

На правах рукописи



ТАРАСЕНКОВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И
ДЕНДРИМЕРОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2017

Работа выполнена в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Научный руководитель: **Музафаров Азиз Мансурович**
доктор химических наук, академик РАН, директор ФГБУН
Института элементоорганических соединений им. А.Н.
Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г.
Москва

Официальные
оппоненты: **Грингольц Мария Леонидовна**
доктор химических наук, доцент, главный научный
сотрудник Лаборатории кремнийорганических и
углеводородных циклических соединений ФГБУН Ордена
Трудового Красного Знамени Института нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС
РАН), г. Москва

Кулебякина Алевтина Игоревна
кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории
полимерных материалов Курчатовского комплекса НБИКС-
технологий Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт», г. Москва

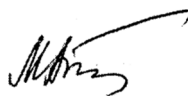
Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва

Защита состоится « ____ » _____ 2017 года в 11:00 на заседании диссертационного
совета Д 002.085.01 при ИСПМ РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСПМ РАН и на сайте по адресу
<http://www.ispm.ru/diss-council.html>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.085.01
кандидат химических наук



Бешенко М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время наблюдается интенсивное развитие такого направления области нанотехнологий, как получение и стабилизация наноразмерных металлических нульвалентных кластеров переходных металлов. Данные объекты имеют потенциальное применение в различных областях науки и техники, в том числе в катализе. Для их получения требуется обеспечить контроль размера и стабилизацию частиц от агрегации. Получают такие частицы как правило восстановлением соответствующих неорганических солей, предварительно связанных с макромолекулой по активным центрам (атомы с неподеленными электронными парами, ненасыщенные связи). Сверхразветвленные макромолекулы регулярного и нерегулярного строения, содержащие в своем составе активные центры, являются удобными объектами для решения поставленных задач ввиду специфики своей молекулярной организации «ядро-оболочка» и могут стабилизировать частицы как в своей внутренней сфере, так и по периферии молекулы. Относительно сверхразветвленных структур основная масса исследований в этом направлении касается либо использования идеальных макромолекул – дендримеров, в основном, водорастворимых ПАММ-дендримеров, либо статистических сверхразветвленных (в основном полиэфирных или полиамидных) полимеров, у которых активные центры находятся достаточно близко к внешней границе макромолекулы. При этом статистические полимеры привлекательны простотой синтеза в сравнении с их регулярными аналогами – дендримерами. В то же время систематические исследования по влиянию регулярности строения макромолекулы и степени экранирования активных центров на способность связывать ионы переходных металлов и стабилизировать наноразмерные нульвалентные частицы в литературе практически отсутствуют. Тиол-ен химия является удобным способом введения активных центров - атомов серы - в различные ненасыщенные соединения. В этом ракурсе полиненасыщенные карбосилановые системы представляют интерес как матрицы для получения на их основе органорастворимых функциональных серусодержащих макромолекул с различным пространственным экранированием атомов серы, способных осуществлять экстракцию ионов переходных металлов в апротонные органические растворители с последующим формированием нанокомпозитов «полимер-наночастица», так и системы с наличием комплекса ценных свойств, таких как высокое сродство к металлическим поверхностям.

Цель диссертационной работы заключалась в синтезе и исследовании сравнительного ряда новых серусодержащих сверхразветвленных статистических полимеров и дендримеров с различным пространственным экранированием атомов серы.

В задачи работы входило:

1. Адаптировать тиол-ен химию для введения атомов серы в синтезированные ранее полиаллильные сверхразветвленные матрицы
2. Получить и охарактеризовать карбосилановые объекты сверхразветвленной структуры регулярного и нерегулярного строения, содержащие в своем составе атомы серы с различной степенью экранирования.
3. Исследовать влияние наличия атомов серы на физико-химические свойства полученных объектов.
4. Исследовать связывающую и стабилизирующую способности полученных соединений относительно ионов переходных металлов и соответствующих нульвалентных кластеров в зависимости от степени экранирования атомов серы и регулярности архитектуры макромолекулы.

Научная новизна проведенных исследований. Впервые синтезирован и охарактеризован комплекс современных физико-химических методов сравнительный ряд новых серусодержащих сверхразветвленных статистических полимеров и дендримеров с различным пространственным экранированием атомов серы, позволивший оценить влияние введения тиоэфирных функций в их

структуру на их физико-химические (в т.ч. и реологические) и молекулярные характеристики. При этом продемонстрирована возможность радикального присоединения объемных карбосилановых дендронов 1^й и 2^й генераций по кремнию к сверхразветвленным полиненасыщенным карбосилановым матрицам достаточно большой молекулярной массы. Проведена оценка связывающей способности полученных объектов относительно ионов меди и серебра в зависимости от степени экранирования атомов серы, и показано влияние условий получения полиметаллических комплексов и их последующего восстановления на размер получаемых нульвалентных металлических частиц.

Практическая значимость работы. Исследование синтезированного сравнительного ряда объектов позволило сделать вывод о том, что статистические сверхразветвленные серусодержащие поликарбосиланы с различной плотностью поверхностного слоя обладают связывающей способностью относительно ионов меди и серебра и стабилизационной способностью к соответствующим наночастицам, сопоставимыми с их модельными дендримерными аналогами, что в ракурсе более простого синтеза первых позволяет рассматривать их, как более перспективные полимерные системы для стабилизации наночастиц металлов. Получаемые стабилизированные частицы по своему размеру и характеристикам не уступают аналогичным из литературных источников, при этом наблюдается высокая стабильность во времени полученных нанокомпозитов. Установлено также, что тиоэфир-содержащие сверхразветвленные карбосилановые полимеры обладают повышенными значениями энергии активации вязкого течения в сравнении с их бессерными аналогами. Сродство к металлам, низкие значения вязкости расплавов, ньютоновский характер течения позволили использовать серусодержащие поликарбосиланы в качестве основы для получения магнитных жидкостей с уровнем магнитного отклика на внешнее воздействие соответствующим значениям коммерческих аналогов, превосходя их при этом по стабильности композиции к расслаиванию.

Апробация работы. Отдельные материалы работы представлены на II Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская область, 2010 г.), XIV Международном симпозиуме IUPAC по макромолекулярным комплексам «ММС-14» (Хельсинки, 2011 г.), III Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», (Московская область, 2011 г.), XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (Москва, 2015 г.), VI Бакеевской всероссийской с международным участием конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская область, 2016 г.).

Публикации. По результатам работы опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов на научных конференциях

Объем и структура работы. Диссертация состоит из списка использованных сокращений, введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, благодарностей и списка литературы. Работа изложена на 169 страницах печатного текста, включает 86 рисунков, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 254 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы и практическая значимость работы, сформулированы основные направления исследования.

Литературный обзор состоит из шести основных разделов. Первый посвящен общей характеристике тиол-ен реакции, второй - основным областям ее применения. В третьем разделе приведен поиск новых катализаторов для проведения тиол-ен реакций. В четвертом разделе

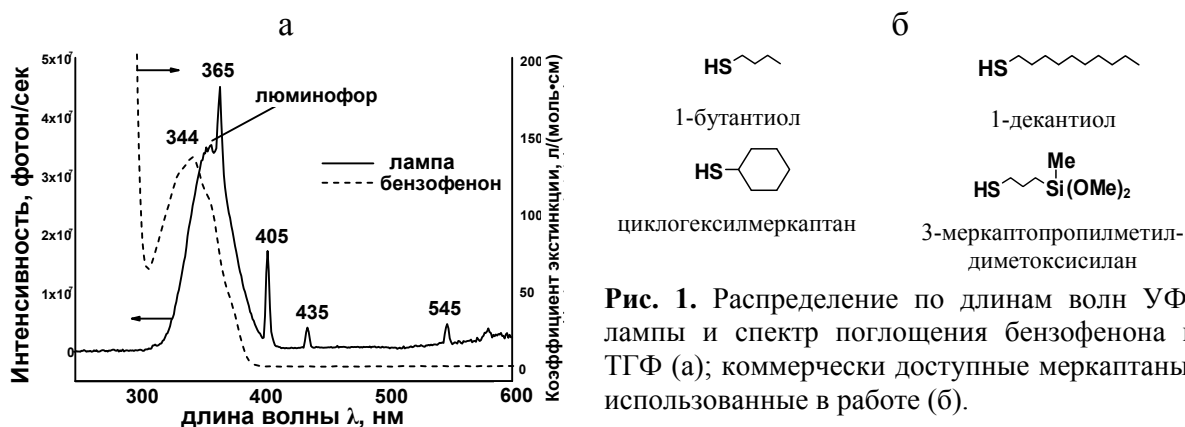
приводится иллюстрация применения тиол-ен химии в синтезе полимеров сверхразветвленной структуры. В пятом разделе приводятся данные по стабилизации металлических наночастиц сверхразветвленными серусодержащими системами. В шестом разделе приведены основные выводы из литературного обзора.

В **экспериментальной части** приводятся все используемые исходные реагенты и методы их подготовки, а также методы исследования полученных соединений и нанокомпозитов. Приводятся методики получения карбосилановых тиолов 1^й и 2^й генераций по кремнию и их прекурсоров. Далее приведены методики получения серусодержащих карбосилановых дендримеров и статистических сверхразветвленных полимеров, а также процедуры проведения комплексования их с неорганическими солями и восстановления солей в присутствии серусодержащих полимеров.

Глава **обсуждение результатов** состоит из семи основных разделов. Первый раздел посвящен общей характеристике выбранного метода проведения тиол-ен присоединения. Второй раздел содержит информацию по синтезу карбосилановых тиолов 1^й и 2^й генераций. В третьем и четвертом разделах приводятся данные по получению серусодержащих карбосилановых дендримеров и сверхразветвленных поликарбосиланов (СР ПКС) соответственно путем модификации полиаллильных карбосилановых матриц. Продемонстрирована возможность тиол-ен модификации матриц регулярного и статистического строения тиолами с различным объемом органического радикала с получением объектов с различной степенью экранирования атомов серы. В пятом разделе описывается изучение молекулярных и теплофизических характеристик полученных серусодержащих СР ПКС и дендримеров. Показано влияние наличия тиодецильных групп на определяемые значения молекулярных масс полимеров и их фазовое состояние при различных температурах. В шестом разделе описано исследование комплексообразующей и стабилизирующей способности полученных серусодержащих СР ПКС и дендримеров. На примере использования хлорида меди (II) показано влияние экранирования атомов серы на стехиометрию комплексования в различных средах, а также влияние условий комплексования на характер получаемых комплексов. Показано влияние экранирования атомов серы и условий комплексования на размер стабилизируемых частиц меди. Продемонстрирована возможность экстракции ионов серебра из воды в органическую фазу и влияние условий восстановления соли на размер получаемых частиц серебра. В седьмом разделе приведено исследование реологических свойств серусодержащих СР ПКС и магнитных композиций на их основе. Показано влияние введения тиоэфирных функций на энергию активации вязкого течения полимеров, а также показана возможность получения магнитных жидкостей (МЖ) и исследовано их реологическое поведение во внешнем магнитном поле.

1. Общая характеристика метода проведения тиол-ен присоединения

Введение атомов серы в структуру полимеров проводили посредством гидротиолирования по радикальному механизму в условиях фотохимического инициирования в среде ТГФ при комнатной



температуре. В качестве источника света использовали бытовую ртутную УФ лампу с максимумом излучения при длине волны $\lambda = 365$ нм (рис. 1а). В качестве фотосенсибилизатора (для инициирования отрыва радикала H^\bullet) использовали бензофенон (1% мольн. от числа молей реагентов), полоса поглощения которого приходится на область излучения лампы (рис. 1а). Облучение проводили в непосредственной близости от реакционной смеси.

2. Тиолы, использованные в работе

В работе был использован как ряд коммерчески доступных тиолов, различающихся своей функциональностью и длиной углеводородного радикала (рис. 1б), так и карбосилановые тиолы с различным объемом органического заместителя, описание синтеза которых приведено далее.

2.1. Синтез карбосилановых тиолов

Тиолы получали восстановлением соответствующих тиоацетокси-прекурсоров. В свою очередь получение тиоацетокси-производных было реализовано двумя методами: нуклеофильным замещением галогеналкила и гидротииолированием тиоуксусной кислоты винил-содержащего прекурсора. Для получения меркаптанов были разработаны и реализованы две синтетические схемы.

На рис. 2а представлена схема синтеза 1-меркапто-2-[метил(дидецил)-силил]этана (**3**). В данном случае применили подход получения тиоацетокси-прекурсора по реакции гидротииолирования. На первом этапе был получен метилвинилдидецилсилан (**1**) взаимодействием метилвинилдихлорсилана с дидецилмагниибромидом. Тиоацетокси-производное 1-тиоацетокси-2-[метил(дидецил)силил]этан (**2**) было получено гидротииолированием соединения **1** в условиях фотохимического инициирования УФ излучением в среде ТГФ в присутствии бензофенона тиоуксусной кислотой. Тиол 1-меркапто-2-[метил(дидецил)силил]этан (**3**) получали восстановлением соединения **2** избытком литийалюмогидрида (ЛАГ) в среде ТГФ.

Согласно данным спектроскопии 1H ЯМР на стадии гидротииолирования тиоуксусной кислотой присоединение идет на $\sim 10\%$ по Марковникову, таким образом в конечном итоге получается смесь изомеров:

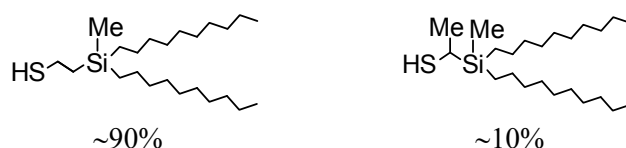


Схема синтеза тиола **7**, представляющего собой монодендрон второй генерации по кремнию, приведена на рис. 2б. В этом случае применили подход получения тиоацетокси-прекурсора нуклеофильным замещением галогеналкила. На первом этапе было получено 10-хлороундецен хлорированием ундеценола хлористым тионилем. Далее в две стадии был получен 10-хлороундецилметилдиаллилсилан (**4**): гидросилилированием 10-хлороундецена метилдихлорсиланом в присутствии катализатора Карстеда с последующей обработкой раствором аллилмагниихлорида. Хлор-дендрон **5** получали гидросилилированием соединения **4** метилдигексилсиланом в массе в присутствии катализатора Карстеда при комнатной температуре. Тиоацетокси-дендрон **6** был получен взаимодействием соединения **5** с тиоацетатом калия в среде ДМФА/ТГФ = 1:1 (v/v) при $40^\circ C$. Меркапто-дендрон **7** был получен аналогично соединению **3** восстановлением соединения **6** ЛАГом в среде ТГФ.

Ход процесса на всех стадиях контролировали методом спектроскопии 1H ЯМР. Соединения **1** и **4** выделяли вакуумной перегонкой, соединение **2** высаживанием из реакционной смеси, соединение **5** – пропусканием через слой силикагеля в гексане, соединения **6**, **7** – отмывкой водой. Чистоту

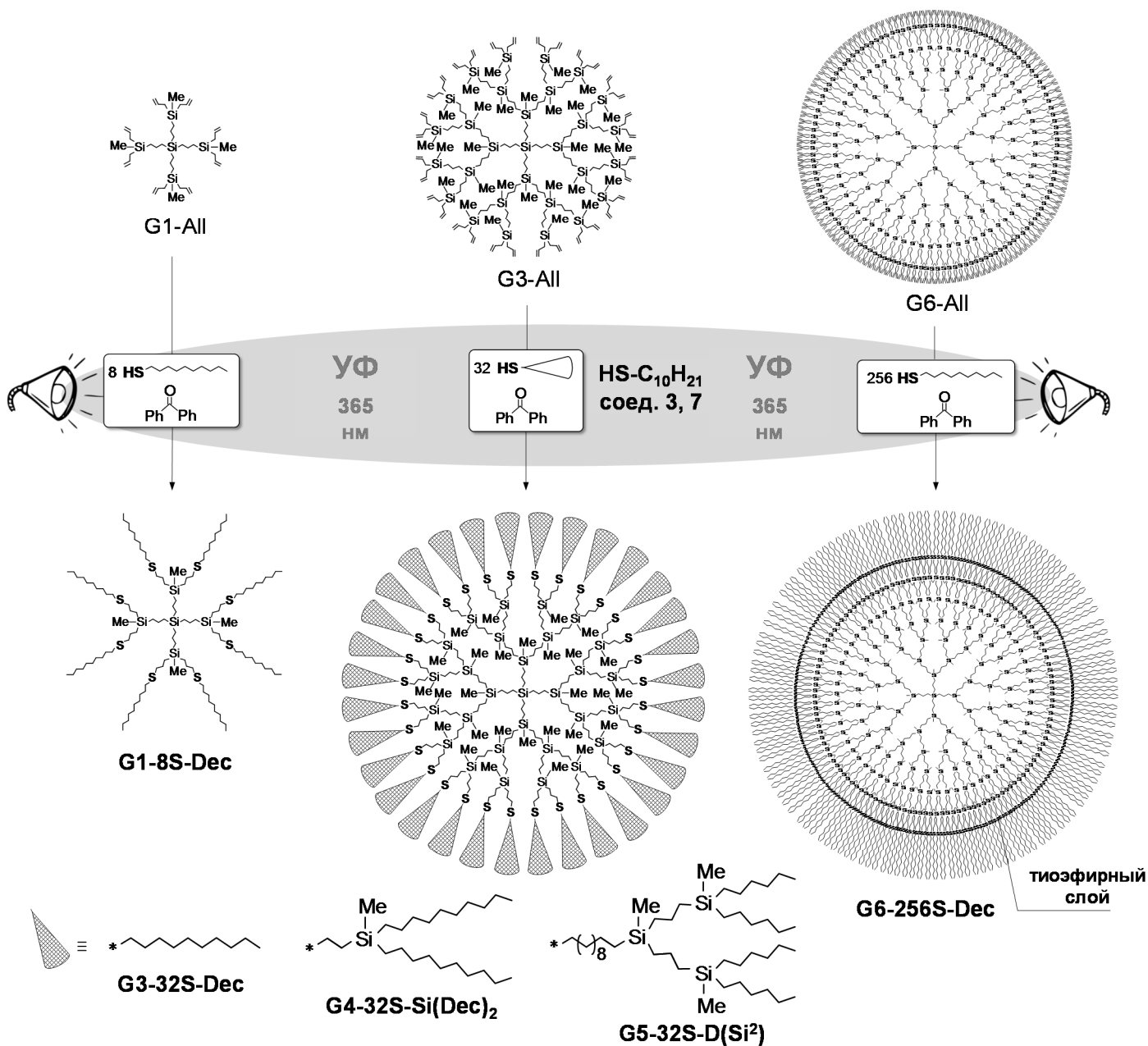


Рис. 3. Схема модификации полиаллильных карбосиловых дендримеров 1^й, 3^й и 6^й генераций.

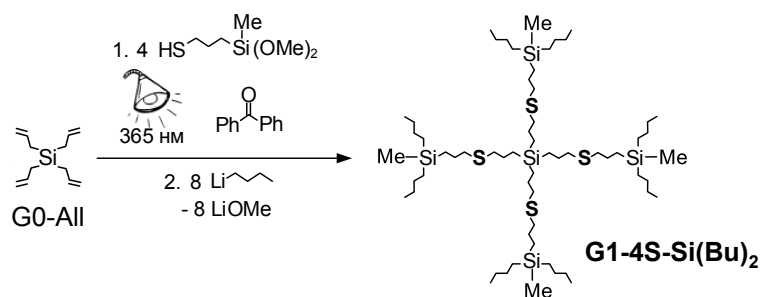


Рис. 4. Схема получения дендримера G1-4S-Si(Bu)₂.

Для полной конверсии аллильных групп использовали 10%-ный (в случае **G1-8S-Dec** и **G3-32S-Dec**) и 50%-ный (в случае **G6-256S-Dec**) мольные избытки тиола относительно их количества и готовили 20%мас. растворы реагентов. Время реакции составило 1, 3 и 5 ч для дендримеров **G1-8S-Dec**, **G3-32S-Dec** и **G6-256S-Dec** соответственно. В случае же присоединения тиолов **3** и **7** использовались их 1.5- и 2-кратные мольные избытки соответственно относительно количества аллильных групп ввиду бóльших предполагаемых стерических затруднений. При этом увеличили

разбавление реакционной смеси (10% масс). Для большей эффективности процесса использовали удвоенную интенсивность УФ излучения. Время реакции составило 11 и 17 ч соответственно.

Наличие функциональных коммерчески доступных тиолов позволяет получать при тиол-ен присоединении продукты, способные к дальнейшим превращениям. Для демонстрации такого подхода и расширения сравнительного ряда объектов был получен дендример 1^й генерации **G1-4S-Si(Bu)₂** (рис. 4) тиолированием 3-меркаптопропилтриметоксисиланом тетрааллилсилана G0-All с последующей *in situ* обработкой раствором бутиллития.

Ход реакции во всех случаях контролировали по спектроскопии ¹H ЯМР. Дендример **G1-8S-Dec** очищали от избытка тиола переосаждением из реакционной смеси этанолом, остальные дендримеры были очищены препаративной хроматографией, ввиду протекания побочных процессов сшивания макромолекул в радикальных условиях. Очищенные соединения были охарактеризованы посредством спектроскопии ¹H/¹³C/²⁹Si ЯМР. Чистоту выделенных продуктов контролировали методами спектроскопии ¹H ЯМР, ГПХ и элементным анализом.

На рис. 5а для примера приведены спектры ¹H ЯМР исходного дендримера G3-All и его тиоэфирных производных **G3-32S-Dec**, **G4-32S-Si(Dec)₂** и **G5-32S-D(Si²)** (спектры остальных дендримеров аналогичны и отличаются лишь соотношением интегральных интенсивностей сигналов), на которых присутствуют сигналы протонов всех групп, входящих в состав молекул дендримеров. Характерным для всех производных является отсутствие сигналов протонов аллильных групп и наличие сигналов в области δ 2.5 м.д., соответствующих протонам тиоэфирной –SCH₂-группы. На рис. 5б представлены хроматограммы исходных полиаллильных (пунктиром) и выделенных серусодержащих дендримеров. Наблюдается закономерное смещение профиля хроматограмм в сторону увеличения молекулярных масс модифицированных дендримеров относительно полиаллильных. При этом видно, что гидродинамические размеры **G3-32S-Dec** и **G4-32S-Si(Dec)₂** различаются незначительно, что позволяет сравнивать их свойства, а также активность относительно связывания ионов металлов и стабилизации металлических наночастиц ввиду наличия одинакового числа атомов серы.

Таким образом было показано, что при оптимизации условий процесса тиол-ен химия может успешно использоваться для введения атомов серы в структуру карбосилановых дендримеров различных генераций посредством присоединения не только низкомолекулярных, но также достаточно объемных тиолов.

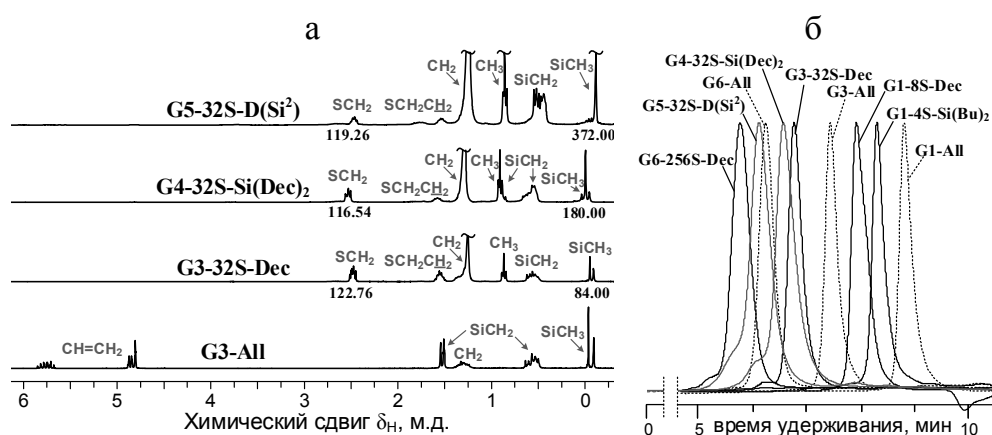


Рис. 5. Спектры ¹H ЯМР (а) исходного дендримера G3-All и его тиоэфирных производных (CDCl₃); хроматограммы (б) исходных полиаллильных и полученных серусодержащих дендримеров (ТГФ).

4. Получение серусодержащих СР ПКС

На следующем этапе работы проводили модификацию статистической полиаллильной матрицы, расширив при этом спектр используемых коммерчески доступных тиолов. В качестве матрицы использовали сверхразветвленный полиаллилкарбосилан **ПКС-All**, который получали

полиприсоединением метилдиаллилсилана в присутствии платинового катализатора² (рис. 6). Полученный полимер содержит три типа звеньев: дендритные, линейные и концевые и имеет степень ветвления, приближенную к 0.5, а также мономодальное молекулярно-массовое распределение (ММР) (рис. 6). Для всех дальнейших экспериментов использовали одну и ту же фракцию полиаллилкарбосилана.

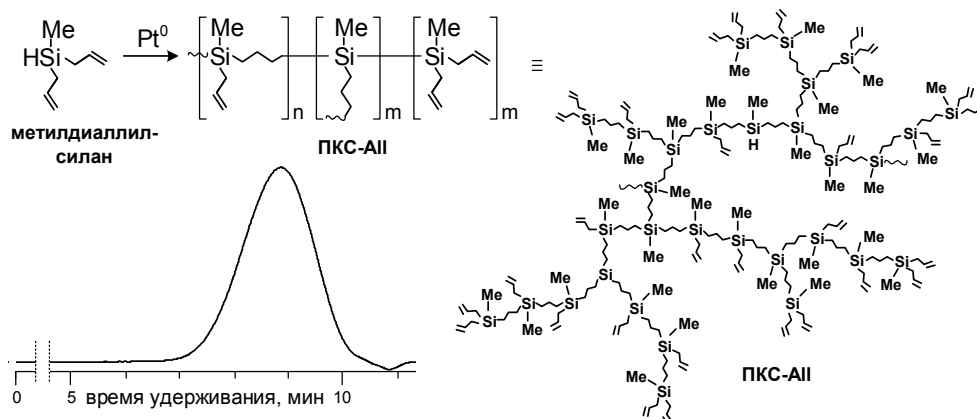


Рис. 6. Схема получения сверхразветвленного полиаллилкарбосилана и его хроматограмма (ТГФ).

Модификацию **ПКС-All** проводили как выше обозначенными коммерчески доступными, так и синтезированными тиолами **3** и **7** (рис. 7, путь 1) в условиях, аналогичных получению дендримеров. При использовании коммерчески доступных тиолов брали их 25%-ный мольный избыток относительно количества аллильных групп (~20%мас раствор реагентов). Было найдено, что в случае 1-бутантиола, 1-декантиола, и 3-меркаптопропилметилдиметоксисилана гидротиирование полностью протекает за 30 мин, а в случае циклогексилмеркаптана - за 1 ч. В случае тиолов **3** и **7** использовали бóльшие мольные избытки тиолов при удвоенной интенсивности УФ излучения (~10%мас раствор), при этом суммарные времена облучения составили в обоих случаях 10 ч.

При этом было показано, что степень присоединения тиолов **3** и **7** к полимеру **ПКС-All** зависит от исходного соотношения $[HSR]/[All]$ (табл. 1).

Тиол	$[HSR]/[All]$	Конверсия All-групп по данным ¹ H ЯМР
3	1.25/1	~90
	1.5/1	~95
	2/1	>99
7	1.5/1	~80
	2/1	~90

Таблица 1. Значения конверсии аллильных групп полимера **ПКС-All** при различных мольных соотношениях $[HSR]/[All]$ в случае присоединения тиолов **3** и **7**.

Стратегия синтеза заключалась в получении продуктов как полного (максимально возможного в силу стерических затруднений), так и половинного присоединений тиолов **3** и **7** к полиаллильной матрице в совокупности с использованием 1-декантиола с получением полимеров **ПКС-S-[Si(Dec)₂]_{0.5}** и **ПКС-S-[D(Si²)]_{0.5}**. Для этого на первой стадии гидротиированием тиолов **3** и **7** (при $n[HSR]/n[All]=0.55$) добивались 50%-ной конверсии аллильных групп, конверсия остаточных аллильных групп достигалась тиированием 1.5- и 2-кратным мольными избытками 1-декантиола соответственно. Такой подход позволил продемонстрировать возможности контроля степени экранирования атомов серы при введении разной доли объемных тиолов. Кроме того, можно ожидать, что именно низкомолекулярные фракции полимера будут обогащены более объемными тиил-органическими группами, что является важным для последующего использования полимеров в целях стабилизации металлических наночастиц.

² C. Drohmann, M. Moller, O.B. Gorbatsevich, A.M. Muzafarov // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. - 2000. – Vol.38. - P. 741-751.

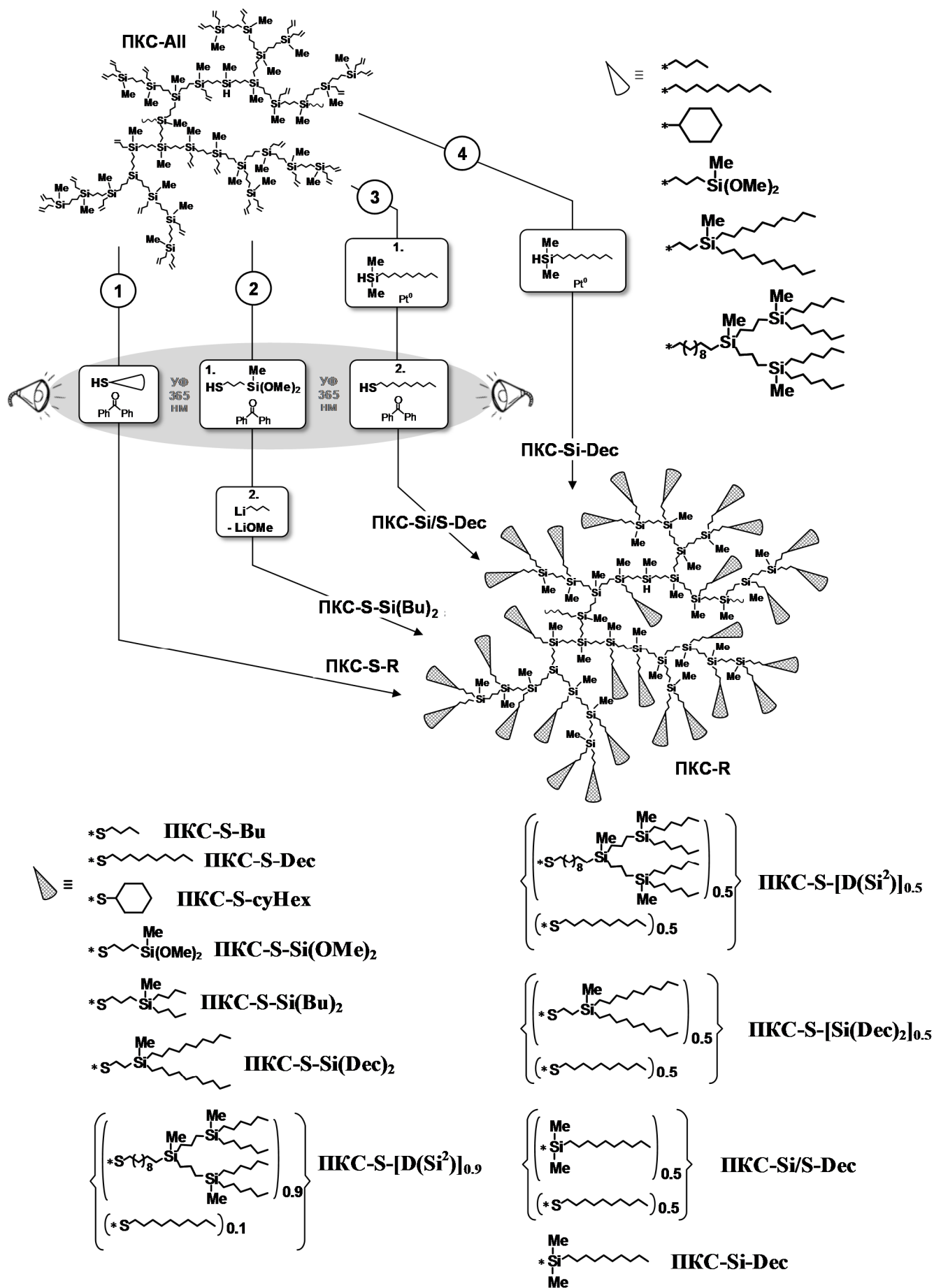


Рис. 7. Схема получения серусодержащих СР ПКС.

Контроль конверсии аллильных групп во всех случаях осуществляли посредством спектроскопии ^1H ЯМР. Полимеры очищали от избытка тиолов и бензофенона переосаждением из реакционной смеси

метанолом или этанолом. Чистоту полученных продуктов контролировали методами спектроскопии ^1H ЯМР, ГПХ и элементным анализом.

Спектры ^1H ЯМР всех полученных полимеров содержат сигналы аналогичные спектрам дендримеров, за исключением полимера **ПКС-S-Si(OMe)₂**, для которого характерно наличие синглета при δ 3.5 м.д., соответствующего протонам $-\text{OCH}_3$ группы. Интегральные интенсивности сигналов соответствуют расчетному содержанию протонов в усредненном звене всех ПКС.

Наблюдается смещение профилей хроматограмм тиоэфирных производных в сторону больших значений молекулярных масс по сравнению с исходным полиаллилкарбосиланом (рис. 8а,б). Сохранение мономодального характера ММР без его заметного уширения говорит об отсутствии протекания побочных процессов в условиях синтеза. Стоит отметить незначительное отличие времени выхода на хроматограмме у полимеров с децильными внешними заместителями: **ПКС-S-Dec**, **ПКС-S-[Si(Dec)₂]_{0.5}** и **ПКС-S-Si(Dec)₂**, что говорит о малых различиях их гидродинамических радиусов и позволяет сравнивать их свойства в зависимости от плотности внешнего слоя ($1 \rightarrow 1.5 \rightarrow 2$).

В случае синтеза полимера **ПКС-S-Si(OMe)₂** была также обнаружена чувствительность реакционной смеси к времени облучения, приводящая к получению мультимодального ММР конечного продукта вплоть до гелеобразования (рис. 8в), что усложняет контроль реакции при его получении и дальнейшей модификации. Тем не менее для демонстрации возможности контролируемого превращения функциональных групп данного полимера было проведено замещение метокси-групп на бутильные группы по реакции с бутиллитием (рис. 7, путь 2) с получением полимера **ПКС-S-Si(Bu)₂** аналогично получению дендримера **G1-4S-Si(Bu)₂**. Однако, наличие остаточных $-\text{SiOH}$ групп в данном полимере согласно данным ИК спектроскопии говорит о проблематичности наращивания экранирования серного слоя посредством реакций нуклеофильного замещения и свидетельствует в пользу выбранной стратегии с получением экранирования радикальным тиол-ен введением объемных меркаптанов в полиаллильную матрицу. Для изучения влияния введения гибких тиоэфирных групп на физико-химические свойства полимеров были синтезированы также децил-концевые бессерный (**ПКС-Si-Dec**) и гибридный (**ПКС-Si/S-Dec**) (рис. 7, пути 3 и 4) аналоги полимера **ПКС-S-Dec**: в первом тиоэфирные группы заменены на диметилсилильные, второй же содержит примерно поровну тиоэфирные и диметилсилильные группы.

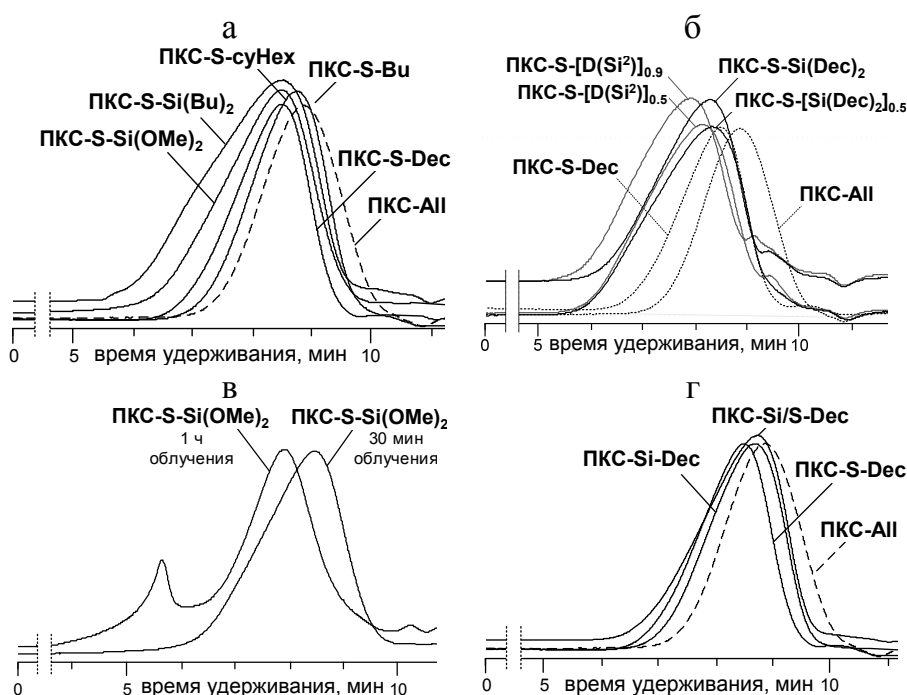


Рис. 8. Хроматограммы: а,б - ПКС-АИ и его тиоэфирных производных; в - **ПКС-S-Si(OMe)₂** после 30 мин и 1 ч облучения; г - **ПКС-Si-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec** в сравнении с исходным **ПКС-АИ** и **ПКС-S-Dec** (ТГФ).

Для получения данных полимеров использовался кремневый аналог 1-декантиола – диметилдецилсилан, синтезированный по реакции диметилхлорсилана с децилмагнийбромидом (рис. 9).

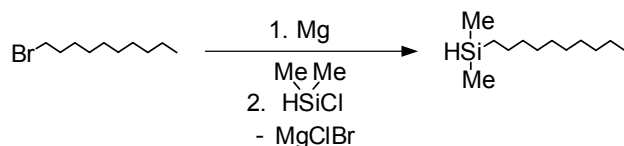


Рис. 9. Схема получения диметилдецилсилана.

Полимер **ПКС-Si-Dec** получали гидросилилированием **ПКС-АII** 5%-ным мольным избытком диметилдецилсилана относительно количества аллильных групп при комнатной температуре в среде гексана в присутствии катализатора Карстеда. Гибридный полимер **ПКС-Si/S-Dec** получали в две стадии: гидросилилированием половины аллильных групп исходного полиаллилкарбосилана стехиометрическим количеством диметилдецилсилана с последующим гидротиированием оставшихся аллильных групп 25%-ным мольным избытком 1-декантиола. Условия и контроль реакций проводили аналогично вышеописанным СР ПКС. На рис. 8г приведены хроматограммы полимеров **ПКС-Si-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec** в сравнении с их серусодержащим аналогом **ПКС-S-Dec**.

Данные элементного анализа всех полученных полимеров хорошо согласуются с теоретическими расчетами.

Таким образом на основе одной фракции полиаллилкарбосилана был синтезирован ряд объектов, различающихся формой и размером органической группы у атома серы. Продемонстрирована возможность контроля степени экранирования тиоэфирных групп.

5. Молекулярные и теплофизические характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Синтезированный ряд объектов позволил осуществить сравнительный анализ их физико-химических свойств.

5.1. Молекулярные характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Определение молекулярных характеристик полученных СР ПКС осуществляли для фракции, характеризующейся максимумом на хроматограмме.

Были определены значения характеристической вязкости $[\eta]$ СР ПКС в толуоле и ТГФ при 25⁰С (табл. 2). Величины $[\eta]$ в растворителях с разной полярностью практически совпадают для полимеров **ПКС-S-R** (где R – Bu, суHex, Dec, $[\text{Si}(\text{Dec})_2]_{0.5}$), а также **ПКС-Si-Dec** и **ПКС-Si/S-Dec**, причем для полимера **ПКС-S-Dec** значения вязкости несколько выше по сравнению с кремневым аналогом и гибридным полимером. С ростом степени экранирования атомов серы значения $[\eta]$, полученные в ТГФ, ощутимо выше значений, полученных в толуоле. В общем случае значения $[\eta]$ увеличиваются с ростом молекулярной массы полимера. В то же время малые значения вязкости свидетельствуют о плотной глобулярной форме макромолекул.

Соотнося данные ГПХ и значения $[\eta]$ в ТГФ, были вычислены гидродинамический радиус (R) и средневязкостная молекулярная масса (M_η) СР полимеров по методу *универсальной калибровки* (УК)³. Рассчитанные значения молекулярных масс сравнивали со значениями по полистирольному стандарту ($M_{\text{ПСС}}$) и методу светорассеяния (M_w) (табл. 2). Из полученных данных можно проследить влияние атомов серы на конформацию макромолекул в ряду децильных производных **ПКС-S-Dec** → **ПКС-Si/S-Dec** → **ПКС-Si-Dec**. Наибольшее значение R наблюдаются для первого из них, хотя теоретически мы должны иметь макромолекулы примерно одного размера. Специфика строения макромолекул оказывает влияние на значения значений $[\eta]$ и R и, как следствие, на определяемую

³ Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. – 1996. - Vol. 34, № 10. – P. 1707–1713.

величину M_n . Так, теоретически должно быть $M(\text{ПКС-Si-Dec}) > M(\text{ПКС-S-Dec})$ и $M(\text{ПКС-S-Si(Dec)}_2) > M(\text{ПКС-S-[Si(Dec)}_2]_{0.5})$ из-за различий в массах привешиваемых фрагментов, однако при использовании метода УК для значений M_n была получена обратная картина (табл. 2). В этом аспекте метод светорассеяния должен давать более адекватную оценку средневесовой молекулярной массы (M_w), однако и здесь, по-видимому, сказывается влияние конформации и фракционная неоднородность макромолекул на получаемые значения: $M_w(\text{ПКС-Si/S-Dec}) > M_w(\text{ПКС-S-[Si(Dec)}_2]_{0.5})$ и $M_w(\text{ПКС-S-Si(Dec)}_2) > M_w(\text{ПКС-S-[D(Si}^2)]_{0.5})$. Для **ПКС-S-Dec** наблюдается аномально высокое значение M_w , предположительно, из-за наличия упорядоченных надмолекулярных структур в низкомолекулярных фракциях, чего не наблюдается для его бессерного и гибридного аналогов. Таким образом было показано, что наличие гибкой тиоэфирной связи в структуре сверхразветвленной макромолекулы оказывает влияние на конформационное поведение макромолекул в растворе.

5.2. Теплофизические характеристики серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Методом ТГА провели оценку термической и термоокислительной стабильности полученных серусодержащих СР ПКС в сравнении с исходным полиаллилкарбосиланом. Тиоэфирные производные являются менее термостойкими, чем исходные полиаллильные матрицы, для которых характерны процессы термической полимеризации аллильных групп, и во всех случаях начинают разрушаться быстрее. В общем случае введение атомов серы ухудшает термическую и термоокислительную стабильность из-за процессов окисления и разрушения (табл. 2). Также можно отметить, что все полимеры и дендримеры обладают схожей термоокислительной стабильностью ($T_{10\%} \geq 290^\circ\text{C}$), однако менее стабильными являются содержащие $-\text{Si(Dec)}_2$ заместитель при атоме серы (табл. 2 и 3). В ряду молекулярных аналогов **ПКС-S-Dec** - **ПКС-Si/S-Dec** - **ПКС-Si-Dec** термостабильность полимеров увеличивается.

При комнатной температуре серусодержащие полимеры представляют собой вязкие жидкости. Методом ДСК провели оценку фазового состояния СР полимеров при различных температурах. Все тиодецил-содержащие СР ПКС являются аморфно-кристаллическими, кроме **ПКС-S-[Si(Dec)}_2]_{0.5}**, являющегося полностью аморфным, что может говорить об ограниченной подвижности тиодецильных заместителей. В остальных случаях, по-видимому, имеет место подвижность тиодецильных групп. При этом с уменьшением доли тиодецильных заместителей снижается температура плавления ($T_{\text{пл}}$) полимера и термический эффект при этом, что четко наблюдается при рассмотрении ряда **ПКС-S-Dec** - **ПКС-Si/S-Dec** - **ПКС-Si-Dec**. Для полимера **ПКС-S-[D(Si}^2)]_{0.5}** характерно различие периодов расстекловывания ($T_c = -80^\circ\text{C}$) и плавления ($T_{\text{пл}} = -55^\circ\text{C}$) при нагревании. Все остальные СР ПКС являются полностью аморфными, причем температура стеклования (T_c) также повышается относительно исходного **ПКС-Ал**, причем она несколько выше у образцов с $-\text{Si(Dec)}_2$ типом заместителя при атоме серы.

Аналогично тиодецильные дендримеры являются аморфно-кристаллическими, причем для 1^й и 3^й генераций наблюдается разделение участков плавления и расстекловывания при нагревании с небольшой разницей в температурах между генерациями ($T_{\text{пл}}/T_c = -61/-23$ и $-56/-27^\circ\text{C}$ для **G1-8S-Dec** и **G3-32S-Dec** соответственно), в отличие от 6^й генерации, для которой процесс расстекловывания вырожден на термограмме. Дендримеры **G4-32S-Si(Dec)}_2** и **G5-32S-[D(Si}^2)]** являются полностью аморфными.

Сводные данные по теплофизическим характеристикам полимеров и дендримеров представлены в табл. 2 и 3. Таким образом проведены исследования термической и термоокислительной стабильности полученных объектов. Показано, что тип заместителя при атоме серы влияет на их термостабильность, а также на их фазовое поведение.

Таблица 2. Молекулярные и теплофизические характеристики серусодержащих СР ПКС.

СР ПОЛИМЕР	[η], дл/г		R*, нм	Молекулярная масса*			T _с , °C	T _{пл} , °C	T _{10%} , °C	
	толуол	ТГФ		M _{ПСС}	M _n	M _w			аргон	воздух
ПКС-All	0.068	0.079	1.75	5980	4560	4270	-87	-	440	453
ПКС-S-Bu	0.069	0.071	1.84	6300	5560	6910	-84	-	378	313
ПКС-S-cyHex	0.075	0.073	1.80	6430	5050	6180	-45	-	350	335
ПКС-S-Si(Bu)₂	0.089	0.096	2.40	10590	9140	10160	-79	-	355	312
ПКС-S-Dec	0.077	0.077	2.16	8800	8280	20900	-	-27	354	316
ПКС-Si-Dec	0.066	0.068	1.86	6770	5940	9840	-75	-	415	317
ПКС-Si/S-Dec	0.071	0.071	2.02	7830	7310	9610	-72	-51	377	314
ПКС-S-[Si(Dec)₂]_{0.5}	0.089	0.084	2.44	10870	10930	7190	-72	-		287
ПКС-S-Si(Dec)₂	0.085	0.108	2.50	11300	9100	15380	-76	-		291
ПКС-S-[D(Si²)]_{0.5}	0.102	0.123	2.82	13950	11510	10840	-80	-55		345
ПКС-S-[D(Si²)]_{0.9}	0.106	0.153	3.39	19100	16000	17990	-81	-		364

* Значение вычислено для пика на хроматограмме

M_{ПСС} – молекулярная масса, определенная по полистирольному стандарту, T_{10%} – температура потери 10% массы.

ДЕНДРИМЕР	T _с , °C	T _{пл} , °C	T _{10%} , °C (воздух)
G1-4S-Si(Bu)₂	-94	-	
G1-8S-Dec	-61	-23	
G3-32S-Dec	-56	-27	350
G4-32S-Si(Dec)₂	-75	-	283
G5-32S-D(Si²)	-81	-	339
G6-256S-Dec	-	-23	

Таблица 3. Теплофизические характеристики серусодержащих дендримеров.

6. Исследование комплексообразующей и стабилизирующей способности полученных серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Для иллюстрации комплексообразующей способности полученных соединений, а также оценки влияния экранирования атомов серы на комплексование использовали хлорид меди (II) (рис. 10).

6.1. Исследование комплексообразования полученных серусодержащих полимеров с CuCl₂

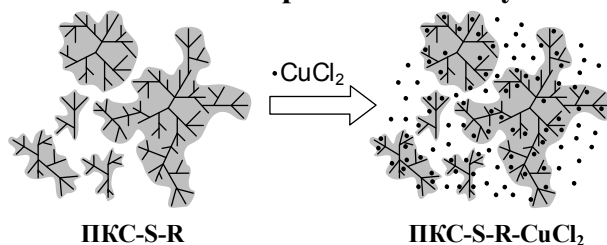


Рис. 10. Схема комплексования серусодержащего СР ПКС с хлоридом меди (II).

Уже визуальные эксперименты в среде CHCl₃:MeOH = 4:1 (v/v) показали изменение цвета результирующего раствора при добавлении к бесцветному раствору серусодержащего полимера раствора CuCl₂, что говорит о происходящих в системе изменениях. При этом оптическая спектрофотометрия показала появление полосы слабой интенсивности в области λ ≈ 450 нм, предположительно соответствующей образованию комплекса (рис. 11а). Найдено, что при одной и той же концентрации лиганда и соли в растворе полоса комплекса в среде ТГФ намного интенсивнее,

нежели в системе $\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 4:1$ (v/v) (рис. 11б) предположительно из-за меньшего влияния растворителя на комплексообразование, поэтому оценку стехиометрии комплексообразования проводили в ТГФ.

Для оценки стехиометрии формирования комплекса применяли метод *спектрофотометрического титрования*, заключающийся в измерении значения поглощения полосы комплекса при различных мольных соотношениях М:Л (где М – ион металла (Cu^{2+}), L – лиганд (атом серы), причем $[\text{L}] = \text{const}$) (рис. 12а).

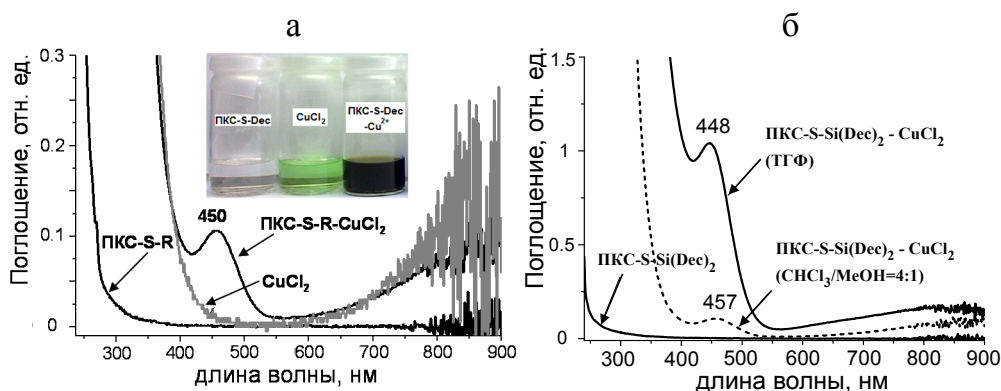


Рис. 11. Спектры поглощения: а - растворов **ПКС-S-R** в отсутствие и в присутствии CuCl_2 , а также раствора CuCl_2 и иллюстрация изменения цвета раствора полимера при добавления к нему CuCl_2 ($\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 4:1$); б - растворов **ПКС-S-Si(Dec)₂-CuCl₂** в среде $\text{CHCl}_3:\text{MeOH} = 4:1$ и ТГФ ($C_S = \text{const}$).

Стехиометрическое отношение $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ определяли по точке излома (изобестическая точка) на кривых титрования, представляющих собой зависимость: $f(\text{Поглощение}) = [\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ при $\lambda \approx 450$ нм. Изобестическую точку определяли экстраполяцией прямолинейных участков кривой до взаимного пересечения (рис. 12б).

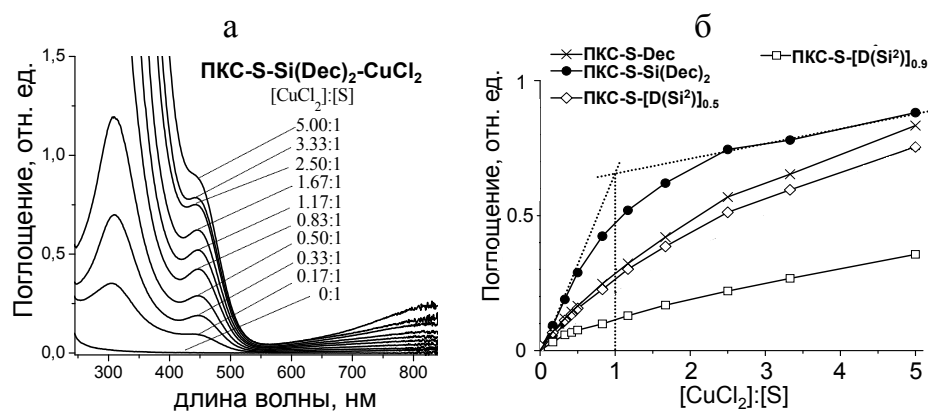


Рис. 12. Спектры поглощения (а) растворов **ПКС-S-Si(Dec)₂-CuCl₂** при различных мольных соотношениях $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ ($[\text{S}] = \text{const}$); кривые спектрофотометрического титрования (б) хлоридом меди (II) серосодержащих СР ПКС (ТГФ, $c_S = 0.8$ ммоль/л, оптический путь 1 см).

Таблица 4. Стехиометрические значения $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$, полученные по методу спектрофотометрического титрования в среде ТГФ.

СР ПОЛИМЕР/ ДЕНДРИМЕР	$[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$
ПКС-S-Dec	1.5:1
ПКС-S-Si(Dec)₂	1:1
ПКС-S-[D(Si²)_{0.5}]	1.3:1
ПКС-S-[D(Si²)_{0.9}]	1:1.4
G1-8S-Dec	1:1
G3-32S-Dec	1:1.3
G4-32S-Si(Dec)₂	1:2*
G5-32S-D(Si²)	1:2
G6-256S-Dec	1:1.7

Для дендримера **G4-32S-Si(Dec)₂** стехиометрию определяли методом *изолярных серий* (Остромысленского-Жоба). Из полученных данных (табл. 4) видно, что в соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}]$ доля атомов серы увеличивается с ростом их экранирования как за счет роста генерации, так и за счет увеличения объема заместителя при атоме серы. Отсюда следует, что, варьируя экранирование лиганда, в данном случае можно влиять на распределение ионов металла в растворе и в конечном итоге на характер стабилизации и, как следствие, на размер получаемых металлических кластеров при восстановлении соли металла.

По небольшому изгибу кривых титрования можно судить об образовании комплексов слабой силы в присутствии полярного растворителя. Для исключения влияния полярного растворителя на процесс комплексообразования, а также для установления того, как инкорпорированы при этом ионы Cu(II) в серосодержащий полимер, на примере низкомолекулярного дендримера **G1-8S-Dec** механическим способом была получена серия комплексов при различном исходном мольном соотношении реагентов **G1-8S-Dec**: $x\text{CuCl}_2$ ($x = 1, 2, 4, 8$) с последующим переносом растворимой части в толуол.

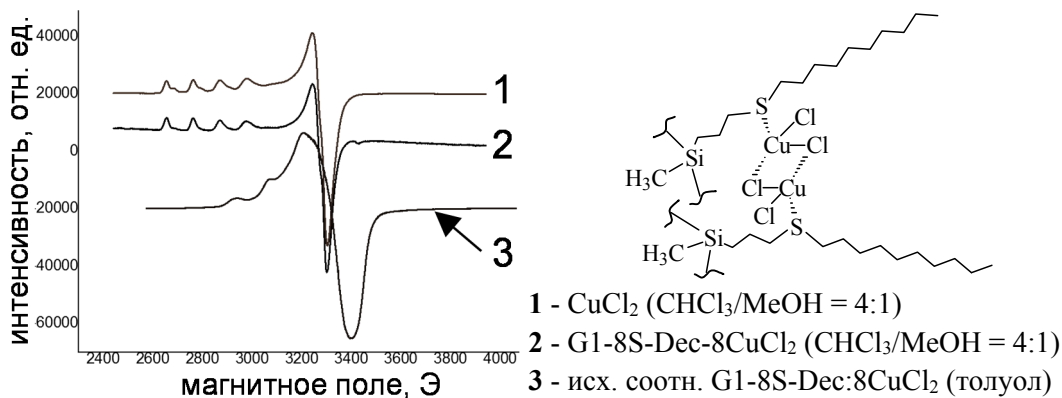


Рис. 13. Сравнение спектров ЭПР растворов комплексов **G1-8S-Dec** с CuCl_2 и предполагаемое строение комплекса **G1-8S-Dec-CuCl₂**, полученного при механическом смешении компонентов.

Исследование методом ЭПР показало, что характер спектра толуольного раствора при $x=8$ отличается от спектров растворов в хлороформно-метанольной смеси аналогичного комплекса и чистого CuCl_2 (рис. 13а), и, соотнося его с литературными данными, было предположено, что механохимический синтез приводит к образованию димерных структур CuCl_2 с атомами серы (рис. 13б). Спектры ЭПР 1 и 2 два в свою очередь практически не отличаются друг от друга, что также говорит о влиянии растворителя на процесс комплексования. Форма спектров ЭПР при $x=1, 2, 4, 8$ не изменяется, однако линии ЭПР уширяются, откуда следует, что во всех случаях мы получаем димерные образования соли, но с различной концентрацией в молекуле дендримера.

Таким образом было показано, что молекулярная архитектура и плотность внешнего экранирующего слоя серусодержащих карбосилоновых систем оказывают влияние на степень насыщения внутренней сферы макромолекул ионами металла. Кроме того, на формирование комплекса оказывает влияние и способ его получения.

6.2. Восстановление CuCl_2 в присутствии полученных серусодержащих СР ПКС и дендримеров

Наличие сверхразветвленной структуры и выявленной связывающей способности полученных полимеров относительно ионов Cu^{2+} определяет их потенциальную возможность удерживать внутри себя (или выступать в качестве ПАВ) (рис. 14) восстановленные частицы металла, в частности, меди. Наличие же длинных алкильных заместителей в совокупности с гибкой тиоэфирной группой, предположительно, может способствовать надежному экранированию частиц, удерживаемых во внутреннем пространстве макромолекулы.

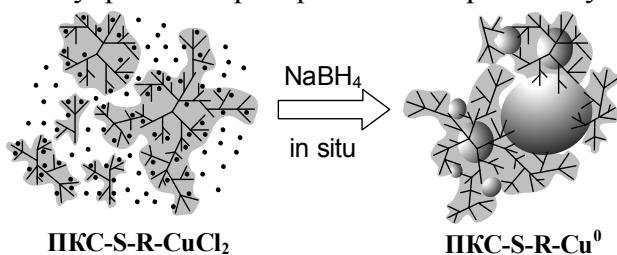


Рис. 14. Схема восстановления и стабилизации CuCl_2 в присутствии серусодержащего СР ПКС.

В присутствии **ПКС-S-Dec** провели восстановление CuCl_2 избытком NaBH_4 относительно соли в среде $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 4:1$ (v/v) при мольном соотношении $[\text{CuCl}_2]:[\text{S}] = 0.5$. После выделения нанокомпозита **ПКС-S-Dec-Cu⁰** экстракцией растворимой части в толуол получили раствор насыщенного темно-зеленого цвета и исследовали его на предмет состава композита. На спектре поглощения раствора (рис. 15а) присутствует характерный широкий пик плазмона с максимумом при $\lambda = 600$ нм, соответствующий наноразмерной металлической меди. На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), присутствуют частицы размером 1-12 нм (рис. 15б), распределение по размерам которых носит Гауссов характер, что хорошо согласуется с полидисперсностью самого полимера. Более половины частиц укладываются в

размерный интервал 2-4 нм, что соответствует гидродинамическим размерам макромолекул наибольшей фракции полимера. Метод дифракции в рамках ПЭМ также показал наличие металлической меди. Дополнительное исследование раствора методом ЭПР показало отсутствие сигналов на спектре, что говорит о полном восстановлении соли до металла и отсутствии окисленной меди в составе композита. При этом композит **ПКС-S-Dec-Cu⁰** сохраняет способность к кристаллизации согласно данным ДСК. Из совокупности полученных данных можно заключить, что стабилизация частиц идет как внутри-, так и межмолекулярно.

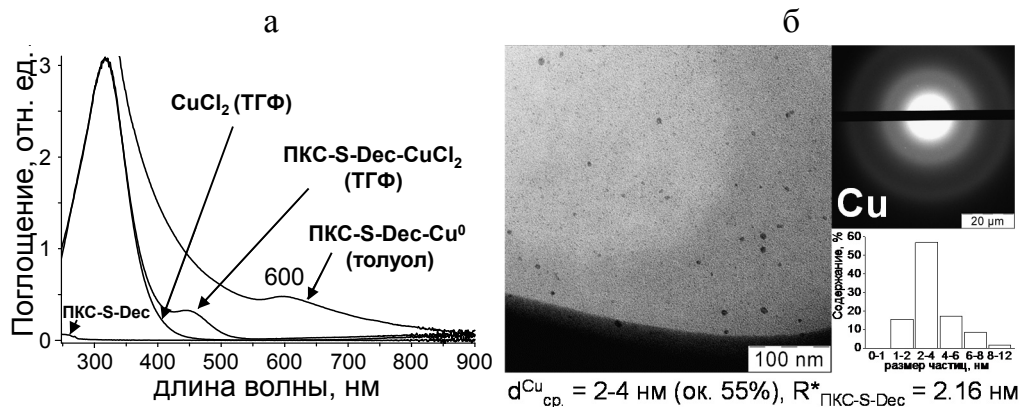


Рис. 15. Спектры поглощения (а) растворов **ПКС-S-Dec-Cu⁰** в сравнении с исходным полимером, **CuCl₂** и комплексом **ПКС-S-Dec-CuCl₂** (оптический путь 1 см); данные ПЭМ и гистограмма распределения (б) наночастиц меди по размерам в композите **ПКС-S-Dec-Cu⁰**.

Аналогично провели комплексование и восстановление **CuCl₂** в среде ТГФ в присутствии более широкого сравнительного ряда полученных объектов. Экстракцию нанокompозита осуществляли в ТГФ. В этом случае на спектрах поглощения растворов нанокompозитов наблюдаются слабые пики плазмонного резонанса, причем пик полосы плазмона смещается для разных композитов. Оценка средних размеров частиц в этом случае методом динамического светорассеяния (ДСР) (табл. 5) показала, что увеличение плотности внешнего слоя макромолекулы способствует увеличению размера стабилизированных частиц. Также сказывается влияние полидисперсности образца – с ее увеличением растет размер частиц. При этом дендримеры 1^й генерации оказались неспособны стабилизировать частицы нанометрового размера.

Для оценки влияния способа комплексования на характер образующихся комплексов сравнили результаты при восстановлении **CuCl₂** в среде ТГФ и толуола для двух молекулярных аналогов - **ПКС-S-Si(Dec)₂** и **G4-32S-Si(Dec)₂**, различающихся регулярностью своего строения. Комплексование в толуоле проводили для **G4-32S-Si(Dec)₂** интенсивным перемешиванием суспензии в растворе дендримера 5-кратного мольного избытка безводного **CuCl₂** относительно атомов серы. При этом наблюдали окрашивание раствора в зеленый цвет и наличие двух полос 314 и 443 нм на его спектре поглощения, отвечающих чистому **CuCl₂** и координационной связи **Cu-S** соответственно, исчезающих после восстановления соли избытком **NaBH₄**. Отсутствие пика плазмонного резонанса (рис. 16) говорит о стабилизации частиц средним размером менее 5 нм⁴. Исследование методом ПЭМ показало, что при прочих равных условиях при связывании ионов меди в среде толуола получают частицы меньшего среднего размера при восстановлении, нежели, чем в среде ТГФ (рис. 17). Данный факт можно объяснить тем, что в толуоле **CuCl₂**, предположительно, находится лишь при атомах серы и в момент восстановления нульвалентная медь не успевает образовать крупные кластеры, стабилизируясь ветвями полимера. В среде же ТГФ, где ионы меди распределены хаотично в системе, при восстановлении успевают образоваться более крупные частицы, стабилизируясь сразу несколькими макромолекулами. Также видно, что статистический полимер стабилизирует частицы меньшего среднего размера, нежели его регулярный аналог, из-за большей гибкости структуры и полидисперсности, однако, в случае дендримера композит содержит большую долю частиц примерно

⁴ S. Skaria, R. Thomann, C.J. Gomez-Garcia, L. Vanmaele, J. Loccufier, H. Frey, S.-E. Stiriba // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. – 2014. – Vol. 52. – № 10. – P. 1369-1375.

Таблица 5. Характеристика нанокomпозитов полимер- Cu^0 , полученных в ТГФ (R_h - гидродинамический радиус макромолекулы в ТГФ, d_{cp} – средний размер частиц).

ПОЛИМЕР/ ДЕНДРИМЕР	R_h , нм	d_{cp} , нм (ДСР)	Пик плазмона, нм
ПКC-S-Dec	2.16	1.66	727
ПКC-S-Si(Dec) ₂	2.50	1.75	737
ПКC-S-[D(Si ²)] _{0.9}	3.39	41	748
G1-4S-Si(Bu) ₂	0.71	макро- размерные частицы	-
G1-8S-Dec	1.16		
G3-32S-Dec	2.28	1.74	734
G4-32S-Si(Dec) ₂	2.55	1.71	715
G5-32S-D(Si ²)	3.36	1.73	735
G6-256S-Dec	4.12	29	704

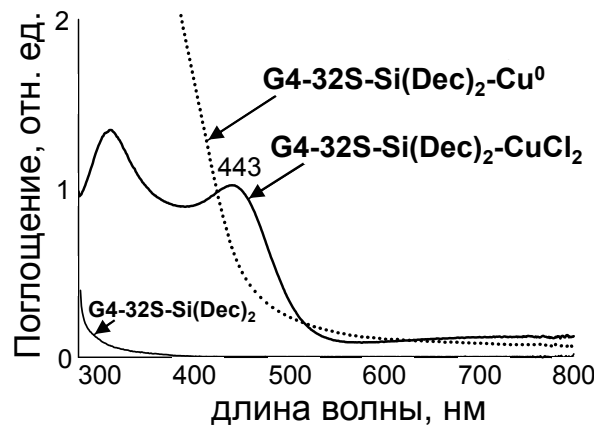


Рис. 16. Спектры поглощения комплекса $\text{G4-32S-Si(Dec)}_2\text{-CuCl}_2$ и нанокomпозита $\text{G4-32S-Si(Dec)}_2\text{-Cu}^0$ в толуоле.

одного размера 4-5 нм. Таким образом было показано, что, меняя условия связывания ионов металла, а также молекулярную архитектуру и степень экранирования лигандов внутри макромолекулы, можно влиять на размер получаемых металлических наночастиц.

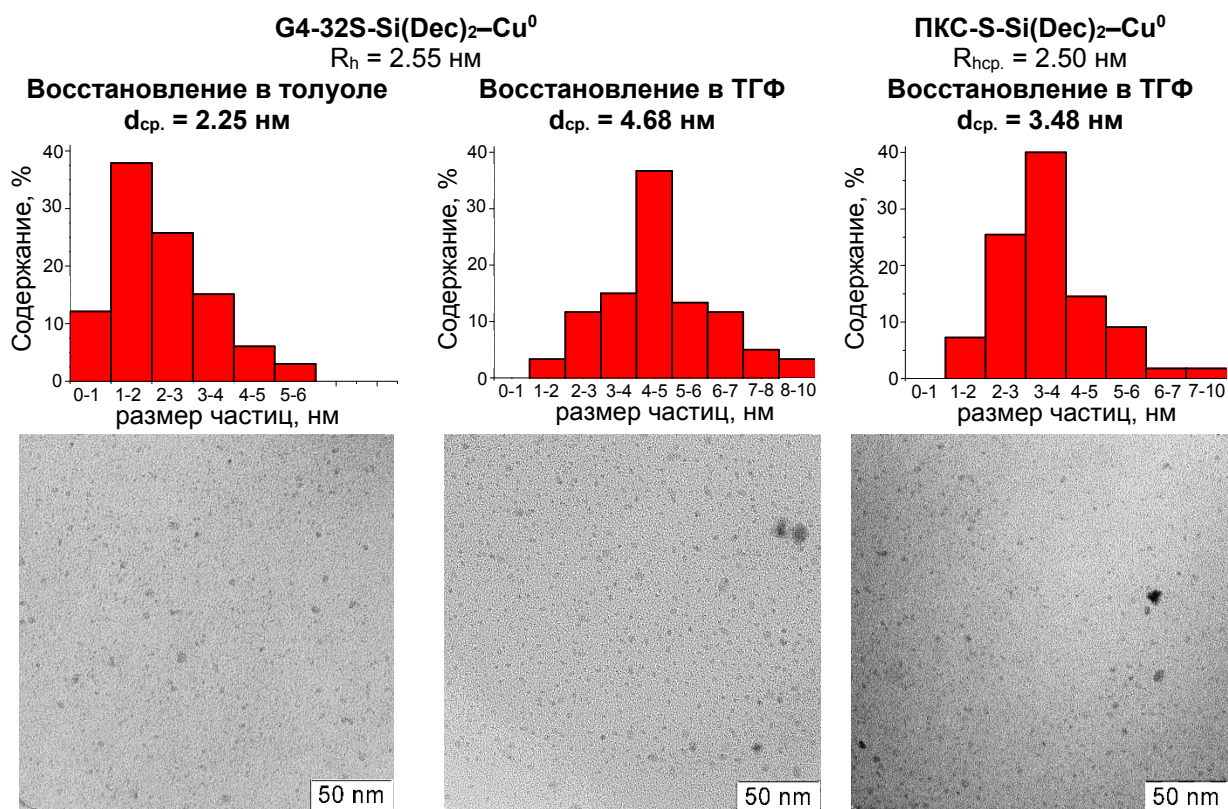


Рис. 17. Микрофотографии ПЭМ нанокomпозитов и гистограммы распределения частиц нульвалентной меди по размерам, полученных при восстановлении CuCl_2 в среде толуола и ТГФ.

6.3. Экстракция AgNO_3 в раствор серосодержащего полимера с последующим восстановлением ионов серебра

В ходе работы была продемонстрирована способность органических растворов (в частности в гексане) полученных полимеров экстрагировать ионы Ag^+ из водного раствора нитрата серебра (рис. 18). При этом четко проявилось влияние степени экранирования атомов серы на морфологию получаемых комплексов. При использовании тиодецильных образцов (ПКC-S-Dec, G1-8S-Dec, G3-32S-Dec) наблюдалось быстрое выделение нерастворимого геля из органической фазы, чего не наблюдалось для образцов с более объемными заместителями при атоме серы – здесь имело место

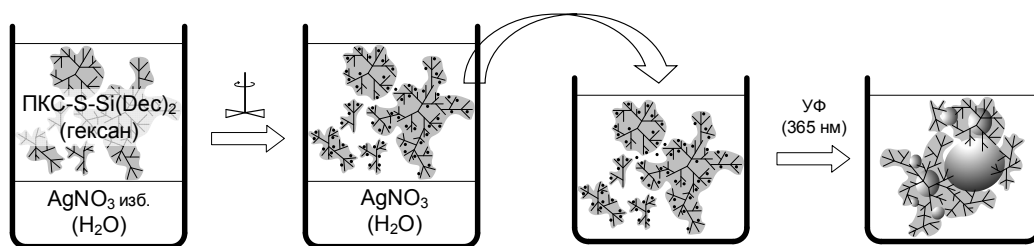


Рис. 18. Схема экстракции нитрата серебра в раствор серусодержащего полимера с последующим восстановлением ионов серебра.

окрашивание органической фазы в оранжево-коричневый цвет. Предположительно, при меньшем экранировании атомов серы (в случае децилтильных производных) происходит межмолекулярное связывание с образованием больших надмолекулярных образований. На спектрах поглощения полученных растворов в гексане в случае $-\text{Si}(\text{Me})(\text{Dec})_2$ производных наблюдалось появление полосы в области $\lambda = 440$ нм, соответствующей образованию комплекса (рис. 19).

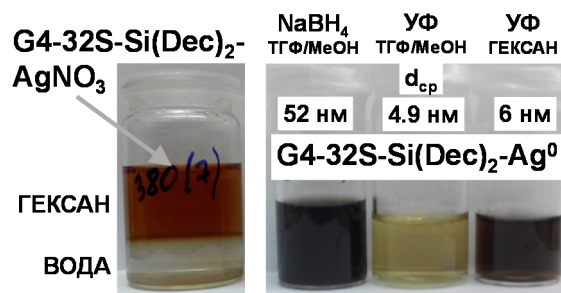
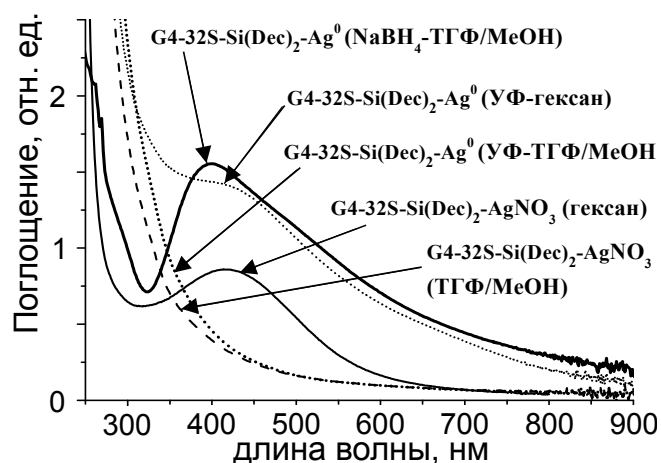


Рис. 19. Спектры поглощения комплекса $\text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2\text{-AgNO}_3$ и нанокмпозитов $\text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2\text{-Ag}^0$, полученных в различных условиях, и снимки растворов $\text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2\text{-Ag}^0 / \text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2\text{-AgNO}_3$.

После облучения раствора комплекса полоса исчезает, и появляется пик плазмона в области $\lambda = 400$ нм, что говорит о формировании нульвалентного наноразмерного серебра в системе. Для иллюстрации различных подходов к связыванию и восстановлению ионов серебра на примере дендримера $\text{G4-32S-Si}(\text{Dec})_2$ провели УФ (365 нм) восстановление экстрагированного AgNO_3 в гексан, а также химическое (NaBH_4) и УФ восстановления в среде ТГФ/метанол=5:1. После выделения растворы нанокмпозита отличались как визуально, так и качественно (рис. 19). Согласно данным ДСР химическое восстановление приводит к стабилизации более крупных частиц ($d_{\text{cp}} = 52$ нм), нежели чем УФ восстановление ($d_{\text{cp}} = 4.9$ нм), при этом на спектре поглощения в первом случае наблюдается широкая полоса плазмонного резонанса ($\lambda = 396$ нм) и имеет место межмолекулярная стабилизация, а во втором случае полоса отсутствует, что говорит о преимущественно внутримолекулярной стабилизации (рис. 19). Восстановление экстракта в среде гексана дает при тех же концентрациях лиганда в растворе частицы $d_{\text{cp}} = 6$ нм и наличие при этом пика плазмона на спектре поглощения, что можно объяснить более высокой концентрацией частиц по сравнению со случаем УФ восстановления в среде ТГФ/метанол. Стоит отметить, что длительное присутствие метанола в смеси способствует восстановлению AgNO_3 даже без доступа света, о чем говорит отсутствие полосы комплекса на спектре поглощения (рис. 19).

Таким образом с использованием нитрата серебра было показано, что возможно проводить экстракцию ионов переходных металлов из водной фазы, при этом степень экранирования лиганда влияет на характеристики конечного комплекса. Также было продемонстрировано влияние условий восстановления на размер стабилизируемых частиц.

7. Исследование реологических свойств серусодержащих СР ПКС и магнитных композиций на их основе

Было проведено исследование влияния наличия атомов серы в СР ПКС на их реологические свойства, поскольку наличие серы в составе концевых групп полимера может менять как их гибкость и подвижность, так и межмолекулярные взаимодействия по сравнению с их бессерными аналогами.

Для исследования был взят следующий сравнительный ряд объектов: **ПКС-S-Bu**, **ПКС-S-Dec**, **ПКС-Si-Dec**, **ПКС-Si/S-Dec**, **ПКС-S-Si(Dec)₂**, различающихся размером концевых групп, а также наличием/отсутствием атомов серы, что позволило отследить влияние архитектуры заместителя, наличия и положения атома серы относительно внешнего слоя макромолекулы на течение полимера в блоке и сравнить с аналогичными характеристиками для ранее исследованного бутилконцевого бессерного аналога **ПКС-Bu**⁵.

7.1. Реология серусодержащих СР ПКС

Все исследуемые полимеры являются ньютоновскими жидкостями в диапазоне температур 20-80°C, поскольку их вязкость не зависит от скорости сдвига, что можно объяснить высокой плотностью молекулярной структуры. При этом наблюдается закономерное снижение вязкости с ростом температуры. На основании температурных зависимостей вязкости СР ПКС в координатах уравнения Аррениуса, представляющих собой прямые (рис. 20), была рассчитана энергия активации вязкого течения (E_a) (табл. 6).

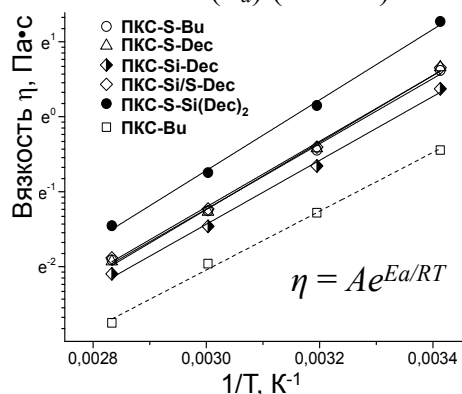


Рис. 20. Температурные зависимости вязкости серусодержащих СР ПКС.

Таблица 6. Значения вязкости и энергии активации вязкого течения исследуемых объектов при 20°C.

Полимер	$\eta_{20^\circ\text{C}}$, Па·с	E_a , кДж/моль
ПКС-All	0.52	32
ПКС-S-Bu	1.86	36
ПКС-S-Dec	1.92	37
ПКС-Si-Dec	1.45	35
ПКС-Si/S-Dec	1.92	36
ПКС-S-Si(Dec) ₂	3.56	39
ПКС-Bu	0.60	32

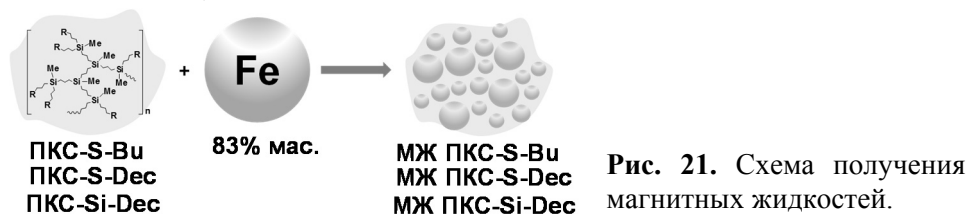
Сравнивая образцы **ПКС-Bu** и **ПКС-Si-Dec**, а также **ПКС-S-Bu** и **ПКС-S-Dec**, можно сделать вывод, что большей вязкостью и более высоким значением энергии активации обладает полимер с большей длиной боковых цепей. Предполагается, что с одной стороны, атом серы менее доступен для межмолекулярных контактов, с другой стороны, возрастает длина концевой группы и изменяется ее гибкость за счет серы – этот последний фактор оказывает большее влияние, приводя к увеличению η и E_a . Однако видно, что введение атомов серы в СР ПКС приводит к более значительному росту как η , так и E_a , чем удлинение концевых групп, что прослеживается при сравнении значений для **ПКС-Si-Dec** и **ПКС-S-Dec**, что, возможно, связано с повышением гибкости концевой группы при сере. При этом течение гибридного полимера **ПКС-Si/S-Dec** практически полностью совпадает с течением его серного аналога. Для полимера **ПКС-S-Si(Dec)₂** прослеживаются закономерные большие значения η и E_a по сравнению с другими децильными производными предположительно ввиду его большей молекулярной массы, а также большей плотности внешнего слоя, приводящей к другому характеру зацеплений при течении. Стоит отметить аномально высокие значения η и E_a для бутильного серусодержащего полимера **ПКС-S-Bu** по сравнению с бутильным бессерным образцом **ПКС-Bu**, при том, что молекулярная масса последнего больше.

Таким образом, введение атома серы оказывает влияние на течение полимеров, причем больший эффект наблюдается для полимеров с более короткими концевыми группами.

⁵ Н.А. Шереметьева, В.Г. Васильев, В.С. Папков, Г.Г. Пак, В.Д. Мякушев, Е.Ю. Крамаренко, А.М. Музафаров // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. - № 9. - С. 2145-2151.

7.2. Магнито реологические свойства магнитных композиций

Следующим шагом было изучение влияния наличия атомов серы в структуре СР ПКС на реологическое поведение магнитных композиций на основе полученных полимеров, поскольку наличие атомов серы в составе СР ПКС может существенно повысить сродство полимерной матрицы к металлу при создании на их основе магнито реологических жидкостей (МЖ). МЖ получали на основе трех образцов СР ПКС: ПКС-S-Bu, ПКС-S-Dec и ПКС-Si-Dec (рис. 21) механическим смешением полимера и карбонильного железа с размером частиц 3-5 мкм. Массовое содержание железа в полученных композициях составляло 83%.



Введение магнитных частиц в СР полимер приводит не только к увеличению вязкости, но и к изменению характера течения (неньютоновское) даже в отсутствие магнитного поля ($I = 0$ А) (рис. 22а), что можно объяснить формированием частицами трехмерных структур.

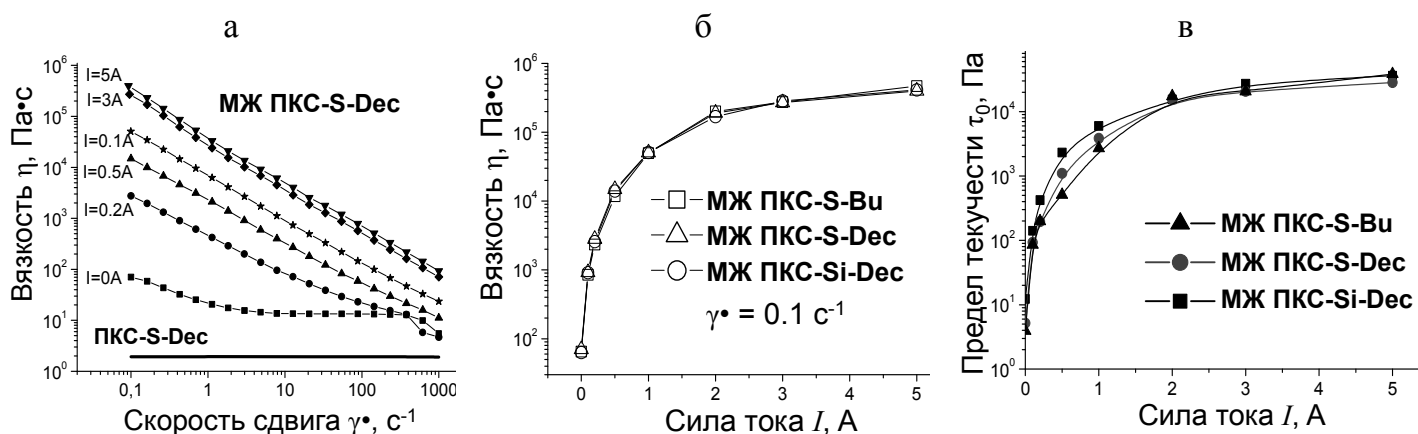


Рис. 22. Кривые течения (а) для образца ПКС-S-Dec и МЖ на его основе в разных магнитных полях; зависимости вязкости (б) и предела текучести τ_0 (в) полученных МЖ от величины тока электромагнита (I) при постоянной скорости сдвига ($\dot{\gamma} = 0.1 \text{ с}^{-1}$).

В магнитном поле наблюдается значительный рост вязкости МЖ уже при малых скоростях сдвига приблизительно на 4 порядка (рис. 22б), причем значения вязкостей практически совпадают для всех МЖ во всем диапазоне изменения магнитного поля. Рост вязкости магнитных композиций сопровождается возникновением и значительным ростом предела текучести (τ_0) более чем на три порядка уже при малых значениях тока (I) электромагнита. В максимальном магнитном поле значение τ_0 достигает 30 кПа, что соответствует пределам текучести коммерческих магнитных жидкостей (рис. 22в). В результате, с увеличением магнитного поля возрастает как вязкость композиций, так и предел текучести.

Из полученных зависимостей можно заключить, что наличие атома серы не оказывает существенного влияния на магнито реологический отклик МЖ. Основные отличия наблюдаются в значениях предела текучести и индекса течения (ниже для серусодержащих композиций) в области слабых магнитных полей.

7.3. Динамические свойства магнитных композиций

Далее были проанализированы реологические свойства МЖ в динамическом режиме сдвиговых осцилляций разной амплитуды и частоты. Для оценки характера поведения МЖ в различных

магнитных полях проанализировали изменение компонент комплексного динамического модуля МЖ в зависимости от частоты поля.

На рис. 23 представлены частотные зависимости модуля накопления (G' – характеризует упругие свойства) и модуля потерь (G'' – характеризует диссипацию энергии), полученные для образца ПКС-S-Dec в разных магнитных полях (модули двух других образцов ведут себя аналогичным образом).

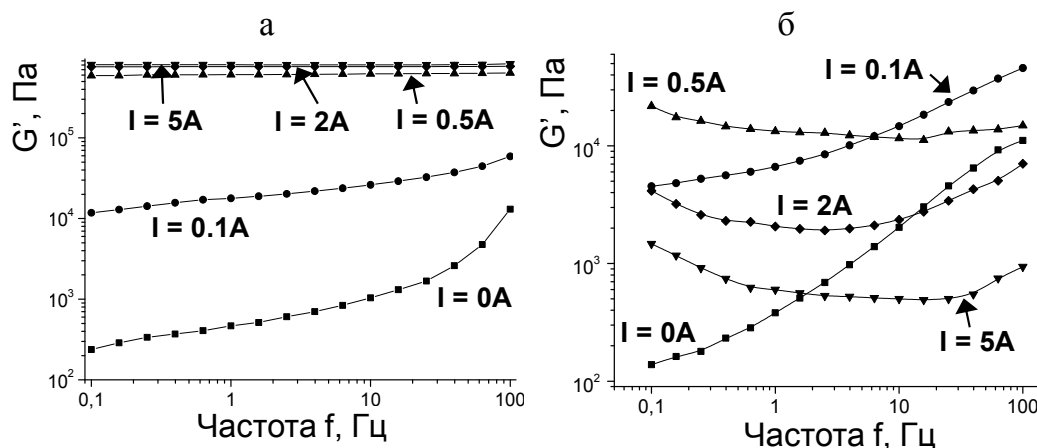


Рис. 23. Частотные зависимости компонент комплексного динамического модуля МЖ на основе ПКС-S-Dec: а - для модуля накопления G' , б – для модуля потерь G'' .

В отсутствие поля МЖ демонстрирует поведение, характерное для жидкости ($G'' > G'$). При воздействии магнитного поля оба модуля начинают увеличиваться, однако скорость роста упругого вклада выше, чем диссипативного. В результате, уже в малых полях $G' > G''$, что свидетельствует о формировании физической сетки в системе и обуславливает динамический отклик материала, характерный для твердых тел.

Рост модулей наблюдается в интервале значений тока электромагнита $I = 0-1$ А. При этом рост G' достигает трех порядков величины. При больших значения I модуль накопления G' увеличивается незначительно, в то время как модуль потерь G'' начинает уменьшаться. Из полученных данных видно, что значение модуля накопления МЖ в максимальном поле практически не зависит от состава и строения СР полимера, а определяется количеством магнитного наполнителя.

Следует отметить, что динамический модуль всех полученных МЖ демонстрирует ярко выраженную зависимость от амплитуды деформации (эффект Пэйна) (рис. 24), наблюдающийся для наполненных эластомеров, магнитных эластомеров и МЖ в магнитных полях. Видно, что введение серы приводит к увеличению области линейной вязкоупругости. Кроме того, гистерезис, наблюдаемый для бессерной композиции, отсутствует в серусодержащих МЖ.

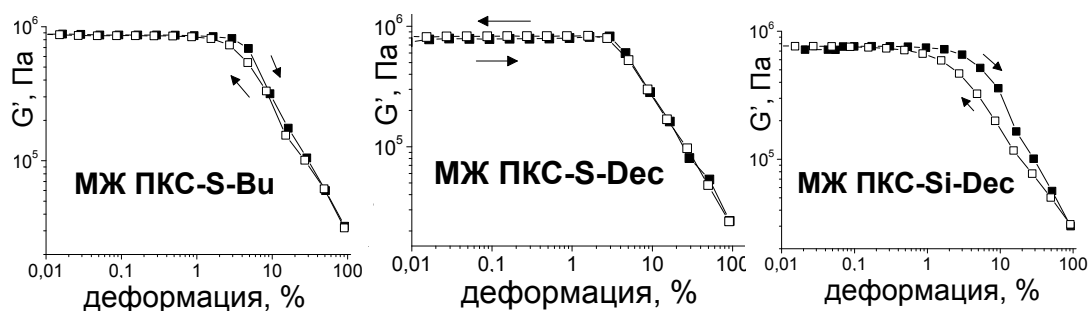


Рис. 24. Амплитудные зависимости модуля накопления G' МЖ на основе ПКС-S-Bu, ПКС-S-Dec и ПКС-Si-Dec (■ увеличение деформации, □ уменьшение деформации).

Таким образом, наличие атомов серы в составе СР ПКС приводит к изменению магнито реологических свойств МЖ на их основе. В целом из полученных результатов следует, что введение полярных группировок в структуру сверхразветвленных полимеров может быть эффективным методом регулирования свойств МЖ путем выбора типа полярных групп или гетероатомов в комбинации с дизайном молекулярной структуры.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы тиол-функциональные карбосилановые монодендроны первой и второй генерации. Эффективность их использования, для создания плотной внешней оболочки дендритных объектов, в сравнении с коммерчески доступными тиолами подтверждена на примере регулярных и нерегулярных сверхразветвленных систем.

2. Получены модельные молекулярные нанокомпозиты на основе серусодержащих карбосилановых сверхразветвленных полимеров и дендримеров. Показано, что восстановление ионов меди и серебра приводит к получению наноразмерных медных и серебряных кластеров, стабилизация которых происходит как во внутренней сфере макромолекул, так и в результате межмолекулярного взаимодействия, что в свою очередь определяется молекулярными характеристиками полимеров и условиями проведения процесса.

3. Синтезированный сравнительный ряд объектов позволил заключить, что статистические сверхразветвленные серусодержащие поликарбосиланы с различной плотностью поверхностного слоя обладают связывающей способностью относительно ионов меди и серебра и стабилизационной способностью к соответствующим наночастицам, сопоставимыми с их модельными дендримерными аналогами, как по концентрации наночастиц, так и по их распределению по размерам, что позволяет рассматривать их как более перспективные полимерные системы для стабилизации наночастиц металлов.

4. Установлено, что сверхразветвленные карбосилановые полимеры, содержащие тиоэфирные группы, обладают повышенными значениями энергии активации вязкого течения (35-39 кДж/моль) по сравнению с характеристиками их бессерных сверхразветвленных поликарбосилановых аналогов (32 кДж/моль), что свидетельствует о влиянии гетероатома на реологическое поведение исследованных глобулообразных объектов.

5. Сродство к металлам, низкие значения вязкости расплавов, ньютоновский характер течения позволили использовать серусодержащие поликарбосиланы в качестве основы магнитных жидкостей с уровнем магнитного отклика на внешнее воздействие соответствующем значениям у лучших известных аналогов, превосходя их при этом по стабильности композиции к расслаиванию.

Публикации:

1. **А.Н. Тарасенков**, Е.В. Гетманова, М.И. Бузин, Н.М. Сурин, А.М. Музафаров Синтез тиоэфирных производных сверхразветвленного карбосиланового полимера / *Изв. АН. Сер. хим.* – 2011. - № 12. – С. 2495-2500.

2. **A. Tarasenkoy**, E. Getmanova, E. Tatarinova, N. Surin, A. Muzafarov Thioether Derivative s of Carbosilane Dendrimers of Lower Generations: Synthesis and Complexation with CuCl_2 / *Macromol. Symp.* - 2012, Vol. 317-318. – P. 293–300.

3. **А.Н. Тарасенков**, В.Г. Васильев, М.И. Бузин, Е.В. Гетманова, Г. Г. Пак, Е.Ю. Крамаренко, А.М. Музафаров Исследование реологических свойств серосодержащих сверхразветвленных поликарбосиланов и магнитных композиций на их основе / *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. - № 4. – С. 1086-1096.

4. А.И. Александров, И. Ю. Метленкова, **А.Н. Тарасенков**, Ю.А. Борисов Комплексы CuCl_2 с дендримером низкой генерации G1-4S-Bu. Расчеты строения и физико-химических свойств методом DFT / *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. - № 2. – С. 407-413.

5. **А.Н. Тарасенков**, Е.В. Гетманова, Н.А. Шереметьева, Н.М. Сурин, А.М. Музафаров Синтез тиоэфирных производных сверхразветвленного карбосиланового полимера / II Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 24-29 октября 2010, Московская область, стендовый доклад.

6. **А.Н. Тарасенков**, Е.В. Гетманова, Е.А. Татарина, Н.М. Сурин, А.М. Музафаров Синтез тиоэфирных производных карбосилановых дендримеров / III Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Молекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 23-28 октября 2011, Московская область, стендовый доклад.

7. **Alexander Tarasenkoy**, Elena Getmanova, Nikolay Surin, Aziz Muzafarov Synthesis of Thioether Derivatives of Hyperbranched Carbosilane Polymer / 14th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes «ММС-14», August 14-17, 2011, Helsinki, poster presentation.

8. Р.Э. Курамшин, Е.В. Гетманова, **А.Н. Тарасенков**, М.И. Бузин, А.М. Музафаров Синтез серусодержащих сверхразветвленных карбосилановых полимеров / XIII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», стендовый доклад, 28 июня — 1 июля 2015, Москва.

9. **Тарасенков А.Н.**, Гетманова Е.В., Свидченко Е.А., Сурин Н.М., Музафаров А.М. Синтез сверхразветвленных серусодержащих карбосилановых полимеров с экранированным серным слоем / VI Бакеевская всероссийская с международным участием конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 09-14 октября 2016, Московская область, стендовый доклад