

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМЕНИ А. Н. НЕСМЕЯНОВА**

На правах рукописи



РАДЖАДУРАИ Марина Сергеевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2006

Работа выполнена в лаборатории высокомолекулярных соединений
Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

Научный руководитель:

Шифрина Зинаида Борисовна
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Заиков Геннадий Ефремович
доктор химических наук, профессор

Валецкий Петр Максимилианович
кандидат химических наук

Ведущая организация:

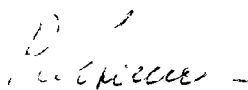
**Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН**

Защита состоится «17» июня 2006 г. в 10 часов на заседании Диссертационного
совета К 002.250.02 в Институте элементоорганических соединений имени А. Н.
Несмеянова РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН.

Автореферат разослан «29» июня 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета К 002.250.02,
кандидат химических наук

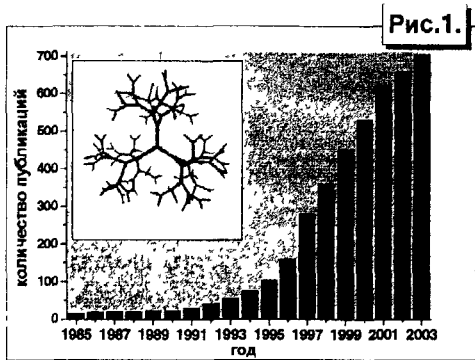


Рабкина А.Ю.

Актуальность работы. Конец семидесятых годов прошлого века ознаменовался появлением нового класса макромолекулярных соединений - полимеров регулярного ветвящегося строения, получивших название дендримеров (от греческого δένδρον (dendron) - дерево, ветвь).

Несмотря на то, что развитие химии дендримеров началось более 20-ти лет назад, интерес к этим уникальным макромолекулам продолжает расти (Рис.1) За прошедшее время синтезировано множество дендримеров с разнообразными повторяющимися звеньями, в том числе амидными, аминными, карбосилановыми, силоксановыми, эфирными, а также содержащих различные органометаллические фрагменты.

В то время как синтез гибкоцепных высокоразветвленных макромолекул на основе амидов, эфиров, сложных эфиров, а также элементоорганических дендримеров описан в многочисленных статьях и обзорах [Inoue K. Prog. Polym. Sci., 2000; Музафаров А.М. и др. ВМС, 2000], получению жестких ароматических дендримеров уделено гораздо меньше внимания. Полифениленовые дендримеры были впервые синтезированы в 1990 г. Miller и Neenan [Miller T M. et al. Chem. Mater., 1990], однако они обладали ограниченной растворимостью. Растворимые полифениленовые дендримеры были получены группой проф. Muellen [Mullen K. et al. Dendrimers III Design, Dimension, Function. Topics in Current Chemistry, 2001], с помощью дивергентного синтеза. В отличие от макромолекул, обладающих гибкими одинарными связями, в таких дендримерных молекулах возможно лишь ограниченное вращение вокруг связей, соединяющих ароматические фрагменты, при этом расстояние между ними невелико, что в совокупности позволяет дендримерам сохранять свою форму и пространственное строение при изменении внешних условий. Другими преимуществами дендримеров этого класса являются их высокая химическая и термическая стабильность, сравнимая со стабильностью полифениленов, а также улучшенная растворимость в органических растворителях, которая обусловлена высокой степенью разветвленности дендримерных макромолекул.



Дендримеры часто называют полимерами нового поколения, им предсказывают большое будущее в качестве материалов специального назначения. Во многих областях дендримеры уже нашли применение или определилась реальная перспектива их использования, например в качестве биомиметиков, носителей для направленного транспорта лекарств, новых перспективных катализаторов. Использование дендримеров в качестве полимерных матриц для синтеза металлических наночастиц позволяет получать нанокомпозиты с уникальными физическими и химическими свойствами, в которых дендример контролирует структуру и размеры наночастиц, выступая одновременно в качестве стабилизирующего агента. Относительная жесткость дендримеров затрудняет их агрегацию на металлических частицах, вместе с тем катализатор более доступен для субстрата в дендримерной матрице по сравнению с полимерной. Кроме того, применение дендримеров в качестве матриц, позволяет использовать преимущества как гомогенного, так и гетерогенного катализа. Как правило, в работах по созданию нанокомпозитов дендример-металл использовались лишь гибкоцепные дендримеры, такие как полиамидоаминные дендримеры, впервые полученные D.Tomalia. Жесткоцепные полифениленовые дендримеры, состоящие только из бензольных и (или) пиридиновых фрагментов, до настоящего времени в качестве матриц для синтеза нанокомпозитов не применялись. Тем не менее, на наш взгляд такие дендримеры весьма перспективны для этой цели, так как они обладают строго определенной, упорядоченной структурой и постоянной формой, обусловленной жесткостью макромолекул. Применение дендримеров пиридинового ряда как матриц/"нанореакторов" позволит получать металлические частицы, диспергированные внутри дендримера за счет координации с атомами азота.

Цель работы заключалась в синтезе и исследовании свойств новых полифениленовых дендримеров, содержащих пиридиновые звенья как во внутренней сфере дендримера, так и на его периферии.

В рамках работы были поставлены следующие задачи:

- дивергентным методом по реакции Дильса-Альдера синтезировать семейство пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров нескольких поколений на основе различных центральных фрагментов;
- разработать метод получения новых пиридинсодержащих «строительных блоков» для синтеза дендримеров;

- провести физико-химические исследования полученных дендримеров и определить их основные молекулярные характеристики;
- разработать метод синтеза металлических наночастиц на основе полученных дендримерных матриц и исследовать их каталитические свойства.

Научная новизна и практическая значимость работы. Ко времени начала данной работы не было опубликовано ни одного исследования, посвященного синтезу полиароматических дендримеров, содержащих пиридиновые фрагменты. В этой связи данные о синтезе нового типа дендримеров, их физико-химических свойствах и возможности практического использования должны восполнить существующий пробел в этой области химии и обладают несомненной новизной. Полученные результаты положены в основу разработки новых гибридных (дендример-металл) наноструктурированных систем, обладающих каталитическими свойствами. В результате выполнения работы:

- впервые синтезированы и изучены пиридинсодержащие полифениленовые дендримеры 4-х поколений;
- разработан метод синтеза нового пиридинсодержащего цикlopentadiенона для его использования в качестве A_2B «строительного блока» при синтезе дендримеров;
- впервые осуществлено использование жестких полипиридилфениленовых дендримеров в качестве матрицы для синтеза наноразмерных частиц благородных металлов;
- изучено влияние химического строения, номера поколения дендримера, а также условий синтеза наночастиц благородных металлов на их размер и морфологию.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на: 3-ей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2004» (Москва, 2004); International Conference dedicated to 50th anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS «Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry» (Moscow, 2004); International Conference «Polycondensation 2004» (Roanoke, USA, 2004); European Polymer Congress 2005 (Moscow, Russia, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в реферируемых научных журналах и 4 тезиса докладов на научных конференциях.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка

цитируемой литературы (133 ссылки), и включает 32 рисунка, 37 схем и 9 таблиц. Общий объем составляет 168 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы

В главе «Литературный обзор» проведен анализ литературных данных по теме диссертации. Рассмотрены основные типы дендримеров, существующих на сегодняшний день, методы синтеза дендримеров, их строение, основные свойства и методы исследования. Проанализирована литература по использованию дендримеров, наиболее подробно рассмотрено их применение в области катализа. Обоснованы главные направления и задачи диссертационной работы.

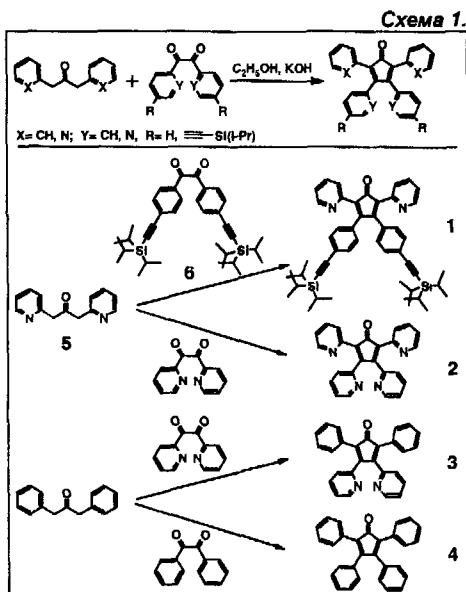
В экспериментальной части описаны методики синтеза пиридинсодержащих полифениленовых дендримров и необходимых для их синтеза мономеров, способы их очистки. Описан синтез металлических наночастиц в дендримерной матрице. Приведены методы анализа, используемые в работе.

В главе «Результаты и их обсуждение» представлены оригинальные результаты по теме диссертации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

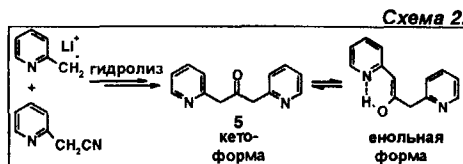
1. Синтез и исследование мономеров.

Первым этапом синтеза пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров является получение пиридинсодержащих мономеров – A_2B «строительных блоков» дендримеров. С этой целью разработан метод получения и оптимизированы условия реакции нового тетразамещенного цикlopentadiенона 3,4-бис(4-(триизопропилсилилэтинил)фенил)-2,5-дипирид-2-ил-циклопентан-2,4-диенон (1) (Схема 1). Кроме того, синтезированы 2,3,4,5-тетрапирид-2-ил-циклопента-2,4-диенон (2), 2,5-дифенил-3,4-дипирид-2-ил-циклопентадиенон (3) и 2,3,4,5-тетра-



фенилциклопентадиенон (4) для использования на заключительной стадии синтеза дендримеров со смешанной (фенил - пиридил) или полностью фенилированной периферией. Синтез всех циклопентадиенонов осуществляли по реакции Кновенагеля в соответствии со *схемой 1*.

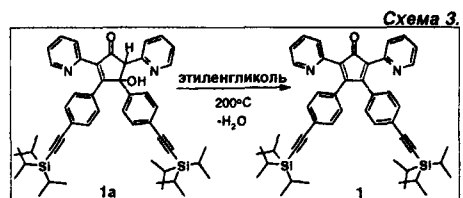
Необходимый для синтеза циклопентадиенонов (1) и (2) 1,3-дипирид-2-ил-2-пропанон (5) получали присоединением пиколиллития к 2-пиридилацетонитрилу (*Схема 2*), по данным ^1H ЯМР спектроскопии продукт (5) представляет собой



равновесную смесь кето- и енольной формы. В условиях последующей реакции Кновенагеля в присутствии основания равновесие смещается в сторону кетона. 4,4'-Бис(триизопропилсилилэтинил)бензил (6) синтезировали палладий-катализируемым кросс-сочетанием 4,4'-дибром-бензила с триизопропилсилацетиленом (реакция Sonogashira). Остальные используемые соединения являются коммерчески доступными продуктами.

Синтез 3,4-бис(4-(триизопропилсилилэтинил)фенил)-2,5-дипирид-2-ил-циклопентан-2,4-диенона (1) осуществляли в подобранных нами оптимальных условиях реакции, отличающихся от стандартной методики проведения реакции Кновенагеля. Было обнаружено, что реакция циклоконденсации проходила не полностью в стандартных условиях (при кипении в этаноле) и основным продуктом являлся енол 1а (*Схема 3*)

Отщепление молекулы воды от промежуточного продукта с образованием 1 происходило при дополнительном нагревании до 200°C в этиленгликоле. Вместе с тем мы обнаружили, что превращение енолона 1а в циклопентадиенон 1 также происходит *in situ* в условиях реакции Дильса-Альдера при синтезе дендримеров.



Синтез циклопентадиенонов 2, 3 и 4 проводили по методике, разработанной для циклопентадиенона 1. Все синтезированные циклопентадиеноны были охарактеризованы с привлечением ^1H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии (полевая десорбция) и элементного анализа.

Для осуществления дивергентного синтеза пиридин-содержащих полифениленовых дендримеров были использованы 2 центральных фрагмента (ЦФ): тетракис(4-этинилфен-1-ил)метан (8) и 1,2,3,4,5,6-гексакис(4-этинилфен-1-ил)бензол (9).

Многостадийный синтез ЦФ 8 и 9 представлен на *схеме 4*. 2,3,4,5-Тетракис-[4-(триизопропилсилил-этинил)фенил]циклопента-2,4-диенон (10), необходимый для

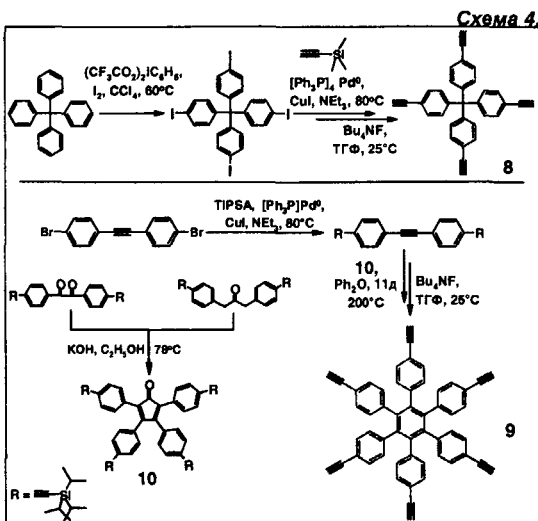
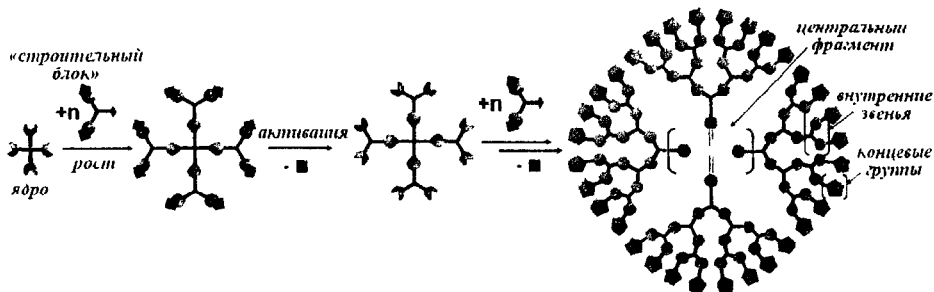
синтеза ЦФ 9, получали конденсацией по реакции Кновенагеля 4,4'-бис(триизопропилсилилэтинил)бензила с 1,3-бис[4-(триизопропилсилилэтинил)фенил]-пропан-2-оном. Целевые и все промежуточные продукты были получены с хорошими выходами и охарактеризованы с привлечением ^1H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии (полевая десорбция) и элементного анализа.

2. Синтез пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров.

Синтез дендримеров дивергентным методом состоял из двух основных стадий (общая схема синтеза представлена на *рис.2*):

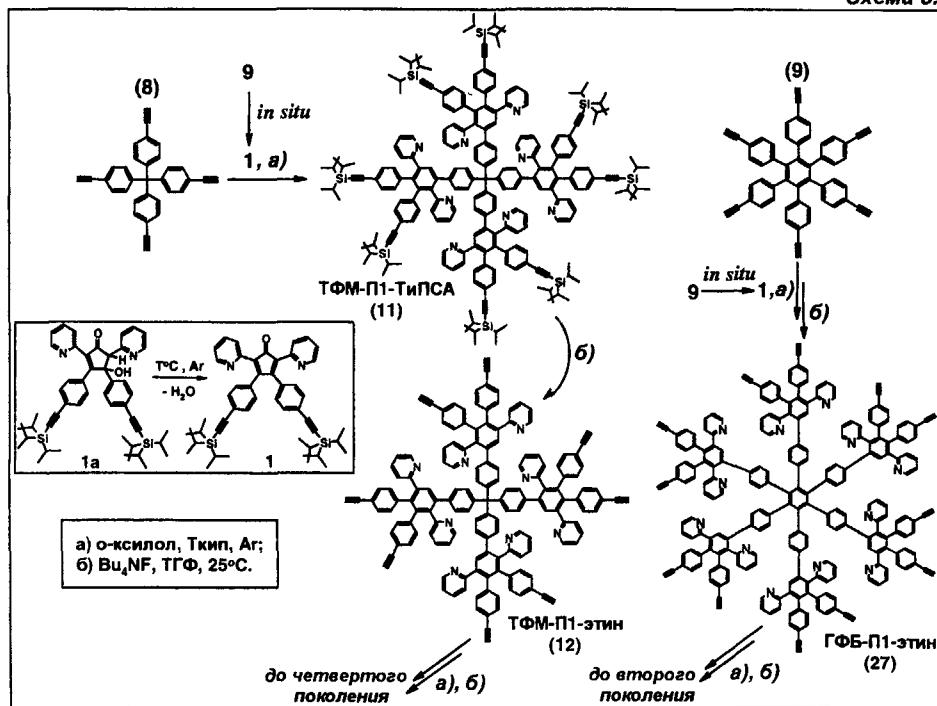
- стадия роста - заключалась в циклоприсоединении тетразамещенных циклопентадиенонов к этинилсодержащим соединениям по реакции Дильса-Альдера;
- стадия активации - заключалась в снятии три-изо-пропилсилильной (ТиПС) защиты (ТиПС) с замещенных алкинов

Рис.2.



Так как выбор центрального фрагмента (ЦФ) существенно влияет на форму дендримера, его размер и плотность упаковки ароматических колец, при синтезе дендримеров использованы два различных типа ЦФ (8 и 9) и рассмотрено их влияние на указанные параметры. Синтез пиридинсодержащих дендримеров начинался с [2+4] циклоприсоединения «строительного блока» **1** к ЦФ **8** или **9** (рост) (Схема 5). Последующее за циклоприсоединением отщепление ТиПС-групп (активация) приводило к образованию дендримеров первого поколения с этинильными фрагментами на периферии молекулы. Повторяющаяся последовательность реакций роста и активации позволила осуществить синтез дендримеров четырех поколений.

Схема 5.



Как видно из приведенной схемы 5, на стадии роста дендримеров в реакционной среде вместо цикlopентаденона **1**, выполняющего роль диена в [2+4] циклоприсоединении, присутствует промежуточный енол **1a**. Как было отмечено ранее, в условиях реакции Дильса-Альдера происходит отщепление воды от енола **1a** и его превращение *in situ* в цикlopентадиснон **1**, который затем вступает во взаимодействие с диенофилом (ЦФ **8** или **9**). Хотя по своей структуре (наличие

этинильных фрагментов) соединение *I* могло бы выполнять функции диенофила, в данной реакции оно способно реагировать только в качестве диена. Объемные ТиПС-группы защищают этинильные группы, препятствуя вступлению в реакцию. Уникальность [2+4] циклоприсоединения тетразамещенного цикlopентадиенона к этинильной группе заключается в том, что она проходит практически без образования побочных продуктов. Этот факт является решающим при выборе реакции для синтеза дендримеров. Сдвиг равновесия в сторону основного продукта происходит за счет необратимой потери монооксида углерода при образовании шестичленного цикла.

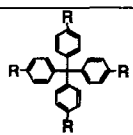
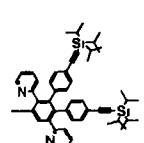
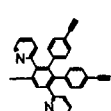
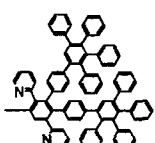
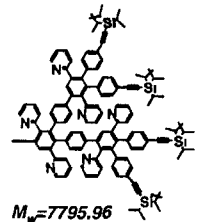
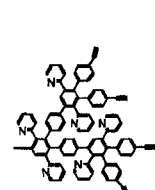
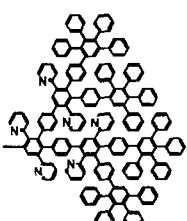
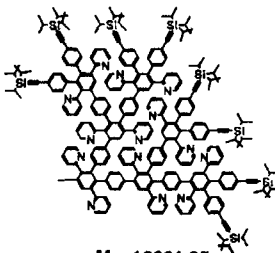
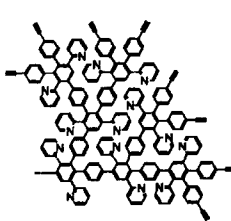
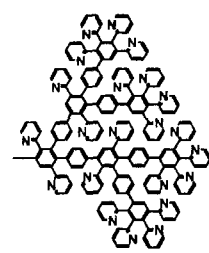
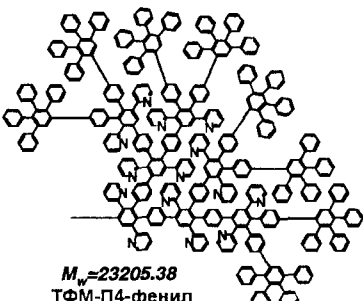
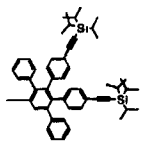
При получении пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров дивергентным методом важно оптимизировать условия синтеза таким образом, чтобы избежать незавершенности реакции за счет непрореагировавших этинильных групп. Число этинильных фрагментов дендримера, вступающих в реакцию с A_2B мономерами для создания каждого последующего слоя, увеличивается экспоненциально от поколения к поколению. Кроме того, плотность упаковки звеньев на периферии дендримера увеличивается с ростом поколения, следовательно, доступность реакционных центров для взаимодействия с диеном затрудняется. В связи с этим необходимо было поддерживать постоянный избыток диена в реакции, а также увеличивать время проведения синтеза с ростом поколения. Кроме того, большое значение имел выбор растворителя, так как интенсивное кипение растворителя способствовало удалению монооксида углерода и ускорению реакции. Так, проведение реакции при кипении оксипола позволило получить дендримеры 1,2,3 поколений за 5, 14 и 32 часа, соответственно. Вместе с тем, для получения 4 поколения дендримеров был использован более высококипящий дифениловый эфир, а время реакции увеличено до 96 часов. При этом выход дендримеров на стадии роста варьировались от 73 до 91%, в зависимости от номера поколения.

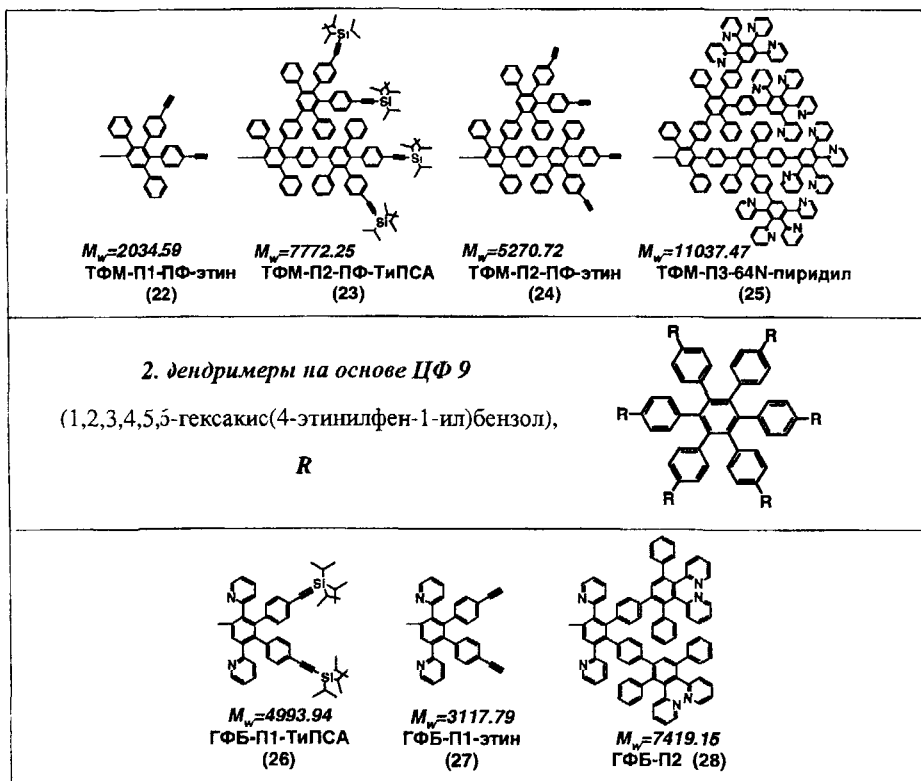
Десилилирование дендримеров (активация) осуществлялось с помощью фторида тетрабутиламмония в ТГФ при комнатной температуре. Согласно MALDI TOF масс-спектрометрии и 1H ЯМР спектроскопии эта реакция протекает однозначно, что позволяет избежать дополнительной очистки этинилсодержащих дендримеров с использованием колоночной хроматографии или многократного переосаждения. Синтезированные продукты получены с высокой степенью чистоты с выходами 92 - 95%.

Варьируя «строительные блоки» в процессе роста и на финальной стадии синтеза, можно влиять на структуру и физико-химические характеристики дендримеров. Так,

используя 2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиенон (4) на финальной стадии роста, нами синтезированы дендримеры второго, третьего и четвертого поколений, содержащие только фенильные фрагменты на периферии (13,16, 20, 28 - Табл.1.).

Таблица 1. Новые тиридинсодержащие полифениленовые дендримеры, синтезированные на основе центральных фрагментов 8 и 9.

Название, № и структурная формула дендримера	
1. дендримеры на основе ЦФ 8 (тетракис(4-этинилфен-1-ил)метан), R	
	
 $M_w=3293.26$ ТФМ-П1-ТиПСА (11)	 $M_w=2042.49$ ТФМ-П1-этин (12)
 $M_w=4894.27$ ТФМ-П2-фенил (13)	 $M_w=7795.96$ ТФМ-П2-ТиПСА (14)
 $M_w=5294.42$ ТФМ-П2-этин (15)	 $M_w=10997.97$ ТФМ-П3-фенил (16)
 $M_w=16801.35$ ТФМ-П3-ТиПСА (17)	 $M_w=11798.29$ ТФМ-П3-этин (18)
 $M_w=11061.17$ ТФМ-П3-88N-пиридил (19)	 $M_w=23205.38$ ТФМ-П4-фенил (20)
	 $M_w=3285.36$ ТФМ-П1-ФФ-ТиПСА (21)



В то же время используя дендример второго поколения **15** и цикlopentадиенон **2**, был синтезирован дендример **19**, содержащий только пиридинильные фрагменты на периферии. Кроме того, с использованием того же цикlopentадиенона **2** синтезирован дендример (**25** - Табл. 1), имеющий полифениленовое ядро и полипиридинильную оболочку. К сожалению, наши попытки синтезировать ТиПСА-замещенный дендример четвертого поколения на основе ЦФ **8** не привели к успеху. Несмотря на то, что присоединение цикlopentадиенона **4** к ТФМ-ПЗ-этин (**18**) привело к образованию дендримера четвертого поколения **20**, реакция Дильса-Альдера с участием **18** и цикlopentадиенона **1** протекала не по всем этинильным группам, что привело, согласно данным MALDI TOF спектрометрии, к получению смеси дендримеров с различной степенью замещения. Поскольку в процессе роста дендримерной молекулы плотность периферии нарастает от поколения к поколению, при присоединении объемных ТиПС-этинилзамещенных «строительных блоков» возникали значительные пространственные затруднения. С такой же проблемой мы столкнулись и при попытке присоединения «строительного блока» **1** к

этинилсодержащему дендримеру 27 на основе ЦФ 9. Синтез не привел к получению монодисперсных макромолекул вследствие того, что, высокая плотность упаковки звеньев на периферии достигалась даже быстрее, чем при использовании ЦФ 8. В результате были получены только 2 поколения дендримеров на основе ЦФ 9.

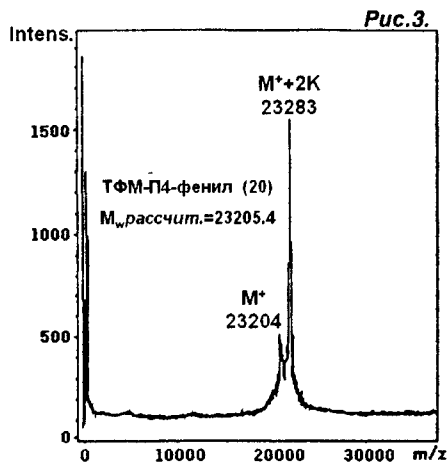
3. Исследование синтезированных дендримеров.

Все дендримеры получены в виде аморфных порошков белого или светло-бежевого цвета. Вне зависимости от поколения макромолекулы, т.е. от молекулярной массы, они демонстрируют хорошую растворимость в широком ряду органических растворителей, что позволило нам использовать наиболее современные и информативные на сегодняшний день методы подтверждения состава и чистоты дендримеров - ЯМР спектроскопию и времяпролетную лазерную десорбционно-ионизационную масс-спектрометрию с участием матрицы (MALDI TOF масс-спектрометрию). Кроме того, синтезированные соединения были исследованы с помощью методов атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ТГА, ДСК, динамического светорассеяния и элементного анализа.

Вследствие большого количества ароматических фрагментов в синтезированных нами дендримерах, в спектрах ^{13}C ЯМР наблюдалось значительное наложение сигналов в ароматической области, не позволяющее сделать их надежное отнесение. В связи с этим, для исследования строения дендримеров мы использовали в основном ^1H ЯМР спектроскопию. Во всех случаях в спектрах ^1H ЯМР регистрируются сигналы протонов центрального пентафенилзамещенного бензольного звена ($\delta=7.66-7.82$ м.д.), причем их количество изменяется с ростом поколений. Кроме того, определены сигналы α -протонов неэквивалентных пиридиновых фрагментов ($\delta=8.6-8.1$ м.д.), смещенные в область слабого поля. При исследовании дендримерных макромолекул, содержащих ацетиленовые или ТиПСА группы, в качестве косвенного подтверждения их строения было использовано интегральное соотношение сигналов протонов в алифатической и ароматической областях.

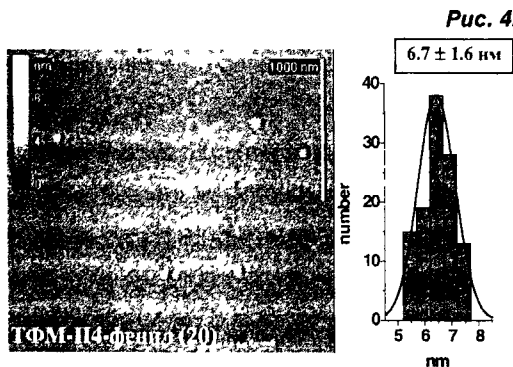
Исследование синтезированных макромолекул с использованием MALDI TOF масс-спектрометрии имеет особое значение, так как позволяет обнаружить возможное присутствие побочных продуктов, образовавшихся в ходе реакции Дильса-Альдера. В масс-спектрах дендримеров наблюдался единственный сигнал, соответствующий рассчитанной молекулярной массе. Отсутствие в спектре каких-либо дополнительных

сигналов, соответствующих продуктам не полного циклоприсоединения по реакции Дильса-Альдера подтверждало чистоту синтезированных макромолекул и их монодисперсность. В качестве примера на **рис.3** приведен масс-спектр дендримера четвертого поколения **20**, из которого следует, что проведение синтеза в оптимальных условиях, приводило к получению бездефектного дендримера. Однако, согласно теории дивергентного роста дендримеров, с увеличением номера поколения количество дефектных (недозамещенных) макромолекул должно возрастать. Тем не менее, по-видимому, их число при синтезе 4-го поколения было столь незначительным, что не могло быть зарегистрировано методом MALDI TOF масс-спектрометрии.



С целью изучения топографии поверхности, образованной дендримерами, их размеров, абсорбции к поверхности и склонности к агрегации, методом АСМ были исследованы дендримеры третьего (**16**, **25**) и четвертого (**20**) поколений. В качестве примера, на **рис. 4** приведено изображение, полученное для дендримера **20**, из которого видно, что на исследуемой

поверхности преобладали структуры глобулярного характера. Средние размеры (диаметр) дендримеров **16** и **20**, определенные измерением высоты объектов, составляли 5.5 ± 0.9 нм и 6.7 ± 1.6 нм, соответственно. Значения, определенные методом АСМ, совпадают с размерами макромолекул, полученными методом



молекулярной механики (*Cerius 2*, *MM2 85 Forcefield*, *Conjugate Gradient 200 Algorithm*).

Исследования дендримеров методом ПЭМ показали, что практически невозможно различить отдельные молекулы на изображениях образцов и проанализировать их размеры. На микрофотографиях дендримеров отчетливо видно пленку, образующуюся

даже при использовании очень разбавленных растворов. Однако согласно результатам динамического светорассеяния, фракция дендримерных агрегатов в растворе незначительна и дендример находится преимущественно в виде индивидуальных макромолекул. Поэтому было сделано заключение, что агрегаты, а затем и сплошная пленка, образовывались в процессе нанесения исследуемого образца на углеродную подложку.

По данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе, все исследованные дендримеры демонстрировали достаточно высокую термическую стабильность, 10%-ная потеря веса дендримеров **13**, **16** и **20** на воздухе наблюдалась при 525, 500 и 480°C, соответственно. Уменьшение температуры 10%-ной потери веса с увеличением номера поколения макромолекулы, по-видимому, связано с ростом количества пиридиновых фрагментов, менее устойчивых к воздействию температуры, чем фенильные фрагменты. По данным ДСК в образцах дендримеров не наблюдалось фазовых переходов вплоть до температуры разложения.

С целью изучения гидродинамических свойств синтезированных дендримеров были также проведены их вискозиметрические исследования. Обнаружено, что характеристическая вязкость как для дендримера **16**, так и для дендримера **20** практически не зависела от температуры при вариации последней в широких пределах (12-56°C). Такая особенность синтезированных дендримеров свидетельствуют об их "жесткости", т.е. о неизменности их конформаций при вариации внешних условий.

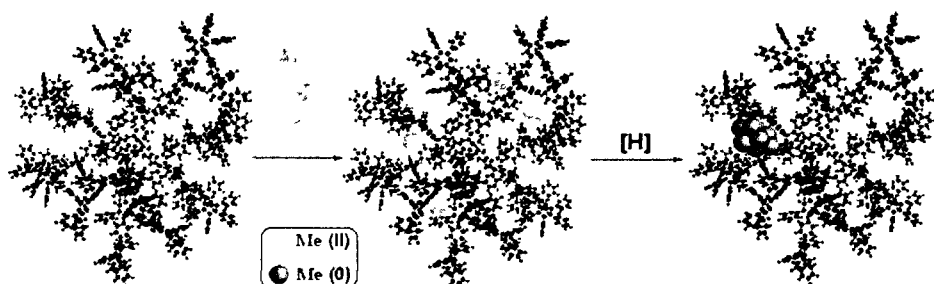
4. Синтез и исследование наночастиц металлов, стабилизированных матрицей дендримера.

Основными задачами в синтезе наночастиц металлов являются 1) *контроль роста частиц, формирование коллоидов металлов заданной формы и размера с узким распределением по размерам*, 2) *стабилизация коллоидных частиц*. Выступая в качестве матрицы для синтеза и стабилизации каталитической наночастицы, дендримеры позволяют решить эти задачи. Кроме того, они предоставляют уникальную возможность сочетать преимущества как гомогенного, так и гетерогенного катализа, сохраняя при этом молекулярные характеристики, что необходимо для наиболее полного анализа каталитического процесса. Использование дендримерной матрицы позволяет более тонко контролировать число, форму и структуру активных каталитических центров и их

окружения по сравнению с металлоорганическими катализаторами на органической полимерной подложке.

Структура синтезированных нами дендримеров, а именно присутствие во внутренней части молекулы атомов азота, способных координироваться с солями металлов, предполагает создание композитов дендример-металл за счет присоединения солей металлов к пиридилным фрагментам во внутренней сфере дендримеров, с их последующим восстановлением *in situ*. Это должно приводить к образованию металлического кластера, расположенного во внутренних «пустотах» дендримера (Рис.5). При этом полифениленовая периферия предотвращает возможное межмолекулярное взаимодействие дендримеров за счет координации с солью металла, следствием которого может быть осаждение комплекса. Таким образом, металлическая наночастица стабилизирована дендримером за счет стерического взаимодействия, а более плотная периферия предотвращает выпадение наночастицы из матрицы дендримера.

Рис. 5.



Большинство экспериментов проведено с участием дендримера 20, в то время как макромолекулы 16 и 25 использовались только для сравнения поведения различных поколений дендримеров и изучения влияния их строения на образование наночастиц. Для введения благородных металлов в дендримеры использовали соли $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, что обусловлено хорошей растворимостью данных солей в тех же органических растворителях, в которых растворимы дендримеры (ТГФ, толуол, хлорированные растворители). Оптимальные условия экспериментов были разработаны на примере дендримера 20, которые затем были применены к дендримерам 16 и 25.

Общая методика проведения эксперимента заключалась в добавлении соли металла к раствору дендримера с последующим восстановлением образующегося комплекса. При этом контроль процесса осуществлялся спектрофотометрически. Содержание металла в комплексе (Me(II)) и после восстановления (Me(0)) определяли по элементному анализу.

Синтезы проводили как в ТГФ, так и в толуоле; поскольку не было обнаружено влияния типа растворителя на процесс образования и характеристики наночастицы, для дальнейших экспериментов был выбран ТГФ.

Было обнаружено значительное влияние концентрации дендримера в растворе на процесс металлизации. При высокой концентрации (≥ 1 вес.%) происходило осаждение дендримера после добавления металлической соли, тогда как при уменьшении концентрации до 0.1 вес.% раствор оставался стабильным в течение длительного времени.

Количество загружаемой соли (Pd или Pt) определялось количеством пиридинных лигандов в дендримере. Мы предположили, что каждая молекула Me(II) координируется с двумя пиридинными фрагментами в дендримере. Согласно элементному анализу содержание Pd и Pt в дендримере после введения соли металла соответствует рассчитанному значению. Для подавления процессов самовосстановления ионов металлов за счет неподеленной пары электронов азота пиридинового фрагмента, их введение в дендримерную матрицу осуществляли на воздухе, т.к. присутствие кислорода предотвращает восстановление металла.

Для изучения влияния скорости восстановления на ядрообразование и рост наночастиц мы использовали $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ в качестве быстрого и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ в качестве медленного восстанавливающего агента. При использовании $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ практически сразу происходило образование осадка, а восстановление с помощью $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ приводило к реакционным растворам, стабильным в течение 6 месяцев. Мы предположили, что быстрое восстановление приводит к одновременному образованию большого количества очень маленьких металлических наночастиц, которые, имея огромную поверхностную энергию, стремятся к образованию агрегатов и объединяются в крупные металлические частицы. Такие частицы трудно стабилизировать жесткими ароматическими дендримерами вследствие чего происходит осаждение металла из раствора. Это явление не наблюдалось при медленном восстановлении с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ из чего был сделан вывод, что синтезированные нами дендримеры могут служить эффективной стабилизирующей матрицей только в случае медленного восстановления.

Таким образом, оптимальными являются следующие условия формирования металлических наночастиц: введение солей металлов должно осуществляться на воздухе при весовой концентрации дендримера в растворе ТГФ 0.1 % и из расчета один моль Me(II) на два пиридинных фрагмента; восстановление соли металла до Me(0) осуществляется с

помощью $(C_2H_5)_3SiH$, в атмосфере аргона. Оптимальные условия, разработанные для дендримера **20**, были перенесены на эксперименты с дендримерами **16** и **25**.

Введение соли $Pd(CH_3COO)_2$ в дендример **16** в вышеописанных условиях приводило к образованию стабильного раствора, при этом содержание металла в дендримере согласно элементному анализу соответствовало рассчитанному. Однако после восстановления комплекса дендримера (**16**)- $Me(II)$ с помощью $(C_2H_5)_3SiH$ содержание металла в матрице дендримера оказалось меньше рассчитанного почти в два раза. По-видимому, открытая структура дендримера третьего поколения способствовала вымыванию части металлических частиц из дендримерной матрицы.

Мы предположили, что взаимодействие дендримеров, содержащих пиридиновые фрагменты на периферии молекулы, с соединениями металлов будет сопровождаться формированием межмолекулярного комплекса и образованием нерастворимого продукта. Для подтверждения этого предположения был проведен синтез с участием дендримера **25**, содержащего фенильные фрагменты во внутренней сфере макромолекулы и пиридиновые фрагменты на периферии. При добавлении $Pd(CH_3COO)_2$ к раствору дендримера в ТГФ (концентрация 0.1 вес %), наблюдалось немедленное образование осадка. Такой же результат наблюдался при более низкой концентрации дендримера (0.01 вес.%), что подтвердило наше предположение о межмолекулярном связывании дендримеров ацетатом Pd. При этом данные элементного анализа подтверждают полное связывание всего загруженного количества $Pd(CH_3COO)_2$. При восстановлении комплекса наблюдается значительное уменьшение количества осадка, так как межмолекулярное связывание посредством соли Pd пропадает и не связанный дендример вновь переходит в раствор, при этом оставшийся осадок представляет собой $Pd(0)$.

Кроме синтеза наночастиц Pd, были предприняты попытки синтеза наночастиц Pt, стабилизированных матрицей дендримера **20**. При образовании комплекса $(NH_4)_2PtCl_4$ с дендримером был получен стабильный прозрачный раствор. Данные элементного анализа свидетельствовали о полном введении в дендример всего загруженного количества соли. Однако впоследствии нам не удалось подобрать оптимальные условия для образования наночастиц $Pt(0)$ в данной системе.

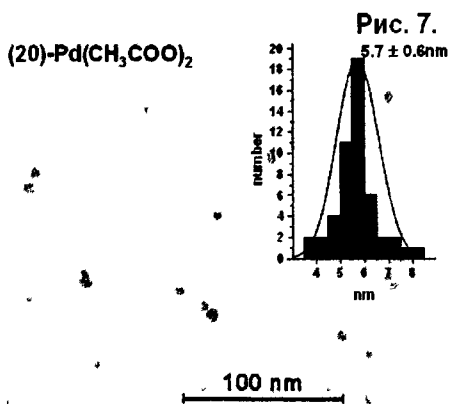
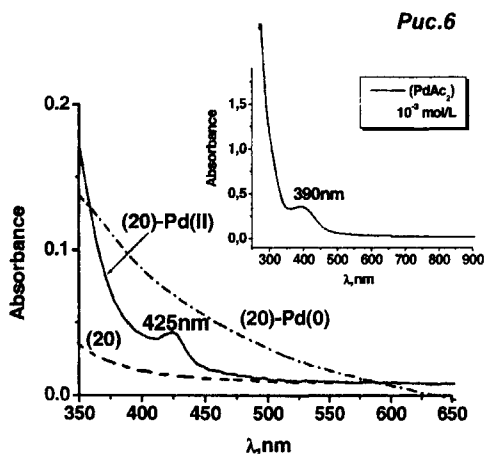
Для доказательства взаимодействия солей металлов с дендримерами использовался метод УФ спектроскопии. В качестве примера на *рис. 6* приведены: спектр поглощения $Pd(CH_3COO)_2$ (вставка), спектр поглощения $Pd(CH_3COO)_2$ в присутствии дендримера - (**20**)- $Pd(II)$, спектр поглощения дендримера **20**, не содержащего соли и спектр

поглощения дендримера после восстановления соли Pd (20)-Pd(0). Как видно из представленных спектров, при взаимодействии дендримера с ацетатом палладия полоса поглощения комплекса λ_{max} сдвигается примерно на 35 нм по сравнению со спектром соли. Этот сдвиг можно объяснить переносом заряда с пиридинового лиганда на Pd (II). Более того, коэффициент экстинкции (ϵ) для комплекса палладия с дендримером выше в 1000 раз, чем ϵ

ацетата палладия. Все вышеперечисленное свидетельствует о том, что соль Pd(II) координирует с атомами азота пиридиновых фрагментов дендримера. После восстановления комплекса (20)-Pd(CH₃COO)₂ полоса при 425 нм полностью исчезает и спектр поглощения выглядит как типичный спектр наночастиц палладия.

Комплексы дендримеров с солями Pd(II) и Pt(II) были исследованы методом ПЭМ. На *рис.7* представлена микрофотография комплекса дендримера четвертого поколения 20 с Pd(CH₃COO)₂. Несмотря на склонность к образованию пленки, отдельные макромолекулы хорошо видны на углеродной подложке. Присутствие металлической соли в дендримере обеспечивает контраст изображения, что позволяет измерить диаметр молекул дендримера, и рассчитать средний размер макромолекул. Средний диаметр дендримера третьего поколения 16 составляет 4.8 ± 0.7 нм, а для дендримера 20 - 5.7 ± 0.6 нм, что находится в соответствии с данными АСМ.

На *рис.8* представлена микрофотография образца дендримера 20 после восстановления иммобилизованной соли Pd. Наночастицы Pd(0) проявляются в виде темных объектов на фоне более светлой дендримерной матрицы, образовавшей пленку.



Несмотря на то, что наночастицы отделены друг от друга недостаточно хорошо, удалось определить их средний размер, который составляет 2 нм. Принимая во внимание, что загрузка металла осуществлялась из расчета один атом палладия на два пиридинных фрагмента, диаметр наночастицы должен составлять 1 нм, т.е. найденный размер превышает рассчитанный в 2 раза. Мы предполагаем, что в данном случае имеет место обмен очень мелкими частицами палладия между различными молекулами дендримера в результате неконтролируемых столкновений и вследствие невозможности стабилизации очень маленькой частицы внутри жесткой матрицы, что в свою очередь приводит к образованию наночастиц большего размера.

(20)-Pd(0)

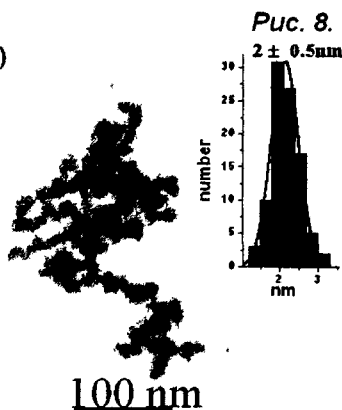


Рис. 8.

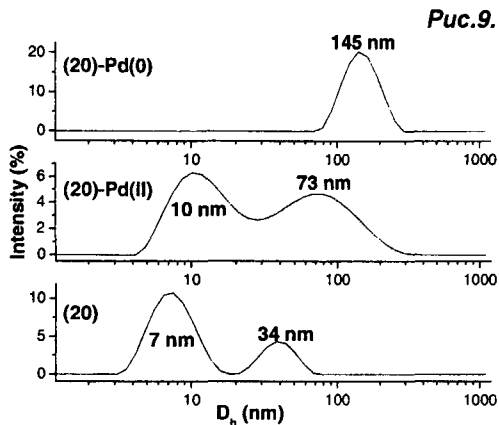
Сравнение микрофотографий дендримеров третьего и четвертого поколений показывает значительное сходство процесса формирования наночастиц с участием обоих дендримеров. Размер наночастиц Pd, стабилизированных матрицей дендримера **16** значительно больше ожидаемого и составляет 2.3 нм в диаметре вместо 0.7 нм, что указывает на значительный обмен между молекулами дендримера в процессе формирования наночастиц. Кроме того, в этом случае нельзя исключить стабилизацию наночастицы несколькими дендримерными молекулами.

Исследование наночастиц Pd методом рентгеновской дифракции в матрице дендримера **20** показало структурное состояние металлических наночастиц, а также позволило определить средний размер кристаллитов. Оценка среднего размера кристаллитов или областей когерентного рассеяния, сделанная по формуле Дебая-Шеррера по наиболее интенсивному (111)-рефлексу дала величину примерно 2 нм, что соответствует размерам наночастицы, полученным из данных ПЭМ.

По данным динамического светорассеяния введение $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в дендример (**20**) приводит к увеличению его гидродинамического диаметра до 10 нм (для дендримера без соли металла - 7 нм), а также увеличению размеров агрегатов дендримера (Рис.9). В то же время увеличения фракции агрегатов не происходило. Мы полагаем, что изменение размера дендримера происходит вследствие образования сольватной оболочки

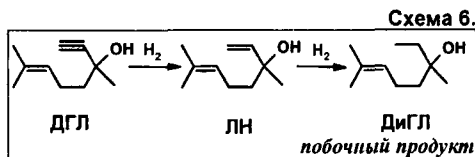
растворителя вокруг макромолекулы благодаря введению полярной соли палладия, абсорбирующей вместе с молекулами растворителя (ТГФ). Также было обнаружено, что дендримеры, насыщенные ацетатом палладия, остаются в растворе в основном в виде индивидуальных молекул. Следовательно, агрегаты, наблюдаемые при исследовании образцов методом ПЭМ,

формируются вследствие вторичной агрегации при нанесении образца на углеродную подложку. После восстановления соли металла образуются агрегаты большого размера (диаметр около 145 нм). Очевидно, эти агрегаты возникают в результате сильного взаимодействия между индивидуальными молекулами, содержащими наночастицы, не влияя при этом на стабильность раствора. Растворы остаются стабильными в течение 6 месяцев.



5. Исследование каталитических свойств наночастиц палладия, стабилизированных матрицей дендримера

Синтез одного из наиболее важных душистых веществ - линалоола (ЛН) – осуществляется через стадию селективного гидрирования дегидролиналоола (ДГЛ) (Схема 6). В настоящее время гидрирование ацетиленовых соединений до этиленовых осуществляется в присутствии традиционных Pd



катализаторов, нанесенных на различные носители. Для достижения высокой селективности катализаторы модифицируют различными химическими ядами, которые по окончании процесса не выводятся из реакционной смеси, поэтому создание новых активных и высокоселективных каталитических систем, не требующих дополнительной модификации, является актуальной задачей. Исследование характеристик созданных с этой целью каталитических систем на основе амфифильных блок-сополимеров (АБС), в частности, полистирол-поли-4-винилпиридин (ПС-П4ВП), показало, что их использование позволяет достичь высоких значений активности и селективности

процесса гидрирования ДГЛ (до 99%). Используя реакцию селективного гидрирования тройной связи ДГЛ до двойной связи линалоола с участием Pd-содержащих АБС в качестве модели сравнения, мы исследовали возможность использования в том же процессе каталитических наночастиц Pd, стабилизированных матрицей дендримера **20** и **16**. Результаты исследований приведены в *таблице 2*. Как видно из представленных данных, каталитическая активность наночастиц палладия, стабилизированных дендримерами значительно превышает активность промышленного катализатора (*n/n* 6), обычно используемого в процессе селективного гидрирования тройной связи. В то же время она значительно уступает активности Pd-катализатора на основе ПС-П4ВП. В отличие от промышленного катализатора и ПС-П4ВП/Pd, селективность наночастиц Pd, иммобилизованных в дендримерную матрицу, не является удовлетворительной (*n/n* 1,2). Низкая селективность катализаторов на основе дендримеров **16** и **20**, по-видимому, объясняется меньшей доступностью каталитической частицы для субстрата в связи с более закрытой структурой дендримера по сравнению с блок-сополимером и промышленным катализатором.

Таблица 2. Значения селективности и приведенной скорости реакции для различных каталитических систем.

№№ <i>n/n</i>	Катализатор	Селективность (%)	W _{прив} м ³ (H ₂)/(г(Pd)×моль×с)
1	(16)-Pd	94	2 36
2	(20)-Pd	96	1.32
3	(20)-Pd/Zn (4.2/0.7%)	97	1.43
4	(20)-Pd/Zn (4.95/1.2%)	95	2.66
5	ПС-П4ВП/Pd*	99.8	18 5
6	Pd/Al ₂ O ₃	99.5	3.2×10 ⁻²

* металлические коллоиды палладия, стабилизированные в мицеллах блок-сополимера ПС-П4ВП

Ранее было показано, что биметаллические частицы, иммобилизованные в ПС-П4ВП мицеллы, являются более активными катализаторами по сравнению с монометаллическими. Мы предположили, что эта закономерность соблюдается и в случае используемых нами дендримеров. В качестве модифицирующего металла использовали Zn (в виде Zn(CH₃COO)₂). Синтез биметаллических частиц Pd/Zn проводили в

соответствии с оптимальной методикой, разработанной для синтеза монометаллических частиц палладия в матрице дендримера (20). Из данных, представленных в *таблице 2*, видно, что активность биметаллических наночастиц выше по сравнению с аналогичным Pd катализатором и в значительной мере зависит от количества введенного модифицирующего металла. Так, при введении Zn в соотношении Pd/Zn = 6/1 (0.7 масс.% Zn), активность катализатора увеличивается незначительно, однако, при увеличении содержания модифицирующего металла до 1.2 масс.% (Pd/Zn = 4/1), возрастает почти в два раза. Модификация катализатора небольшим количеством Zn положительно влияет на его селективность (при 100% конверсии ДГЛ), а дальнейшее увеличение содержания модифицирующего металла значительно ухудшает селективность реакции гидрирования ДГЛ. Таким образом, синтезированные каталитические моно- и биметаллические наночастицы являются достаточно активными и селективными катализаторами гидрирования тройной связи дегидролиналоола. Присутствие модифицирующего металла (Zn) в составе наночастиц палладия позволяет существенно увеличить активность катализатора, при этом селективность процесса снижается. Тем не менее, продемонстрирована принципиальная возможность использования в качестве катализаторов гидрирования тройной связи моно- и биметаллических наночастиц, стабилизированных пиридинсодержащим полифениленовыми дендримерами.

Выводы

1. Дивергентным методом по реакции Дильса-Альдера впервые синтезировано семейство пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров четырех поколений, на основе различных центральных фрагментов.
2. Разработан метод получения 3,4-бис(4-(триизопропилсилил-этинил)фенил)-2,5-дипирид-2-ил-циклопентан-2,4-диенона, использованного в качестве нового A₂B «строительного блока» при синтезе дендримеров.
3. Выявлено влияние центрального фрагмента на возможность получения дендримеров высоких поколений. Так, использование в качестве центрального фрагмента тетракис(4-этинилфен-1-ил)метана позволило синтезировать дендримеры четырех поколений, тогда как в случае 1,2,3,4,5,6-гексакис(4-

этинифен-1-ил)бензола пространственные затруднения возникают уже при синтезе дендримера третьего поколения.

4. С использованием ряда современных физико-химических методов исследования (ЯМР спектроскопия, MALDI TOF масс-спектрометрия, АСМ, ПМ, динамическое светорассеяние, ТГА и ДСК) подтверждена чистота и монодисперсность дендримеров, определены их размеры, склонность к агрегации, термическая стабильность и растворимость.
5. Показано, что жесткие полипиридилфениленовые дендримеры могут быть использованы в качестве нанореакторов для синтеза монодисперсных частиц благородных металлов. При этом образующиеся металлические наночастицы сохранялись стабильными в растворе в течение, по меньшей мере, 6 месяцев.
6. Продемонстрирована принципиальная возможность применения моно- и биметаллических наночастиц, синтезированных в матрице жестких дендримеров, в качестве активных и селективных катализаторов в реакции селективного гидрирования дегидролиналоола.

Изучение гидродинамических характеристик дендримеров проводилось совместно с д.ф.-м.н Цветковым Н.В.(физический факультет, Санкт-Петербургский Государственный Университет).

Исследование наночастиц металлов в дендримерной матрице проводилось совместно с к.х.н. Бронштейн Л.М. (Department of Chemistry, Indiana University, USA)

Исследование каталитической активности и селективности наночастиц Pd, стабилизированных матрицей дендримеров проводилось совместно с группой проф. Сульмак Э.М. (кафедра биотехнологии, Тверской Технический Государственный Университет)

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-33017) и Alexander von Humboldt Foundation.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

1. Шифрина З.Б., Аверина М.С., Фирсова Н.В., Русанов А.Л., Мюллер К. «Полифениленовые дендримеры с пиридиновыми фрагментами». // Доклады Академии Наук, **2005**, т.400, №6, с.774-778.
2. Zinaida B. Shifrina, Marina S. Rajadurai, Nina V. Firsova, Lyudmila M. Bronstein, Xinlei Huang, Alexander L. Rusanov and Klaus Muellen. «Poly (phenylene-pyridyl) Dendrimers: Synthesis and Templating of Metal nanoparticles». // Macromolecules, **2005**, v.38, p. 9920-9932.
3. Н.В. Цветков, С.К. Филиппов, Т.М. Кудрявцева, В.О. Иванова, З.Б. Шифрина, Аверина М.С., Фирсова Н.В., Русанов А.Л. «Гидродинамические свойства жестких пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров в растворах». // Высокомолекулярные соединения, **2006**, т.48, №4, 692-698.
4. Шифрина З.Б., Аверина М.С., Русанов А.Л., Muellen К. «Синтез полифениленовых дендримеров с пиридиновыми фрагментами в качестве матриц для перспективных каталитических систем». // Тезисы докладов 3-ей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры –2004», Москва, 27 января-1 февраля **2004**, т.2 , с 192.
5. Z.Shifrina, M. Averina, A. Rusanov, K.Muellen. «Polyphenylene dendrimers with pyridine embeds as templates for catalytic nanoparticles formation». // Abstracts of International Conference dedicated to 50th anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS «Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry», Moscow, May 30-June 4, **2004**. P4
6. Z.Shifrina, M.Averina, A.Rusanov, K.Muellen «New Polyphenylene Dendrimers with Pyridine Embeds». // Abstracts of International Conference «Polycondensation 2004». 26-29 September **2004**, Roanoke, USA.
7. Z.Shifrina, M.Rajadurai, N.Firsova, A Rusanov, K.Muellen, L.Bronstein. «Poly(Pyridylphenylene) Dendrimers' Synthesis And Properties. Preparation Of Metal Nanoparticles Encapsulated Within Rigid Dendrimers». // European Polymer Congress, June, 27–July,1, **2005**, Moscow, Russia, p. 37.

2006A
10147

#10147