиэфиров сопоставимы с соответствующими механическими свойствами таких известных зарубежных аналогов, как Vectra A-950 и Zenite HX-8000. Все полученные сополиэфиры устойчивы в инертной атмосфере, по меньшей мере до 450°C. Термостабильность сополиэфиров несколько снижается при увеличении количества 3-гидроксibenзойной кислоты, вводимой в состав сополиэфира.

DOI: 10.31857/S2308113922700103

ВВЕДЕНИЕ

История жидкокристаллических полимеров началась в 1937 г., когда F.C. Bawden и N.W. Pirie открыли жидкокристаллические свойства вируса табачной мозаики [1]. Позднее A. Elliott, E.J. Ambrose обнаружили, что раствор поли(γ-бензилглутамата) в определенных условиях также обладает мезофазными свойствами [2]. Первыми синтетическими полимерами, образующими ЖК-растворы, являются поли(1,4-бензамид) и поли-*n*-фенилентерфталамид, из которого получены высокопрочные арамидные волокна Кевлар [3, 4].

Различают лиотропные жидкие кристаллы, проявляющие переход в ЖК-состояние в растворе, и термотропные соединения, образующие мезофазу при нагревании [5, 6]. Компания “DuPont” в 1960–1970-х годах успешно коммерциализовала арамидные волокна, получаемые из растворов, которые до сих пор являются весьма востребованным материалом. Однако лиотропные системы непригодны для производства объемных изделий методом экструзии и литья под давлением, а для получения волокон требуется огромное количество растворителей и осадителей, что приводит к необходимости их регенера-

ции и утилизации отходов. Кроме того, у изделий из гидрофильных ароматических полиамидов присутствует важный недостаток, а именно, потеря механических характеристик во влажной атмосфере.

Термотропные ЖК-полимеры в этом смысле более предпочтительны, поскольку имеют более широкий круг применения, а их синтез и переработка технологичнее и экологичнее. По характеру расположения мезогенных групп выделяют термотропные ЖК-полимеры с мезогенными группами в главной цепи и мезогенными группами в боковой цепи [5, 7–9]. Термотропные полимеры могут быть представителем различных классов соединений [9], но в качестве конструкционных материалов наибольшее распространение получили термотропные полиэфиры с мезогенными группами в главной цепи.

Для данных полиэфиров характерно наличие в основной цепи жестких 1,4-фениленовых, 2,6-нафтоиленовых, 4,4'-бифениленовых и других функциональных групп, соединенных между собой химическими связями под углом 180°C [8–12]. Температуры плавления/размягчения таких полимеров могут превышать их термостойкость, по-

этому для снижения температур переработки в макромолекулы зачастую вводят так называемые “изогнутые” фрагменты – несимметричные ароматические мономеры, звенья с объемными заместителями или гибкие алифатические “развязки”. Связь структуры и свойств полиэфиров с мезогенными группами в главной цепи детально рассмотрена в обзорах [8, 9].

Особенность ЖК-состояния вещества как промежуточного между кристаллическим и аморфным состоит в реализации жесткими макромолекулами одномерного или двухмерного порядка при сохранении текучести [9]. Данное обстоятельство приводит к тому, что макромолекулы ЖК-полимеров, уже “уложенные” параллельно друг другу, приобретают предпочтительную ориентацию уже при течении. Благодаря этой особенности, из ЖК-полимеров можно изготавливать изделия с уникальными механическими характеристиками.

Отличительными свойствами термотропных сополиэфиров являются относительно низкая вязкость расплавов, облегчающая их переработку, высокие хемо-, радио-, атмосферостойкость и теплостойкость, ударная вязкость, хорошие установившиеся свойства, большие значения модуля Юнга и напряжения при разрыве, а также низкий коэффициент термического расширения [7, 10–12]. Кроме того, термотропные полиэферы могут применяться и для получения смесевых композиций с термопластами [10]. Так называемые “composites in situ” формируются из расплавов обычного и ЖК-термопластов, образующих эмульсии с жидкокристаллической дисперсной фазой. При переработке, например, при экструзии капли ЖК-полимера вытягиваются в тонкие нити, трансформирующиеся в высокопрочные армирующие волокна в готовом изделии [10].

Первый успешно коммерциализованный термотропный полностью ароматический инженерный полимер представлял собой сополимер 4-гидроксибензойной кислоты (**4-ГБК**), 4,4'-дифенола, терефталевой кислоты (**ТФК**) и изофталевой кислоты (**ИФК**) [11–14]. Сополиэферы на основе этих четырех компонентов до сих пор являются востребованным, что подтверждается их коммерческой доступностью и большим количеством патентов, в том числе и недавних [15]. В компании “Eastman-Kodak” получен [11, 12, 16, 17] термотропный сополиэфир полиэтилентерефталата (**ПЭТФ**) и 4-ГБК, известный под торговой маркой X7G (аналогичный сополиэфир также производился японской компанией “Unitika” под торговой маркой “Rodrun”). Позднее в компании “Celanese” был разработан термотропный сополиэфир на основе 4-ГБК и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты (**ГНК**) [18]. Следует отметить, что сополиэферы ПЭТФ-4-ГБК являются полуароматическими (или алкиленароматическими) в от-

личие от полностью ароматических (полиариленов). Последние превосходят полуароматические полиэферы не только по тепло- и термостойкости, но и по механическим характеристикам.

В настоящее время ЖК-полимеры широко применяются в разных областях, в том числе как прекурсоры для получения высокопрочных волокон, разделительных мембран, высокопрочных инженерных пластиков, фотоэлектронных преобразователей, материалов для нелинейной оптики, подложек для печатных плат и т.д. [5–13, 19].

В России в 1980–1990-х годах велись активные научные исследования в области синтеза термотропных полуароматических сополиэфиров [20–22] и было даже организовано их мелкомасштабное производство. К сожалению, из-за трудностей экономического характера в те годы производство данных полимеров не было выведено на промышленный уровень.

В настоящей работе мы синтезировали серию термотропных полностью ароматических сополиэфиров по реакции ацидолизной поликонденсации [23] смеси 4-ацетоксибензойной (**4-АБК**), 3-ацетоксибензойной (**3-АБК**) и 4'-ацетоксидифенил-4-карбоновой кислот (**4-АБКК**). Используемые в качестве сомономеров ацетоксикислоты обладают значительно более низкой температурой плавления (до 220–225°C) по сравнению с высокоплавкой ТФК (выше 400°C), что потенциально позволяет получать полимеры с более высокой композиционной однородностью. Согласно ранее полученным данным, включение в структуру сополиэфиров дифенильных звеньев позволяет ожидать более высоких значений температур стеклования по сравнению с термотропными сополиэфирами на основе только 4-ГБК [24–26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные мономеры 4-гидроксибензойная и 3-гидроксибензойная кислоты не хуже квалификации ч, в случае необходимости, перекристаллизовывали из горячей воды. 4'-ацетоксидифенил-4-карбоновая кислота (**4-АДКК**) любезно предоставлена Г.Н. Кошелем (Ярославский государственный технический университет). Чистота 4-АДКК перед использованием проверена методом ЯМР на ядрах ^1H в ДМСО- d_6 (ЯМР ^1H 300 МГц, δ 8.01 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.84–7.68 (м, 4H), 7.23 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 2.27(с, 3H)). 3-АБК и 4-АБК кислоты получены кипячением в течение 2 ч с обратным холодильником при избытке 20–30% уксусной ангидрида в смеси с толуолом с последующей промывкой петролеумным эфиром и высушиванием, согласно ранее описанной методике [27]. Чистота полученных мономеров подтверждена методом ЯМР на ядрах ^1H в хлороформе- d .

Синтез небольших количеств сополиэфиров проведен двумя методами.

Одностадийный метод

Навеску 10–15 г АБК и остальных сомономеров (количество остальных мономеров рассчитано, исходя из требуемого композиционного состава) загружали в трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механической мешалкой, вводом для инертного газа и выводом к масляному вакуумному насосу. После продувки азотом или аргоном высокой чистоты (10–15 мин) колбу погружали в баню со сплавом Вуда, предварительно нагретую до 240–250°C и перемешивали в токе инертного газа, постепенно повышая температуру до 320–360°C. Завершающий этап поликонденсации (последние 15–40 мин) проводили в вакууме, визуально контролируя изменение вязкости в реакционной колбе и упругости – по наматыванию расплава на мешалку. По достижении необходимой вязкости синтез завершали, а продукт выгружали на полиимидную пленку.

Двухстадийный метод

Высокоплавкие двойные сополиэфиры 4-АБК : 4-ГБКК = 60 : 40 (ТП60/40), 4-АБК : 4-ГБКК = 70 : 30 (ТП70/30) и тройного сополиэфира 4-АБК : 4-ГБКК : 3-ГБК = 70 : 30 : 10 (ТП60/30/10) синтезировали в две стадии. Аналогично одностадийному синтезу навеску мономеров перемешивали в трехгорлой колбе в инертной атмосфере, постепенно нагревая до 300°C. Перемешивание продолжали до затвердевания реакционной смеси. После этого хрупкий форполимер выгружали из колбы и измельчали. Вторую стадию – твердофазную дополиконденсацию проводили в трубчатой печи в токе инертного газа. ТП60/40 нагревали с 150 до 300°C в течение 4 ч 25 мин, затем выдерживали 2 ч при 300°C. ТП70/30 и ТП60/30/10 нагревали до 200°C в течение 40 мин, затем в течение 4 ч до 300°C. Температуру 300°C поддерживали еще 2 ч, затем продукт охлаждали в токе инертного газа.

Масштабирование синтеза

Синтез сополимера состава 4-АБК : 4-ГБКК : 3-АБК = 70 : 20 : 10 осуществляли в трехгорлой колбе емкостью 500 мл, аналогично одностадийному методу, используя навеску, содержащую 100.00 г 4-ацетоксибензойной кислоты (555.6 ммоль, 70 мол. %), 40.63 г 4'-гидроксидифенил-4-карбоновой кислоты (158.7 ммоль, 20 мол. %) и 14.3 г (79.4 ммоль, 10 мол. %) 3-АБК. Колбу нагревали до 240°C на 40 мин при перемешивании в токе азота, затем температуру повышали в течение 130 мин до 330°C. Через 35 мин температуру увеличивали до 360°C, а через 35 мин поликонденсацию продолжили в вакууме в течение 60 мин.

В результате смесь загустела, и дальнейшее перемешивание оказалось не эффективно. После охлаждения в токе аргона верхнюю часть содержимого колбы (около половины по массе) отделили. Поликонденсацию содержимого нижней части колбы продолжали при температуре 360°C в течение 180 мин в вакууме. Полученный полимер (ТП70/20/10-1) имел условную логарифмическую вязкость 17.6. Извлеченное содержимое верхней части колбы представляло собой низкомолекулярный продукт. Его измельчали и подвергали твердофазной поликонденсации в токе инертного газа при следующих условиях: 200°C – 150 мин, 250°C – 120 мин, 290°C – 120 мин. После указанной процедуры условная логарифмическая вязкость полимера (образец ТП70/20/10-2) возросла до 21.6.

Значение условной логарифмической вязкости η_y , измеренное для раствора в пентафторфеноле на вискозиметре Оствальда при температуре $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$, вычисляли по формуле, ранее использованной в патентной литературе [18]:

$$\eta_y = \frac{\ln\left(\frac{t}{t_0}\right)}{c}, \quad (1)$$

где t и t_0 – время истечения раствора полимера и растворителя, соответственно, c – концентрация полимера 0.1 г полимера в 100 г пентафторфенола.

Исследования методом ДСК проводили на приборе термического анализа DSC 3+ (“Mettler Toledo”, Швейцария) в неизотермическом режиме. Температуры стеклования T_g , плавления T_m и тепловой эффект плавления ΔH_m определяли во втором цикле нагревания при скорости повышения температуры 10 град/мин в температурном диапазоне 25–400°C в атмосфере аргона. Температуру кристаллизации T_c определяли в первом цикле охлаждения со скоростью 10 град/мин.

Термогравиметрический анализ сополиэфиров выполняли с помощью синхронного термогравиметрического анализатора TGA/DSC 3+ при нагревании в инертной атмосфере до 1000°C со скоростью 10 град/мин.

Оптические свойства тонких пленок расплавов сополиэфиров исследовали с помощью поляризационного микроскопа 6 ПО (“Биомед”, Россия), оборудованного нагревательным столиком для микропрепаратов FP900 Thermosystem (“Mettler”, США) и фото/видеокамерой EZISPM5000 (“Tooptek Photonics Co”, Китай), в режиме последовательного нагревания до 375°C и охлаждения до 25°C.

Тонкие пленки полимеров изготавливали с помощью лабораторного гидравлического пресса между алюминиевыми пластинами, покрытыми

Таблица 1. Состав и свойства композиций

Образец	4-ГБК, мол. %	4-ГДКК, мол. %	3-ГДКК, мол. %	η_y	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$	$T_c, ^\circ\text{C}$
ТП60/40	60	40	—	—	—	390.0	4.2	331.3
ТП60/20	60	20	20	4.6	112.4	313.2	0.9	—
ТП70/30	70	30	—	30.7	—	343.9	7.17	309.4
ТП70/25/5	70	25	5	14.3	—	332.2	2.97	270.5
ТП70/20/10	70	20	10	4.7	107.3	314.7	0.6	—
ТП70/10/20	70	10	20	10.2	135.0	353.6	1.74	—
ТП75/25	75	25	—	—	—	371.0	7.17	320.4
ТП75/20/5	75	20	5	1.9	—	338.6	3.17	281.9
ТП75/15/10	75	15	10	6.3	—	340.9	3.70	286.4
ТП70/20/10-1	70	20	10	17.6	Не исследовали			—
ТП70/20/10-2	70	20	10	21.6	109	315.3	1.92	260.0

Примечание. η_y – условная логарифмическая вязкость, T_g – температура стеклования, T_m – температура плавления, ΔH_m – тепловой эффект плавления, T_c – температура кристаллизации.

полиимидной пленкой. Толщина пленок сополиэфиров составляла 0.1–0.3 мм.

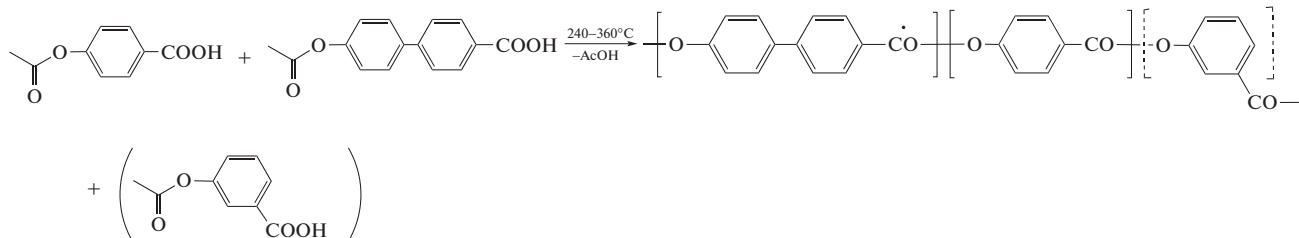
Объемные образцы для физико-механических испытаний получали с помощью литья под давлением на лабораторной литьевой машине IM12 (“Xplore”, Нидерланды) с выдержкой образца под давлением в течение 30 с.

Механические испытания проводили на разрывной машине “Instron 1122” (Великобрита-

ния). Скорость растяжения 10 мм/мин, рабочая длина образца 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двойные сополиэфиры на основе 4-ГБК и 4-ГДКК и тройные сополиэфиры 4-ГБК, 3-ГБК и 4-ГДКК получали в соответствии с уравнением



Поскольку сополиэфиры на основе 4-ГБК, 4-ГДКК, 3-ГБК являются изоструктурными известным сополиэфирам на основе 4-ГБК, дифенолтерефталат/изофталата, предполагаемый оптимальный композиционный состав был определен, исходя из известных для этого сополиэфира данных. Согласно патентной литературе, такие сополиэфиры обычно содержат 60–75 мол. % звеньев 4-ГБК. В связи с этим за основу был предложен состав, содержащий 60–75 мол. % 4-ГБК, а количество остальных сомономеров варьировалось. Таким образом, было получено три серии сополиэфиров – ТП60, ТП70 и ТП75 (табл. 1). Дополнительно, был синтезирован сополиэфир ТП80/10/10 (80 мол. % 4-ГБК, 10 мол. % 4-ГДКК, 10 мол. % 3-ГБК).

На начальном этапе синтеза каждого из сополиэфиров после плавления сомономеров образовывался прозрачный расплав, который через не-

большой промежуток времени приобретал мутность, что косвенно указывает на присутствие мезофазы. Как уже говорилось, конечную стадию поликонденсации (15–40 мин) проводили в вакууме. По достижению необходимой вязкости поликонденсацию прекращали, а полимер выгружали. Для синтеза наиболее высокоплавких сополиэфиров ТП60/40, ТП70/30 и ТП60/30/10 был применен двустадийный метод: поликонденсация в расплаве с последующей твердофазной дополиконденсацией. Для сополиэфиров, растворимых в пентафтофеноле, были определены значения условной логарифмической вязкости при 60°C. Состав и свойства синтезированных композиций представлены в табл. 1.

Термические свойства сополиэфиров

Результаты ДСК приведены в табл. 1 и на рис. 1, а на рис. 2 показаны зависимости температуры

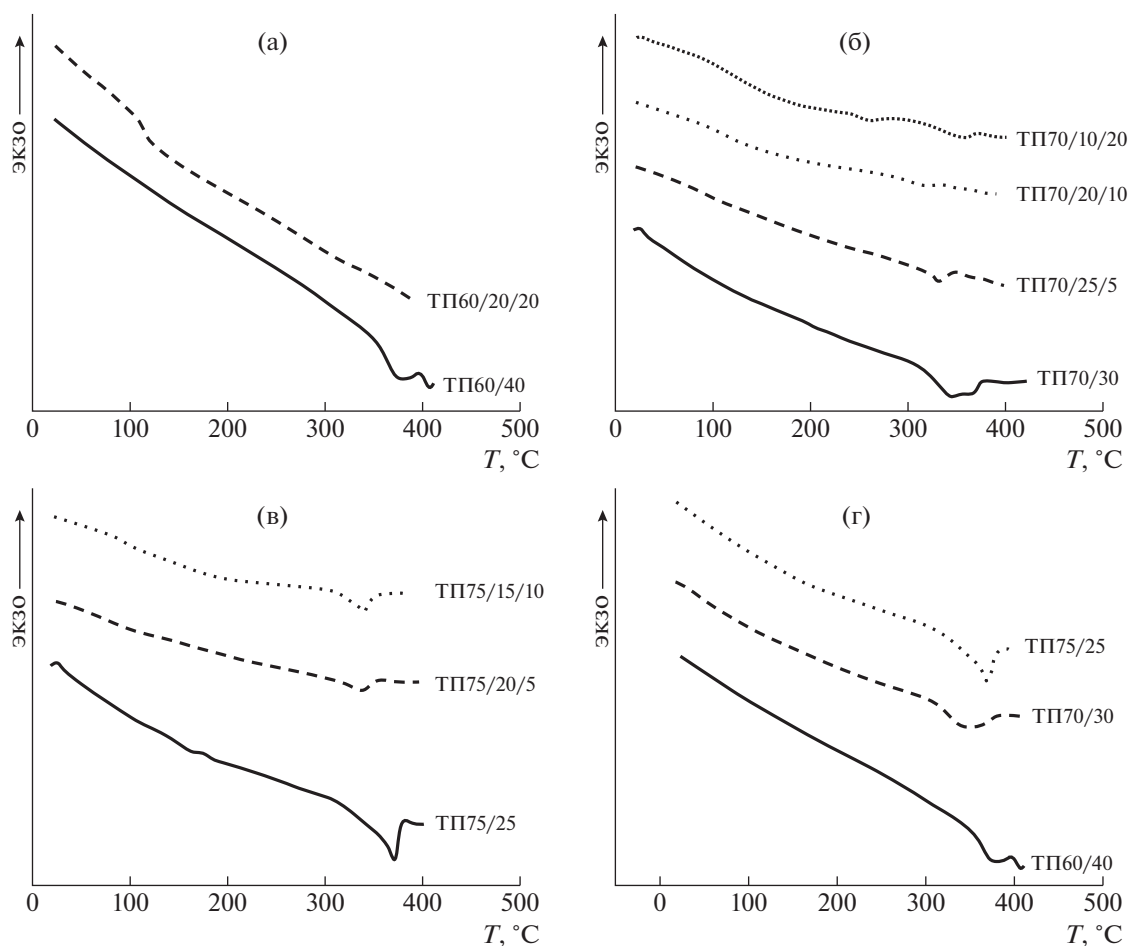


Рис. 1. Термограммы ДСК второго цикла нагревания тройных сополиэфиров ТП60 (а), ТП70 (б), ТП75 (в) и двойных сополиэфиров ТП60/40, ТП70/30 и ТП75/25 (г). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

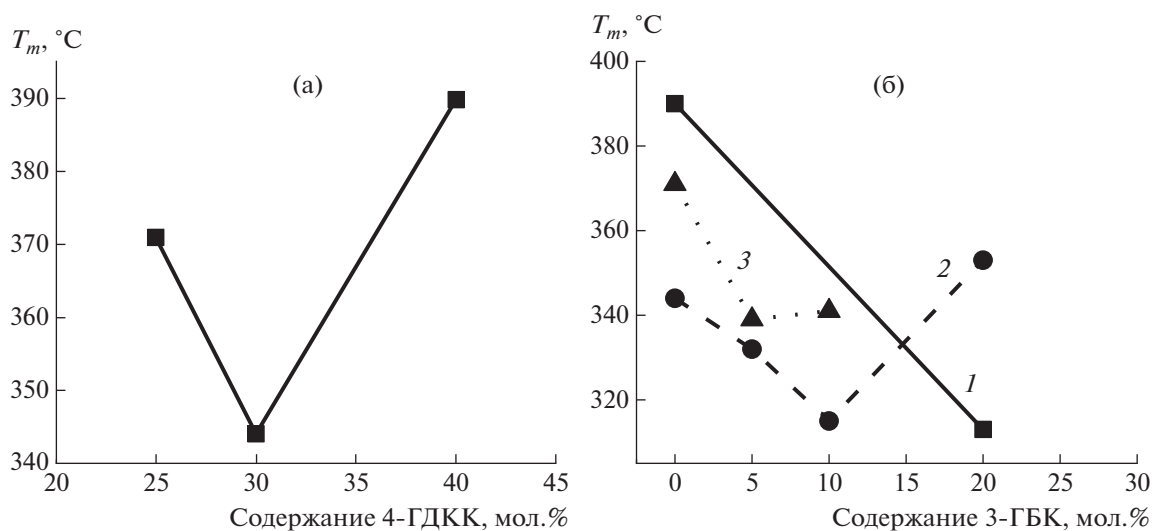


Рис. 2. Зависимость температуры плавления от состава для двойных сополиэфиров 4-ГБК–4-ГДКК (а) и тройных сополиэфиров 4-ГДКК–4-ГБК–3-ГБК (б). Содержание 4-ГБК 60 (1), 70 (2) и 75% (3).

плавления от состава для двойных и тройных сополиэфиров. Из представленных данных следует, что двойные сополиэфиры 4-ГБК–4-ГДКК (ТП60/40,

ТП70/30, ТП75/25) способны к плавлению или размягчению при температурах ниже 390°C. Такие сополиэфиры содержат только фенольные

Таблица 2. Механические характеристики тонких пленок

Образец	η_y	Температура формования, °C	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %	Прочность, МПа
ТП60/40	—	370	720 ± 190	3.8 ± 0.8	21 ± 4.5
ТП60/30/10	12.3	340	1090 ± 51	11.6 ± 1.8	57 ± 7
ТП60/30/10-1	23.3	330	1560 ± 130	9.4 ± 4.1	71 ± 17
ТП60/25/15	7.34	300	1340 ± 120	9.1 ± 3.8	50 ± 6
ТП60/25/15-1	6.9	310	1580 ± 290	6.9 ± 1.7	61 ± 14
ТП60/20/20	4.6	310	1520 ± 120	6.7 ± 1.6	52 ± 7
ТП60/20/20-1	9.5	300	1700 ± 190	10.7 ± 3.0	88 ± 22
ТП70/30	30.7	360–370	930 ± 180	20.6 ± 5.9	48 ± 15
ТП70/25/5	14.3	340	1530 ± 210	9.2 ± 1.1	57 ± 5
ТП70/15/15	4.7	320	1660 ± 160	9.3 ± 3.0	69 ± 7
ТП70/10/20	10.2	320	16 ± 180	2.6 ± 1.3	28 ± 10
ТП75/25	—	340	715 ± 62	4.6 ± 1.1	28 ± 3
ТП75/20/5	1.9	340	1600 ± 140	10.0 ± 2.8	69 ± 15
ТП75/15/10	6.26	320	1770 ± 240	4.2 ± 1.1	68 ± 27
ТП80/10/10	—	Плохо формуется	—	—	—
Vectra A-950	Не исследовали	280	1770 ± 230	18.8 ± 4.1	77 ± 11

или дифенильные звенья, соединенные в *пара*-положении, т.е. не содержат звеньев, искривляющих макромолекулярную цепь.

Указанные значения температур плавления несколько ниже, чем для описанных ранее сополиэфиров на основе 67 мол. % 4-ГБК и 33 мол. % дифенолтерефталата [14] (около 400°C), имеющих схожее строение. Это может быть объяснено более высокой степенью композиционной однородности сополиэфиров, полученных из ацетоксикислот, поскольку хаотичность расположения звеньев в макромолекуле снижает температуру плавления, в то время как блочность приводит к ее повышению [28].

Из трех двойных сополиэфиров ТП60/40, ТП70/30 и ТП75/25, сополиэфир ТП70/30 имеет наименьшую температуру плавления (343.9°C) и оказывается растворимым в пентафторфеноле, что свидетельствует о наибольшем эффекте ослабления трансляционной симметрии, вызванной сополимеризацией. В ряду тройных сополиэфиров наиболее низкой температурой плавления характеризуются сополиэфиры ТП70/20/10, ТП70/20/10-2 ($T_m \sim 315^\circ\text{C}$) и ТП60/20/20 ($T_m = 313.2^\circ\text{C}$). В серии ТП75 самым низкоплавким оказался ТП75/20/5 ($T_m = 338.6^\circ\text{C}$). Относительно невысокие точки плавления (332–341°C) наблюдаются у сополиэфиров ТП70/25/5, ТП75/20/5 и ТП75/15/10. Влияние молекулярной массы на температуру плавления незначительно: точка плавления более высокомолекулярного ТП70/20/10-2 ($\eta_y = 21.6$) на $\sim 1^\circ\text{C}$ выше, чем температура плавления ТП70/20/10 ($\eta_y = 4.7$).

Для всех исследованных тройных сополиэфиров характерны крайне низкие тепловые эффекты (0.6–4.2 Дж/г), что указывает на незначительную кристалличность, т.е. они фактически аморфны. Тем не менее, для тройных сополиэфиров при первом цикле охлаждения проявляются слабо выраженные экзотермические тепловые эффекты кристаллизации с пиками при 50–60°C. В случае двойных сополиэфиров ТП75/25, ТП70/30 и ТП60/40 наблюдается меньшая разница между температурами плавления и кристаллизации.

Характерной особенностью сополиэфиров являются слабо выраженные релаксационные переходы, связанные со стеклованием. Для сополиэфиров с содержанием 3-ГБК звеньев до 5% невозможно определение температуры стеклования методом ДСК. Это обусловлено тем, что для статистических жесткоцепных термотропных сополиэфиров релаксационные переходы выражены слабо, следовательно, чувствительность метода ДСК недостаточна для определения T_g [29]. Сказанное подтверждает то обстоятельство, что у сополиэфиров серии ТП70 происходит повышение температуры стеклования с увеличением содержания 3-ГБК, связанное с присутствием “изогнутых” звеньев 3-ГБК, снижающих жесткость макромолекул по сравнению с линейными звеньями 4-ГБК и 4-ГДКК [30, 31]. Аналогичное увеличение T_g ранее наблюдалось для сополиэфиров 4-ГБК и 3-ГБК, а также для сополиэфиров *n*-фенилтерефталата и 3-ГБК [31].

Результаты ТГА представлены в табл. 2 и рис. 3. Под температурой деструкции T_d в табл. 2 прини-

мается точка минимума на кривой дифференциальной термической гравиметрии. Судя по данным рис. 3, все сополиэфиры имеют температуру 5%-ной потери массы выше 450°C, что согласуется с результатами, полученными для других полностью ароматических сополиэфиров. Коксовый остаток при 1000°C находится в пределах 35–40%, причем наиболее ярко влияние состава на этот показатель прослеживается на примере двойных и тройных сополимеров ТП75 (рис. 3в), для которых введение третьего сомономера – несимметричной 3-ГБК явно снижает термостабильность в высокотемпературной области.

В ряду двойных сополиэфиров на несколько градусов повышается температура деструкции с увеличением содержания 4-ГДКК (ТП60/40 интенсивно разлагается при 533.5°C, а ТП75/25 – при 527.5°C). Этот результат согласуется с приведенными в работе [32] для гомополимеров 4-ГБК и 4-ГДКК данными: у последних термостабильность выше. Температура деструкции тройных сополиэфиров заметно уменьшается с увеличением содержания 3-ГБК. В серии ТП60/40 потери массы T_d снижается с 533.5° для ТП60 до 494.5°C для ТП60/20/20. Аналогичная закономерность наблюдается для серии ТП70: $T_d = 518^\circ\text{C}$ для ТП70/20/10 и 504.1°C для ТП70/10/20.

Подобное уменьшение термостабильности при повышении содержания 3-ГБК ранее описаны для других полностью ароматических сополиэфиров [30, 31].

Все исследованные сополиэфиры даже в тонких слоях непрозрачны при комнатной температуре. Расплавы сополиэфиров “светятся” при наблюдении в поляризационном оптическом микроскопе в скрещенных поляроидах. Как видно на рис. 4, для сополиэфира ТП70/20/10 наблюдается текстура, характерная для нематических жидких кристаллов. У всех сополиэфиров температура прояснения лежит выше предела измерения (400°C) и на термограммах не наблюдается эндотермический переход, связанный с изотропизацией. Высокие температуры изотропизации, лежащие выше температуры разложения, это типичное свойство термотропных полностью ароматических полиэфиров с мезогенными группами в главной цепи.

Для оценки формуемости и механических характеристик из синтезированных сополиэфиров с помощью гидравлического пресса с при 375°C были получены пленки толщиной 0.1–0.3 мм. В случае составов сополиэфиров, отвечающих ТП60/30/10, ТП60/25/15 и ТП60/20/20, для сравнения были испытаны образцы, различающиеся значением условной логарифмической вязкости: ТП60/30/10-1, ТП60/25/15-1 и ТП60/20/20-1, что позволило оценить роль молекулярной массы в

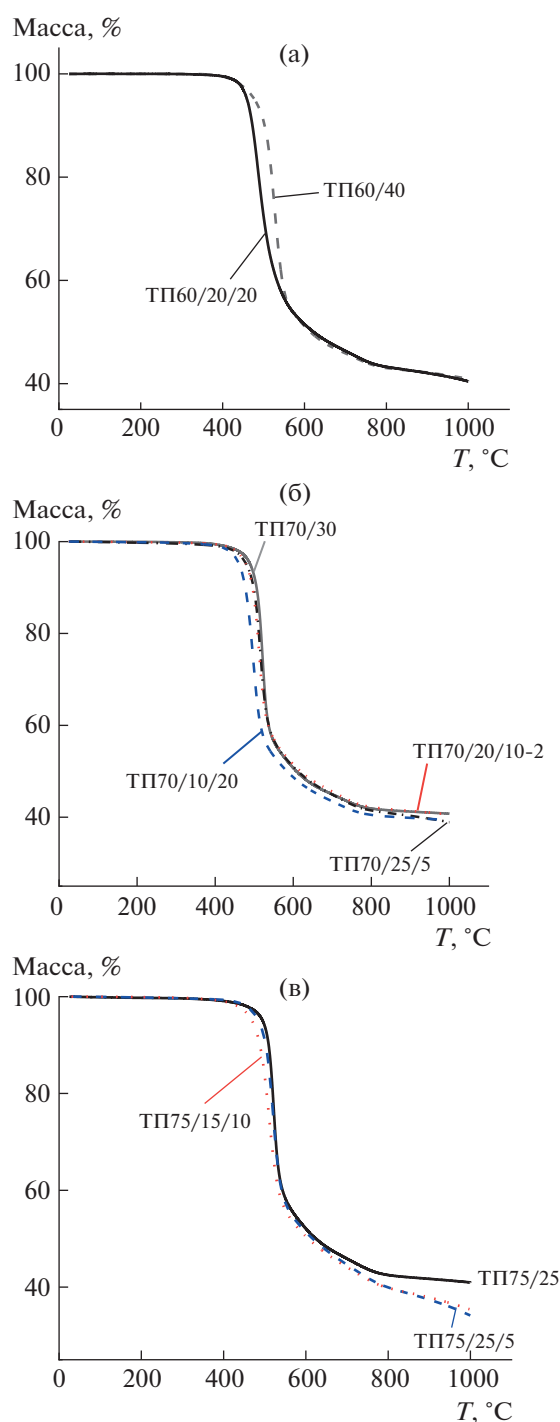


Рис. 3. Термограммы ТГА в инертной атмосфере серий сополиэфиров ТП60 (а), ТП70 (б) и ТП75 (в).

механических свойствах. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Максимальная температура, при которой возможно формование тонких пленок составляет 360–370°C, поскольку использованная при пресовании антиадгезионная полиимидная пленка

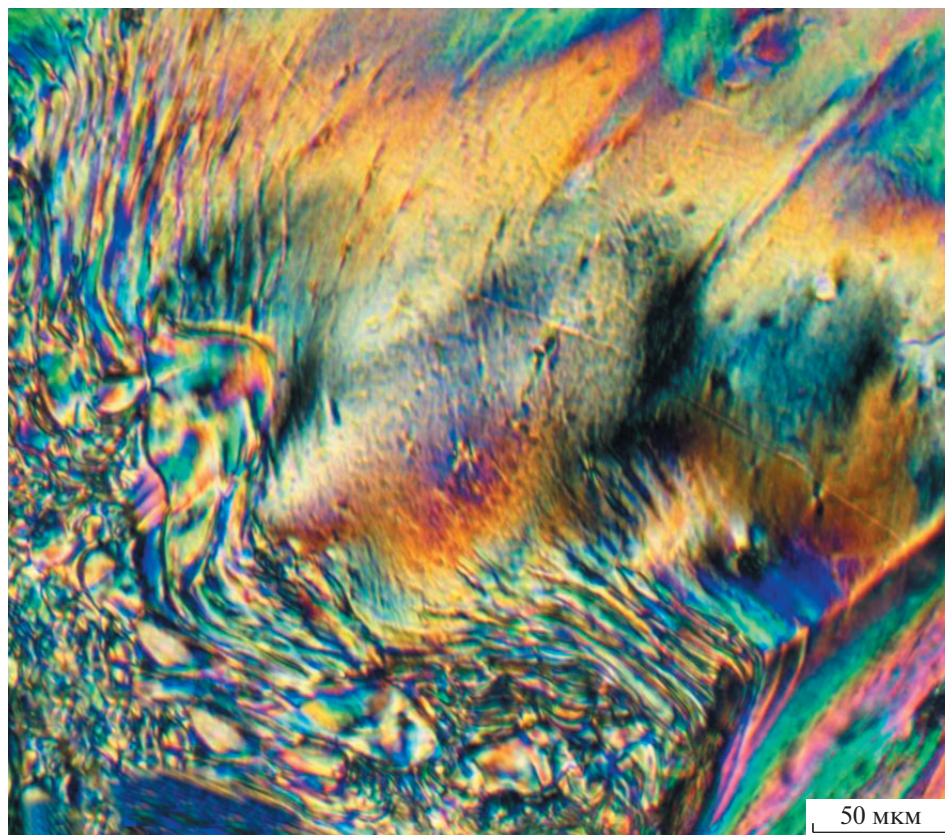


Рис. 4. Оптическая микрофотография в скрещенных поляроидах образца сополиэфира ТП60/20/20, полученного быстрым охлаждением на воздухе от 350°C.

разрушается при более высоких температурах. Для сравнения были также получены тонкие пленки сополиэфира Vectra A-950 (27% ГНК, 73% ГБК). На формуемость пленок, т.е. на пластические деформации при повышенных температурах сильно влияет состав сополиэфиров. Из полученных двойных сополиэфиров удалось получить пленки при температурах до 370°C, и их прочностные характеристики несколько хуже прочностных характеристик тройных сополиэфиров. По-видимому, это связано с необходимостью их переработки при более высоких температурах. Благодаря наименьшей температуре плавления, наилучшие механические характеристики демонстрирует ТП70/30.

С повышением молекулярной массы образца прочность и модуль упругости несколько возрастают. Самые лучшие формуемость и механические характеристики продемонстрировали сополиэфиры в серии ТП 60 – ТП60/30/10, ТП60/25/15, ТП60/20/20, в серии ТП70 – ТП70/20/10 и ТП70/15/15, в серии ТП75 – ТП75/20/5 и ТП75/15/10. Прочностные характеристики пленок оказались сравнимы с прочностными характеристиками пленок сополиэфира Vectra A-950.

Из полученных в больших количествах образцов ТП70/20/10-1 и ТП75/20/10-2 методом литья под давлением были сформованы изделия в форме “лопаток”. Для сравнения аналогичные “лопатки” были получены из коммерчески доступных ненаполненных термотропных сополиэфиров: Rodrun LC-5000 (“Unitika”) – полуароматический сополиэфир ПЭТФ/4-ГБК (80/20 мол. %), Vectra A-950 (“Celanese”) полностью ароматический сополимер 6.2-ГНК и 4-ГБК, Zenite НХ-8000 (“DuPont”) – сополимер ТФК, 4-ГБК и производных гидрохинона [33]. Их механические характеристики приведены в табл. 3.

Как видно из результатов механических испытаний “лопаток”, сополиэфиры ТП70/20/10-1 и ТП70/20/10-2 превосходят по прочности полуароматический сополиэфир Rodrun LC-5000, но несколько уступают сополиэфирам Vectra A-950 и Zenite НХ-8000. Максимальные механические свойства демонстрируют изделия из сополиэфира Vectra A-950, по-видимому, благодаря более высокой композиционной однородности, присущей синтезу через гидроксикислоты.

Таблица 3. Механические характеристики изделий, полученных методом литья под давлением

Образец	η_y	$T_p/T_{\phi}, ^\circ\text{C}$	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %	Прочность, МПа
ТП70/20/10-1	17.6	320/100	1620 ± 140	10.1 ± 1.9	135 ± 17
ТП70/20/10-1	17.6	335/100	1620 ± 140	9.4 ± 2.1	100 ± 19
ТП70/20/10-2	21.6	320/100	1650 ± 260	9.0 ± 2.3	109 ± 17
Zenite HX800	—	280/70	2220 ± 310	12.7 ± 2.2	166 ± 28
Vectra A950	—	295/80	1890 ± 290	22.0 ± 3.4	213 ± 20
Rodrun LC5000	—	280/70	1550 ± 175	12.1 ± 1.8	114 ± 7

Примечание. T_p – температура расплава, T_{ϕ} – температура формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешно синтезированы термотропные полностью ароматические сополиэфиры на основе 4-ГДКК и 4-ГБК методом поликонденсации в расплаве ацетильных производных соответствующих ароматических гидроксикислот. Особенность использованной методики состоит в том, что на всех этапах синтеза реакционная смесь однофазна, что потенциально позволяет получать сополиэфиры, не содержащие блочных последовательностей. Методом ДСК установлено, что двойные сополиэфиры 4-ГДКК–4-ГБК с содержанием 60–75 мол. % обладают температурой плавления выше 340°C, что делает их трудно перерабатываемыми. Введение в качестве третьего сомономеров 5–20 мол. % 3-ГБК позволяет понизить температуру плавления до ~315°C. Вместе с тем увеличение содержания 3-ГБК выше 10 мол. % приводит к заметному уменьшению термостабильности, что необходимо учитывать при прогнозировании эксплуатационных характеристик этих полимеров. Детальный анализ как синтетических процедур, так и условий переработки показал, что мольное соотношение мономеров 70–75% 4-ГБК, 15–25% 4-ГДКК и 5–15% 3-ГБК наиболее предпочтительно для получения конструкционных пластиков. Для указанных составов удается получить полимеры, перерабатываемые при температурах ниже 340–350°C, снизить количество более дорогих и менее доступных сомономеров 3-ГБК и 4-ГДКК за счет увеличения содержания доступной и недорогой 4-ГБК. Сополиэфир, полученный из 70 мол. % АБК, 20 мол. % АДКК и 10 мол. % 3-АБК перерабатывается методом литья под давлением при температуре 320–335°C. Механические испытания образцов полимера данного состава обладают прочностными характеристиками, сравнимыми с коммерчески доступными аналогами. Дальнейшие работы в этом направлении позволят получать высокопрочные изделия, с характеристиками не хуже зарубежных аналогов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bawden F.C., Pirie N.W.* // Proc. Roy Soc. London. B. 1937. V. 123. № 832. P. 274.
2. *Elliott A., Ambrose E.J.* // Disc. Faraday Soc. 1950. V. 9. P. 246.
3. *Kwolek S.L., Morgan P.W., Schaeffgen J.R., Gulrich L.W.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 6. P. 1390.
4. *Kwolek S.L.* Pat. 3671542 USA. 1972.
5. *Lyu Xiaolin, Xiao Anqi, Shi Dong, Li Yujie, Shen Zhihao, Chen Er-Qiang, Zheng Shijun, Fan Xing-He, Zhou Qi-Feng* // Polymer. 2020. V. 202. P. 122740.
6. *Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Панков С.П.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.
7. *Deberdeev T.R., Akhmetshina A.I., Karimova L.K., Ignat'eva E.K., Deberdeev R.Ya., Berlin A.A.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 145.
8. *Han H.S., Bhowmik P.K.* // Progr. Polym. Sci. 1997. V. 22. № 7. P. 1431.
9. *Jin J.I., Kang C.S.* // Progr. Polym. Sci. 1997. V. 22. № 5. P. 937.
10. *Куличихин В.Г., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. P. 3.
11. *Jackson W.J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incorporating Nonlinear Optics. 1989. V. 169. № 1. P. 23.
12. *Economy J.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incorporating Nonlinear Optics. 1989. V. 169. № 1. P. 1.
13. *Cottis S.G., Economy J., Wöhrer L.C.* Pat. 3975487 USA 1976.
14. *Volksten W., Lyerla Jr., Economy J., Dawson B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1983. V. 21. № 8. P. 2249.
15. *Konishi A., Hamaguchi M., Umetsu H.* Pat. 2016/0145380 USA. 2016.
16. *Jackson W.J., Kuhfuss H.F.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 15. P. 3031.
17. *Jackson W.J., Kuhfuss H.F.* Pat. 3804805 USA. 1974.
18. *Calundann G.W.* Pat. 4161470 USA. 1979.
19. *Platé N.A., Kulichikhin V.G., Talroze R.V.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. № 7. P. 925.

20. Юльчибаев Б.А., Артыкова З.Б., Уринов Е.У., Ашуров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 5. С. 23.
21. Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Уринов Е.У., Ашуров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 69.
22. Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 166.
23. Gilkey Russell, Caldwell John R. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 2. № 5. P. 198.
24. Heifferon Katherine V., Spiering Glenn A., Talley Samantha J., Hegde Maruti, Moore Robert B., Turner S. Richard, Long Timothy E. // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 31. P. 4287.
25. Mikhaylov Pavel A., Zuev Kirill V., Filatova Marina P., Strelets Boris Kh., Kulichikhin Valery G. // Polymers. 2021. V. 13. № 11. P. 1720.
26. Mikhailov P.A., Kalita A.G., Zuev K.V., Kramarev D.V., Ushakova O.B., Kulichikhin V.G. // Polymer Science. 2021. V. 63. № 6. P. 427.
27. Kricheldorf Hans R., Schwarz G. // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P. 520.
28. Yang D.K., Krigbaum W.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 4. P. 819.
29. Sauer Bryan B., Beckerbauer Richard, Wang Lixiao // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 12. P. 1861.
30. Yerlikaya Z., Aksoy S., Bayramli E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 19. P. 3263.
31. Yerlikaya Z., Aksoy S., Bayramli E. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. № 12. P. 3260.
32. Schwarz Gert, Kricheldorf Hans R. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. № 10. P. 717.
33. Qian Chen, Baird Donald G. // Polymer. 2016. V. 102. P. 63.

УДК 541.64:542.953

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИРОТАКСАНОВ

© 2022 г. М. П. Курлыкин^{а,*}, М. М. Дудкина^а, Т. Ю. Кирилэ^а,
А. П. Филиппов^а, А. В. Теньковцев^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: mike_x@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Предложен новый подход к синтезу термочувствительных полиротаксанов основанный на терминировании живых цепей поли-2-этил-2-оксазолина концевыми группами полипсевдоротаксана на основе альфа,омега-диаминополиэтиленгликоля 2000 и альфа-циклодекстрина. Показано, что поли-2-этил-2-оксазолин, полученный методом катионной полимеризации с раскрытием цикла, при взаимодействии с концевыми группами полипсевдоротаксана эффективно блокирует распад комплекса в растворе. Структура полученных сополимеров подробно охарактеризована методами ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C, ИК-спектроскопии и ГПХ. Продемонстрировано наличие у водных растворов синтезированных полимеров нижней критической температуры растворения.

DOI: 10.31857/S2308113922700073

Молекулярные ожерелья – полипсевдоротаксаны представляют собой полимер, основная цепь которого проходит через внутренние полости ряда низкомолекулярных циклических соединений, впервые были получены, а затем детально исследованы в работах японских ученых [1, 2]. Среди супрамолекулярных систем данного типа наиболее изученными являются структуры, образованные в результате комплексообразования циклодекстринов с полиэтилен- [3] и пропиленоксидами [4], хотя в литературе имеются сведения и о получении аналогичных структур при использовании полиэтилена [5], полисилоксанов [6], полилактонов [7, 8], полиуретанов [9] и полибутадиенов [10].

Полипсевдоротаксаны как динамическая система не являются устойчивыми в растворах, поскольку в отсутствие концентрационных факторов (избыток циклодекстрина) равновесие сдвигается в сторону существования компонентов независимо, т.е. дегградации супрамолекулярной системы. С целью предотвращения подобного поведения, было предложено блокировать концевые группы полипсевдоротаксана объемными заместителями для снижения предотвращения распада комплекса. В качестве блокирующих фрагментов были использованы 2,4-динитрофе-

нильная [11], тритильная [12], 9-антрильная [13, 14], 9-пиренильная [15] и ряд других стерически объемных групп.

Так как компоненты супрамолекулярной системы могут двигаться или вращаться относительно друг друга, особый интерес данные структуры приобрели для создания стимул-чувствительных полимерных систем, которые можно применять в системах доставки лекарств, тканевой инженерии и других биомедицинских приложениях [16–18]. Термочувствительные водорастворимые и биосовместимые полимеры в настоящее время являются одними из наиболее перспективных объектов в биомедицинских приложениях [19–21]. В связи с этим были предприняты попытки модифицировать полиротаксаны на основе полиэтиленгликоля и циклодекстринов с целью индуцирования термочувствительности в водных растворах. В частности, было показано [22–24], что полиротаксаны на основе частично метилированного бета-циклодекстрина и блок-сополимеров полиэтиленгликоль–пропиленгликоль могут быть использованы в качестве инъекционного носителя белка выше нижней критической температуры растворимости. Также было изучено влияние степени ацилирования и гидрофобности ацильного радикала на

термочувствительность полиротаксанов с полиэтиленгликолем сердечником [25]. Другой подход к получению термочувствительных полиротаксанов – модификация концевых групп сердечника термочувствительными полимерами. Пионерская работа в этом направлении основана на получении псевдоротаксана с сердечником, представляющим собой альфа,омега-димеркаптополиэтиленгликоль. Синтезированный полипсевдоротаксан служил макроинициатором для фотохимической полимеризации N-изопропила-риламида [26]. Аналогично были получены полипсевдоротаксаны с бис-альфа,омега-2-бром-изобутироилполиэтиленгликолем фрагментом, который был использован для проведения АТРП-полимеризации изопропилметарилата, что привело как к блокированию возможного распада супрамолекулярной системы, так и к появлению термочувствительности целевого полимера в водных растворах [27].

Предложенные до настоящего времени методы синтеза полиротаксанов триблок-сополимерного типа с центральным ротаксановым фрагментом содержат блокирующие группы полиметакрилатного типа, что является существенным недостатком для полимеров, потенциально применимых в биомедицинских приложениях. В связи с этим в настоящей работе описан новый подход к синтезу полиротаксанов с биосовместимыми полиоксазолиновыми блокирующими фрагментами, причем в отличие от известных подходов для получения целевых соединений использован метод обрыва “живых” цепей полиоксазолина на концевых группах полипсевдоротаксана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза полимеров использовали 2-этил-2-оксазолин (“Aldrich”) и альфа-циклодекстрин (“Acros”). Внутренним блоком полиротаксана служил альфа,омега-диаминополиэтиленгликоль 2000, полученный по известной методике [28].

Спектры ЯМР получали на спектрометре “Bruker AC400” (400 МГц) для растворов в ДМСО-d₆. Диализ осуществляли с применением диализных мешков (“CelluSep”, “Orange Scientific”) с MWCO 3500 и 6000 D. Хроматографический анализ проводили на хроматографе “Shimadzu LC-20AD” с колонкой SDA0830055E1 (5 мкм, 8.0 мм × 300 мм, “PSS”) с использованием рефрактометрического детектора. В качестве подвижной фазы применяли раствор LiBr (0.1 моль/л) в ДМФА при 60°C. Турбидиметрические исследования выполняли на приборе “Photocor Complex installation” (“Photocor Instruments Inc.”, Рос-

сия) при длине волны 658.7 нм. Растворители абсолютировали с использованием стандартных методик.

Получение полиротаксана–поли-2-этил-2-оксазолин–блок–ПЭГ@альфа-циклодекстрин–блок–поли-2-этил-2-оксазолин

К раствору 0.46 г (2.3×10^{-4} моль/л) альфа,омега-диаминополиэтиленгликоля 2000 в 1 мл воды добавляли раствор 0.55 г (5.65×10^{-4} моль/л) альфа-циклодекстрина в 3.8 мл воды. Смесь помещали в ультразвуковую баню на 10 мин, после чего оставляли при комнатной температуре на 12 ч. Полученный псевдоротаксан отделяли центрифугированием и лиофильно высушивали.

Ампулу, содержащую 0.012 г (0.45×10^{-5} моль/л) метилтозилата, 0.4 г (4×10^{-3} моль/л) 2-этил-2-оксазолина и 1 мл сульфолана замораживали до -196°C , воздух удаляли в вакууме 0.1 мм рт. ст., затем смесь размораживали в атмосфере аргона. Цикл повторяли трижды, после чего ампулу запаивали и нагревали при 100°C в течение 120 ч.

Раствор неочищенного полипсевдоротаксана, полученного на предыдущей стадии в 2 мл абсолютного ДМСО смешивали с раствором поли-2-этил-2-оксазолина после чего реакцию смесь нагревали при 100°C в течение 12 ч. Полученный раствор полиротаксана диализовали относительно воды (MWCO 6000 D) в течение 3 суток, после чего лиофильно сушили. Выход твердого продукта 0.53 г.

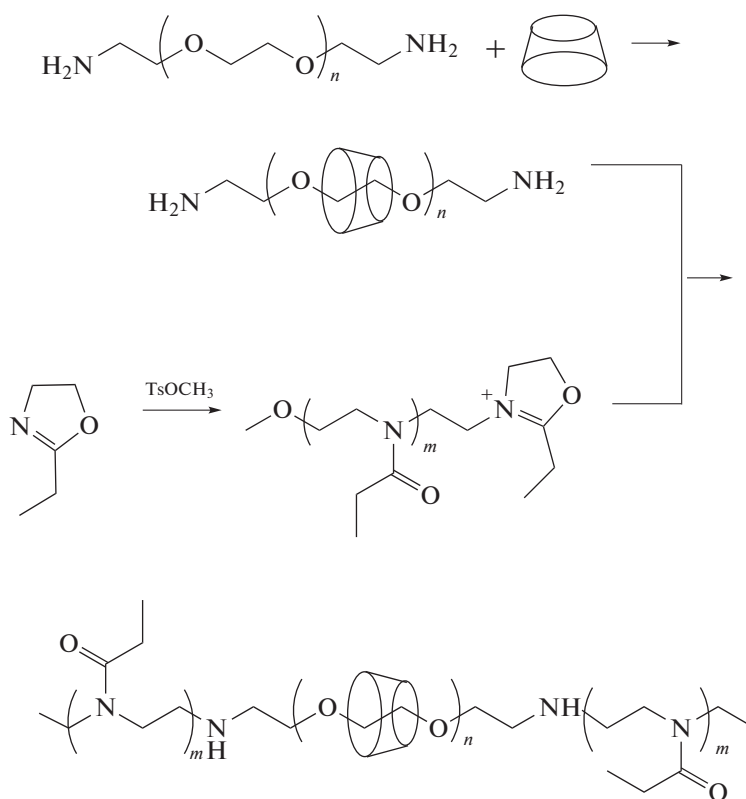
ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δн, м.д.): 5.52 (ОН-2, д); 5.41 (ОН-3, д); 4.80 (СН-1, д); 4.48 (ОН-6, т); 3.51 (СН₂-СН₂-О, с); 3.33 (СН₂-СН₂-N, с); 2.28 (СО-СН₂-СН₃, шс); 0.96 (СО-СН₂-СН₃, шс).

ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, δс, м.д.): 173.2 (C=O); 101.9 (C₁); 82.0 (C₄); 73.2 (C₂); 72.1 (C₃); 69.8 (C₅); 60.0 (C₆); 44.4 (СН₂-СН₂-N); 40.4 (СН₂-СН₂-O); 24.9 (СО-СН₂-СН₃); 9.4 (СО-СН₂-СН₃).

ИК (см⁻¹): 3410 (ОН св); 2880 (ОН несв); 1640 (C=O); 1450; 1350; 1110.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использованный в настоящей работе подход к синтезу полиротаксанов с триблок-сополимерным (поли-2-этил-2-оксазолин–блок–ПЭГ–блок–поли-2-этил-2-оксазолин) сердечником представлен на следующей схеме:



В отличие от аналогичных блок-сополимеров, полученных с использованием методов радикальной полимеризации, мало чувствительных к наличию гидроксилсодержащих примесей, существование “живых” олигооксазолинов возможно лишь в абсолютных условиях. При этом следует отметить, что полипсевдоротаксан, полученный

при взаимодействии водных растворов альфа,омега-диаминополиэтиленгликоль 2000 и альфа-циклодекстрина, обладает крайне низкой растворимостью в большинстве органических растворителей, за исключением ДМСО. Кроме того, ДМСО непригоден как среда для проведения катионной полимеризации оксазолинов, по-

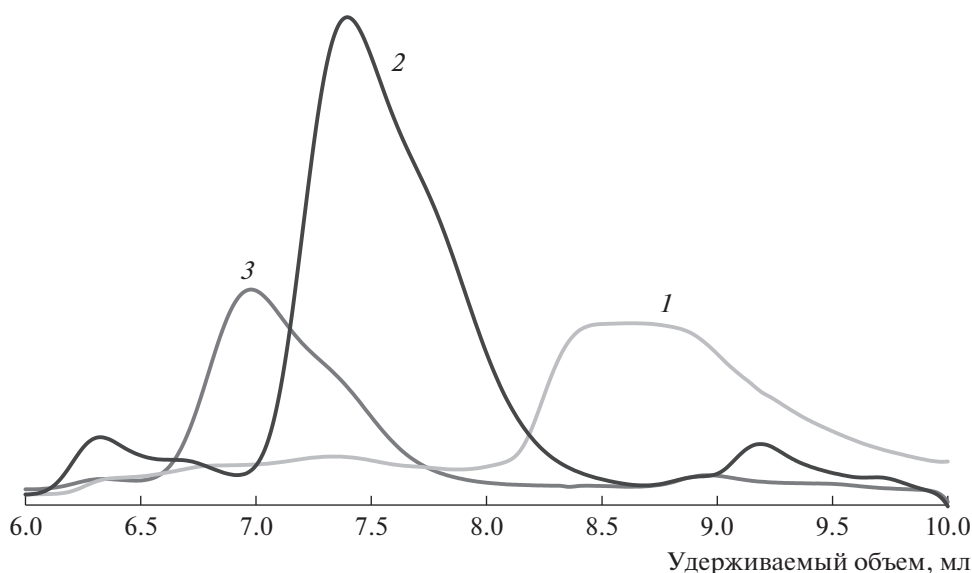


Рис. 1. Хроматограмма поли-2-этил-2-оксазолина (1), полипсевдоротаксана (2), поли-2-этил-2-оксазолин–блок–ПЭГ@альфа-циклодекстрин–блок–поли-2-этил-2-оксазолина (3).

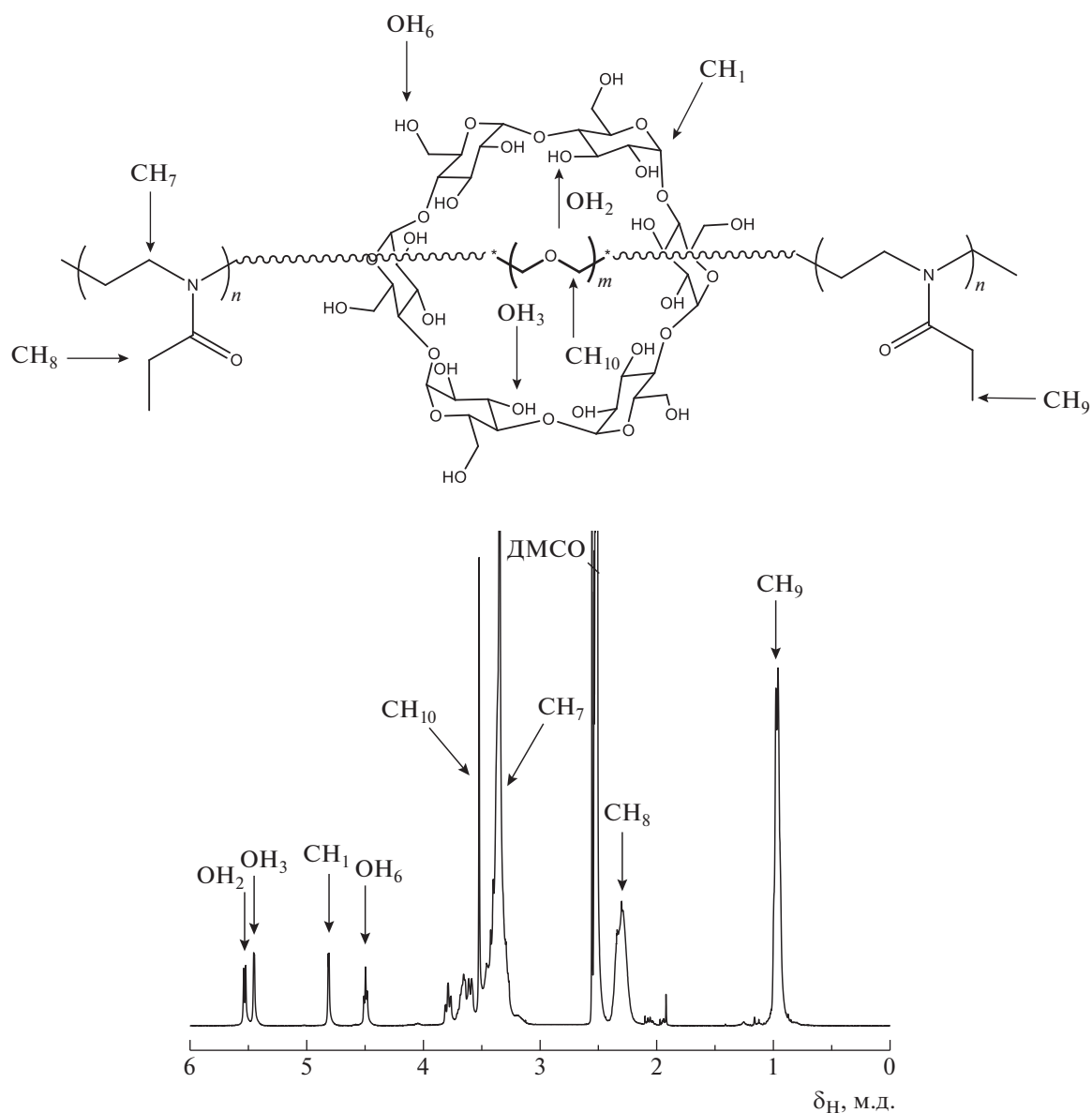


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H поли-2-этил-2-оксазолин–блок–ПЭГ@альфа-циклодекстрин–блок–поли-2-этил-2-оксазолина.

сколькx при его использовании наблюдается значительная передача цепи на растворитель [29], что приводит к невозможности реализации процесса в режиме “живых” цепей. В связи с этим в качестве среды для полимеризации 2-этил-2-оксазолина был выбран сульфолан, который, как известно [30], позволяет проводить реакцию полимеризации в режиме “живых” цепей. Такое сходство, вероятно, дает возможность получить раствор полипсевдоротаксана в смеси ДМСО–сульфолан и провести реакцию обрыва цепи в гомогенных условиях. В результате реакция катионных центров “живых” цепей полиоксазолина с концевыми аминогруппами полипсевдоротакса-

на приводит к супрамолекулярной системе, в которой распад комплекса на компоненты механически блокируется объемными блоками полиоксазолина.

По результатам ГПХ-анализа (рис. 1), полученный полиротаксан характеризуется мономодальным достаточно узким распределением.

Состав ротаксанов был определен из спектров ЯМР ^1H по соотношению интенсивностей сигналов полиэтиленгликолевого блока (3.53 м.д.), сигналов гидроксильных групп циклодекстрина (5.52, 5.41, 4.80, 4.48 м.д.) и сигналов CH_3CH_2 группы полиоксазолина (0.96 м.д.) (рис. 2).

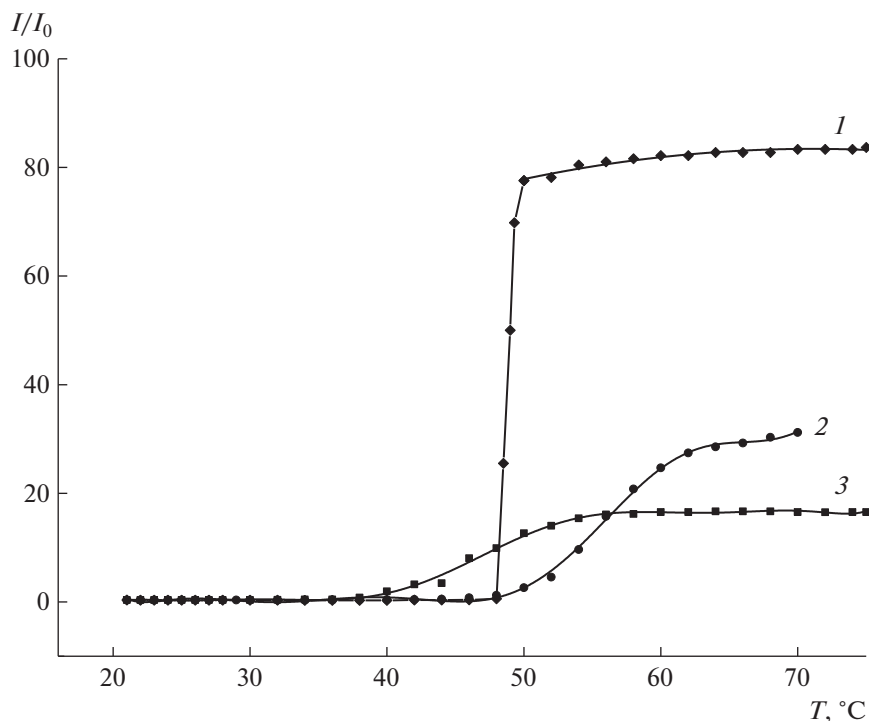


Рис. 3. Влияние концентрации полиротаксана на температуру образования мицеллярного с концентрацией 6 (1), 4 (2) и 3 мас.% (3).

Как следует из анализа данных ЯМР, один остаток альфа-циклодекстрина приходится на 4 мономерных звена ПЭГ. При этом соотношение интенсивностей сигналов остатков полиоксазолина и ПЭГ свидетельствует о том, что M_n полиоксазолинового блока составляет 2.5×10^3 , что согласуется с результатами ГПХ.

Необходимо отметить необычное поведение полученного полиротаксана в водных растворах. Исходный полимер только частично растворим в воде при комнатной температуре, однако при нагревании образует мицеллярный раствор со средним размером мицелл 450 нм (по данным динамического светорассеяния). Аналогичный эффект наблюдался на полиротаксане с центральным блоком пльороник F127 и концевыми группами поли-N-изопропилакриламида [31]. Согласно данным рис. 3, температура необходимая для полного растворения полимера, превышает 50°C и зависит от соотношения полимер : растворитель.

Полученные растворы полиротаксана проявляют термочувствительность, однако система является неравновесной, что проявляется в существенной зависимости температуры помутнения от термической предыстории образца. Например, 6%-ный раствор полимера, при первом нагревании, демонстрирует появление точки помутнения при 62°C , при втором цикле охлаждение—на-

гревание точка помутнения наблюдается при 74°C , при третьем — 84°C , при четвертом — 93°C .

Такое поведение, вероятно, связано с наличием при комнатной температуре множественных водородных связей между макроциклами, образующими полиротаксан, что способствует образованию достаточно жестких супрамолекулярных, плохо растворимых структур, несмотря на их гидрофильность. При повышении температуры такие связи частично разрываются, что приводит к увеличению подвижности цепи и способствует переходу полимера в раствор. При дальнейшем повышении температуры происходит коллапс термочувствительных поли-2-этил-2-оксазолиновых блоков, что визуально наблюдается как точка помутнения раствора. Кроме того, можно предположить, что при повторении циклов нагревание—охлаждение образование водородных связей между макроциклами полностью не восстанавливается. В результате остатки циклодекстринов более равномерно распределяются вдоль цепи, уменьшается ее жесткость и, как следствие, увеличивается температура помутнения. Очевидно, что данное предположение требует дополнительного экспериментального подтверждения и является предметом исследований авторов в настоящее время.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полипсевдоротахсана (альфа,омегадиаминоПЭГ2000@альфа-циклодекстрин) и “живых” олигомеров поли-2-этил-2-оксазолина, полученных катионной полимеризацией с раскрытием цикла, продемонстрирован новый подход к синтезу термочувствительных триблок-сополимеров с центральным блоком полиротахсанового типа. Показано, что полипсевдоротахсаны с концевыми аминогруппами центрального элемента комплекса могут быть эффективно терминированы “живыми” олиго-2-этил-2-оксазолинами, выполняющими роль как блокаторов распада супрамолекулярного комплекса, так и элементов, приводящих к возникновению термочувствительности в водных растворах полученных блок-сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00280).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harada A., Li J., Nakamitsu T., Kamachi M.* // J. Org. Chem. 1993. V. 58. P. 7524.
2. *Harada A.* // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. P. 456.
3. *Jarroux N., Guegan P., Cheradame H., Auvray L.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 23816.
4. *Okada M., Kamachi M., Harada A.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 2607.
5. *Harada A., Li J., Kamachi M.* // Chem. Commun. 1997. P. 1413.
6. *Okumura H., Kawaguchi Y., Harada A.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 6338.
7. *Shuai X., Porbeni F. E., Wei M., Bullions T., Tonelli A. E.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 3778.
8. *Lu J., Mirau P. A., Tonelli A. E.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 3276.
9. *Yamaguchi I., Takenaka Y., Osakada K., Yamamoto T.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 2051.
10. *Michishita T., Okada M., Harada A.* // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. P. 763.
11. *Harada A., Li J., Kamachi M.* // Nature. 1992. V. 356. P. 325.
12. *Resmerita A.-M., Assaf K., Lazar A. I., Nau W. M.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 93. P. 323.
13. *Okada M., Harada A.* // Org. Lett. 2004. V. 6. P. 361.
14. *Okada M., Harada A.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 9701.
15. *Jarroux N., Guegan P., Cheradame H., Auvray L.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 23816.
16. *Tamura A., Yui N.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 13433.
17. *Tamura A., Yui N.* // J. Controlled Release. 2018. V. 269. P. 148.
18. *Zhao X., Song W., Li W., Liu S., Wang L., Ren L.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 28865.
19. *Kamaly N., Yameen B., Wu J., Farokhzad O. C.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2602.
20. *Vanparijs N., Nuhn L., De Geest B. G.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 1193.
21. *Kim Y.-J., Matsunaga Y. T.* // J. Mater. Chem. B. 2017. V. 5. P. 4307.
22. *Tamura A., Ohashi M., Yui N.* // J. Biomater. Sci., Polym. Ed. 2017. V. 28. P. 1124.
23. *Qian A., Liu K., Chen P., Yao Y., Yan J., Li W., Zhang X., Zhang A.* // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 3454.
24. *Li W., Guo Y., He P., Yang R., Li X., Chen Y., Liang D., Kidowaki M., Ito K.* // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 1797.
25. *Tamura A., Ohashi M., Tonegawa A., Kang T. W., Zhang S.* // Macromol. Chem. 2021. V. 222. Art. 2000420.
26. *Yu H., Feng Z.-G., Zhang A.-Y., Hou D., Sun L.-G.* // Polymer. 2006. V. 47. P. 6066.
27. *Yasumoto A., Gotoh H., Gotoh Y., Bin Imran, Hara M., Seki T., Sakai Y., Ito K., Takeoka Y.* // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 364.
28. *Zalipsky S.* // Bioconjugate Chem. 1995. V. 6. P. 150.
29. *Levy A., Litt M.* // J. Polym. Sci. Pt 2. 1968. V. 6. P. 63–72.
30. *Vergaelen M., Verbarken B., Hoogenboom R.* // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 825.
31. *Wang J., Gao P., Ye L., Zhang A., Feng Z.* // Polym. Chem. 2011. V. 2. P. 931.

УДК 541.64:547.82

СИНТЕЗ ВЫСОКООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 4-ВИНИЛПИРИДИНА С ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИМИ АЛКИЛИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОРБЦИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Л. А. Павлова^а, Е. Г. Кононова^а, Ю. А. Максимова^б,
С. Е. Любимов^{а,*}, В. А. Даванков^а

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, Россия

*e-mail: lssp452@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Описаны способы получения высокоосновных анионитов с пиридиниевыми катионами и кислородсодержащими функциональными группами (–ОН, С–О–С). Использована спонтанная полимеризация мономерного 4-винилпиридина при его алкилировании эпихлоргидрином и диглицидиловыми эфирами в сольватирующей образующийся полимер среде. Получены эффективные сорбенты для анализа смесей комплексных солей редких и драгоценных металлов и для извлечения их из многокомпонентных растворов неорганических кислот.

DOI: 10.31857/S2308113922700048

ВВЕДЕНИЕ

Предложенная ранее [1] принципиально новая идея – синтез ажурных трехмерных полимерных сеток из конформационно жестких фрагментов в большом объеме сольватирующего растворителя – привела к созданию сверхсшитых полистирольных сорбентов [2]. В сфере сорбционных и хроматографических процессов спектр их применения чрезвычайно широк [2, 3], включая детоксикацию крови пациентов [4–6].

Гидрофобность материалов полистирольного типа создает сложность для работы непосредственно в водных средах: сначала сухой сорбент помещают в полярный органический растворитель, который затем замещают водой.

Этот факт послужил стимулом для создания сверхсшитых сеток гидрофильной природы. Относительно близким структурным аналогом стирола из гидрофильных мономеров является 4-винилпиридин (**4-ВП**). Ввести жесткие мостики между цепями поли-4-винилпиридина в среде термодинамически хороших растворителей удалось при взаимодействии 4-ВП с *бис*-галоидальными (типа *n*-ксилилендихлорида) [7] с применением реакции Каргина и Кабанова [8, 9]. Последняя представляет собой спонтанную ионную

полимеризацию 4-ВП в кватернизованном состоянии.

В соответствии с ионным механизмом растущая полимерная цепь включает в себя только *N*-алкилированные звенья 4-ВП. Они уже имеют жесткий фрагмент – “распорку” *n*-ксилиленового типа между двумя пиридиниевыми кольцами, принадлежащими разным полимерным цепям.

Полученные полимеры демонстрируют свойства сверхсшитых сеток: обладают высокой степенью набухания, а, следовательно, высокой проницаемостью, не только в водных и полярных органических средах, но и в неполярных растворителях [2]. Такое качество расширяет сферу применения сорбентов и уменьшает колебание объема сорбционного слоя в колонке при смене растворителя в условиях сорбции и десорбции.

Параметры пористой структуры полимера регулируются степенью полярности среды и объемом взятого при синтезе растворителя. Кажущаяся удельная поверхность высушенных полимеров не превышает 100 м²/г, но данная величина не коррелирует с истинной пористостью анионита, используемого в набухом состоянии. Высокая степень набухания делает эти сетки доступными, в том числе для крупных молекул.

Одностадийный синтез позволяет получать гидрофильные полимеры в виде монолитных классических гелей [10] или в виде так называемых наногубок [11]. Последние представляют собой индивидуальные сшитые макромолекулярные клубки, растворимые в воде и в полярных растворителях. Их размер можно регулировать в пределах ММ от 6×10^3 до 400×10^3 разбавлением исходной реакционной системы [12]. В капиллярной электрохроматографии наногубки использовались в качестве модификаторов поверхности кварцевых капилляров при разделении заряженных аналитов [12, 13].

Самопроизвольное превращение раствора 4-ВП и диалогенида-сшивателя в монолитный полимер [10] позволяет получать непосредственно в колонке или в кварцевом капилляре монолитные ионообменные хроматографические фазы для анализа органических кислот и неорганических анионов [12–14].

Е.Е. Ергожин с сотрудниками [15–17] изучали аниониты на базе производных пиридина и бифункциональных эпоксисоединений. Отмечают их эффективность при извлечении из кислых сред вольфрама, молибдена и ванадия [15]. На основе 2-ВП, 2-метил-5-ВП и эпихлоргидрина (ЭХГ) были получены аниониты в отсутствие растворителя [17]. Полимеры такого типа отличались высокими эксплуатационными свойствами. Однако из солянокислых и сернокислых растворов солей металлов платиновой группы извлекались только платина и палладий, сорбция комплексов Rh, Ru, Ir, Os оказалась практически нулевой [17].

Стойкость высокоосновных анионитов в агрессивных средах особенно важна при работе с сильно кислыми растворами в гидрометаллургии, при количественном анализе продуктов разложения образцов горных пород, содержащих ионы металлов платиновой группы и громадное количество конкурирующих ионов железа, никеля и т.д. Анализ осложняет неполнота извлечения гидратированных хлоридных комплексов благородных металлов, характеризующихся крупными размерами и пониженным отрицательным зарядом (Ir, Ru, Os, Rh) [17–19]. Электростатического взаимодействия аквахлорокомплексов с положительным зарядом пиридиновых групп оказывается недостаточно для полноты их извлечения. Тем не менее, полученные ранее сорбенты на основе 4-ВП и *n*-кусиленидхлорида (КДХ) оказались весьма перспективными для анализа комплексов металлов группы платины [18], а также для извлечения благородных металлов (Au, Pt, Pd) из технологических растворов и сточных вод [18, 19].

Цель настоящей работы – синтез высокоосновных анионитов с использованием 4-ВП и алкилирующих бифункциональных эпоксидов, которые дополнительно вносят в структуру сеток

гидроксильные группы. Они потенциально способны встраиваться в первичную или вторичную координационную сферу металлокомплекса. Варьирование длины молекулы эпоксида дает возможность изменять гибкость фрагментов сетки и размер пор анионита. Особое внимание обращено на эффективность сорбции солей Ru, Os, Rh и Ir в виде гидроксо- и аквахлорокомплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Эпихлоргидрин 99%, 4-ВП 95%, ДМСО 99.7% и оксид алюминия для хроматографии – коммерчески доступные соединения (“Acros Organics”). Очистку 4-ВП от примесей проводили согласно методике [11]. Диглицидиловый эфир диэтиленгликоля и диглицидиловый эфир неопентилгликоля (технический), “Aldrich” использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектры полимеров снимали в таблетке с KBr на Фурье-ИК-спектрометре “BrukerTensor 37”. Степень сорбции благородных металлов оценивали в динамическом режиме. Концентрацию благородных металлов в растворах “введено” и “проскок” определяли на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой “Agilent 7500c” (“Agilent Technologies”, Japan) согласно работе [18].

Взаимодействие 4-ВП с эпихлоргидрином

К раствору заданного объема 4-ВП в смеси ДМСО с водой приливали раствор ЭХГ в ДМСО. Исходную реакционную смесь (раствор) гомогенизировали простым перемешиванием и термостатировали при выбранных условиях (температура, время). Образующиеся гели измельчали на металлической сетке с выбранным размером ячеек, промывали в колонках ацетоном или этиловым спиртом, водой, содержащей 0.3 М HCl, а затем водой до нейтральной реакции. Просеивали через сито 315 мкм и отмучивали в воде, (декантацией удаляли самые мелкие частицы, взвешенные в воде). Условия синтеза приведены в табл. 1, а данные элементного анализа сополимеров – в табл. 2.

Измерение весового набухания полимеров проводили в стандартных условиях удалением несвязанной воды центрифугированием из равномерно набухшего полимера с последующим взвешиванием полимера после центрифугирования и высушенного продукта. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия синтеза сополимеров 4-ВП с ЭХГ (А) (весовое набухание гелей в воде и этаноле в мл/г)

Сополимер	4-ВП, г/ммоль	ЭХГ, г/ммоль	ДМСО+Н ₂ O, мл	Вода, об. %	ФР, мл/г	Условия: Т/время, °С/ч	Набухание в воде/этанол, мл/г
A1	2.4/22.8	1.0/10.8	5.0*	0	1.45	50/5 + 85/1.5	2.75/2.3
A2	0.99/9.42	0.41/4.43	1.4	28.6	1	22–24/72	0.95/0.80
A3	0.99/9.42	0.53/5.73	1.5	33.3	1	55/4.5	2.05/1.95
A4	1.19/11.3	0.47/5.1	3.0	33.3	2.0	50–55/6	3.45/3.50
A5	1.19/11.3	0.47/5.1	6.0	33.3	4.0	50–55/3	6.04/6.10
A6	0.36/3.4	0.12/1.28	1.4**	21.4	3.0	60–65/3	5.20/5.10

Примечание. ФР – отношение объема растворителя к суммарной массе реагентов.

* Растворитель ДМСО без добавок воды.

** Растворитель 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат.

Взаимодействие 4-ВП с диглицидиловыми эфирами диэтиленгликоля и неопентилгликоля

К раствору заданного объема 4-ВП в смеси ДМСО с водой приливали раствор соответствующего диглицидилового эфира в ДМСО, смесь гомогенизировали, выдерживали при выбранных условиях (температура, время – см. табл. 3). Обрабатывали продукты так же, как и сополимеры 4-ВП–ЭХГ. Условия синтеза сополимеров 4-ВП с диглицидиловыми эфирами (ДГЭ) приведены в табл. 3, а данные элементного анализа – в табл. 4.

Процент извлечения комплексов благородных металлов из разбавленных солянокислых растворов (табл. 5) полученными сорбентами определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [23].

Условия сорбции: скорость прокачивания раствора 2 мл/мин, кислотность 0.2 М HCl, объем пробы 5 мл, полезный объем колонки с сорбентом 150 мкл. Концентрация каждого металла 25 мкг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе предложен технологически простой метод получения высокопроницаемых густо сшитых поли-4-винилпиридиниевых анионообменных сорбентов с дополнительными гидроксильными группами, которые способны увеличить гидрофильность материала и изменить его сродство к трудно извлекаемым из кислых растворов комплексным солям Ir, Ru, Os, Rh [15, 17–19]. Синтез полимеров основан на самопроизвольной полимеризации двойных связей 4-ВП после алкилирования его третичного азота. Если для алкилирования применяется бифункциональный реагент, то простое смешение мономеров приводит к образованию трехмерной сетки – геля. В работе исследованы эпихлоргидрин и диэпоксиды. Реакция пиридина и его производных с эпихлоргидрином и другими эпокси соединениями при-

водит к получению целого ряда различных продуктов в зависимости от условий: соотношения реагентов, свойств растворителя, наличия основных или кислотных катализаторов, температуры и т.п. [17].

В протондонорных растворителях ЭХГ сначала алкилирует атом азота своей хлорметильной группой по реакции Меншуткина. Затем, при раскрытии эпоксидного кольца с участием молекулы воды алкилируется атом азота другой молекулы пиридина, причем в образовании ковалентной связи участвует углерод –CH₂-группы ЭХГ. Раскрытие оксиранового цикла катализируется кислотами и основаниями [17]. Отмечено, что ЭХГ легко полимеризуется в полярных средах при повышенных температурах [16], хотя присутствие избытка третичного амина подавляет полимеризацию [17].

В соответствии с принципом получения высокопроницаемых густо сшитых сеток [1] синтез необходимо вести в условиях максимальной сольватации растущих полимерных цепей. Высокополярный ДМСО является хорошим растворителем для четвертичных аммонийных солей и обеспечивает получение сверхсшитых сеток при реакции 4-ВП с бифункциональным сшивателем КДХ [10].

Таблица 2. Данные элементного анализа сополимеров 4-ВП с ЭХГ (А)

Сополимер	C %	H %	N %	Cl %
A1	54.51	6.60	6.74	16.33
A2	55.56	6.92	7.25	16.57
A3	53.05	6.86	6.80	15.37
A4	53.26	6.79	6.99	14.42
A5	53.54	6.75	6.94	14.55
A6	57.54	6.11	7.79	12.64

Таблица 3. Условия синтеза сополимеров 4-ВП с диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля (Б) и с диглицидиловым эфиром неопентилгликоля (В)

Сополимер	4-ВП, г/ммоль	ДГЭ, г/ммоль	ДМСО+Н ₂ О, мл	Вода, об. %	Условия: Т/время, °С/ч	Фактор разбавления, мл/г	Набухание в воде/ацетоне, мл/г
Б	0.5/4.71	0.46/2.1	0.95	47.4	20–22/72	1.0	1.3/0.8
В1	0.5/4.71	0.45/2.1	1.80	27.8	55–60/4	1.9	4.0/3.2
В2	0.5/4.71	0.44/2.0	1.20	16.7	55–60/9	1.3	5.0/3.8

Однако в случае замены *n*-ксилилендихлорида на ЭХГ в осушенном растворителе быстрая первая стадия процесса приводит к выпадению линейного N-алкилированного эпихлоргидрином поли-4-ВП в виде легко растворимого в водной среде аморфного осадка. Система становится гетерогенной. Отсутствие воды препятствует взаимодействию эпоксидного кольца ЭХГ со второй молекулой мономера 4-ВП, что исключает образование трехмерной сетки. Тем не менее, в условиях высокого разбавления крайне гигроскопичным ДМСО при значительном повышении температуры шитый полимерный продукт А1 все же образуется (табл. 1). Однако в этом случае доля 4-ВП в конечном продукте несколько снижается (что демонстрирует уменьшение содержания азота), отражая тот факт, что повышение температуры способствует олигомеризации ЭХГ (образец А1, табл. 6).

Гомогенность реакционной системы и гелеобразование в мягких условиях обеспечивается введением в реакционную среду воды, необходимой и для раскрытия эпоксидного кольца. Увеличение доли воды позволяет без дополнительного нагревания получать трехмерные сетки типа 4-ВП–ЭХГ (табл. 1, образец А2) и 4-ВП–ДГЭ (табл. 3, образец Б).

В опытах с разным мольным соотношением 4-ВП : ЭХГ, различным разведением и содержанием воды получены однородные шитые продукты А1–А6 (табл. 1). Время гелеобразования при одинаковом термическом режиме увеличивалось пропорционально фактору разбавления системы – через 30 мин, через 1 ч и через 1.5 ч (табл. 1, образцы А3, А4 и А5 соответственно). В ионной жидкости с добавлением воды (табл. 1, образец А6) процесс образования геля протекал

Таблица 4. Данные элементного анализа сополимеров Б и В

Сополимер	С %	Н %	N %	Cl %
Б	55.76	7.26	5.62	14.76
В1	57.82	7.01	5.12	11.71
В2	56.65	7.17	4.99	10.87

быстрее, чем в ДМСО, и доля 4-ВП оказалась выше, чем в аналогах (табл. 6, образец А6).

Соотношение фрагментов 4-ВП и ЭХГ в полученных сополимерах с определенной точностью может быть рассчитано из элементного состава продуктов. Фрагментный состав полимеров зависит от условий синтеза, способствующих олигомеризации ЭХГ, среди которых определяющими факторами являются полярность среды и температура реакции [16]. В общем и целом при повышенной температуре синтеза количество включенных в сетку звеньев ЭХГ оказывается несколько большим, чем количество звеньев 4-ВП. Лишь сополимеры А2 и А6 (табл. 6) по своему составу приближаются к идеализированной структуре типа I и равновероятной структуре II (схема 1). В них мостиками между двумя цепями ПВП, вероятно, являются димеры ЭХГ. Ни избыток 4-ВП по отношению к ЭХГ в пределах 1.64–2.20 моля на моль ЭХГ, ни увеличение разбавления исходной реакционной смеси не повышают долю звеньев 4-ВП. В остальных продуктах ВП–ЭХГ (табл. 6, образцы А1, А3–А5) логично предположить либо наличие более длинных мостиков между цепями ВП, либо появление подвешенных к этим цепям олигомеров ЭХГ (тип III на схеме 1). Расчет фрагментного состава показывает, что степень сшивки этих гелей примерно на 15% ниже идеальной 100%. Благодаря достаточно длинным мостикам между цепями 4-ВП и наличию дефектных звеньев сополимеры А1, А4, А5, А6 сильно набухают как в воде (табл. 1), так и в растворах неорганических кислот. Весовое набухание практически линейно возрастает пропорционально фактору разбавления исходной реакционной системы. Лишь продукт А2, полученный без нагревания, оказывается более плотным (1 мл/г). Немаловажно, что сополимеры ВП–ЭХГ (А) набухают в полярных органических растворителях (этиловый спирт) примерно так же, как и в воде (табл. 1). Ниже приведена предполагаемая схема взаимодействия 4-ВП с ЭХГ.

ИК-спектры полученных полимеров не противоречат предполагаемому строению (рис. 1). В ИК-спектрах сополимеров, содержащих N-алкилированный поли-4-ВП, четко прослеживается характерная группа полос C=N, C=C, C–N-свя-

Таблица 5. Процент извлечения благородных металлов *S* в виде комплексных солей на поли-4-винилпиридиновых сорбентах из стандартного раствора

Металл	Значения <i>S</i> , %							
	4-ВП–КДХ	A3	A4	A5	A6	Б	B1*	B2*
Ru	54 ± 7	66 ± 5	62 ± 5	58 ± 3	43 ± 7	50 ± 3	12 ± 6	26 ± 10
Rh	26 ± 2	33 ± 5	31 ± 4	23 ± 2	7 ± 4	13 ± 4	0 ± 1	4 ± 2
Pd	100 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	100 ± 1	96 ± 1	98 ± 1
Os	98 ± 2	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	99 ± 2
Ir	80 ± 1	91 ± 2	90 ± 2	78 ± 2	52 ± 7	70 ± 4	6 ± 1	22 ± 10
Pt	100 ± 1	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	98 ± 2	99 ± 1	94 ± 1	100 ± 1
Au	100 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	97 ± 5	99 ± 2	99 ± 1	95 ± 1	100 ± 1

* В статистических условиях.

Таблица 6. Исходное соотношение мономеров и соотношение фрагментов ВП и ЭХГ в сополимерах А по данным элементного анализа

Сополимер	ВП : ЭХГ, моль/моль	В 100 г полимера			4-ВП : ЭХГ в полимере, моль/моль
		ВП, моль	ЭХГ, моль	Cl, атомов	
A1	2.1:1	0.482	0.578	0.460	8.4:10
A2	2.1:1	0.518	0.507	0.469	10:10
A3	1.64:1	0.486	0.587	0.434	8.3:10
A4	2.2:1	0.499	0.580	0.407	8.6:10
A5	2.2:1	0.495	0.585	0.410	8.5:10
A6	2.65:1	0.556	0.506	0.357	11:10

Таблица 7. Исходное соотношение мономеров и соотношение фрагментов ВП и ДГЭ в сополимерах Б и В по данным элементного анализа

Сополимер	ВП : ДГЭ, моль/моль	В 100 г полимера			4-ВП : ДГЭ в полимере, моль/моль
		ВП, моль	ДГЭ, моль	Cl, атомов	
Б	2.2:1	0.400	0.20	0.416	20:10
B1	2.2:1	0.366	0.23	0.330	16:10
B2	2.3:1	0.356	0.24	0.307	15:10

зей и скелетных колебаний пиридинового кольца: ~1640, ~1570, ~1510, ~1467 см⁻¹, а также полосы деформационных колебаний *para*-замещенного пиридинового кольца ~840 см⁻¹. Они воспроизводятся по положению и даже по относительной интенсивности. В ИК-спектре сополимера А3 (рис. 1, спектр *a*) проявляются характерные полосы поглощения групп ОН, что свидетельствует о гидролизе эпокси-группы в звеньях типа III до соответствующего гликоля. Отсутствует полоса в области 1260–1250 см⁻¹, характерная для симметричных валентных колебаний оксидного цикла (1269 см⁻¹ для ЭХГ). Несколько уширенные поло-

сы около 1100 см⁻¹ можно отнести к фрагментам димеров ЭХГ [21].

Реакция 4-ВП с диглицидиловыми эфирами имеет свою специфику. При взаимодействии 4-ВП с диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля (ДГЭ-ДЭГ) в мягких условиях получен полимер Б (табл. 3), в котором две молекулы 4-ВП связаны с одной молекулой ДГЭ-ДЭГ, как и показывает расчет соотношения фрагментов из данных элементного анализа (табл. 7).

Наличие в реакционной системе большой доли воды при данном температурном режиме не приводит к гидролизу оксирановых циклов диглицидилового эфира. В связи с этим подвешен-

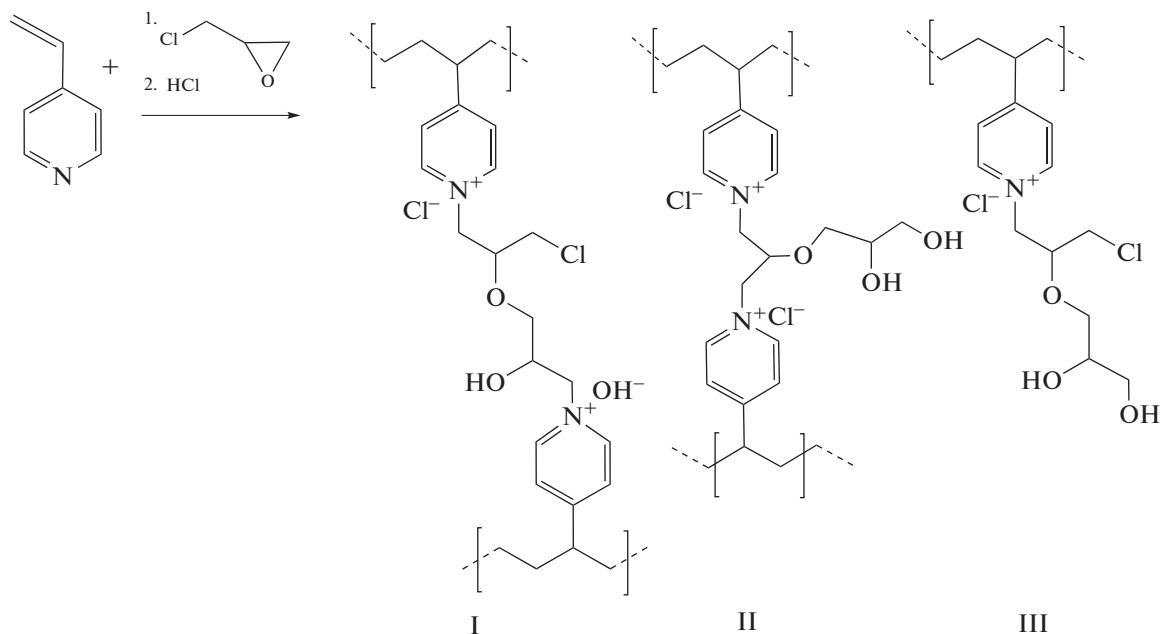


Схема 1.

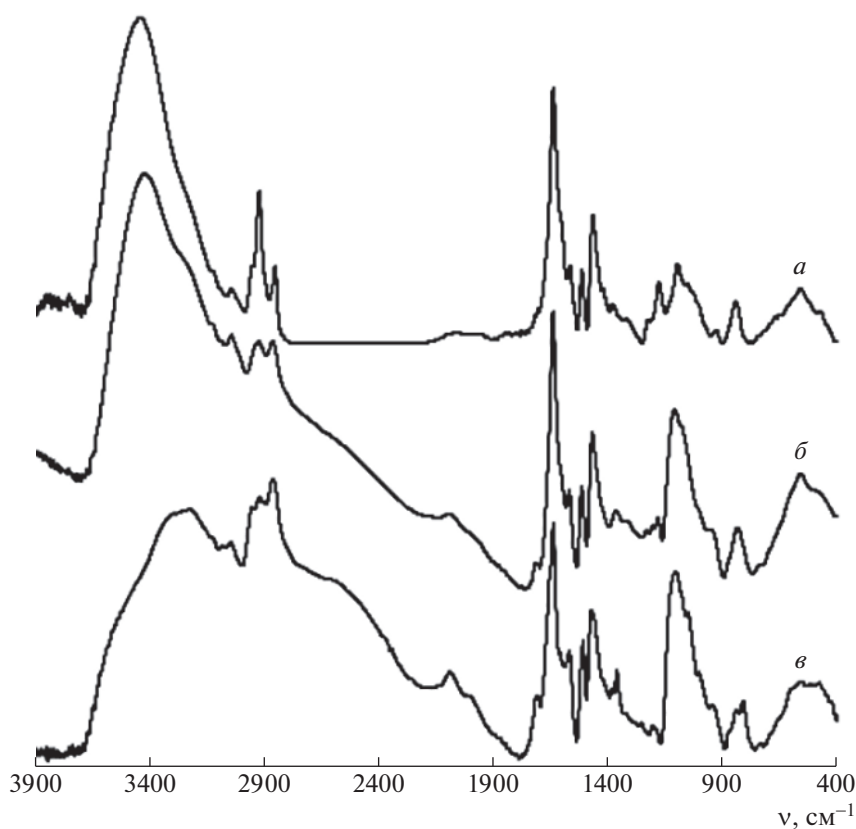


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров. *a* – полимер А3: $\nu(\text{OH})$ 3444 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 2924 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 1639 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ эфир 1095 cm^{-1} , $\delta(\text{CH})$ 4-ВП 843 cm^{-1} ; *б* – полимер Б: $\nu(\text{OH})$ 3428 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 2935 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 1639 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ эфир 1108 cm^{-1} , $\delta(\text{CH})$ 4-ВП 832 cm^{-1} ; *в* – полимер В1: $\nu(\text{OH})$ 3235 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 2923 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N})$ 1639 cm^{-1} , ν эпокси 1254 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ эфир 1103 cm^{-1} , $\delta(\text{CH})$ 4-ВП 839 cm^{-1} .

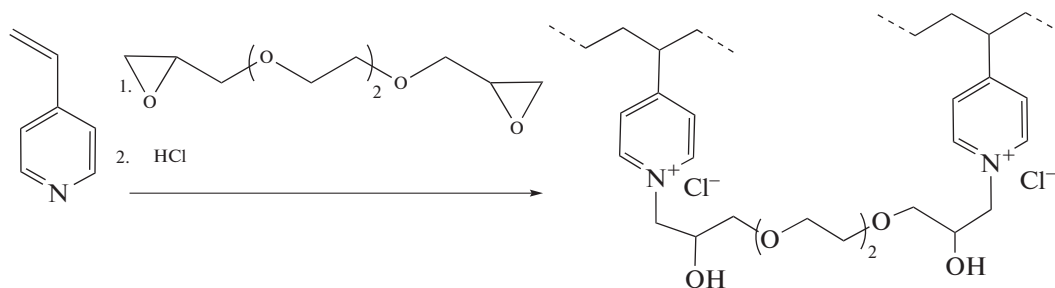


Схема 2.

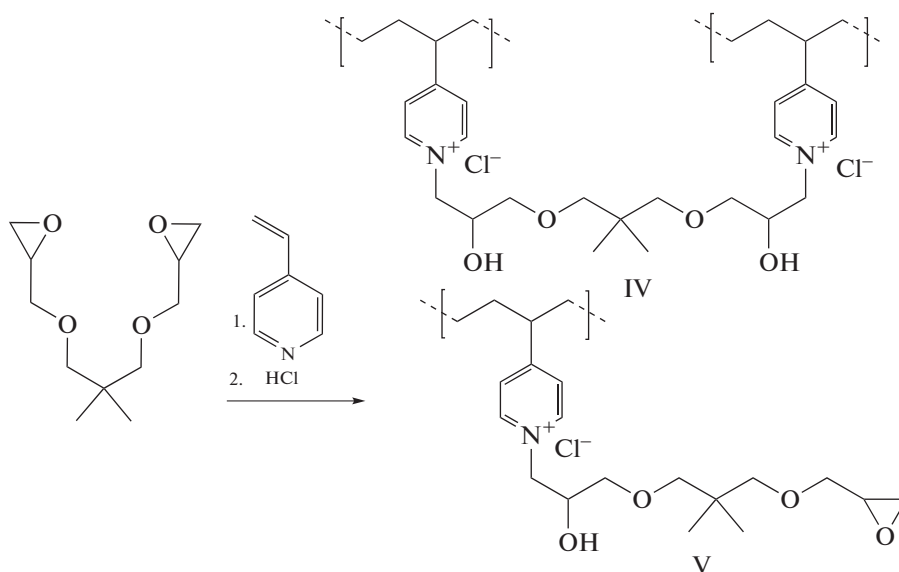


Схема 3.

ных к полимерным цепям 4-ВП по одной функции молекул ДГЭ-ДЭГ в таких сетках нет (схема 2). В ИК-спектре исчезает полоса, соответствующая симметричным валентным колебаниям эпоксидного цикла при 1255 см^{-1} , которая присутствует в исходном ДГЭ-ДЭГ. Условия оказались оптимальными для достижения полной конверсии и 100% сшивки сетки. Полимер Б очень прочен механически. Набухание его в воде сопоставимо с А2, но значительно меньше, чем аналогичных производных неопентилгликоля (табл. 3, В1 и В2).

Для сохранения гомогенности системы взаимодействие 4-ВП с более гидрофобным диглицидиловым эфиром неопентилгликоля (ДГЭ-НП) осуществляли в среде ДМСО–вода с уменьшенной долей воды при температуре порядка 60°C (табл. 3). Несмотря на вариации условий (ФР, состав ДМСО–вода, длительность нагревания) конечные продукты в виде гелей по составу очень близки (табл. 6, образцы В1 и В2). Оба продукта содержат меньшее количество фрагментов 4-ВП, чем остатков диглицидилового эфира, и набухают

в воде значительно сильнее, чем сополимер Б (табл. 3).

По всей вероятности, продукты В1 и В2 сохраняют до 25% фрагментов с одной непрореагировавшей эпокси-группой диглицидилового эфира неопентилгликоля, которые “подвешены” к поли-4-ВП цепи лишь по одной функции (схема 3, тип V). Соотношение содержания фрагментов типа IV к типу V, рассчитанное по данным элементного анализа, равно (4–5) : 1 (табл. 6).

В ИК-спектрах обоих сополимеров 4-ВП с диглицидиловым эфиром неопентилгликоля В1 и В2 есть полосы 1254 см^{-1} , характерные для симметричных валентных колебаний эпокси-цикла (1253 см^{-1} в исходном диглицидиловом эфире неопентилгликоля). Интенсивность их невелика из-за низкого содержания эпоксидного фрагмента в конечном полимере.

ИК-спектры производных неопентилгликоля имеют полосы в области $2800\text{--}3060\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям связей С–Н, значительно

большей интенсивности, чем в полимерах с диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля и в сополимерах ВП с ЭХГ (А).

Новые соединения на базе 4-ВП и эпокси-соединений с дополнительными лигандами в виде групп ОН были испытаны как сорбенты для извлечения комплексов благородных металлов из разбавленных кислых сред.

При анализе образцов горных пород для сравнения и калибровки пользуются стандартными растворами целевых элементов. Стандартный раствор элементов группы платины наряду с хлорокомплексами содержит крупные гидроксо- и аквахлорокомплексы с относительно низким зарядом и даже суммарно нейтральные: рутения $[\text{Ru}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\text{Ru}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{2-}$, родия $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$, осмия $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{-}$, иридия $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{-}$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{-}$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{3-}$, $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ [22].

На сополимерах ряда А на основе 4-ВП–ЭХГ степень извлечения такого рода комплексов металлов выше (табл. 5), чем на исследованных ранее более гидрофобных сверхсшитых сополимерах 4-ВП–КДХ [18]. Сорбция комплексов осмия оказалась количественной, сорбция комплексов иридия также выше и достигает 90%. Комплексы рутения суммарно извлекаются на 60–70%. Хуже всего удерживаются аквахлорокомплексы родия, вероятно, из-за содержания в их смеси нейтральных комплексов, для которых электростатическое взаимодействие с пиридиниевыми фрагментами анионита отсутствует. В то же время сорбция всех этих элементов в виде неакватированных хлорокомплексов, в том числе $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, количественная как было показано ранее на сорбентах, содержащих 4-ВП [18].

По всей вероятности, эффективность связывания аквахлорокомплексов зависит от числа и пространственного расположения в сорбенте полярных групп при условии доступности этих лигандов для крупных гидратированных комплексов сорбата. На примере близких структурных аналогов – серии сополимеров 4-ВП–ЭХГ (А) показано, что степень набухания, как и плотность заряда анионита, не являются определяющими факторами эффективности сорбции аквахлорокомплексов металлов. Величина сорбции такого рода комплексов Os, Ru, Rh, Ir в расчете на 1 г набухшего полимера незначительно падает с увеличением степени набухания сорбентов. Сополимер А6, полученный в ионной жидкости, также относится к высоконабухающим. По величине набухания в воде он располагается между А4 и А5, а по фрагментному составу близок к А2, в нем наибольшее содержание фрагментов 4-ВП и меньше звеньев типа II. На нем удерживание ро-

дия и иридия значительно ниже. Следовательно, увеличение доли фрагментов ЭХГ в сополимерах с 4-ВП (типа А) предпочтительнее для удерживания комплексов металлов с низким зарядом.

Сополимер 4-ВП с диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля (Б) с гибкими гидрофильными мостиками между 4-ВП цепями уступает аналогам (А) по сорбции Ru, Ir и особенно Rh (табл. 5). Набухание его в воде несколько ниже, чем набухание лучшего по сорбционной активности сополимера А3. Сополимеры 4-ВП с более гидрофобным диглицидиловым эфиром неопентилгликоля (В), количественно извлекая комплексы Au, Pt, Os, Pd, проявили низкую активность при сорбции комплексов Ru, Ir и Rh. Набухание таких полимерных сеток в воде относительно высокое, но это не влияет на их сорбционную активность.

Очевидно, что большое количество заряженных 4-ВП звеньев не является определяющим фактором для сорбции анионов из сильно разбавленных растворов. Проницаемость, т.е. доступность активных сайтов для указанных комплексов металлов, достаточна в сополимере А3. Более высокое набухание сорбентов в воде не оправдано.

Сополимеры 4-ВП с ЭХГ (А) по сорбционной способности значительно превосходят сополимеры 4-ВП с диглицидиловыми эфирами (Б), особенно производные гидрофобного диглицидилового эфира неопентилгликоля (В). Сорбенты типа А являются на сегодняшний день одними из наиболее удачных в решении многих аналитических и сорбционных задач в случае слабых растворов благородных металлов, в которых последние присутствуют в виде гидратированных комплексов с низким отрицательным или суммарно нулевым зарядом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены два типа сорбентов 4-ВП–ЭХГ (А) и 4-ВП–ДГЭ (Б, В) в среде, максимально сольватирующей растущие цепи полимера. Сорбенты серии 4-ВП–ЭХГ (А) оказались более эффективными для извлечения “проблемных” комплексов благородных металлов, чем испытанные ранее на основе 4-ВП и КДХ [18]. Все металлы группы платины в виде хлоридных комплексов извлекаются полимером А3 количественно. Сравнение сорбции солей металлов Ir, Ru, Os, Rh на разных типах исследуемых анионитов дает основание предполагать существенную роль взаимодействия гидрофильных фрагментов каркаса и групп ОН полимера с аквахлорокомплексами этих металлов. Полученные результаты показывают перспективность дальнейшего поиска эффективных сорбентов модификацией сополимеров 4-ВП–ЭХГ для работы с растворами сложных комплексных солей металлов.

Авторы благодарят Центр исследования строения молекул ИНЭОС РАН Министерства науки и высшего образования Российской Федерации за проведение ИК-спектрального анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-03-00354А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsyurupa M.P., Davankov V.A.* // *React. Funct. Polym.* 2002. V. 53. № 2–3. P. 193.
2. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P.* // *Comprehensive Analyt. Chem.* / Ed. by *D. Barcelo*. 2011. V. 56. P. 648.
3. *Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Павлова Л.А., Пастухов А.В., Даванков В.А.* // *Лаб. Про.* 2020. Вып. 11. № 1. С. 86.
4. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A.* // *Immunopathogenesis of Sepsis and Use of the Hemosorption for Treatment of Cancer Patients with Sepsis* / Ed. by *N. Yu. Anisimova*. New York: NOVA Publ., 2014. Ch. 4. P. 57.
5. *Anisimova N. Yu., Dolzhikova Yu. I., Davankov V.A., Pastukhov A. V., Miljaeva S. I., Senatov F. S., Kiselevsky M. V.* // *Nanotechnol. Russia*. 2012. V. 7. № 5–6. P. 318.
6. *Магомедов М.А., Ким Т.Г., Масолитин С.В., Яралян А.В., Калинин Е.Ю., Писарев В.М.* // *General Reanimatol.* 2020. Т. 16. № 6. С. 31.
7. *Павлова Л.А., Павлов М.В., Даванков В.А.* // *Докл. РАН.* 2006. Т. 406. № 2. С. 200.
8. *Кабанов В.А., Алиев К.В., Каргин В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1968. Т. 10. № 7. С. 1618.
9. *Кабанов В.А.* // *Успехи химии.* 1967. Т. 36. № 2. С. 217.
10. *Павлова Л.А., Даванков В.А., Толмачева А.С.* // *Сорбционные хроматографич. проц.* 2010. Т. 10. № 2. С. 165.
11. *Pavlova L.A., Davankov V.A., Timofeeva G.I., P'in M.M. (Jr.), Blagodatskikh I.V., Sinitsyna O.V., Matveev V.V., Chalykh A.E.* // *Polymer Science A.* 2013. V. 55. № 10. P. 603.
12. *Маерле К.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2009.
13. *Поликарпова Д.А., Макеева Д.В., Карцова Л.А., Даванков В.А., Павлова Л.А.* // *Аналитика и контроль.* 2019. Т. 23. № 3. С. 343.
14. *Маерле К.В., Павлова Л.А., Даванков В.А.* // *Сорбционные хроматографич. проц.* 2009. Т. 9. № 4. С. 469.
15. *Иманбеков К.И., Ергожин Е.Е.* // *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 8. С. 1311.
16. *Ергожин Е.Е., Рафиков С.Р., Иманбеков К.И., Менлигазиев Е.Ж.* // *Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 26. № 5. С. 989.
17. *Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И.* Квантово-химические аспекты синтеза amino- и пиридинсодержащих ионитов на основе эпоксидных соединений. Алматы: Министерство образования и науки Республики Казахстан, 2007. С. 238.
18. *Maksimova Y.A., Dubenskiy A.S., Davankov V.A., Pavlova L.A., Shigapov I.V., Seregina I.F., Bolshov M.A.* // *Monatsh. Chem. – Chemical Monthly.* 2020. V. 151. P. 1291.
19. *Dubenskiy A.S., Seregina I.F., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A., Davankov V.A., Bolshov M.A.* // *Talanta.* 2016. V. 153. P. 240.
20. *Павлова Л.А., Даванков В.А., Лепендина О.Л.* // *Сорбционные хроматографич. проц.* 2014. Т. 14. № 1. С. 75.
21. *Nakanishi K.* *Infrared Absorption Spectroscopy.* San Francisco: Holden-Day, 1962.
22. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Сб. обзорных статей / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. М.: Едиториал УРСС, 2003.

УДК 541.64:547.973.3

ВЫДЕЛЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕКТИНА ИЗ СЫРЬЯ *INONOTUS HISPIDUS*

© 2022 г. С. Б. Хайтметова^{а,*}, А. С. Тураев^а, Г. А. Халилова^а^а Институт биоорганической химии им. А.С. Садыкова Академии наук Республики Узбекистан
100125 Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 83, Узбекистан

*e-mail: xsb75@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Выделены пектиновые полисахариды из нетрадиционного сырья природного происхождения базидиального трутового гриба *Inonotus hispidus* разных субстратов. Приведены данные о содержании в них свободных и этерифицированных карбоксильных групп, метоксильных групп, степени этерификации, УФ- и ИК-спектры, а также сведения о размерах и молекулярной массе пектиновых частиц.

DOI: 10.31857/S2308113922700085

ВВЕДЕНИЕ

К наиболее сложноорганизованным компонентам клеточной ткани растений относятся пектиновые полисахариды – группа полисахаридов, широко представленных в различных растительных источниках [1–6].

Пектиновые вещества входят в состав клеточной стенки срединных пластинок, цитоплазмы растительных клеток. Они присутствуют практически во всех высших растениях. Выполняя, благодаря своим специфическим свойствам, ряд важных функций (регулировка водного режима тканей, транспорт водного тока и другие), они участвуют в процессах растяжения клеточных стенок. Пектины обнаружены в некоторых водорослях и морских травах, наибольшее количество пектиновых веществ находится в плодах и корнеплодах [7, 8].

Пектины состоят из макроцепей полигалактуроновой кислоты, часть карбоксильных групп пектина метоксилированы. Отношение содержания метоксилированных карбоксильных групп к их общему количеству определяет степень этерификации, в зависимости от которой пектины имеют различное практическое применение. Так, высокоэтерифицированные пектины (степень этерификации более 50%) используются в пищевой промышленности как структурообразователи при получении йогуртов, желе, мармелада и других продуктов. Низкоэтерифицированные пектины благодаря тому, что они могут образовывать комплексы с ионами d-металлов, способствуют

детоксикации организма человека от ионов тяжелых металлов и радионуклидов [9, 10].

Пектины в растительных тканях никогда не бывают в свободном состоянии. Данный класс биополимеров является составной частью клеточных стенок – оболочек, покрывающих растительные клетки и создающих прочный скелет растения. Растворимый пектин находится в соке вакуоли и межклеточных слоях тканей зрелых плодов. Химический состав и строение первичной клеточной стенки зависит от вида растительной ткани, но в основном в сильно упрощенном виде ее анатомия одинакова, это каркасные фибриллы целлюлозы, покрытые оболочкой из макромолекул гемицеллюлоз ксилоглоукановой природы и погруженные в протопектиновый матрикс. Макромолекулы связаны между собой водородными связями [9, 11, 12]. Кроме того, пектины клеточных стенок образуют ковалентные связи с лигнином [13]. Образно эту конструкцию можно уподобить железобетону: целлюлоза выполняет в ней роль каркаса, а водонасыщенный гемицеллюлозно-пектиновый гель – роль бетона. Таким строением и объясняется высочайшая механическая прочность тканей растительного организма.

В качестве структурного элемента, входящего в состав клеточной ткани, и в качестве важного компонента межклеточного пространства пектин выполняет роль связывающего и упрочняющего элемента в тканях растений для сцепления соседних клеток [14–18]. Пектины представляют собой своеобразные природные ионообменники, спо-

собные осуществлять обмен до 70% катионов. Пектин стабилизируется кальцием, формированием гелевого матрикса вокруг целлюлозы и гемиллюлозы [19].

По современным представлениям пектины – это коллоидные комплексы полисахаридов кислого характера, состоящие из арабинана, галактана и так называемой пектиновой кислоты. ММ пектинов колеблется от 3000 до 300000 [20].

Пектины входят в большую группу гликаногалактуронанов, основным компонентом которых являются остатки 1,4- α -D-GalpA-кислоты. Моносахаридный состав и структурные элементы пектинов могут различаться не только у различных видов растений, но и в отдельных образцах, выделенных из разных мест одного растения [21, 22].

Пектины различных источников отличаются друг от друга по свойствам. Лучше других изучены пектины плодов и овощей, пектины из базидиальных грибов практически не изучены. Цель настоящей работы – выделить пектин из нетрадиционного сырья природного происхождения и изучить его некоторые свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Выделение пектиновых веществ. В качестве природного сырья для извлечения пектиновых веществ были выбраны базидиальные трутовые грибы – трутовик щетинистоволосый (*Inonotus hispidus*) из разных субстратов.

Использовали высушенные, измельченные, обессмоленные трутовые тела массой 5 г, которые помещали в колбу и заливали гидролизующей смесью (50 мл 1.1%-ного раствора HCl). Гидролиз и экстракцию проводили при температуре 85–90°C, продолжительность гидролиза 2 ч. Далее смесь отфильтровывали, фильтрат упаривали при температуре 60°C. Пектиновые вещества осаждали 96%-ным этиловым спиртом в соотношении фильтрат : этанол = 1 : 2. Пектин отфильтровывали через капроновые мембраны, высушивали на воздухе и измельчали.

Эксклюзионно-жидкостная хроматография. Молекулярно-массовые характеристики пектиновых веществ определяли на жидкостном хроматографе “Agilent 1260 Infinity” с использованием хроматографической колонки “PLAquaGelOHMixed” (Англия), длиной 300 мм и внутренним диаметром 8 мм.

Определение физико-химических показателей. С помощью потенциометрического титрования находили содержание свободных и этерифицированных карбоксильных групп, общее количество карбоксильных групп, метоксильных групп и

рассчитывали степень этерификации. Потенциометрическое титрование выполняли на основе метода, приведенного в работах [8, 23]. В качестве титранта использовали 0.1 н раствор гидроксида натрия.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “IRTracer-100” (“Shimadzu”, Япония) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел 4000–450 см⁻¹; разрешение 4 см⁻¹, чувствительность соотношения сигнал : шум = 60000 : 1; скорость сканирования 20 спектров в секунду).

УФ-спектрофотометрия. УФ-спектры снимали на спектрофотометре UV-1280 UV-VIS spectrophotometer, фирмы “Shimadzu” (Япония) в кварцевых кюветах толщиной 1 см относительно воды.

Определение размера частиц. Размер частиц водных растворов пектиновых веществ изучали с помощью анализатора “Litesizer” (“Litesizer 100”, “Anton Paar Company”, Austria). Использовали одноразовую измерительную ячейку, угол измерения обратного рассеяния. Измерение проводили при 25°C, время уравнивания 1 мин, получен быстрый режим и максимальное количество прогонов 30 раз, время измерения 10 с. Показатель преломления водных растворов пектиновых веществ равен 1.56.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение и исследование функциональных свойств пектинов из нетрадиционных сырьевых источников *Inonotus hispidus*, собранных из разных субстратов, а также изучение их физико-химических свойств, выявление новых областей практического применения является актуальной задачей. Исходя из этого в настоящей работе в качестве сырьевых источников были взяты базидиальные трутовые грибы [24].

В результате кислотного гидролиза из базидиального гриба *Inonotus hispidus* были выделены пектиновые вещества. Сухой пектин представляет собой светло-желтый или светло-коричневый порошок, обладает слабокислым вкусом, не имеет запаха. По органолептическим свойствам он не уступает яблочному пектину, 1%-ный водный раствор этого пектина имеет значение pH от 3.0 до 3.2 [25].

Как следует из табл. 1, максимальный выход пектиновых веществ, выделенных из базидиального гриба *Inonotus hispidus*, оказывается разным и зависит от вида субстратов, ММ образцов находятся в пределах (5.4–5.7) × 10³.

Таблица 1. Максимальный выход пектиновых веществ из базидиального гриба *Inonotus hispidus* разных субстратов (гидролизующий агент 1.1% раствор HCl, продолжительность гидролиза 2 ч)

Субстрат	Коэффициент извлечения %	Выход, мас. %	Влажность, %	$M \times 10^{-3}$
Софора японская (<i>Styphnolobium japonicum</i>)	23	4.6	8.6	5.60
Тополь (<i>Populus</i>)	10.5	2.1	8.9	5.40
Грецкий орех (<i>Juglans regia</i>)	22.75	4.55	8.5	5.56
Тутовник (<i>Morus</i>)	23	4.6	8.7	5.70
Клен (<i>Acer</i>)	11.5	2.3	8.3	5.47

Исследованы ИК-спектры пектинов из базидиального гриба *Inonotus hispidus* разных субстратов, которые дают обширную информацию о строении пектиновых веществ [10, 26]. Благодаря сравнительной простоте и универсальности эксперимента ИК-спектроскопия стала распространенным методом исследования структуры растительных полисахаридов.

На рис. 1 приведен типичный ИК-спектр пектина из базидиального гриба *Inonotus hispidus* разных субстратов, полученный экстракцией соляной кислотой.

Проведенный статистический анализ ИК-спектров образцов разных субстратов базидиального и яблочного пектина как впервые полученных и исследованных нами, так и описанных в

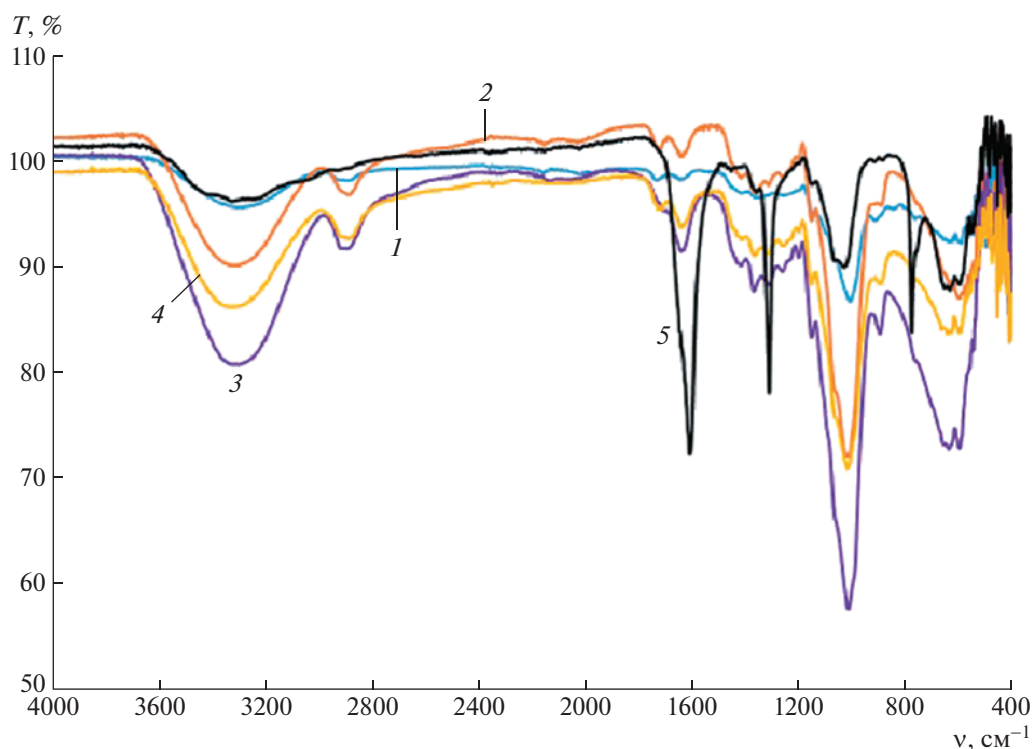


Рис. 1. ИК-спектры пектиновых веществ из базидиального трутового гриба *Inonotus hispidus* разных субстратов: 1 – софора японская, 2 – грецкий орех, 3 – тутовник, 4 – клен, 5 – тополь. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Таблица 2. Положение максимумов полос (см^{-1}) яблочного и базидиального пектина разных субстратов

Яблочный пектин	Пектин из <i>Inonotus hispidus</i> , субстрат Софора японская (<i>Styphnolobium japonicum</i>)	Пектин из <i>Inonotus hispidus</i> , субстрат Тополь (<i>Populus</i>)	Пектин из <i>Inonotus hispidus</i> , субстрат Тутовник (<i>Morus</i>)	Пектин из <i>Inonotus hispidus</i> , субстрат Клен (<i>Acer</i>)	Пектин из <i>Inonotus hispidus</i> , субстрат Грецкий орех (<i>Juglans regia</i>)	Преимущественные типы колебаний
3226–3443	3298	3329	3327	3338	3317	$\nu(\text{OH})_C$, $\nu(\text{H}_2\text{O})$
2935	–	–	–	–	–	Вазелиновое масло
2919	2900	2993	2899	2891	2893	$\nu(\text{CH})$
2846	2160	–	–	–	2150	$\nu(\text{CH})$
1742	1739	1733	1732	1732	1730	$\nu(\text{C}=\text{O})_E$
1617	1647	1647	1645	1645	1637	
1435	1419	1435		1423	1419	$\delta_{as}(\text{CH}_3)_E$
1374	1363	1368	1371	1367	1363	$\delta_s(\text{CH})_E$
1305	–	–	1317	1317	–	$\delta(\text{CH})_K$
1276	1259	1259–1276	1259	1259	1259	
1146	–	1152	1153	1155	1155	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1103	–	–	–	–	–	$\nu\delta(\text{C}-\text{OH})_C$ $\nu(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{O})_K$
1021	1010	1020	1020	1018	1020	$\nu(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{O})_K$
955	918	894	896	896	–	$\gamma(\text{OH})_C$
882	–	–	–	–	–	$\rho(\text{CH}_3)_E$
782, 721, 667, 619, 535, 514, 502	767, 644, 567, 545	607	646, 596, 422	644, 594, 457	607, 563	Пульсационные колебания пиранозных колец

литературе, позволило выявить основные функциональные группы полос поглощения полученных образцов пектина (табл. 2).

В области $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивная широкая асимметричная полоса, соответствующая валентным колебаниям групп $-\text{OH}$. Воздушно-сухие пектины содержат влагу, поэтому валентные колебания воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$ перекрываются полосами $\nu(\text{OH})_C$ гидроксидов пектина.

Область $2000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$. Здесь возможно поглощение, относящееся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ трех групп: $1717\text{--}1733$, $1636\text{--}1647\text{ см}^{-1}$ [25]. При подготовке образцов пектина для записи спектров происходит замещение водорода карбоксильной

группы на ионы калия. Это приводит к появлению удвоения некоторых полос и к уменьшению интенсивности полосы 1740 см^{-1} . Интенсивность полос поглощения при 1550 см^{-1} согласуется с содержанием метоксильных групп в образцах, при $1317\text{--}1435\text{ см}^{-1}$ интенсивная полоса поглощения наблюдается у базидиального пектина.

В табл. 3 представлены физико-химические свойства полученных нами пектиновых веществ из базидиальных грибов *Inonotus hispidus* различных субстратов.

Выделенные пектиновые вещества в одинаковых условиях из базидиального гриба *Inonotus hispidus* из разных субстратов по внешним данным представляют собой порошки от светло-

Таблица 3. Физико-химические показатели пектина *Inonotus hispidus* разных субстратов

Пектин из трутовика щетинистоволового (<i>Inonotus hispidus</i>) разных субстратов	Содержание, %				Степень этерификации, %
	свободные карбоксильные группы	этерифицированные карбоксильные группы	общее количество карбоксильных групп	–OCH ₃	
Софора японская (<i>Styphnolobium japonicum</i>)	2.25 ± 0.13	1.8 ± 0.13	4.05 ± 0.12	7.56 ± 0.13	44.44 ± 0.13
Тополь (<i>Populus</i>)	2.7 ± 0.15	2.25 ± 0.13	4.95 ± 0.13	7.73 ± 0.15	45.45 ± 0.11
Грецкий орех (<i>Juglans regia</i>)	2.25 ± 0.11	1.12 ± 0.15	3.37 ± 0.11	5.72 ± 0.12	33.33 ± 0.12
Тутовник (<i>Morus</i>)	3.15 ± 0.13	1.35 ± 0.10	4.5 ± 0.13	5.16 ± 0.13	30.00 ± 0.14
Клен (<i>Acer</i>)	3.37 ± 0.14	1.8 ± 0.11	5.17 ± 0.14	5.96 ± 0.11	34.78 ± 0.13

Таблица 4. Распределение размера частиц полученных пектинов *Inonotus hispidus* из разных субстратов

Пектин из <i>Inonotus hispidus</i> разных субстратов	Гидродинамический диаметр, нм	Полидисперсность, %	Коэффициент диффузии
Софора японская (<i>Styphnolobium japonicum</i>)	116.703	19.429	4.203
Тополь (<i>Populus</i>)	132.468	24.08	3.703
Грецкий орех (<i>Juglans regia</i>)	111.346	17.21	4.059
Тутовник (<i>Morus</i>)	145.349	21.29	3.375
Клен (<i>Acer</i>)	100.087	16.69	4.901

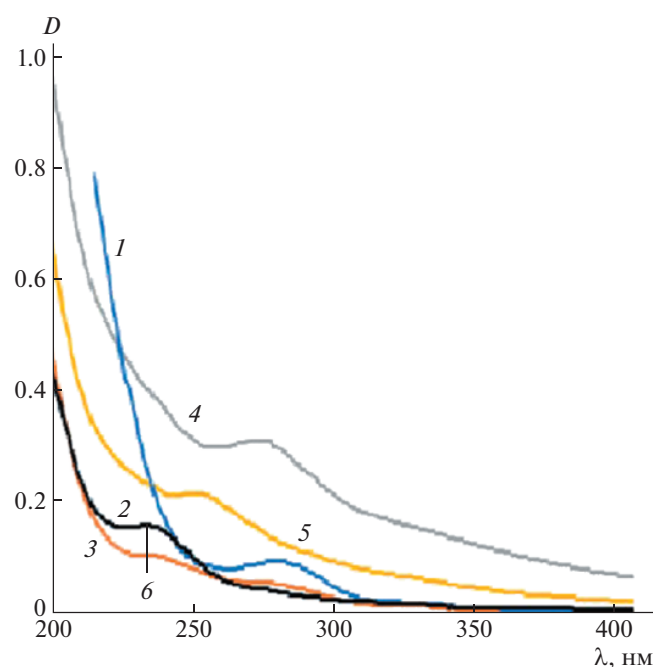


Рис. 2. УФ-спектры пектиновых веществ из базидиального трутового гриба *Inonotus hispidus* разных субстратов и яблочного пектина: 1 – софора японская, 2 – грецкий орех, 3 – тутовник, 4 – клен, 5 – тополь, 6 – яблочный пектин.

желтого до светло-коричневого цвета. По степени этерификации их можно отнести к средноэтерифицированным пектинам. Значения степени этерификации изученных пектинов находятся в пределах 30–45.45%, содержание метоксильных групп – в интервале 5.16–7.73%, содержание свободных карбоксильных групп достигает 2.25–3.37%.

Пики поглощения УФ-спектров, характерные для пектиновых веществ, выделенных из базидиальных грибов, по сравнению с яблочным пектином, находятся в диапазоне от 239 до 284 нм (рис. 2).

В работе изучен размер частиц образцов пектиновых веществ.

Из табл. 4 видно, что параметры гидродинамического диаметра изученных пектинов лежат в интервале 100.087–145.349 нм, индекс полидисперсности достигает 16.69–24.08%, коэффициент диффузии находится в диапазоне 3.375–4.901. Исследования показали, что образцы пектинов состоят из компонентов разной молекулярной массы.

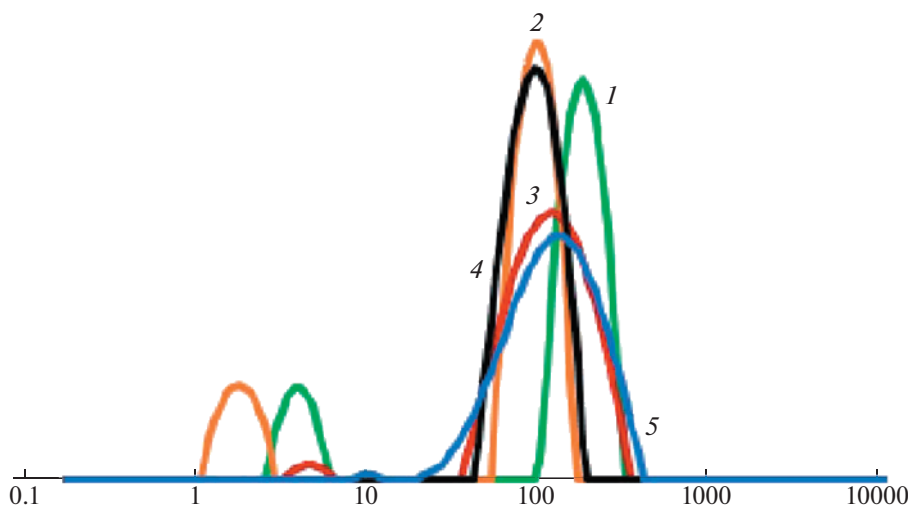


Рис. 3. Распределение пектиновых наночастиц по размерам: 1 – софора японская, 2 – грецкий орех, 3 – тутовник, 4 – клен, 5 – тополь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из базидиального трутового гриба *Inonotus hispidus*, собранного из разных субстратов, в лабораторных условиях выделены пектиновые вещества в чистом виде.

Установлено, что выход пектиновых веществ из базидиального трутового гриба *Inonotus hispidus* зависит от вида субстрата.

Выделенные из базидиального трутового гриба *Inonotus hispidus*—разных субстратов пектиновые вещества охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, на основе которых вычислено содержание свободных и этерифицированных карбоксильных групп, общее количество карбоксильных групп, метоксильных групп, степень этерификации и определена ММ, а также размер частиц их водных растворов.

Показано, что по основным характеристикам выделенные в настоящей работе продукты сопоставимы с пектинами, выделяемыми из традиционного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y.H., Niu Y.B., Wu H.J., Sun Y., Li Q.A., Kong X.H., Liu L., Mei Q. // *J. Food Sci.* 2010. V. 75. № 8. P. 224.
2. Cheng H., Li S., Fan Y., Gao X., Hao M., Wang J., Zhang X., Tai G., Zhou Y. // *Medical Oncology.* 2011. V. 28. № 1. P. 175.
3. Yapo B.M. // *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 86. P. 373.
4. Guo X., Meng H., Zhu S., Tang Q., Pan R., Yu S. // *Carbohydr. Polym.* 2016. V. 136. P. 316–321.
5. Westereng B., Michaelsen T.E., Samuelsen A.B., Knutsen S.H. // *Carbohydr. Polym.* 2008. V. 72. № 1. P. 32.
6. Maxwell E.G., Belshaw N.J., Waldron K.W., Morris V.J. // *Trends Food Sci. Technol.* 2012. V. 24. № 2. P. 64.
7. Золотарева А.М., Чуркина Т.Ф., Цыбикова Д.Ц., Бабурева Ц.М. // *Химия растительного сырья.* 1998. № 1. С. 29.
8. Аверьянова Е.В., Школьникова М.Н. Пектин: методы выделения и свойства. Бийск: Изд-во Алтайского гос. техн. ун-та им. И.И. Ползунова, 2015.
9. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. М.: Дели, 2000.
10. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Коновалов А.И., Выштакалюк А.Б., Цепяева О.В., Миндубаев А.З., Миронова Л.Г., Зобов В.В. Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность. Казань: Печать Сервис-XXI век, 2011.
11. Mc Cann M.C., Roberts K. // *Pectins and Pectinases: Proceedings of an International Symposium.* Wageningen, the Netherlands, 1996. P. 91.
12. Carpita N.C., Gibeaut D.M. // *Plant J.* 1993. P. 1130.
13. Cathala B., Chabbert B., Joly C., Dole P., Monties B. // *Phytochem.* 2001. V. 56. № 2. P. 195.
14. Galant A.L., Luzio G.A., Widmer W.W., Cameron R.G. // *Food Hydrocolloids.* 2014. V. 35. P. 661.
15. Oechslein R., Lutz M.V., Amado R. // *Carbohydr. Polym.* 2003. V. 51. P. 301.
16. Abdel-Massih R.M., Rizkallah H.D., Saif Al-Din R., Baydoun E.A.H., Brett C.T. // *J. Plant Physiol.* 2007. V. 164. P. 1.
17. Wu Y., Ai L., Wu J., Cui S.W. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2013. V. 56. P. 76.

18. *Oomen R.J.F.J., Doeswijk'-Voragen C.H.L., Bush M.S., Vincken J.P., Borkhardt B., van den Broek L.A.M., Corsar J., Ulyskov P., Voragen A.G.J., McCann M.C., Visser R.G.F.* // *Plant J.* 2002. V. 30. № 4. P. 403.
19. *McKenna B.A., Nicholson T.M., Wehr B.J., Menzies N.W.* // *Carbohydr. Res.* 2010. V. 345. P. 1174.
20. *Ефремов А.А., Кондратюк Т.А.* // *Химия растительного сырья.* 2008. № 4. С. 171.
21. *Горшкова Т.А.* Растительная клеточная стенка как динамичная система. М.: Наука, 2007.
22. *Ovodov Yu.S.* // *Russ. J. Bioorganic Chem.* 2009. V. 35. № 3. P. 269.
23. *Бодякина И.М., Багрянцев В.А., Котов В.В., Лукин А.Л.* // *Вестн. ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация.* 2012. № 2. С. 9.
24. *Иванова Н.В., Попова О.В., Бабакин В.А.* // *Химия растительного сырья.* 2003. № 4. С. 43.
25. *Хайтметова С.Б., Тураев А.С., Мухитдинов Б.И., Халилова Г.А.* // *Химия растительного сырья.* 2021. № 4. С. 75.
26. *Филиппов М.П.* Инфракрасные спектры пектиновых веществ. Кишинев: Штиинца, 1978.

УДК 541.64:539.2

ВОЗМОЖНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS

© 2022 г. О. Н. Карпов^а, Д. С. Бондаренко^а, Я. И. Дериков^а, А. В. Финько^{а,б},
Г. А. Шандрюк^а, Р. В. Тальрозе^{а,*}

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: rtalroze@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Методом полимеризации по механизму обратимой передачи цепи осуществлен синтез жидкокристаллического полимера поли[4-(ω -акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты]. В результате реакции лигандного обмена квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро–оболочка с градиентным составом составляющих элементов, стабилизированных олеиновой кислотой (в сочетании с триоктилфосфином), на поверхности появляются лиганды на основе 4-(ω -акрилоилоксигексил-окси)бензойной кислоты, связь которых обеспечивается взаимодействием карбоксильных групп с поверхностью квантовых точек за счет ионного связывания. В условиях полимеризации с обратимой передачей цепи 4-(ω -акрилоилоксигексил-окси)бензойной кислоты в растворе в смеси с исходными квантовыми точками происходит образование полимера, в котором часть фрагментов бензойной кислоты связываются с квантовыми точками, а часть из них сохраняют способность к образованию циклических димеров. Полученный продукт полимеризации становится не растворимым в органических растворителях, что, скорее всего, указывает на то, что процесс полимеризации сопровождается сшиванием. Прямое смешение квантовых точек с поли[4-(ω -акрилоилоксигексил-окси)бензойной кислотой] в растворе приводит к частичному замещению олеиновой кислоты на звенья макромолекул при сохранении жидкокристаллического состояния системы в целом при содержании квантовых точек до 50 мас. % в составе композита.

DOI: 10.31857/S2308113922700061

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых композиционных материалов на основе квантовых точек, внедренных в полимерную матрицу, является важным элементом современных нанотехнологий. В материалах такого типа необходимо, чтобы квантовые точки не только не теряли своей способности к фотолюминесценции, а в некоторых случаях даже усиливали ее за счет взаимодействия с полимерными лигандами определенного строения. Это обеспечивает возможность создания фотолюминесцирующих тонкопленочных сред и покрытий. Существенным шагом вперед являются квантовые точки, помещенные в полимерные матрицы в условиях химического связывания. С точки зрения полимеризации мономера с поверхности квантовых точек был опубликован целый ряд работ, в которых шла речь об использовании нано-

частиц, поверхность которых модифицирована инициатором полимеризации. Такая наночастица может выступать в качестве комбинированного инициатора, способствующего росту макромолекул “с поверхности”. Критическое условие для прохождения такой полимеризации – соответствие состояния поверхности наночастиц и условий полимеризации. Отметим также, что поверхность наночастиц выгодно отличается от плоской поверхности в связи с тем, что кривизна поверхности может стерически препятствовать плотной упаковке центров полимеризации на поверхности и тем самым приводить к большей эффективности процесса. Методы, использовавшиеся для инициирования полимеризации с поверхности, включают контролируемую радикальную полимеризацию с переносом атома [1–4], “живую” катионную и анионную полимеризацию [5, 6], реак-

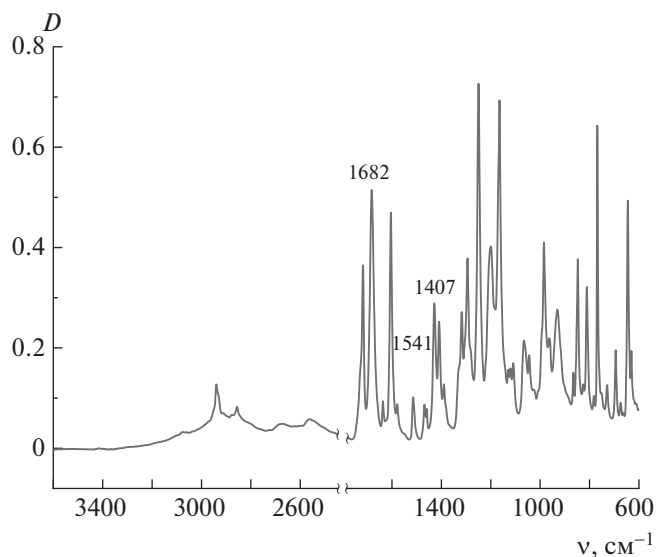


Рис. 1. ИК-спектр БК-6А. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

цию метатезисной полимеризации с раскрытием норборненового цикла [7], а также радикальную полимеризацию, индуцированную нитроксильными радикалами с поверхности квантовых точек [8, 9]. Следует особо отметить работы Т. Emrick с сотрудниками [7, 10, 11], которые окончательно подтвердили работоспособность метода полимеризации с поверхности с участием квантовых точек полупроводников и тем самым продемонстрировали возможность химического связывания неорганических наночастиц с полимерной матрицей, когда речь идет о гибридных материалах.

Возникает вопрос, возможно ли осуществить получение такого композита в условиях, когда молекулы мономера выступают в качестве лигандов, стабилизирующих квантовые точки, и вступают в реакцию полимеризации или сополимеризации, будучи помещенными в соответствующий золь-образующий растворитель для квантовых точек.

Цель настоящей работы – получение ответа на этот вопрос и сравнение термических и оптических свойств материалов со свойствами гибридного нанокompозита, синтезируемого в условиях лигандного обмена, когда полимер замещает низкомолекулярный лиганд на поверхности в результате химического связывания с поверхностью наночастиц.

В качестве основного объекта исследования был выбран акриловый мономер, 4-(ω-акрилоилоксигексилокси)бензойная кислота (**БК-6А**), синтез и структура которого была исследована ранее [12, 13]. Сам по себе этот мономер, как и полимер на его основе, образует жидкокристаллическую фазу за счет водородного связывания карбоксильных групп, формирующих мезогеноподобные фрагменты.

ческую фазу за счет водородного связывания карбоксильных групп, формирующих мезогеноподобные фрагменты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

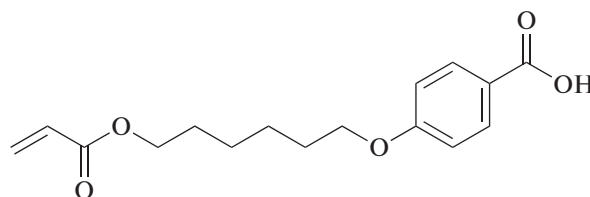
Реагенты и растворители

В работе использовали оксид кадмия (“Fluka”), олеиновую кислоту (“Strem Chemicals”), 1-октадецен (“Merck”, ≥99%), селен (“Riedel-de Haën”), триоктил-фосфин (“Fluka”, 90%), оксид цинка (“Alfa Aesar”), серу, диоксан (“Fluka”, ≥99%), 2-циано-2-пропил-додecilтретиокарбонат, 2-(додecil-тиокарбонотиолти) пропановую кислоту, 2-(додecil-тиокарбонотиолти)-2-метилпропановую кислоту, 2М раствор триметилсилилдиазометана в гексане.

Растворители: этиловый спирт, толуол, гексан, ацетон, диоксан, тетрагидрофуран. Все использованные в синтезах растворители предварительно перегоняли.

Синтез мономера

Синтез 4-(ω-акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты (мономер БК-6А)



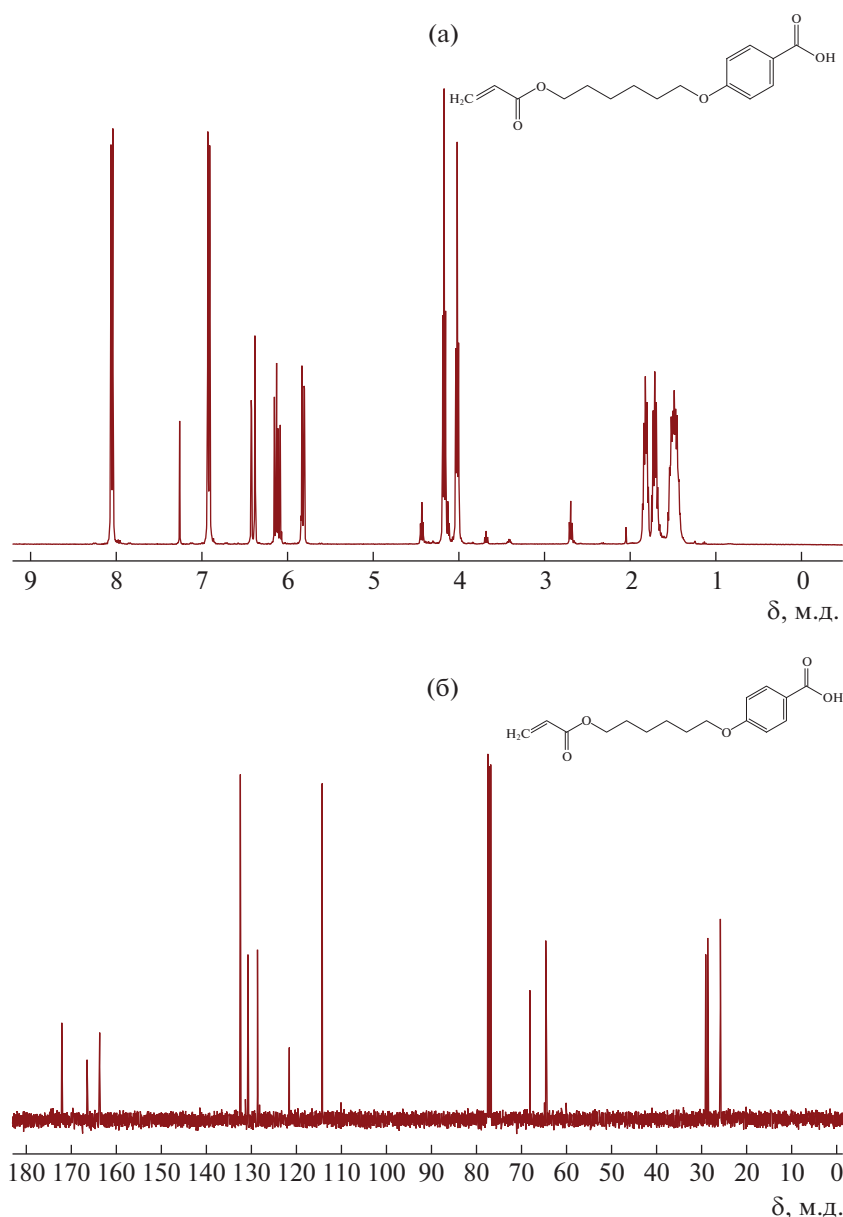


Рис. 2. Спектры ЯМР ¹H (а) и ЯМР ¹³C (б) мономера БК-6А.

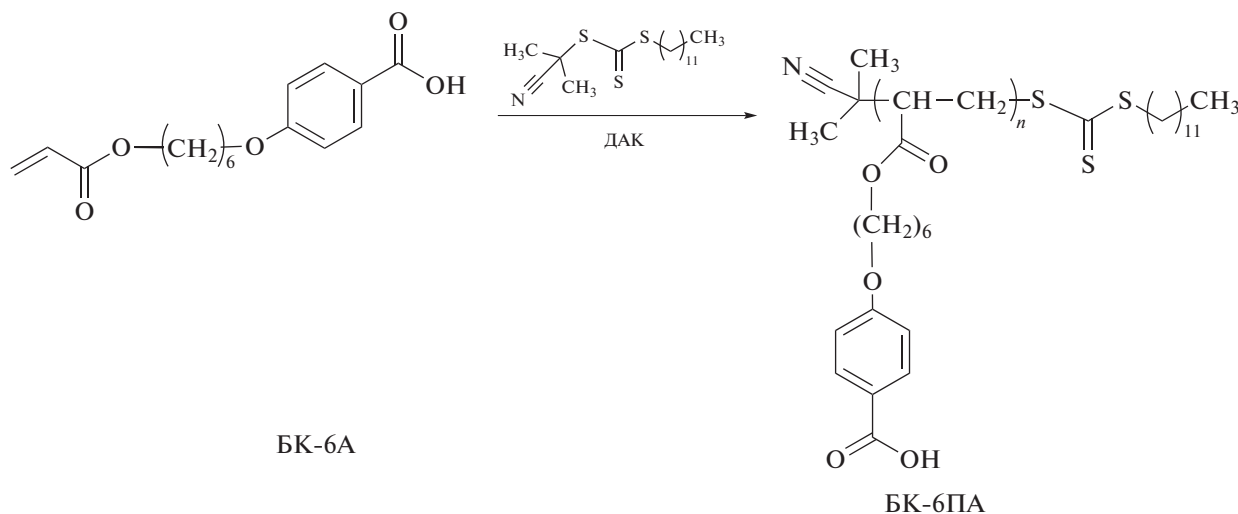
осуществляли в две стадии по методике, детально описанной в работе [12]. На рис. 1 и 2 представлены ИК- и ЯМР-спектры мономера.

ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃) δ = 1.42–1.56 (м, 4Н, 2СН₂), 1.68–1.75 (м, 2Н, СН₂), 1.79–1.86 (м, 2Н, СН₂), 4.02 (т, J = 6.4 Гц, 2Н, СН₂), 4.17 (т, J = 6.6 Гц, 2Н, СН₂), 5.82 (дд, J = 10.4, 1.4 Гц, 1Н, СН₂), 6.12 (дд, J = 17.3, 10.4 Гц, 1Н, СН), 6.40 (дд, J = 17.3, 1.4 Гц, 1Н, СН₂), 6.92 (д, J = 8.9 Гц, 2Н, Н_{Ar}), 8.05 (д, J = 8.8 Гц, 2Н, Н_{Ar}).

ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃) δ 25.81, 25.83, 28.6, 29.1, 64.6, 68.1, 114.3 (2С), 121.6, 128.6, 130.8, 132.5 (2С), 163.7, 166.5, 172.1.

Синтез полимера

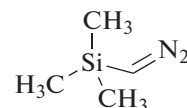
Полимеризацию БК-6А проводили методом контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). В результате был получен поли[4-(ω-акрилоилоксигексилокси)бензойная кислота (БК-6ПА):



Полимеризацию осуществляли с тремя различными ОПЦ-агентами, представленными в табл. 1.

Все синтезы вели при одних и тех же условиях. Различие заключалось только в строении ОПЦ-агента. Реакцию проводили по следующей методике: 0.5 г (1.7 ммоль) мономера БК-6А растворяли в 1 мл диоксана, к нему добавляли 1.4 мл раствора (диоксана), содержащего 0.0048 г ОПЦ-агента и 0.0002 г (0.0014 ммоль) инициатора. Полученный раствор переносили в ампулу для полимеризации, дегазировали трехкратным перемораживанием под вакуумом и запаивали. Смесь нагревали на масляной бане при температуре 80°C в течение 48 ч. Полимер очищали переосаждением в этиловом спирте (10 мл): при перемешивании по каплям добавляли раствор полимера, синтезированного путем растворения реакционной смеси в 5 мл ТГФ, после чего центрифугировали в течение 30 мин (6000 об/мин). Для более полной очистки переосаждение проводили 3 раза. Продукты полимеризации БК-6А, полученные с раз-

ным ОПЦ-агентом, анализировали методом ГПХ. Наличие карбоксильной группы на концах боковых цепей полимеров не позволило провести процесс хроматографии напрямую в связи с необратимой адсорбцией макромолекул в колонке. В этой связи для выполнения ГПХ было необходимо осуществить метилирование карбоксильных групп полимера. Метилирование вели по следующей методике: 2.5 мг полимера БК-6ПА растворяли в 1 мл ТГФ, продували аргоном и не прекращая подавать аргон вводили 0.2 мл 2М раствора триметилсилилдиазометана в гексане:



Полученную смесь оставляли на 1 сутки при комнатной температуре, после чего без дополнительной очистки проводили анализ ГПХ. В качестве примера на рис. 3 представлена гель-хроматограмма продукта полимеризации с участием

Таблица 1. Структурная формула и молекулярная масса ОПЦ-агентов, используемых для полимеризации БК-6А

ОПЦ-агент	Структурная формула	ММ
2-циано-2-пропил-додecilтритиокарбонат (CPDC)		346
2-(додecilтиокарбонотиолтио)пропановая кислота (ДТРА)		351
2-(додecilтиокарбонотиолтио)-2-метилпропановая кислота (ДТМРА)		365

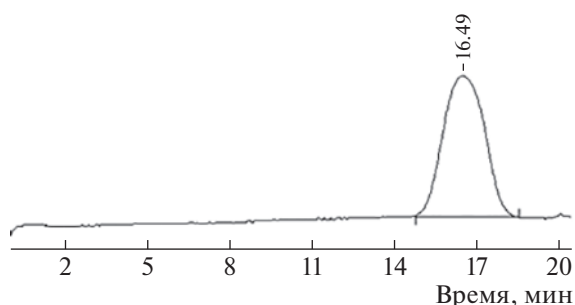


Рис. 3. Гель-хроматограмма полимера БК-6ПА, полученного с ОПЦ-агентом CPDC.

ОПЦ-агента CPDC, а в табл. 2 – значения выхода процесса полимеризации и молекулярно-массовое распределение.

Совокупность результатов показывает, что практически независимо от ОПЦ-агента образующиеся полимеры БК-6ПА имеют достаточно близкие молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение, а также практически совпадающие температуры фазовых переходов.

В этой связи для дальнейших экспериментов был выбран один из синтезированных гомополимеров, характеризующий наиболее узкой дисперсией, а именно CPDC.

Синтез квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро–оболочка

Синтез наночастиц проводили по следующей методике: оксид кадмия (0.4 ммоль), ацетат цинка (4 ммоль) и олеиновую кислоту (17.6 ммоль) смешивали в 20 мл 1-октодецена и переливали в круглодонную колбу объемом 50 мл. Смесь постепенно нагревали, перемешивая, откачивая и продувая аргоном для удаления побочных продуктов реакции, до полного растворения (170°C). Затем температуру увеличивали до 280°C и в раствор вводили 0.4 ммоль порошка Se и 4 ммоль порошка серы, растворенных в 3 мл триоктилфосфина. Далее, выдержав реакционную смесь в течение 5 мин, ее быстро охлаждали до комнатной температуры, чтобы остановить рост наночастиц. Полученные квантовые точки очищали переосаждением в ацетон из золя в 1-октадеcene. Осадок рас-

Таблица 2. Выход реакции и основные молекулярно-массовые характеристики БК-6ПА, а также температуры стеклования и изотропного перехода в зависимости от ОПЦ-агента

ОПЦ-агент	Выход, %	M_w	M_w/M_n	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{из}, ^\circ\text{C}$
CPDC	65	16300	1.3	90	176.0
DTPA	55	17900	1.4	91	175.9
DTMPA	72	19300	1.5	92	176.5

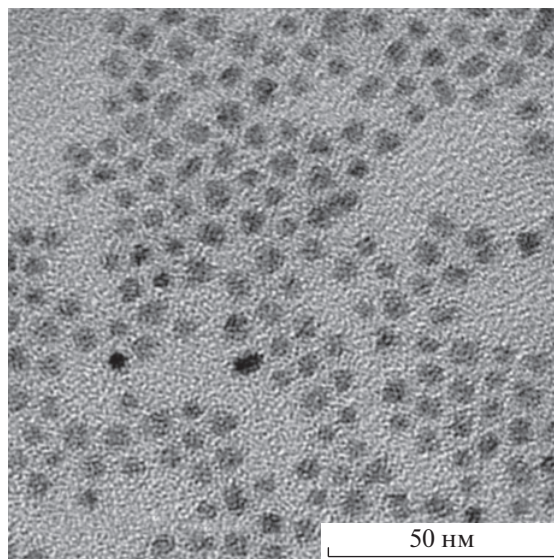


Рис. 4. Оптическая микрофотография квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой и триоктилфосфином.

творяли в ТГФ и высаживали ацетоном (2 раза). После очистки квантовые точки растворяли в ТГФ и определяли их концентрацию в золе путем сушки известного объема до постоянной массы. В результате были получены квантовые точки CdSe/ZnS, стабилизированные олеиновой кислотой и триоктилфосфином. Средний размер получаемых квантовых точек CdSe/ZnS составляет 4.5 нм (рис. 4) [14].

Спектры фотолюминесценции и поглощения квантовых точек CdSe/ZnS представлены на рис. 5. Спектр фотолюминесценции снимали при возбуждении лазером с длиной волны 520 нм (рис. 5).

Синтез квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных БК-6А

Синтез проводили путем замены олеиновой кислоты на поверхности квантовых точек мономером БК-6А. Поскольку реакция обмена лигандами является равновесной, для смещения равновесия в сторону образования квантовых точек, стабилизированных БК-6А, в реакционную смесь вводили мономер в пятикратном избытке по массе.

Композиты были получены с использованием золя квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой с известной концентрацией (0.0067 г/мл) в ТГФ. Для синтеза наночастиц, стабилизированных мономером, золь квантовых точек объемом 1.5 мл, содержащий 0.01 г квантовых точек, по каплям добавляли в раствор ТГФ объемом 1 мл, в котором растворено 0.05 г

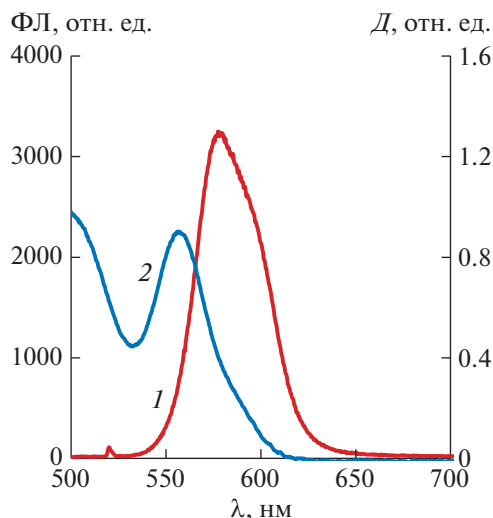


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) (1) и поглощения (2) квантовых точек CdSe/ZnS в ТГФ.

мономера БК-6А при перемешивании, продували аргоном и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 суток. Для удаления избытка мономера, который не прореагировал с поверхностью наночастиц, было подобрано соотношение растворитель—осадитель (ТГФ—гексан), при котором более тяжелые квантовые точки с мономером на поверхности выпадали в осадок при центрифугировании (6000 об/мин, 5 мин), а несвязанный мономер оставался в растворе. В результате получали в осадке целевой продукт красного цвета. При этом раствор не имел никакой окраски, что свидетельствует об отсутствии квантовых точек, не прореагировавших с мономером. После сушки композита до постоянной массы он был проанализирован методом ИК-спектроскопии.

Синтез БК-6ПА в присутствии квантовых точек CdSe/ZnS

ОПЦ-полимеризацию мономера БК-6А осуществляли в присутствии квантовых точек CdSe/ZnS с олеиновой кислотой на поверхности. В качестве ОПЦ-агента использовали СДРС. Полимеризацию проводили по следующей методике: 0.08 г (0.27 ммоль) мономера БК-6А растворяли в 1.2 мл ТГФ, к нему добавляли 0.25 мл раствора, содержащего 0.78 мг (0.0023 ммоль) ОПЦ-агента СДРС, 0.35 мл раствора инициатора ДАК (0.037 мг, 0.00023 ммоль) и 0.004 г квантовых точек, растворенных в 0.6 мл ТГФ (суммарный объем смеси 2.4 мл). Количество квантовых точек по отношению к мономеру составило 5 мас. %. Раствор переносили в ампулу для полимеризации, дегазировали трехкратным перемораживанием под вакуумом и запаивали. Смесь нагревали на

масляной бане при температуре 80°C на 48 ч. После 48 ч в реакционной смеси наблюдали красный осадок и бесцветный раствор. Ампулу вскрывали и заливали в нее 3 мл ТГФ. Смесь держали на ультразвуковой ванне и получили красную мелкодисперсную взвесь, которую извлекли из ампулы. Очистку проводили высаживанием гексаном и центрифугировали 4000 об/мин в течение 5 мин. В результате образовывался целевой продукт в виде красного осадка.

Синтез смешанных композиций БК-6ПА с квантовыми точками

Для получения композитов с содержанием квантовых точек 1, 5, 10, 20 и 30 мас. % к растворам объемом 1 мл, содержащим 0.04 г полимера (в ТГФ) по каплям при перемешивании добавляли золи квантовых точек в ТГФ объемом 1 мл, содержащие 0.0004, 0.002, 0.004, 0.01 и 0.017 г соответственно. После этого реакционную смесь продували аргоном в течение 10 мин и оставляли на 1 сутки при комнатной температуре. Для очистки целевого продукта от образующейся в процессе реакции олеиновой кислоты реакционную смесь высаживали гексаном. Раствор при переосаждении был бесцветным, что указывает на отсутствие квантовых точек, стабилизированных олеиновой кислотой, и полноту прохождения реакции замены лигандов на поверхности наночастицы. Полученные смеси анализировали методом ДСК (рис. 6).

Приборы и методы исследования

ДСК анализ. ДСК-анализ проводили на калориметре DSC823^с фирмы “Mettler Toledo” с сенсором FSR 5 и блоком охлаждения на жидком азоте. Масса навесок исследуемых образцов составила около 25 мг. Образцы помещали в алюминиевые тигли объемом 40 мкл и закрывали перфорированной крышкой. Перфорация крышки тигля обеспечивает свободный обмен с атмосферой печи прибора и получение результатов при постоянном давлении. Нагревание образцов осуществляли в атмосфере аргона. Скорость подачи аргона 70 мл/мин. Результаты измерения обрабатывали с помощью сервисной программы STARe. Точность измерения составляла ± 0.3 К для определения температуры и ± 1 Дж/г для определения энтальпии.

Гель-проникающая хроматография. Молекулярно-массовые характеристики полимера получали методом гель-проникающей хроматографии на модульном жидкостном хроматографе высокого давления, оснащенном насосом Lab Alliance Series 1500 Constant Flow Pump (“Scientific Systems”) и детектором “Refractive Index Detector 2142” (LKB, Bromma). Использовали последовательно

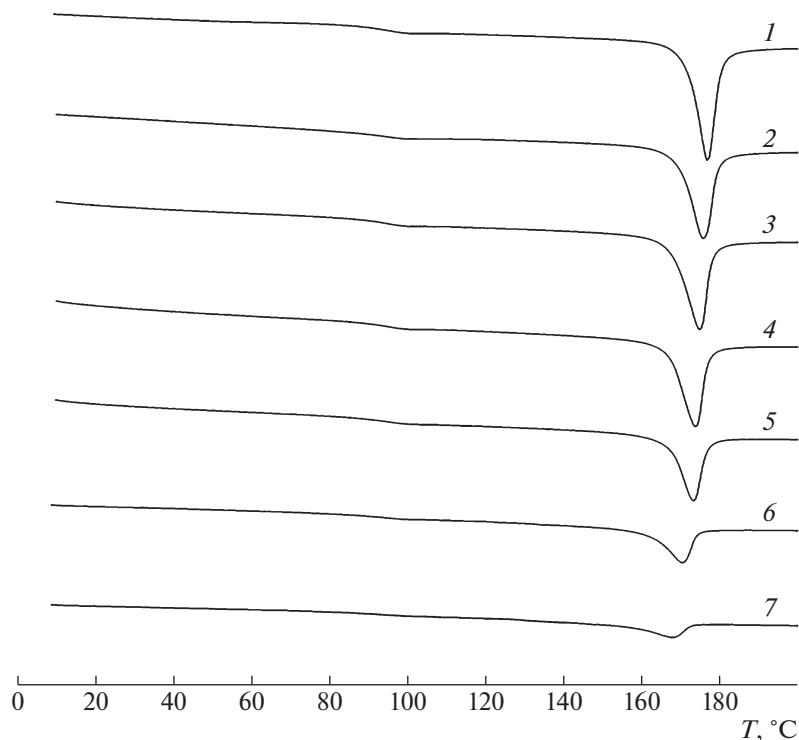


Рис. 6. ДСК БК-6ПА (1) и его смесей с квантовыми точками CdSe/ZnS (2–7). Содержание квантовых точек 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6) и 50 мас. % (7).

подключенные колонки Waters WAT054460 и TOSOH Biosep G3000HHR со сшитым полистиролом в качестве наполнителя. Элюентом служил ТГФ. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного пакета МультиХром. Молекулярную массу рассчитывали относительно полистирольных стандартов.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Основные характеристики синтезированного мономера получали на спектрометре “MSL-300” (“Bruker”, Германия) на частоте 300 МГц. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C полимеров регистрировали на спектрометре “Avance™ 600” (“Bruker”, Германия). Рабочая частота по протонам и ядрам ^{13}C составляет 600.22 и 150.925 МГц соответственно. Химические сдвиги протонов и ядер ^{13}C определяли относительно остаточного сигнала хлороформа (7.27 м.д.) или сигнала CDCl_3 (77 м.д.) и пересчитывали к тетраметилсилану. Точность была не хуже химических сдвигов не хуже 0.001 м.д. и 0.03 м.д. соответственно.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры регистрировали в режиме отражения на ИК-фурье-спектрометре IFS-66v/s (“Bruker”) с приставкой НПВО (скан 50, кристалл ZnSe, разрешение 2 см^{-1} , диапазон $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Спектры обрабатывали в программном пакете OPUS-7.

Фотолюминесцентная спектроскопия. Спектры фотолюминесценции растворов регистрировали

с помощью спектрометра “USB 2000” (“Ocean Optics”, США) в геометрии, близкой к 90° , с использованием герметичных стеклянных оптических кювет. Управляющее программное обеспечение – программный пакет SpectraSuite (Ocean Optics, США). Все компоненты измерительной системы были изолированы от попадания света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор мономера БК-6А предполагал возможность его использования в качестве стабилизатора квантовых точек CdSe/ZnS. В этом случае карбоксильные группы отвечали за связывание молекул мономера с поверхностью квантовой точки, а наличие акрилатной группы могло бы обеспечить эффект раскрытия двойной связи в условиях протекания процесса полимеризации.

В ИК-спектре мономера БК-6А (рис. 7) имеются все спектральные полосы, характеризующие его структуру: цепочке из 6 метиленовых групп соответствуют полосы $2880\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ от валентных колебаний C–H, полосы в области $1460\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ и 720 см^{-1} относятся к соответствующим деформационным колебаниям, 1,4-замещенное ароматическое кольцо проявляется в виде слабых полос в области 3100 см^{-1} от валентных колебаний связей C–H, $1608, 1513\text{ см}^{-1}$ – от валентных колебаний связей C=C, 775 см^{-1} – от

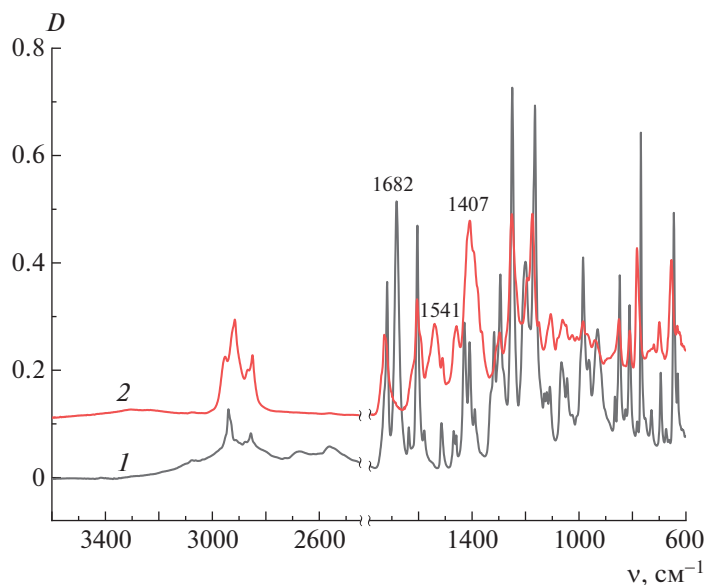
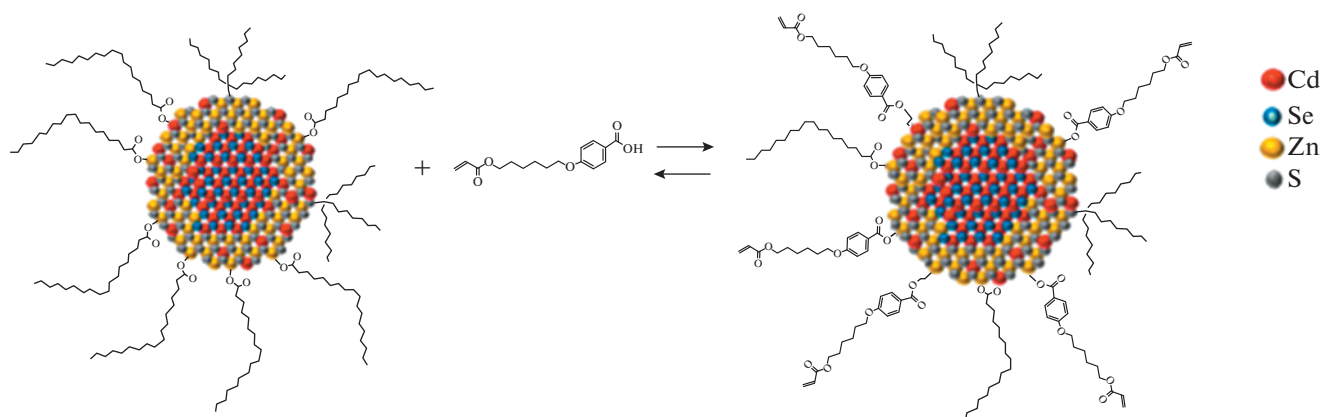


Рис. 7. ИК-спектры БК-6А (1) и квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных мономером БК-6А (2).

деформационных колебаний C–C–H, связи Ph–O–Alk, дают очень интенсивные полосы в области 1250–1000 cm^{-1} . Наконец, присутствие интенсивной полосы при 1682 cm^{-1} отражает наличие связи C=O в карбоксильной группе, но участвующей в водородном связывании, что также подтверждается полосами в области 2500–2700 cm^{-1} .

Поскольку реакция замещения кислоты на поверхности является равновесным процессом, как и отмечалось ранее, мономер для замещения был взят в избытке для смещения реакции в сторону необходимого продукта. Ниже представлена схема реакции замещения олеиновой кислоты на мономер БК-6А на поверхности квантовых точек.



Для подтверждения факта замещения стабилизатора на поверхности квантовых точек на мономер был проведен анализ полученного продукта после очистки от олеиновой кислоты. При сравнении ИК-спектров мономера и квантовых точек с мономером на поверхности (рис. 7) видно, что при переходе от мономера в свободной форме к мономеру на поверхности наночастиц полностью исчезают все признаки димера (полосы в области 2600 cm^{-1}), исчезает и интенсивная

полоса 1682 cm^{-1} от карбоксильной группы. Вместо нее возникают две новые широкие и интенсивные полосы от карбоксилат-иона: 1541 и 1407 cm^{-1} .

Более детально указанные различия можно увидеть на рис. 8. Что касается акрилатной двойной связи, то она явно сохраняется в смеси мономера с квантовыми точками, поскольку полосы от деформационных колебаний C=C–H (полосы 810 и 983 cm^{-1}) сохраняются, но резко падают по интенсивности.

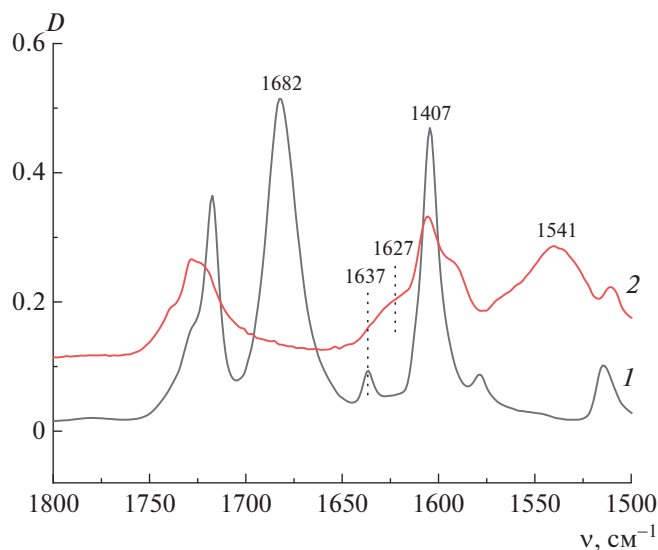


Рис. 8. ИК-спектры БК-6А (1) и его смеси с квантовыми точками CdSe/ZnS в области поглощения связей C=O и C=C (2).

Полоса от валентных колебаний самой двойной связи 1637 см^{-1} сильно уширяется и расщепляется. Все это признаки того, что акрилатная группа скоординирована к металлу на поверхности квантовых точек, образуя комплекс с переносом заряда.

Из результатов анализа методом ИК-спектроскопии следует, что мономер в явном виде присутствует на поверхности квантовых точек, что свидетельствует о прохождении реакции замещения. Однако наряду с образованием солевой связи мономера БК-6А с поверхностью квантовых точек идет формирование комплекса с переносом заряда, когда акрилатная группа также координирует с поверхностью за счет d-орбиталей. Одновременно с этим продукт замещения лигандов на поверхности квантовых точек, очищенный от избытка мономера и квантовых точек, прекращает растворяться. Можно предположить, что координация двойных связей на металл не позволяет осуществить процесс инициирования и роста цепи, а координация может осуществляться двойными связями молекул лигандов, размещенных на поверхности соседних квантовых точек, приводя к образованию «сшитого» продукта, теряющего растворимость. Не исключено, что количество лигандов мономера БК-6А оказалось слишком велико для того, чтобы сохранить растворимость продукта замещения после очистки. В связи с этим на следующем этапе был реализован процесс ОПЦ-полимеризации мономера БК-6А в присутствии квантовых точек CdSe/ZnS. В качестве ОПЦ-агента был использован 2-циано-2-пропил-додецилтретиокарбонат. На рис. 9 при-

веден спектр продукта полимеризации после его выделения и очистки.

В продукте ОПЦ-полимеризации БК-6А в присутствии квантовых точек (рис. 9а, спектр 3) полностью отсутствуют признаки двойной связи в акрилатной группе: исчезли полосы 1637 (C=C) , 983 , 928 , 810 см^{-1} , т.е. полимеризация мономера прошла. При этом все спектральные признаки структуры БК-6ПА (спектр 4) сохраняются: цепочка из 6 метиленовых групп дает достаточно интенсивные полосы 2936 и 2860 см^{-1} от валентных колебаний связей C—H (рис. 9б) и слабую широкую полосу 1460 см^{-1} от деформационных колебаний CCH, *para*-замещенное ароматическое кольцо характеризуется интенсивными полосами 1605 и 1510 см^{-1} от валентных колебаний C=C и полосами средней интенсивности 846 и 773 см^{-1} от неплоских деформационных колебаний CCH, две очень интенсивные полосы 1249 и 1164 см^{-1} относятся соответственно к связям и O—Ph и —CH₂—O. Интенсивная полоса от валентных колебаний связей C=O акрилатной группы в спектре полимера (рис. 9а, спектр 4) лежит при 1729 см^{-1} , в спектре мономера с CdSe/ZnS — при 1726 см^{-1} , а в спектре чистого мономера — при 1717 см^{-1} . Полоса 1678 см^{-1} от связи C=O в карбоксильной группе мономера (спектр 1) полностью исчезает в спектре смеси мономера с квантовыми точками (спектр 2), при этом возникают две новые полосы 1537 и 1411 см^{-1} от карбоксилат иона —C(O)O⁻, т.е. все карбоксильные группы связаны с квантовыми точками ионной связью. В спектре продукта (спектр 3) полоса 1672 см^{-1} проявляется, но интенсивность ее стала значительно ниже, чем в спектре БК-6ПА (спектр 4).

Анализ полученного композита с помощью ДСК и поляризационной оптической микроскопии показал, что в образце, полученном при данных условиях, наблюдается разрушение ЖК-порядка и происходит сшивание в результате химического взаимодействия кислотных групп полимера с квантовыми точками. Чтобы найти условия, при которых в конечном продукте квантовые точки CdSe/ZnS сосуществовали с ЖК-фазой полимера и даже организовывались им, на последнем этапе работы был осуществлен процесс замещения исходных лигандов на синтезированных квантовых точках при смешении их с раствором полимера в различных соотношениях, а именно 1, 10, 20, 30, 40 и 50 мас. % CdSe/ZnS.

На рис. 10 в качестве примера представлено сравнение ИК-спектров смесей БК-6ПА—CdSe—ZnS, в которых содержание квантовых точек составляло 1, 10, 30 и 50 мас. %. Все полосы, характеризующие структуру полимера БК-6ПА сохраняются в спектрах всех четырех композитов:

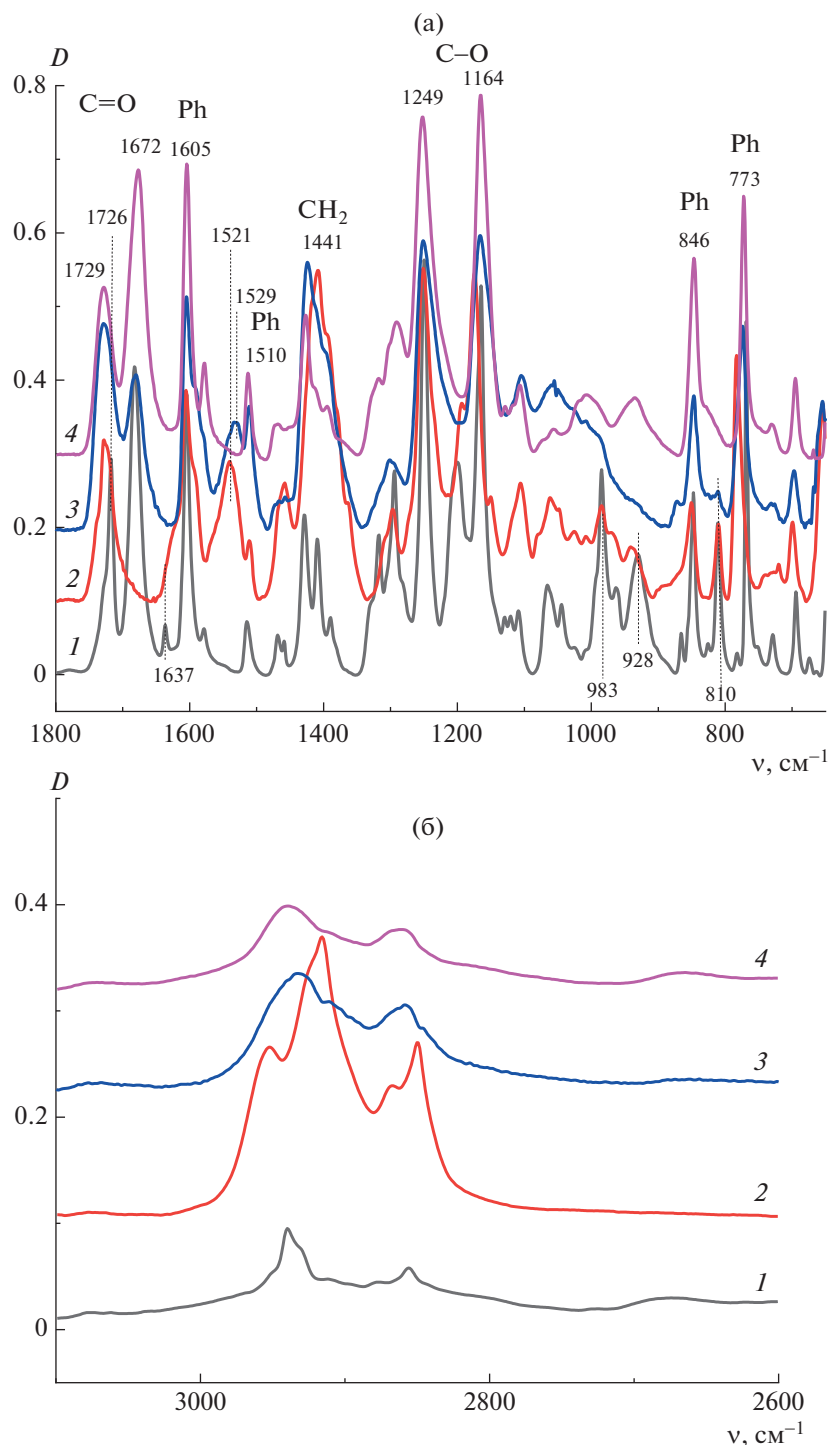


Рис. 9. ИК-спектры БК-6А (1), БК-6А–CdSe/ZnS (2), продукта, образовавшегося после ОПЦ-полимеризации смеси квантовых точек и мономера (3) и БК-6ПА (4). Пояснения в тексте.

цепочка из 6 метиленовых групп характеризуется полосами 2880–2960 cm^{-1} от валентных колебаний C–H (рис. 10а), полосы в области 1460–1380 cm^{-1} и 720 cm^{-1} относятся к соответствующим деформационным колебаниям, 1,4-замещенное ароматическое кольцо характеризуется слабыми полосами в области 3071 cm^{-1} от валентных коле-

баний связей C–H, 1605, 1510 cm^{-1} – от валентных колебаний связей C=C, 846 и 773 cm^{-1} – от деформационных колебаний C–C–H, связи Ph–O–Alk дают очень интенсивные полосы в области 1250–1000 cm^{-1} . Полоса от связи C=O в *n*-акрилатной группе дает в спектре сильную полосу 1731 cm^{-1} (рис. 10б). Все перечисленные полосы практиче-

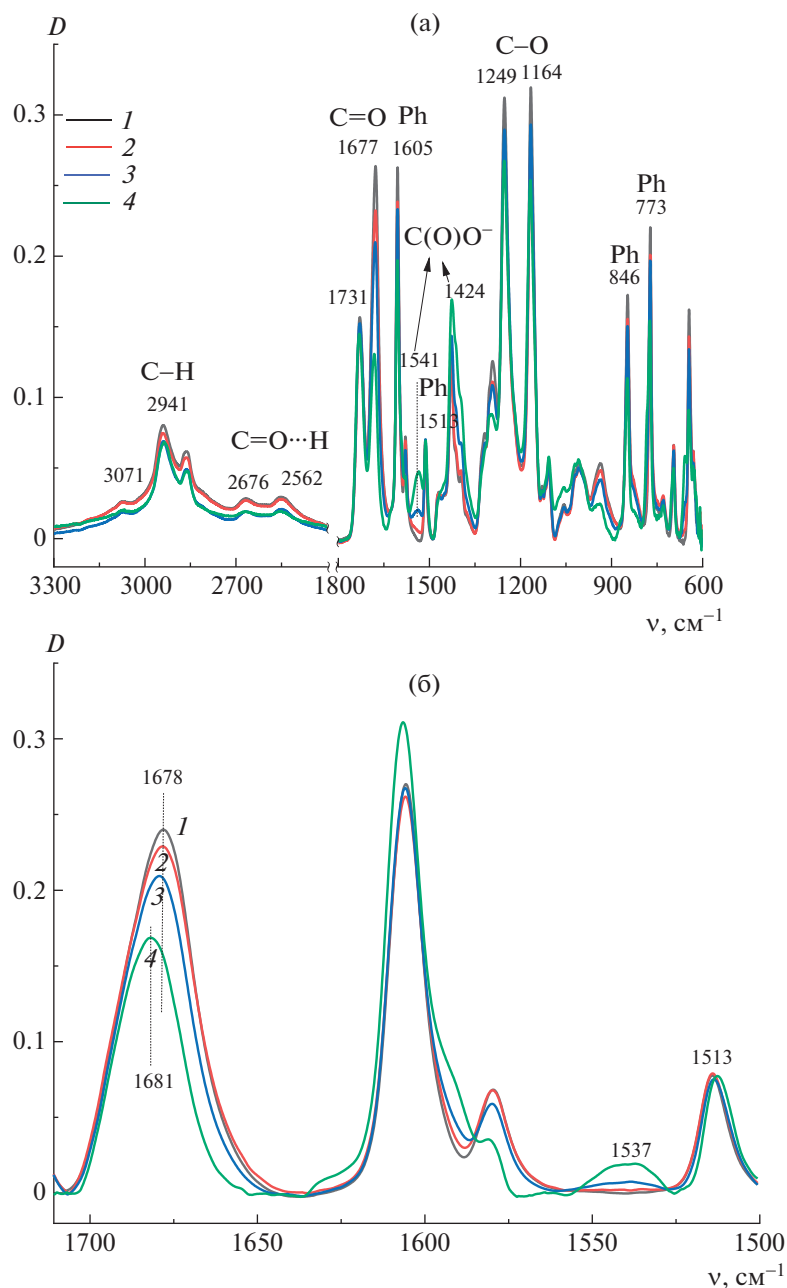


Рис. 10. ИК-спектры смесей БК-6ПА с квантовыми точками CdSe/ZnS (2–4). Содержание квантовых точек 1 (1), 10 (2), 30 (3) и 50 мас. % (4). Пояснения в тексте.

ски не меняют интенсивность при увеличении количества CdSe-ZnS в составе полимера.

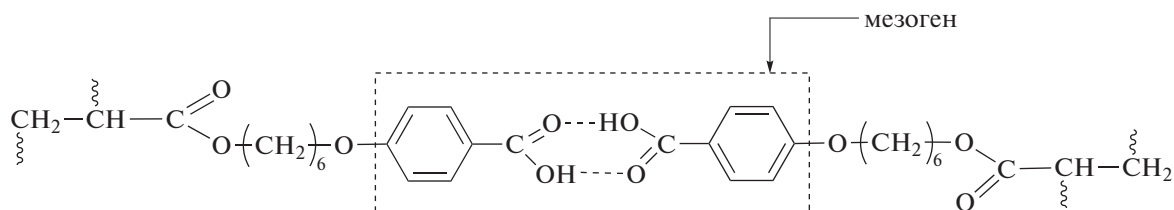
Присутствие в составе полимера БК-6ПА квантовых точек CdSe/ZnS подтверждается появлением в спектре полос 1537 и 1424 cm^{-1} , относящихся к валентным колебаниям (n_{as} и n_s) связи C=O в карбоксилат-ионе. Первая из указанных полос имеет большую полуширину и невысокую интенсивность, а вторая накладывается на полосу деформационных колебаний в метиленовых группах полимера, поэтому в смесях с 1 и 10%

CdSe/ZnS данные полосы практически не фиксируются (рис. 10). При этом интенсивная полоса 1677 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям C=O в димере карбоксильной группы, связанной с ароматическим кольцом, заметно теряет свою интенсивность и смещается в область коротких волн при переходе от спектра БК-6ПА с 1 мас. % к спектру композита с 50 мас. % CdSe/ZnS (рис. 10).

Из приведенных данных следует, что по мере увеличения содержания CdSe/ZnS в составе композита ЖК-фаза, возникающая в БК-6ПА за счет

димеризации боковых карбоксильных групп, частично разрушается, и карбоксильная группа связывается с квантовыми точками, образуя солевую форму COO^- . На уменьшение содержания димер-

ных карбоксильных групп в составе композита указывает и падение интенсивности двух слабых полос 2676 и 2562 см^{-1} , характерных для ассоциированных связей в димере:



Изменения относительной интенсивности полос от карбоксилат-иона (1537 см^{-1}) и от димера карбоксильной группы (1678 см^{-1}) представлена в табл. 3. В качестве внутреннего стандарта использовалась полоса 1513 см^{-1} ($n_s \text{ C=C Ph}$), которая имеет практически одинаковую интенсивность во всех четырех спектрах композитов. Все спектры были приведены к одинаковым базовым линиям и отнормированы по полосе 1513 см^{-1} .

Данные таблицы хорошо показывают близкие величины по возникновению карбоксилат-ионов и исчезновению димеров карбоксильных групп.

По совокупности данных ИК-спектроскопии можно предполагать, что в процессе полимеризации смеси или внедрения квантовых точек в ЖК-матрицу полимера при смешении БК-6ПА с квантовыми точками CdSe/ZnS образуется сополимер, структура которого приведена ниже.

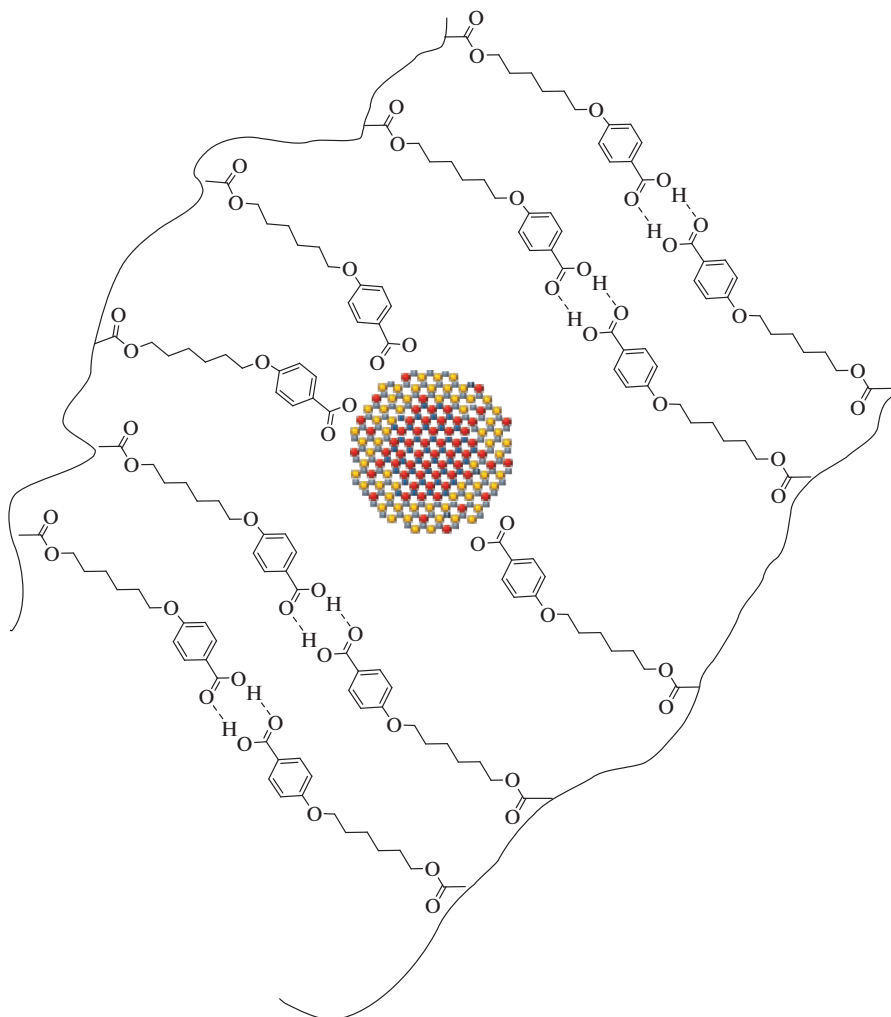


Таблица 3. Относительная интенсивность полос 1678 см^{-1} от валентных колебаний связи C=O в карбоксильной группе при фенильном кольце 1537 см^{-1} от валентных колебаний связи C=O в карбоксилат-ионе

CdSe+ZnS в смеси, мас. %	Полоса 1678 см^{-1}		Полоса 1537 см^{-1}	
	D_{1678}/D_{1513}	падение относительной интенсивности, %	D_{1537}/D_{1513}	рост относительной интенсивности, %
1	3.17	—	0.008	—
10	3.02	5	0.032	4
30	2.72	14	0.108	13.5
50	2.22	30	0.240	30

Доля карбоксильных групп, находящихся в димерной и солевой форме, разная в зависимости от доли квантовых точек в смеси и способа получения композита. Для выявления влияния квантовых точек в смеси на температуру фазовых переходов был проведен анализ полимера БК-6ПА (CPDC) с различным содержанием наночастиц в количестве до 50 мас. % методом ДСК. На основании полученных данных построена фазовая диаграмма, показывающая зависимость температуры изотропизации смеси в зависимости от массовой доли КТ (рис. 11).

Как видно из зависимости температуры перехода от состава образца, при добавлении и увеличении содержания квантовых точек в ЖК-полимер наблюдается падение температуры перехода ЖК—изотропный расплав. Такой характер изменения температуры перехода нематик—изотропная фаза был продемонстрирован в теоретической работе [15] и объяснен так называемым эффектом разбавления. В нашем случае речь идет о переходе типа Sm C—изотропная фаза, но не исключено, что и здесь проявляется эффект разбавления. Следует отметить, что ЖК-состояние полимера сохраняется даже при увеличении кон-

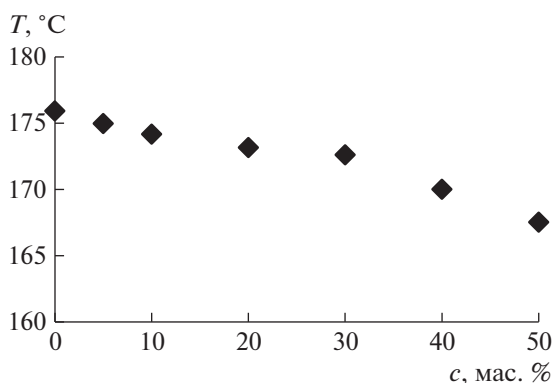


Рис. 11. Зависимость температуры изотропизации БК-6ПА от содержания с квантовых точек в смеси БК-6ПА—CdS/ZnS.

центрации наночастиц до соотношения 1 : 1 по массе.

На рис. 12 показано сравнение спектров фотолюминесценции и поглощения для квантовых точек до и после добавления в полимерную матрицу. В качестве примера приведены спектры смеси, содержащей 10 мас. % CdSe/ZnS. При замене олеиновой кислоты на поверхности наночастиц на полимер не происходит существенных изменений в положении максимумов пиков поглощения и фотолюминесценции квантовых точек.

Таким образом, полимер БК-6ПА может служить как средой, так и стабилизатором для наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ОПЦ-полимеризации осуществлен синтез жидкокристаллического полимера поли[4-(ω-акрилоилоксигексил-окси)]бензойной кислоты. На основании сравнения молекулярно-массовых характеристик синтезированных поли-

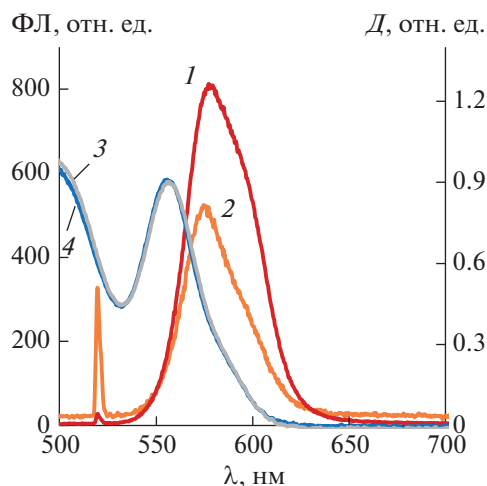


Рис. 12. Спектры ФЛ (1, 2) и поглощения (3, 4) квантовых точек CdSe/ZnS (1, 3) и БК-6ПА—CdS/ZnS (10 мас. %) (2, 4) в ТГФ.

меров с участием различных ОПЦ-агентов сделан выбор в пользу 2-циано-2-пропил-додецилтриокарбоната (CPDC), обеспечившего узкое молекулярно-массовое распределение, равное 1.3 для полимера с $M_w = 16 \times 10^3$. В результате реакции лигандного обмена квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро–оболочка с градиентным составом составляющих элементов, стабилизированных олеиновой кислотой (в сочетании с триоктилфосфином), на поверхности квантовых точек появляются лиганды на основе БК-6А, связь которых обеспечивается взаимодействием карбоксильных групп с поверхностью квантовых точек за счет ионного связывания. В этом случае квантовые точки теряют способность к перерастовлению. Обнаружено, что в условиях ОПЦ-полимеризации БК-6А в растворе в смеси с исходными квантовыми точками происходит образование полимера, в котором часть фрагментов бензойной кислоты связываются с квантовыми точками, а часть из них сохраняют способность к образованию в циклических димерах. Полученный продукт полимеризации становится не растворимым в органических растворителях, что, скорее всего, указывает на то, что процесс полимеризации сопровождается сшиванием. Прямое смещение квантовых точек с полимером БК-6ПА в растворе приводит к частичному замещению олеиновой кислоты на звенья макромолекул при сохранении ЖК-состояния системы в целом при содержании квантовых точек до 50 мас. % в составе композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00341).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Farmer S.C., Patten T.E.* // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 3920.
2. *Von Werne T., Patten T.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 32. P. 7409.
3. *Gravano S.M., Dumas R., Liu K., Patten T.E.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 16. P. 3675.
4. *Jordan R., West N., Ulman A., Chou Y.M., Nuyken O.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 6. P. 1606.
5. *Zhou Q., Wang S., Fan X., Advincula R., Mays J.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 8. P. 3324.
6. *Watson K.J., Zhu J., Nguyen S.T., Mirkin C.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 462.
7. *Skaff H., Ilker M.F., Coughlin E.B., Emrick T.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 5729.
8. *Matsuno R., Yamamoto K., Otsuka H., Takahara A.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 3.
9. *Matsuno R., Yamamoto K., Otsuka H., Takahara A.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2203.
10. *Misner M.J., Skaff H., Emrick T., Russell T.P.* // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 3. P. 221.
11. *Zhang Q., Xu T., Butterfield D., Misner M.J., Ryu D.Y., Emrick T., Russell T.P.* // Nano. Lett. 2005. V. 5. № 2. P. 357.
12. *Portugall M., Ringsdorf H., Zentel R.* // Makromol. Chem. 1982. V. 183. № 10. P. 2311.
13. *Shatalova A.M., Shandryuk G.A., Bondarenko G.N., Kuptsov S.A., Talroze R.V., Platé N.A.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 2. P. 135.
14. *Karpov O.N., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Shandryuk G.A., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Skryleva E.A., Golovan L.A., Talroze R.V.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 30. P. 36190.
15. *Gorkunov M.V., Shandryuk G.A., Shatalova A.M., Kutergina I.Y., Merekalov A.S., Kudryavtsev Y.V., Talroze R.V., Osipov M.A.* // Soft Matter. 2013. V. 9. № 13. P. 3578.

УДК 541(64+14):546.72

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ФЕРРОЦЕН+ЦИАНАТ-ЭФИР

© 2022 г. Д. А. Гуров^{a,*}, Е. С. Сорин^b, Г. Ф. Новиков^a Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” – ВИАМ
105005 Москва, ул. Радио, 17, Россия^b Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. академика Семенова, 1, Россия

*e-mail: dmitrii.gurov@phystech.edu

Поступила в редакцию 11.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 21.07.2022 г.

Исследована кинетика процессов, обусловленных диссоциацией ферроцена в олигомере бисфенола А дицианата под действием УФ-света. На основании кинетических данных рассчитаны константы скорости и сделано предположение о механизме протекающих в системе фотохимических реакций. Фотодиссоциация ферроцена при воздействии средневолнового УФ-излучения становится возможной благодаря наличию иминокарбаматных производных цианат-эфира в олигомерной смеси.

DOI: 10.31857/S2308113922700115

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные технологии являются одним из основных компонентов четвертой промышленной революции “Индустрия 4.0”, предполагающей широкое внедрение в промышленность информационных технологий и искусственного интеллекта [1, 2]. Специфика создания материалов с помощью аддитивной технологии требует разработки новых композитов, специально предназначенных для данных задач [3–5]. Однако без проведения фундаментальных работ в этом направлении, в частности структурных и кинетических исследований, осуществить такую разработку невозможно [6–8].

Один из перспективных методов аддитивных технологий – стереолитография [9, 10]. В данном методе для послойного увеличения толщины детали используют отверждаемые светом расплавленные фотоактивируемые композиции. Метод стереолитографии применяют в медицине [11], при изготовлении изделий из керамики [12] и деталей оптических устройств [13], а также печатных плат и объемных устройств, скомпонованных из электронных элементов [4].

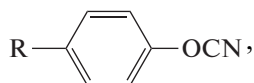
Цианат-эфирные полимеры используют в виде компаундов для заливки печатных плат еще с начала 90-х годов XX века. Они имеют уникальные диэлектрические характеристики, но существует мало работ, в которых данные системы ис-

следовались бы для применения в аддитивных технологиях.

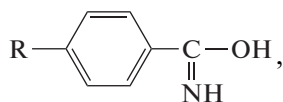
В работе [14] изучены процессы отверждения в рассматриваемой в данной работе системе для 3D-печати, в которой в качестве полимерной основы было выбрано термореактивное связующее на основе олигомера бисфенола А дицианата (БАДЦ). Для исследования возможности применения этого связующего в стереолитографии в качестве фотокатализатора был выбран ферроцен (FeCp_2). Для полимеризации цианат-эфиров применяются катализаторы на основе переходных металлов. Ферроцен образует Red-Ox пару и фотодиссоциирует на ионы при энергии порядка 6.8 эВ [15]. Для снижения энергии фотодиссоциации обычно применяют замещенные производные ферроцена [16]. В данной работе авторы хотели проверить возможность фотодиссоциации незамещенного ферроцена, диспергированного в олигомере БАДЦ, при облучении энергией от 3.5 до 4.5 эВ, чтобы в дальнейшем использовать фотодиссоциированный ферроцен в качестве катализатора полимеризации цианат-эфира. В связи с этим в первую очередь необходимо было показать, что FeCp_2 фотодиссоциирует в изучаемом олигомере. Для оценки технологической эффективности системы при применении в 3D-печати необходимы исследования кинетики фотохимической реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

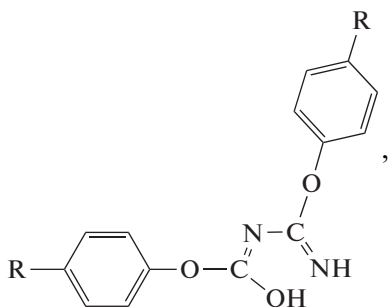
В работе использовали связующее БАДЦ с конверсией мономера $\alpha = 40\%$ и основных компонентов олигомерной смеси на основе БАДЦ (мономер БАДЦ



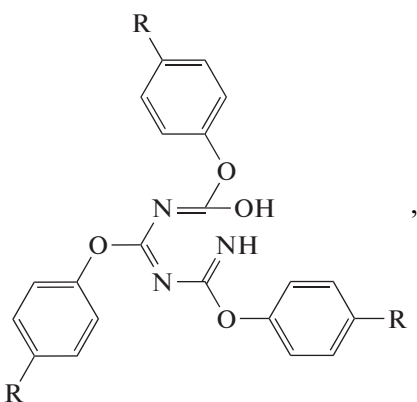
иминокарбамат БАДЦ



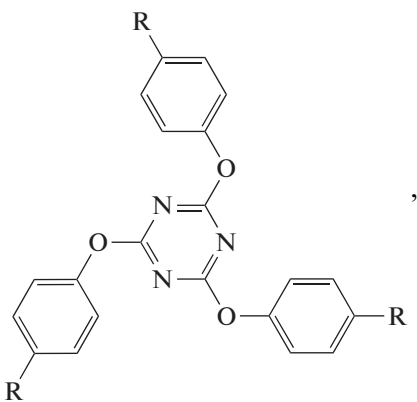
димер иминокарбамата БАД,



тример иминокарбамата БАДЦ



тример БАДЦ



где $R = \text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, а также FeCp_2

Смесь специально не вакуумировали для устранения влаги перед экспериментами для приближения к реальным условиям. Образцы олигомера содержали 0.5, 0.75 и 1.0 мас. % FeCp_2 (0.030, 0.044 и 0.059 моль/л); в холостом опыте FeCp_2 отсутствовал. Для приготовления образцов в кювету с олигомером при $T = 353 \text{ K}$ добавляли навеску FeCp_2 , после чего в течение 1 ч при той же температуре проводили перемешивание мешалкой со специальной насадкой, позволяющей равномерно распределить ферроцен в олигомере. После перемешивания расплав отливали на полиимидную пленку.

Для УФ-облучения и последующих спектрофотометрических исследований часть полученного образца (олигомер FeCp_2) помещали на кварцевое стекло, нагревали до 353 K, после чего прижимали вторым кварцевым стеклом с использованием фторопластовых разделителей толщиной 100 мкм. Исходные образцы в виде пленок, зажатых между кварцевыми стеклами, облучали при комнатной температуре лампой ДРШ-250 со светофильтром УФС-5 в диапазоне 280–380 нм, а также с применением водного фильтра для исключения возможного вклада ИК-излучения. Удельная мощность падающего облучения, измеренная болометрическим методом на приборе ИМО-2Н, с использованием фильтров УФС-5/вода составляла 0.21 Вт/см². Перед началом и после каждой минуты облучения снимался спектр поглощения образца, суммарное время облучения – 7 мин. Спектры поглощения в диапазоне длины волн 900–190 нм снимали на спектрофотометре “Shimadzu 3101 PC” (Аналитический центр коллективного пользования ИПХФ РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция спектров поглощения образцов олигомера БАДЦ и олигомера БАДЦ с диспергированным FeCp_2 (1%) в зависимости от продолжительности облучения представлена на рис. 1 и 2. Спектры поглощения практически не изменяются на временах облучения более 6 мин; данный факт, скорее всего, указывает на то, что фотореакция не протекает при больших временах облучения. Изменения спектра в паузах между облучениями были пренебрежимо малы.

На рис. 1а видно, что спектр олигомерной матрицы претерпевает изменения после начала облучения, а также имеет особенность в виде максимума в области ~350–380 нм (рис. 1б). Согласно

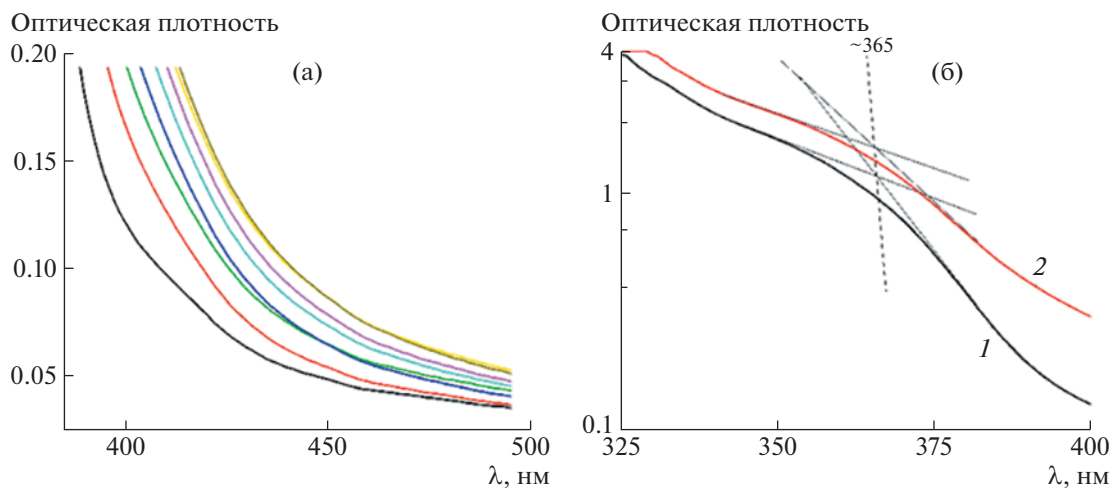


Рис. 1. а – Эволюция спектров поглощения олигомера БАДЦ в зависимости от продолжительности облучения в области длины волн 400–500 нм: нижний спектр соответствует $t = 0$ мин, каждый последующий снимался с интервалом, равным одной минуте, верхний спектр соответствует $t = 7$ мин; б – спектры поглощения БАДЦ до (1) и после облучения (2) в области длины волн 325–400 нм. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

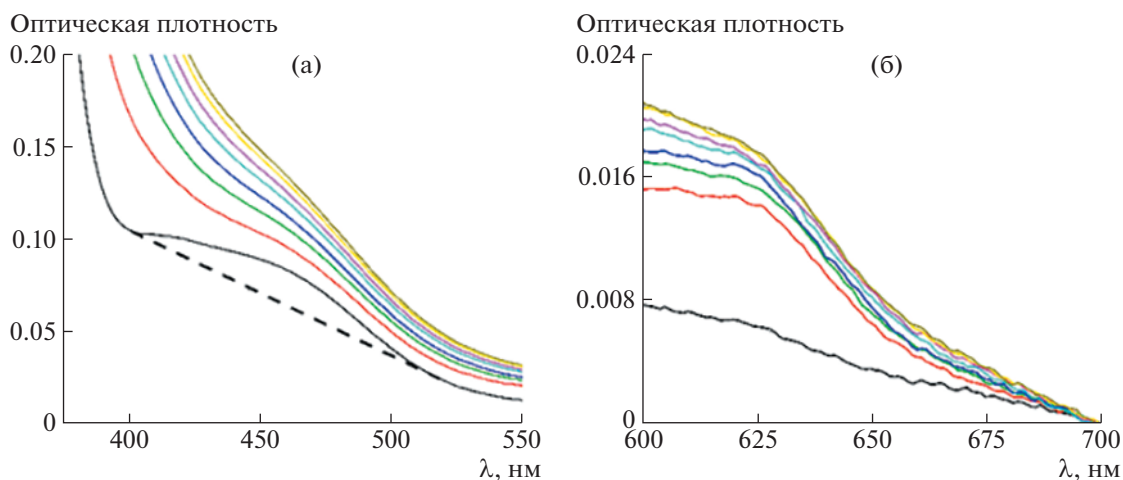


Рис. 2. Эволюция спектров поглощения олигомера БАДЦ + FeSr_2 (1%) в зависимости от продолжительности облучения (нижний спектр соответствует $t = 0$ мин, каждый последующий снимался с интервалом, равным одной минуте, верхний спектр соответствует $t = 7$ мин) в области длины волн 400–500 (а) и 600–700 нм (б).

литературным данным [17], это связано с находящимися в олигомере полупродуктами олигомеризации. Исходя из механизма, описанного в работе [14], можно предположить, что такой максимум связан с иминокарбаматом (а также его димером и тримером) цианат-эфира (см. структурные формулы выше), который образуется за счет иона H^+ свободной воды в процессе олигомеризации мономера БАДЦ. Площадь под пиком, слабо различимым на спектрах ненаполненного олигомера, в области ~ 350 – 380 нм увеличивается в ходе облучения, что, возможно, свидетельствует о том,

что в результате облучения количество групп NH иминокарбаматных производных возросло. Предположение о взаимосвязи данного максимума с полупродуктом олигомеризации иминокарбаматом было сделано ранее в работе [17].

В спектрах поглощения образцов, содержащих FeSr_2 , появляется максимум в области ~ 400 – 500 нм (рис. 2а). При этом в процессе облучения амплитуда максимума уменьшается. Из литературных данных известно, что в указанной области длины волн у ферроцена существует пик поглощения [18].

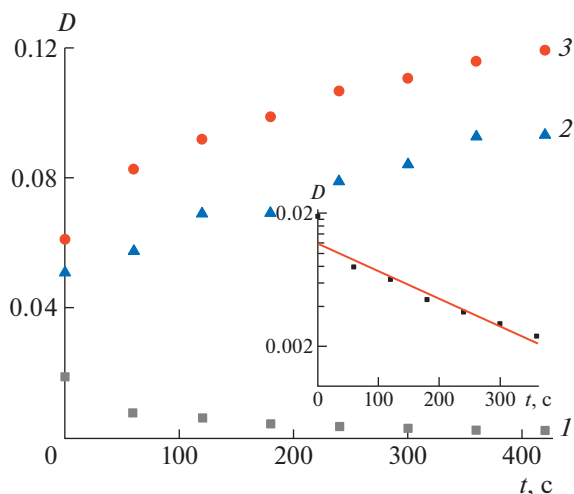


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от продолжительности облучения для амплитуды максимума (*I*), фона, полученного путем снятия спектров чистого БАДЦ (2) и фона, определяемого линейной интерполяцией минимумов поглощения системы в районе длины волн ~465 нм (3); на вставке показан спад поглощения на длине волн ~465 нм в зависимости от продолжительности облучения в логарифмической шкале.

Спектры олигомерной матрицы с ферроценом и без него претерпевают изменения в ходе облучения. Известно, что в ходе УФ-облучения цианат-эфиры “чернеют”, происходит рост оптической плотности в УФ- и видимой части спектра [16]. В связи с этим большой проблемой представляется как определение точного местоположения максимумов поглощения ферроцена и полупродуктов олигомеризации, так и разделение вкладов компонентов в оптическую плотность для дальнейшего исследования кинетики в зависимости от времени облучения особенно при малых концентрациях FeCp₂.

Поскольку в экспериментах наблюдалось уменьшение амплитуды поглощения для максимума ~465 нм под действием УФ-света до некоторого предельного значения (рис. 2а), естественно разделить поглощение в данной области на две части, которые назовем условно как поглощение реагента и поглощение фона. На рис. 3 показано изменение оптической плотности фона и реагента на длине волн ~465 нм от продолжительности облучения. Зависимости 1 (поглощение реагента) и 3 (поглощение фона) получены “трехточечным” методом: значения *D* для максимума 465 нм на рис. 3 – путем вычитания поглощения фона, определяемого линейной интерполяцией минимумов поглощения ферроцена в области длины волн 400–500 нм (см. рис. 2а, аналогичная базовая линия, показанная пунктиром, проводится для каждого спектра поглощения).

Фон, полученный “трехточечным” методом, ведет себя схожим образом по времени облучения, как и отдельно исследованный цианат-эфирный олигомер, что позволяет применить данный метод для дальнейшей обработки результатов. Несмотря на значительную погрешность “трехточечного” метода, вызванную большим поглощением матрицы на этой длине волны, можно наблюдать, что закон спада близок к экспоненциальному (вставка на рис. 3). Естественно было бы связать такую кинетику с реакцией фотодиссоциации ферроцена.

Из законов Бугера–Ламберта–Бера и Вант-Гоффа следует выражение для скорости данной фотохимической реакции [19]:

$$-dc/dt = \phi I_0 l^{-1} (1 - e^{-\epsilon cl}), \tag{1}$$

где *c* – концентрация, *t* – время облучения, ϕ – квантовый выход реакции, *I*₀ – интенсивность падающего света, ϵ – коэффициент экстинкции, *l* – толщина пленки. В нашем случае выполняется соотношение $\epsilon cl \ll 1$. Действительно, при $\epsilon = 96 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}/\text{см}$ (справочное значение) [18], $c = 0.00295\text{--}0.059 \text{ моль/л}$, $l = 0.01 \text{ см}$, величина $\epsilon cl = 0.0566 \ll 1$. Тогда формула (1) превращается в выражение

$$-dc/dt = \phi I_0 \epsilon c \tag{2}$$

Решения уравнения (2) представлено ниже:

$$c_i = c_0 \exp(-\alpha t_i) \tag{3}$$

Здесь *c*₀ – начальная концентрация вещества, *c*_{*i*} – концентрация вещества после облучения в течение *t*_{*i*}, α – константа скорости реакции

$$\alpha = \phi I_0 \epsilon \tag{4}$$

Для зависимости концентрации ферроцена от продолжительности облучения в произвольный (*c*_{*i*}) и начальный (*c*₀) момент времени (*c*_{*i*} ≤ *c*₀) имеем

$$c_i = c_0 (D_i / D_0), \tag{5}$$

где *D*_{*i*} и *D*₀ – оптическая плотность ферроцена в произвольный (соответствующий *c*_{*i*}) и начальный (до облучения) момент времени, значения которых были получены “трехточечным” методом.

Спады концентрации ферроцена в течение облучения для различных *c*₀, полученные из расчетов с использованием формулы (5), представлены на рис. 4. Концентрационный спад для *c*₀ = 0.75% немного отличается по наклону от спадов для *c*₀ = 0.5% и 1%, что может быть обусловлено неоднородностями образца. По набору значений коэффициентов наклонов полученных прямых (ось ординат в логарифмическом масштабе) было найдено значение константы скорости фотохимической реакции $\alpha = (4.22 \pm 1.28) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и ее квантового выхода $\phi \approx 0.245$.

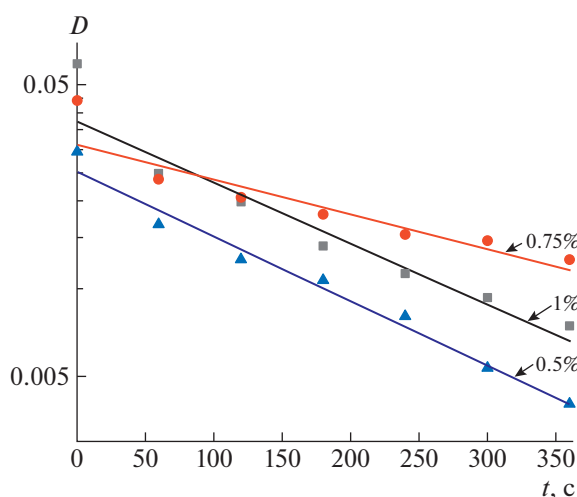


Рис. 4. Концентрационные зависимости оптической плотности ферроцена в системе ферроцен + олигомер БАДЦ от продолжительности облучения.

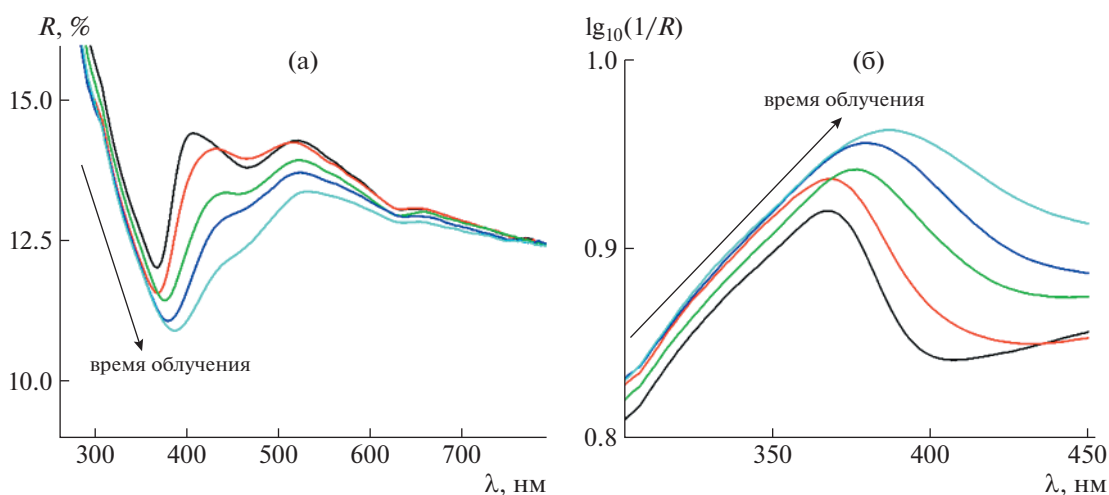
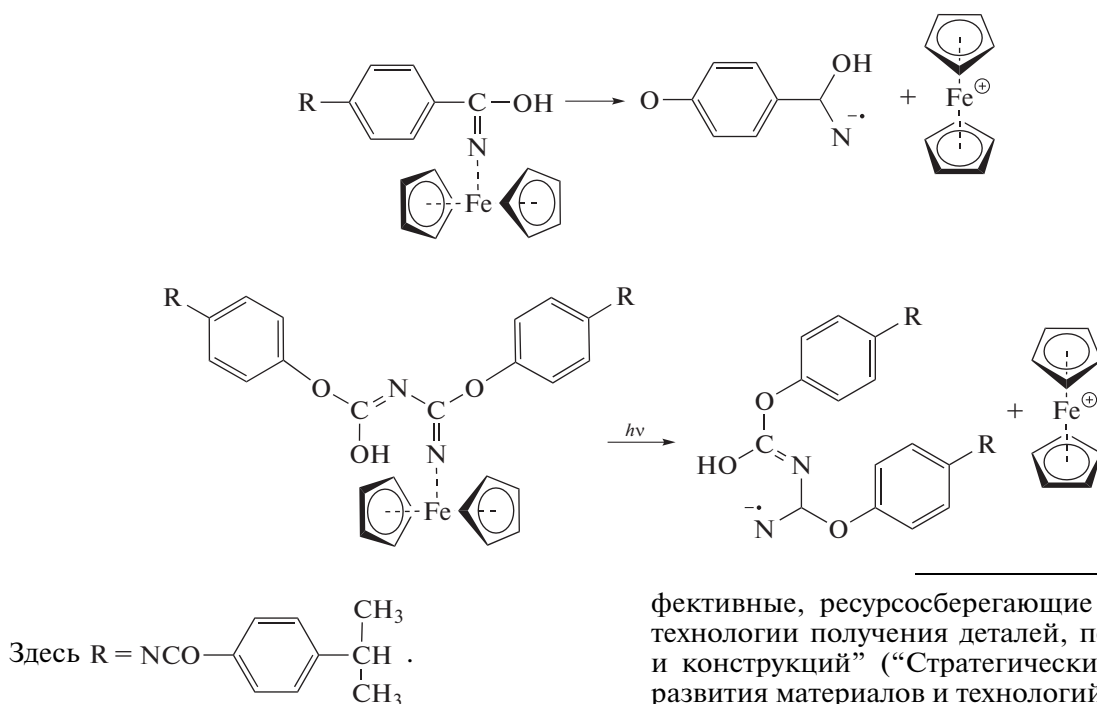


Рис. 5. Эволюция спектров зеркального отражения образца олигомера БАДЦ + FeCr_2 (1%) в зависимости от продолжительности облучения (верхний спектр соответствует $t = 0$ мин, далее 1, 3, 6, 10 мин) в области длины волн 300–800 нм (а) и эволюция спектров с использованием в качестве абсциссы величины $\lg_{10}(1/R)$ в области длины волн 300–450 нм (б).

Дополнительно были получены и исследованы спектры зеркального отражения образца олигомера бисфенола А дицианата + FeCr_2 (1%) в зависимости от продолжительности УФ-облучения. На спектрах отражения наблюдается особенность в области 360–390 нм (вероятно, связанная с наличием в иминокарбамате и его димере и тримере группы NH (имеющаяся в работе [17], см. приведенные выше формулы), которая плохо идентифицируется как максимум в спектрах поглощения, но ярко выражена как минимум в спектрах зеркального отражения. Для того, чтобы получить аналог спектров поглощения из спектров отражения, спектры на рис. 5а были перестроены в координатах $\lg_{10}(1/R)$ (рис. 5б). Это возможно только в том случае, если образец на указанной

длине волн является непрозрачным (это хорошо видно из спектров поглощения рис. 1б). Затем была получена зависимость значений максимума $\lg_{10}(1/R)$ от продолжительности облучения (рис. 6) и из величины ее наклона найдено значение константы скорости фотохимической реакции $\alpha = (3.22 \pm 0.6) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

В заключение следует отметить, что максимум на спектрах поглощения образцов в области ~650 нм (рис. 2б), вероятнее всего, свидетельствует об образовании в исследуемой системе феррициний-катиона [20]. Механизмы окисления, возможные и в нашем случае, описаны в работах [21, 22] и показаны ниже.



Можно предположить, что ферроцен, будучи введенным в нагретый до температуры плавления ($T = 353\text{ K}$) расплав БАДЦ образует с полупродуктами, содержащимися в олигомере, комплексы. При последующем воздействии на данную систему УФ-излучения образовавшиеся комплексы диссоциируют на катион феррициния и анион-радикалы иминокарбамата и его димера. Детальный механизм образования иминных анион-радикалов при воздействии видимого и УФ-излучения, в том числе в присутствии сенсibilизатора, представлен в работах [23, 24].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10 “Энергоэф-

фективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций” (“Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года”) [25].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Бакрадзе М.М., Неруш С.В., Крупнина О.А. // Электрометаллургия. 2022. № 1. С. 2.
2. Kablov E.N. // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. V. 90. № 2. P. 225.
3. Kablov E.N., Evgenov A.G., Mazalov I.S., Shurtakov S.V., Zaitsev D.V., Prager S.M // Inorganic Materials: Appl. Res. 2020. V. 11. № 1. P. 7.
4. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2021. № 3. Ст. 04.
5. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Ларионов С.А., Сорокин А.Е. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. № 10. Ст. 04.
6. Бойправ О.В., Лобунов В.В., Лыньков Л.М., Аль-Машиатт Е.А.А. // Авиаци. материалы и технологии, 2020. № 2. С. 89.
7. Кондрашов С.В., Пыхтин А.А., Мельников А.А., Антюфеева Н.В., Гусева М.А. // Авиаци. материалы и технологии. 2021. № 3. С. 45.
8. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Павленко С.А., Гусева М.А. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2021. № 7. Ст. 06.
9. Singh S., Ramakrishna S., Singh R. // J. Manufactur. Proc. 2017. V. 25. P. 185.
10. Bikas H., Stavropoulos P, Chryssolouris G. // Int. J. Adv. Manufactur. Technol. 2016. V. 83. № 1. P. 389.
11. Calignano F, Galati M., Iuliano L. // J. Healthcare Eng. 2019. V. 2019. Art. ID 9748212.
12. Deckers J., Vleugels J., Kruth J.P. // J. Ceram. Sci. Technol. 2014. V. 5. № 4. P. 245.

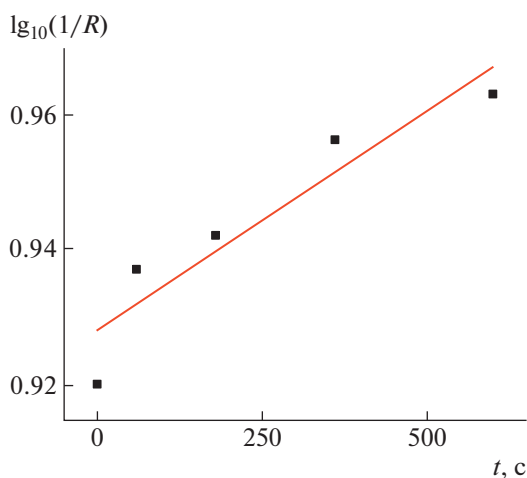


Рис. 6. Зависимость значений максимума $\lg_{10}(1/R)$ от продолжительности облучения.

13. *Heinrich A., Rank M., Maillard P.* // *Adv. Opt. Technol.* 2016. V. 5. № 4. P. 293.
14. *Gurov D.A., Rabenok E.V., Novikov G.F.* // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. P. 1045.
15. *Meot-Ner M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 8. P. 2830.
16. *Kotch T.G., Lees A.J., Fuerniss S.J., Parathomas K.I.* // *Chem. Mater.* 1996. V. 7. P. 801.
17. *Xu Y.E., Paik Sung C.S.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. P. 9044.
18. *Vozak R.E.* // *Adv. Photochem.* 1971. V. 8. P. 227.
19. *Еремин В.В., Успенская И.А., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.* *Основы физической химии.* М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.
20. *Swearingen C., Wu J., Stucki J., Fitch A.* // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 8. P. 5598.
21. *Sanderson C.T., Palmer B.J., Morgan A., Murphy M., Dluhy R.A., Mize T., Amster I.J., Kotal C.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 26. P. 9648.
22. *Несмеянов А.Н.* *Химия ферроцена.* М.: Наука, 1969.
23. *Hu J., Wang J., Nguyen T.H., Zheng N.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2013. V. 9. P. 1977.
24. *Hoffmann N.* // *Pure Appl. Chem.* 2007. V. 79. № 11. P. 1949.
25. *Каблов Е.Н.* // *Авиац. материалы и технологии.* 2015. № 1 (34). С. 3.