

На правах рукописи

Чамкина Елена Сергеевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в лаборатории макромолекулярной химии.

Научный руководитель доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией макромолекулярной химии **Шифрина Зинаида Борисовна**.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Синтез сверхразветвленных полимеров	10
1.1.1 Методы синтеза сверхразветвленных полимеров	10
1.1.2 Клик-реакции для синтеза СРП	16
1.2 Катализаторы на основе магнитных наночастиц.....	22
1.2.1 Синтез магнитных наночастиц оксидов железа	23
1.2.2 Синтез магнитоотделяемых катализаторов.....	27
1.3 Магнитоотделяемые катализаторы на основе структур дендритного типа...	31
2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	35
2.1 Синтез сверхразветвленных полимеров	35
2.2 Оценка степени разветвленности СРПФП с помощью спектроскопии ЯМР	43
2.3 Исследование гидродинамических свойств СРПФП	51
2.4 Исследование термических характеристик СРПФП	57
2.5 Синтез цинксодержащих магнитоотделяемых катализаторов, стабилизированных СРПФП	59
2.6 Допирование цинксодержащих магнитоотделяемых катализаторов частицами Ni, Co и Cr	66
2.7 Каталитическое тестирование цинксодержащих магнитоотделяемых НЧ, стабилизированных СРПФП	69
2.8 Pd-содержащие магнитоотделяемые катализаторы, стабилизированные СРПФП, и их тестирование в реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта	71
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	79

3.1 Методы исследования.....	79
3.2 Синтез исходных соединений.....	83
3.3 Синтез СРПФП.....	91
3.4 Исследование свойств разбавленных растворов СРПФП.....	92
3.5 Синтез каталитических нанокompозитов на основе СРПФП	94
3.6 Каталитические исследования	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Разработка новых функциональных материалов с полезными свойствами для использования в различных областях технологий является важным направлением развития химической науки. Сверхразветвленные полимеры ввиду простоты получения, необычной архитектуры, хорошей растворимости при высокой молекулярной массе, а также возможности постмодификации функциональных групп могут выступать в качестве удобной синтетической основы таких материалов. Модификация функциональных групп сверхразветвленных полимеров позволяет получить материалы с требуемыми свойствами для предполагаемых применений. В диссертации рассмотрен один из возможных способов использования сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров (СРПФП) – стабилизация каталитических и магнитных наночастиц с целью получения высокоэффективных катализаторов для важных реакций органической химии. Топология сверхразветвленных полимеров одновременно препятствует агрегации наночастиц и способствует доступу субстратов к каталитическим центрам, что обеспечивает высокую активность каталитической системы. Связывание магнитных и каталитических наночастиц полимерной матрицей позволяет эффективно отделить катализатор от продукта реакции с помощью постоянного магнита и использовать его повторно без существенного снижения каталитической активности. Управление свойствами таких наноконкомпозитов может быть осуществлено путем варьирования молекулярной массы и химического строения полимера, числа и соотношения функциональных групп, а также способа введения неорганической каталитической составляющей и размера сформированных наночастиц металлов. Таким образом, предлагается осуществить полный цикл создания эффективных каталитических наноконкомпозитов, представляющих интерес для развития методов получения важных синтетических продуктов из возобновляемого сырья. Рассматриваемый подход представляется актуальным, поскольку позволяет рассчитывать на

создание каталитических нанокомпозитов на основе СРПФП, характеристики которых могут направленно варьироваться в зависимости от задачи исследования.

Цель работы. Цель настоящего диссертационного исследования заключается в разработке эффективного подхода к синтезу растворимых сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров, установлении закономерностей синтеза полимеров с высокой степенью ветвления на основе мультифункциональных мономеров A_6 и B_2 , создании эффективной каталитической системы с участием магнитных и каталитических наночастиц на основе такой полимерной матрицы, тестировании полученных катализаторов в процессе синтеза метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Синтезировать и охарактеризовать СРПФП.
2. Получить нанокомпозиты, состоящие из магнитных наночастиц Fe_3O_4 и каталитических наночастиц ZnO и Pd , стабилизированных СРПФП.
3. Исследовать каталитическую активность нанокомпозитов в реакции синтеза метанола из синтез-газа и реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.
4. Изучить влияние допирующих металлов на каталитическую активность.

Научная новизна. Впервые с использованием мультифункциональных мономеров A_6 и B_2 , где в качестве мономера A_6 служит пиридинсодержащий ароматический дендример первой генерации, а мономерами B_2 являются ароматические бисциклопентадиеноны, были синтезированы сверхразветвленные высокомолекулярные пиридилфениленовые полимеры. Обнаружено, что использование дендримера в качестве мультифункционального мономера обеспечивает формирование полимерных структур, поведение которых хорошо коррелирует с поведением индивидуальных дендримеров с точки зрения гидродинамических характеристик.

Впервые были получены гибридные каталитические системы, содержащие магнитную (Fe_3O_4) и каталитическую (ZnO , Pd) компоненты, в которых сверхразветвленный пиридилфениленовый полимер выступил в качестве

стабилизирующей и координирующей структуры. Было обнаружено, что допирование Zn-содержащих катализаторов Ni, Co и Cr значительно улучшает каталитические характеристики нанокompозитов в жидкофазном синтезе метанола. Магнитная составляющая позволила использовать синтезированные нанокompозиты в нескольких последовательных каталитических циклах без заметной потери активности.

Теоретическая значимость работы. Выявлены закономерности синтеза сверхразветвленных полимеров на основе высокофункционального мономера дендритного типа (A_6) для получения полимеров с высокой степенью ветвления. Показано, что путем изменения условий реакции можно варьировать молекулярную массу полимеров и влиять на их архитектуру. Продемонстрирована возможность создания активных каталитических систем на основе разработанных СРПФП. Полученные знания имеют важное значение для развития химии высокоразветвленных полимеров и формирования функциональных нанокompозитов на их основе.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования разработанных катализаторов в синтезе метанола из синтез-газа и реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Катализаторы представляют собой конкурентоспособные, соответствующие мировому уровню каталитические системы. Их успешное лабораторное тестирование открывает возможности для замещения традиционных катализаторов новыми более эффективными каталитическими системами, которые отвечают современным критериям эффективного катализа. Сверхразветвленный пиридилфениленовый полимер играет роль универсальной матрицы и может использоваться для стабилизации наночастиц других металлов, в зависимости от выбранного типа каталитической реакции.

Методология исследования заключалась в разработке оптимальных условий синтеза растворимых высокомолекулярных пиридилфениленовых полимеров с высокой степенью ветвления на основе шестифункционального мономера. Физико-химический анализ СРПФП и нанокompозитов на его основе

был осуществлен с применением **методов** спектроскопии ядерного магнитного резонанса, вискозиметрии, скоростной седиментации, динамического светорассеяния, денситометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции.

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование пиридилфениленового дендримера в качестве одного из мономеров в синтезе СРПФП способствовало получению полимерных структур, близких по своим гидродинамическим характеристикам к исходному дендримеру.
2. Высокая растворимость и термостойкость СРПФП позволила использовать их в качестве стабилизирующей макромолекулы в процессе высокотемпературного синтеза магнитных и каталитических наночастиц.
3. Жесткая разветвленная структура СРПФП способствовала превосходной стабилизации наночастиц металлов, препятствуя их агрегации.
4. Катализаторы на основе СРПФП и наночастиц металлов обладают высокими показателями активности, селективности и стабильности в процессах синтеза метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта.

Высокая **степень достоверности** представленных результатов определяется использованием современных физико-химических методов исследования, а также соответствием результатов, полученных из независимых экспериментов.

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы непосредственно участвовал в поиске и анализе научной литературы, выполнении экспериментальной работы, обсуждении полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов работы, а также подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования. Исследования, описанные в работе, выполнены автором лично или совместно с сотрудниками лаборатории макромолекулярной химии ИНЭОС РАН.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на международной конференции «Modern trends in dendrimer chemistry and applications» (Москва, 2017 г.), международном симпозиуме «Polycondensation-2016» (Москва, Санкт-Петербург, 2016 г.), V и VI Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Московская область и г. Химки, 2015-2016 гг.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисов докладов в сборниках докладов научных конференций.

Структура работы. Диссертационная работа имеет общий объем 126 страниц, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и выводов, списка сокращений, списка литературы и списка публикаций по теме диссертационного исследования; содержит 13 схем, 12 таблиц и 45 рисунков. Список литературы содержит 159 наименований.

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н. Перегудову А.С. за регистрацию одномерных и двумерных спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , к.ф.-м.н. Наумкину А.В. за обучение обработке данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и помощь в интерпретации спектров, сотрудникам кафедры биотехнологии и химии ТвГТУ за помощь в проведении каталитических исследований, сотрудникам кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров СПбГУ д.ф.-м.н., проф. Цветкову Н.В. и к.ф.-м.н. Губареву А.С. за исследование гидродинамических свойств растворов полимеров, а также сотрудникам лаборатории макромолекулярной химии ИНЭОС РАН за всестороннюю поддержку и помощь.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Синтез сверхразветвленных полимеров

1.1.1 Методы синтеза сверхразветвленных полимеров

С момента появления в конце 80-х годов прошлого столетия концепции полимерной архитектуры исследование структур разветвленного типа является одним из актуальных направлений в области химической науки. Среди всего многообразия дендритных макромолекул наибольшее распространение получили сверхразветвленные полимеры (СРП) и дендримеры (Рисунок 1), которые, несмотря на свое архитектурное сходство, имеют ряд принципиальных отличий (Таблица 1).

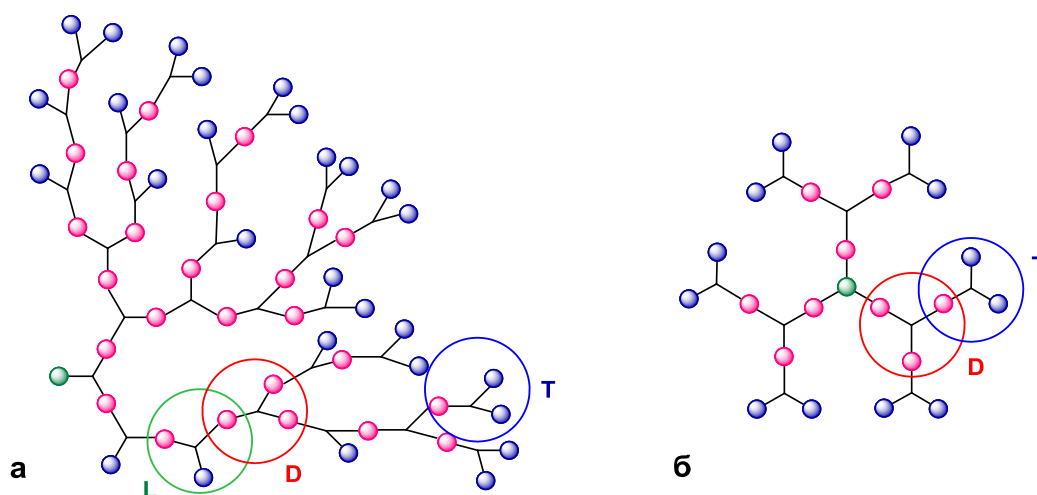
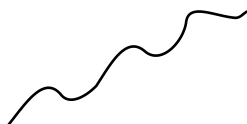
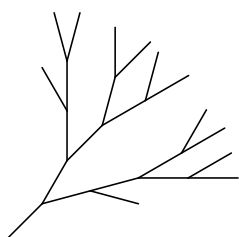
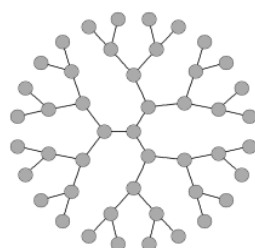


Рисунок 1 – Схематическое изображение структуры СРП (а) и дендримера (б), где L-линейный участок, D – дендритный участок, T – терминальный участок

Термин «сверхразветвленные полимеры» был впервые применен Y.H. Kim при описании дендритных макромолекул нерегулярного строения [1]. Внутри таких молекул дендритные и линейные участки распределены произвольным образом, как показано на Рисунке 1а. В молекуле дендримера (Рисунок 1б) линейные фрагменты отсутствуют. Структурные различия между дендримерами и СРП обусловлены механизмом их образования. Дендримеры синтезируют

поэтапно, чередуя реакции роста макромолекулы и активации функциональных групп, в то время как СРП получают одностадийным методом.

Таблица 1 – Сопоставление СРП с линейными полимерами и дендримерами [2]

Полимер	Линейный	СРП	Дендример
Структура			
Синтез	одностадийный	одностадийный	многостадийный, трудоемкий
Метод очистки	пересаживание	пересаживание	хроматография
Индекс полидисперсности	>1.1	>3.0	1.0 (<1.05)
Степень ветвления	0	0.4-0.6	1.0
Вязкость	высокая	низкая	очень низкая
Растворимость	низкая	высокая	очень высокая
Функциональные группы	на концах молекулы	на периферии и на линейных участках	на периферии
Реакционная способность	низкая	высокая	очень высокая

Ввиду сравнительной простоты получения и возможности выбора экономически доступных (даже для крупнотоннажных производств) исходных мономеров СРП являются более предпочтительными объектами для различных приложений с точки зрения экономии сырья и энергии.

Различают четыре подхода к синтезу СРП (Схема 1). Первый из них основан на использовании мономера AB_x ($x \geq 2$) с равной реакционной способностью функциональных групп В. Классическим вариантом данного метода является поликонденсация мономера AB_2 (Схема 1а) [3], но также известны работы с применением мономеров AB_3 [4], AB_4 [5] и AB_6 [6]. С помощью данного подхода получены сверхразветвленные (СР) полиэфиры [7, 8], полиуретаны [9-12],

поликарбосиланы и полисилоксаны [4, 13-16], полиамиды [17-20], полиимиды [21] и полиацетофеноны [22, 23].

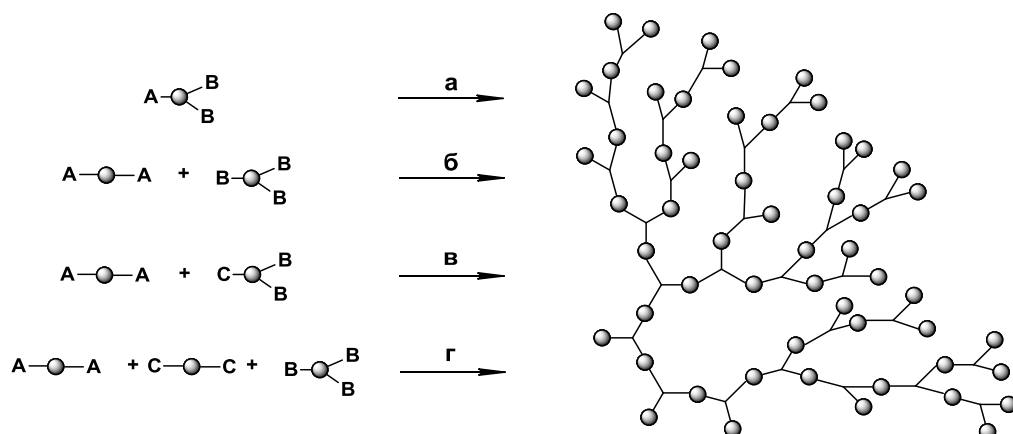


Схема 1 – Подходы к синтезу СРП

Риск образования сшитой структуры полимера в случае использования мономера AB_x минимален, но ввиду того, что такие мономеры не являются коммерчески доступными, предпочтительнее использовать другие подходы.

Второй подход к синтезу СРП подразумевает использование мономеров A_2 и B_y ($y \geq 3$). Недостатком данного метода является возможное гелеобразование, что требует тщательного контроля над протеканием реакции и привлечения дополнительных техник проведения эксперимента. К одному из способов предотвращения гелеобразования относится проведение реакции в разбавленном растворе. Образование поперечных связей в процессе синтеза полимера данным способом менее вероятно, ввиду большего расстояния между мономерами и растущими макромолекулами. Кроме того, проведение поликонденсации в разбавленном растворе способствует внутримолекулярной циклизации, что является эффективным способом предотвращения гелеобразования [24-26].

Чаще всего для получения СРП используют двухкомпонентную систему $A_2 + B_3$ (Схема 1б). В группе профессора Kricheldorf были получены СР полиэфирсульфоны [24]. Сополиконденсацию 1,1,1-трис(4-гидроксифенил)этана и 4,4'-дифтордифенилсульфона проводили в растворе ДМСО. При эквимольном соотношении мономеров и концентрации 0.16 моль/л образования поперечных связей удалось избежать даже при конверсии мономеров выше 99%. В

соответствии с теорией Флори [27], при таком значении конверсии должно было произойти образование полимеров сетчатой структуры. Однако, согласно данным MALDI-ToF масс-спектрометрии, СРП содержали только циклические и разветвленные фрагменты, следовательно, внутримолекулярная циклизация предотвращала процесс гелеобразования (Схема 2).

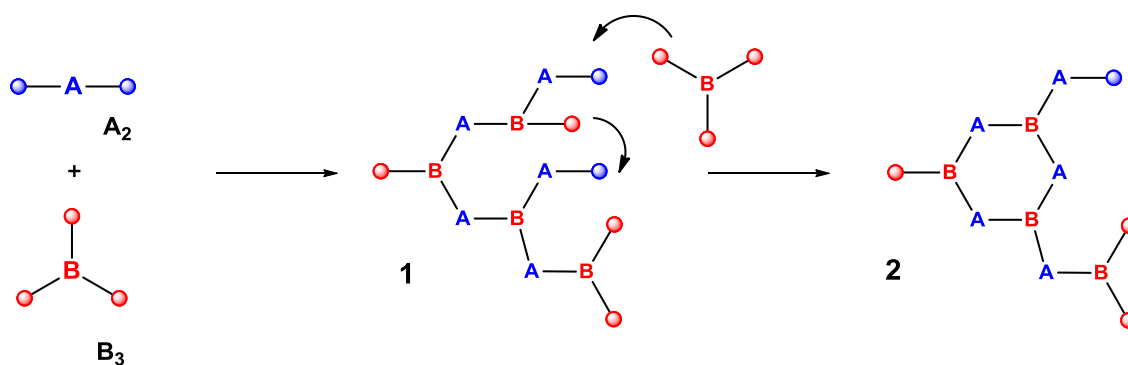


Схема 2 – Схематическое изображение роста цепи (1) и внутримолекулярной циклизации (2) при взаимодействии мономеров A_2 и B_3

Помимо концентрации, на процесс поликонденсации в растворе влияют соотношение мономеров и порядок их добавления (Схема 3).

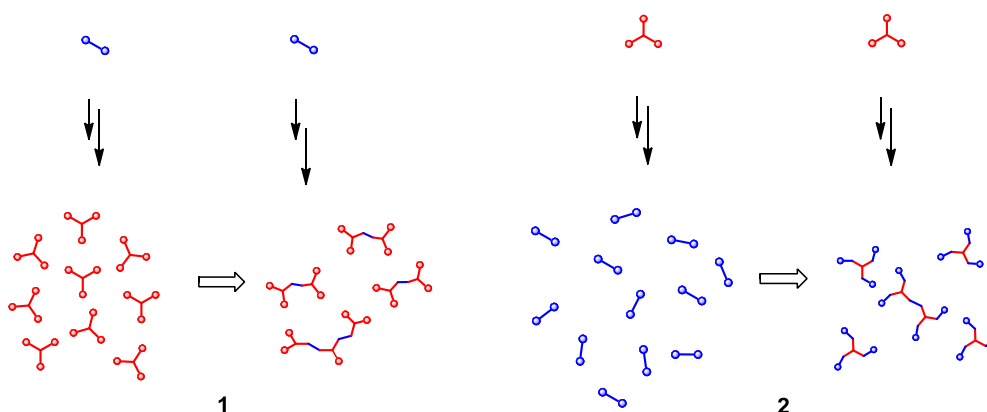


Схема 3 – Различный порядок добавления мономеров в системе A_2+B_3 :
добавление A_2 к B_3 (1), добавление B_3 к A_2 (2)

Fossum и сотр. получили СР полиарилэфирфосфиноксиды из трис(4-фторфенил)фосфиноксида (мономер В₃) и различных бисфенолов (мономеры А₂) в 1-метил-2-пирролидон [28]. Было обнаружено, что при соотношении мономеров А₂/В₃, равном 1.5/1, требуется значительно меньше времени для достижения точки гелеобразования, чем при эквимольном соотношении. При поликонденсации 1,3,5-трис(4-фторбензоил)бензола (мономер В₃) и бисфенола А (мономер А₂) были получены растворимые полиэфиркетоны (концентрация 0.1 моль/л и эквимольное соотношение мономеров). Частичное поперечное сшивание продукта наблюдалось при увеличении соотношения до значения 1.1/1. А при увеличении соотношения мономеров от 1.2/1 до 1.4/1 даже при низкой концентрации (0.08 моль/л) наблюдался переход к полностью сшитой структуре.

Okamoto и сотр. синтезировали СР полиимиды, медленно добавляя раствор одного мономера к раствору мономера другого типа [29]. При одновременном смешении мономеров в твердом виде или при быстром смешении растворов мономеров наблюдалась высокая скорость гелеобразования. За счет медленного добавления сохранялась низкая концентрация добавленного мономера, что позволяло избежать гелеобразования.

Порядок введения мономеров очень важен. В процессе синтеза поли(арилэфиров) [30] было обнаружено, что при медленном добавлении разбавленного раствора мономера А₂ к разбавленному раствору мономера В₃ образовывались СР полимеры с выходом 90% и более. Мольное соотношение мономеров А₂/В₃ при этом составляло 1/1, а концентрация не превышала 0.08 моль/л. И наоборот, когда раствор мономера В₃ добавляли к раствору мономера А₂, в результате высокой локальной концентрации функциональных групп А в процессе добавления мономера образовывались только сшитые продукты. Аналогичный результат был получен в группе профессора Voit при синтезе сверхразветвленных ароматических полиэфиров [31]. В случае добавления 1,1,1-трис(4-гидроксифенил)-этана (мономер В₃) к дихлорангидриду терефталевой кислоты (мономер А₂) образовывались нерастворимые полимеры. Поэтому порядок добавления мономеров был изменен. Также авторы исследовали влияние

мольного соотношения мономеров на молекулярную массу, ММР, степень разветвленности и выход полимеров. Молекулярная масса полимеров и выход возрастали по мере приближения к стехиометрическому соотношению функциональных групп мономеров, но, с другой стороны, увеличивалась и вероятность сшивки. Так, гелеобразование наблюдалось во всех исследуемых условиях реакции при мольном соотношении мономеров $A_2/B_3=3/2$, а также в случае высоких концентраций при соотношении $A_2/B_3=1/1$. Оптимальным оказалось мольное соотношение мономеров $A_2/B_3=3/4$.

Третий подход, основанный на использовании двух мономеров A_2+CB_2 с неравной реакционной способностью функциональных групп С и В [32], сочетает в себе преимущества двух описанных выше методов, а именно использование коммерчески доступных мономеров и отсутствие гелеобразования в процессе синтеза полимеров за счет использования разнофункционального мономера CB_2 . В системе A_2+CB_2 (Схема 1в) группы С и В могут реагировать с группой А, при этом группа С более активна, чем В. Образующийся на первых стадиях полимеризации интермедиат А-ас- B_2 расходуется на образование СРП. Кинетические расчеты показали, что первое взаимодействие мономеров A_2 и CB_2 происходит быстрее, чем последующие, что способствует накапливанию в системе интермедиата А-ас- B_2 и уменьшает вероятность гелеобразования. Следовательно, такой метод синтеза СРП может применяться при высоких концентрациях мономера A_2 (выше 1 моль/л), в то время как стандартная методология A_2+B_3 позволяет использовать концентрации только ниже 0.5 моль/л. Стоит отметить, что и у этого подхода есть ограничение: мольное соотношение мономеров не должно превышать 1/1, в противном случае наблюдается гелеобразование. В работе [32] в процессе синтеза полисульфонаминов было обнаружено, что при соотношении мономеров A_2/CB_2 , равном 3/2, гелеобразование в случае полимеризации в растворе не наблюдалось. Однако сшивание имело место при выделении полимерных продуктов из раствора. Образование полимерных сеток происходило за счет взаимодействия концевых аминогрупп полимера с винильными группами. Предварительное взаимодействие

концевых аминогрупп с соляной кислотой, помогло избежать гелеобразования при выделении продукта реакции из раствора.

Четвертый подход представляет собой взаимодействие трех и более различных мономеров [33-35]. В трехкомпонентной системе (Схема 1г) сначала происходит взаимодействие групп А и С, в результате которого образуется высокореакционноспособная группа D, реагирующая с В и приводящая к образованию СРП. Примечательно, что группы А и С не могут непосредственно реагировать с группой В, и только образующаяся группа D может инициировать дальнейшую полимеризацию.

Конкретные химические реакции, которые используются для получения СРП с помощью вышеописанных подходов, рассмотрены в следующем разделе.

1.1.2 Клик-реакции для синтеза СРП

В последнее время для синтеза СРП все большее внимание уделяется клик-химии. С 2004 года реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемые соединениями одновалентной меди (Схема 4), используются в области полимерной химии для получения и модификации звездообразных, блочных, привитых сополимеров, дендримеров и СРП [5, 6, 36, 37].

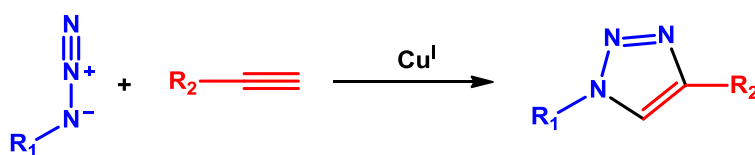


Схема 4 – Реакция азид-алкинового циклоприсоединения в общем виде

Клик-полимеризация мономера АВ₂ [38, 39] содержащего одну алкильную и две азидные группы, позволяет получать растворимые СР политриазолы с высоким выходом (80-84%). Чтобы избежать возможного гелеобразования, авторы добавляли в реакционную среду моноалкинильный реагент, вступающий во взаимодействие с оставшимися азидными группами на концах полимера.

Стоит отметить, что алкильные и азидные группы в составе мономера АВ_x очень реакционноспособны и могут взаимодействовать друг с другом в процессе

получения мономера, поэтому для синтеза СРП предпочтительнее использовать систему A_x+B_y . Так, макромономер A_2 с двумя алкильными группами, полученный методом ОПЦ-полимеризации, взаимодействовал с реагентом B_3 , содержащим три азидные группы, с образованием сверхразветвленного полистирола [40]. Как правило, гелеобразование в системе A_x+B_y может наблюдаться при эквимольном соотношении функциональных групп мономеров и высоких степенях конверсии. Поскольку в данном случае это соотношение составляло $2/3$, ни один из проведенных опытов не сопровождался процессом гелеобразования.

По реакции азид-алкинового циклоприсоединения на основе мономера AB_2 синтезированы триазолсодержащие СРП [37] высокой молекулярной массы ($M_n \approx 240000$ г/моль) со степенью ветвления 83% и низким индексом полидисперсности (< 1.3). В ранее опубликованных работах [41, 42] было обнаружено, что образующиеся в процессе реакции триазольные группы формируют *in situ* комплексы с Cu^I . При низких степенях конверсии мономера все формирующиеся частицы Cu^I были координированы на триазольных фрагментах и дальнейшее взаимодействие между мономерами не происходило (Схема 5), а координированные на атомах азота частицы Cu^I катализировали азид-алкиновое присоединение только в непосредственной близости к функциональным группам.

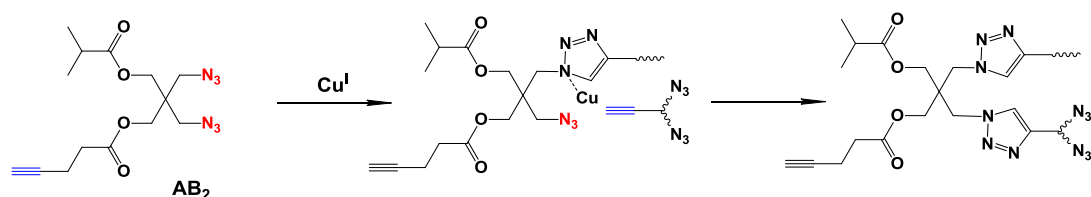


Схема 5 –Синтез СРП с низкой полидисперсностью и высокой степенью ветвления [37]

Тем же авторским коллективом в 2016 году [6] был синтезирован разветвляющий центр с триазольными фрагментами, на которых происходила координация частиц Cu^I и активация азидных групп в составе этой молекулы, а

также в образующемся полимере. Это способствовало более быстрому взаимодействию между мономером AB_2 и растущей макромолекулой, чем между мономерами AB_2 . После 4-часового проведения реакции азид-алкинового циклоприсоединения были получены триазолсодержащие СРП со степенью ветвления 65-86%, среднечисловой молекулярной массой свыше 10^6 г/моль и низкой полидисперсностью (1.05). Такой подход к синтезу обеспечивает лучший контроль над топологией СРП без применения техники медленного добавления мономера.

Разработанное в 2011 году последовательное проведение тиол-алкенового и тиол-алкинового присоединения, основанное на подходе A_2+CB_2 , позволяет получать СР политиоэферы с молекулярной массой от 3400 до 105000 г/моль и степенью ветвления 76-91% [43]. В качестве мономеров A_2 и CB_2 были выбраны 1,6-гександитиол и пропаргилакрилат, соответственно (Схема б). В присутствии триэтиламина тиоловая группа может реагировать с $C=C$ связью пропаргилакрилата с образованием промежуточного соединения AB_2 , которое не требует выделения и вступает в дальнейшую реакцию полимеризации после добавления инициатора – динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК).

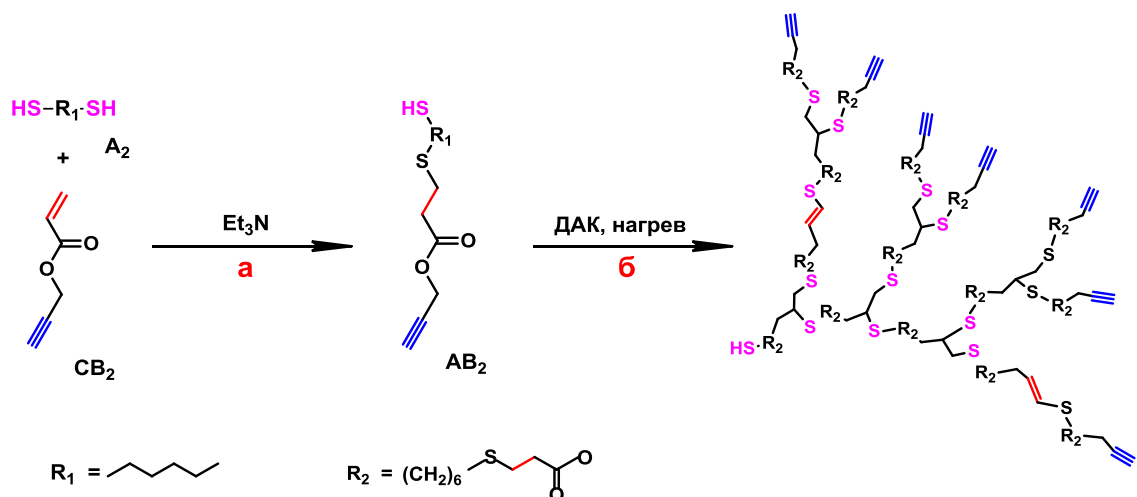


Схема б – Последовательное тиол-алкеновое (а) и тиол-алкиновое (б) присоединение как способ получения СРП [43]

В работе [44] был предложен универсальный подход к синтезу СРП, основанный на присоединении тиол-алкинового мономера к трехфункциональному разветвляющему центру (Схема 7). За счет медленного добавления мономера авторы получили полимерные структуры с высокими значениями степени ветвления (более 80%) и узким ММР (1.26 для СРП на основе алкинильного центрального фрагмента (ЦФ) и 1.38 для СРП на основе ЦФ с аллильными группами). Также им удалось понизить значение параметра α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады, что свидетельствует о получении более плотной структуры макромолекулы.

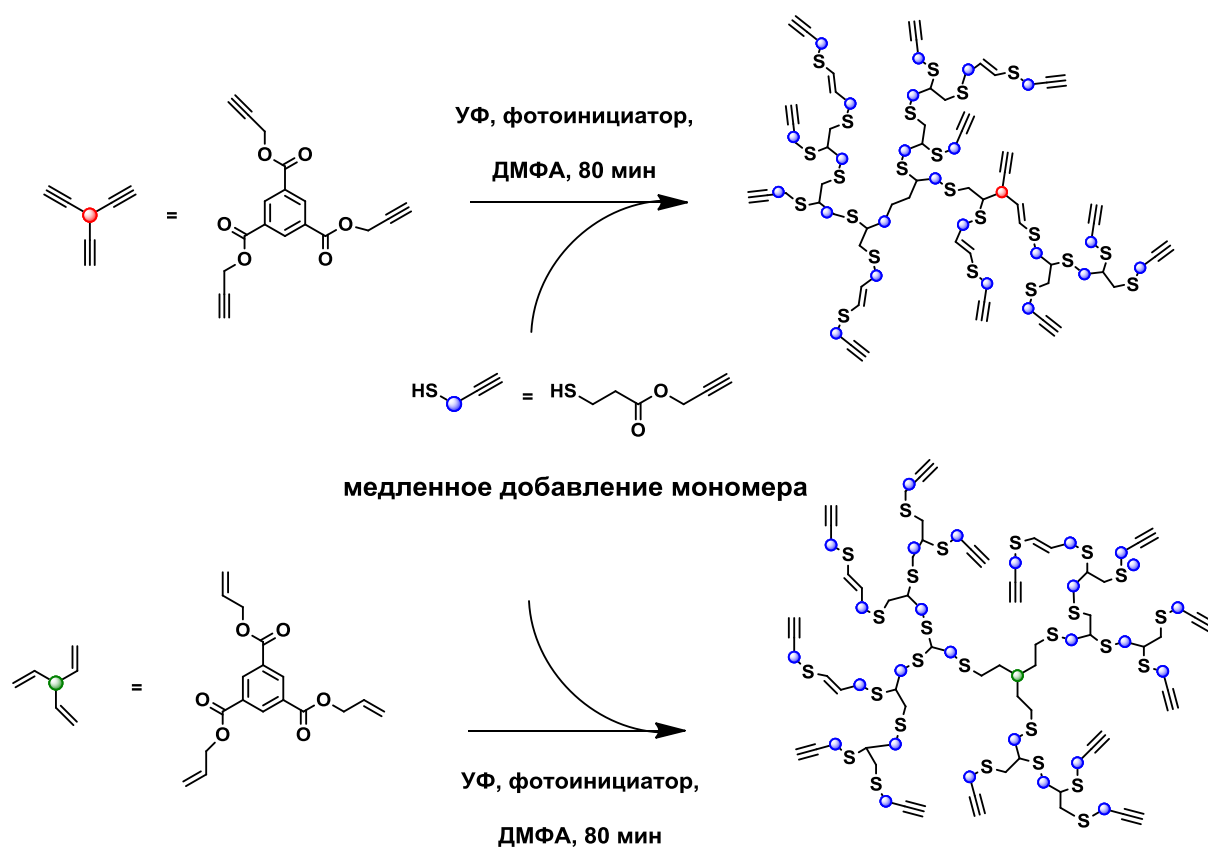


Схема 7 – Тиол-алкиновое присоединение с использованием техники медленного добавления мономера

В группе Voit с помощью реакции тиол-алкинового присоединения синтезированы СРП на основе мономера V_3 с тремя нетерминальными алкинильными связями и гексан-1,6-дителиола (Схема 8а). Молекулярная масса полимеров составила 625000 г/моль [45]. На основе этого же мономера V_3 и 1,5-

дитиол-нафталена (Схема 8б) были синтезированы СРП, перспективные для применения в оптоэлектронных системах [46]. Ввиду стерических затруднений даже в условиях высокой концентрации мономера B_3 (3 моль/л) и стехиометрическом соотношении функциональных групп, т.е. при мольном соотношении мономеров $B_3/A_2=2/3$, молекулярная масса полимеров составила лишь 37300 г/моль. При избытке какой-либо из функциональных групп независимо от концентрации образовывались полимеры с низкой молекулярной массой (6200 г/моль).

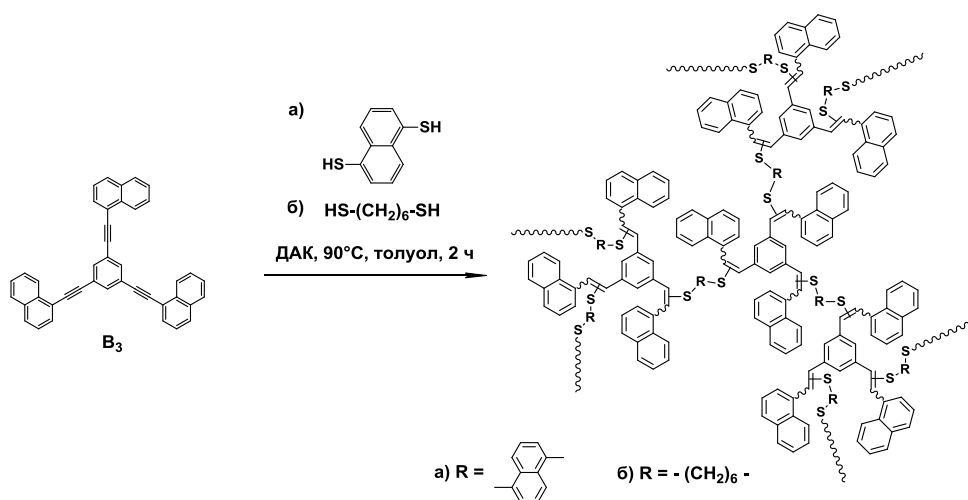


Схема 8 – Тиол-алкиновое присоединение мономера B_3 к 1,5-дитиол-нафталену (а) и гексан-1,6-дитиолу (б) [45, 46]

Еще одним простым и эффективным методом синтеза СРП является реакция [4+2] циклоприсоединения (Схема 9). Реакция Дильса-Альдера высокоселективна и позволяет получать полимеры с хорошим выходом [47] и [48].

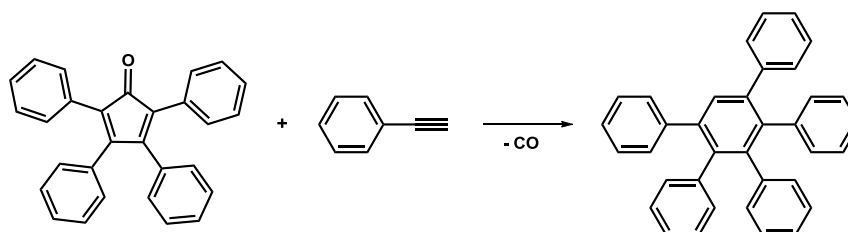


Схема 9 – Взаимодействие тетрафенилзамещенного циклопентадиенона и фенилацетилена как пример реакции Дильса-Альдера

В группе профессора Mullen [49-51] были синтезированы сверхразветвленные полифенилены (подход AB_2). В качестве мономера использовались этинил-, пропирил- и фенилэтинилзамещенные циклопентадиеноны, сочетающие одну диеновую и две тройные связи. Были получены СРП с молекулярной массой \bar{M}_w до 107000 г/моль, обладающие хорошей растворимостью и термической стабильностью [51].

В работах профессора Voit [48, 52] также было показано, что высокоразветвленные ароматические структуры, синтезированные по реакции Дильса-Альдера, очень хорошо растворяются в органических растворителях даже при молекулярной массе $\bar{M}_w > 100000$ г/моль и образуют прочные гладкие пленки. Кроме того, им свойственны очень низкие диэлектрические постоянные (< 2.1) в диапазоне высоких частот и высокая термостабильность ($> 450^\circ\text{C}$).

Аза-реакция Михаэля широко использовалась для синтеза СРП еще до появления концепции клик-химии, но была отнесена к группе клик-реакций совсем недавно благодаря высокой реакционной способности, атом-экономичности и высокой селективности (Схема 10).

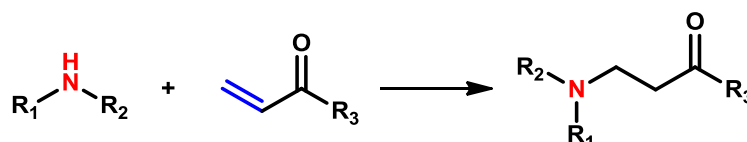


Схема 10 – Аза-реакция Михаэля в общем виде

Как правило, электроноакцепторные группы, связанные с двойной углерод-углеродной связью ($\text{C}=\text{C}$), такие как карбоксильные и сульфоновые, активируют двойную связь для реакции с амином. В аза-реакции Михаэля вторичные амины являются более реакционноспособными, чем первичные. В работе [53] было показано, что варьированием температуры реакции при взаимодействии дисульфидакрилата с эквимольным количеством *N*-метилэтилендиамина можно контролировать топологию образующегося полимера. Экспериментально установлено, что вторичные амины неактивны ниже 40°C . Это способствует формированию линейного полиаминоэфира (подход A_2+B_2). Однако при

увеличении температуры происходит активация вторичного амина и образуются полиаминоэфирные разветвленные типа (подход A_2+B_3). Другими словами, степень ветвления СРП увеличивалась с ростом температуры.

Безусловно, СРП можно получить, используя ряд классических реакций. В этом разделе рассматривались клик-реакции как перспективный, простой, надежный и атом-экономичный способ синтеза новых полимерных структур и их постмодификации. Важным преимуществом клик-реакций является возможность контроля над топологией образующихся полимеров и получения узкодисперсных полимерных структур одностадийным методом.

1.2 Катализаторы на основе магнитных наночастиц

Каталитические реакции являются основой для большинства процессов химической и фармацевтической промышленности и привлекают большой интерес исследователей, о чем свидетельствуют четыре присужденные Нобелевские премии (2001, 2005, 2007, 2010 гг.), а также экспоненциальный рост публикаций по данной тематике. Тем не менее, первостепенной проблемой на сегодняшний день остается трудоемкость стадий выделения и очистки катализатора, которые, помимо прочего, должны отвечать принципам «зеленой» химии и устойчивого развития.

Для удобного извлечения катализатора из реакционной смеси можно предварительно привить его к нерастворимым носителям, например, к диоксиду кремния или углероду. Однако это может затруднить доступ субстрата к активным каталитическим центрам, что приведет к снижению эффективности процесса. Кроме того, такие системы трудно адаптировать к промышленным масштабам из-за проблем отделения катализатора от реакционной среды и регенерации, поскольку стадия фильтрации материальнозатратна и энергоемка.

Магнитные наночастицы (МНЧ) стали новым классом носителей для катализаторов. В отличие от традиционных каталитических систем на основе полимеров и диоксида кремния, их свойства обеспечивают удобное магнитное отделение, избавляя от необходимости центрифугирования и фильтрации.

Катализаторы с МНЧ часто демонстрируют более высокую активность (TOF), лучшую селективность и стабильность. По этим причинам магнитные нанокатализаторы используются в широком спектре каталитических реакций, включая реакции образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, реакции окисления, восстановления и циклоприсоединения.

Настоящий раздел будет посвящен методам получения НЧ оксида железа: магнетиту Fe_3O_4 и маггемиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поскольку они химически стабильны, легкодоступны, дешевы, нетоксичны и биосовместимы. Кроме того, их поверхность можно легко функционализировать нанесением стабилизирующего покрытия *in situ* или в процессе постмодификации.

1.2.1 Синтез магнитных наночастиц оксидов железа

Метод синтеза МНЧ определяет их размер, форму, химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности. Изменяя эти характеристики, можно контролировать магнитные свойства материалов на их основе. Синтезу МНЧ посвящены обзоры [54-57], описывающие наиболее распространенные подходы, в том числе гидротермальный синтез, соосаждение и электроосаждение, золь-гель метод, термическое разложение металлосодержащих соединений, а также разложение под действием ультразвука.

Широко используемым способом получения МНЧ является соосаждение. Он отвечает основным критериям эффективного синтеза (воспроизводимость, простота исполнения и доступность используемых реагентов) и позволяет получать МНЧ из водно-солевых растворов путем добавления основания в инертной атмосфере. На Рисунке 2 приведена схема формирования НЧ магнетита Fe_3O_4 .

В качестве исходных реагентов в данном случае используются хлориды, сульфаты или нитраты $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. При добавлении основания (чаще всего NH_4OH или NaOH) соосаждение происходит в соответствии с реакцией:



с образованием нанокристаллов Fe_3O_4 . Полное осаждение МНЧ Fe_3O_4 достигается при значении $\text{pH}=8-14$.

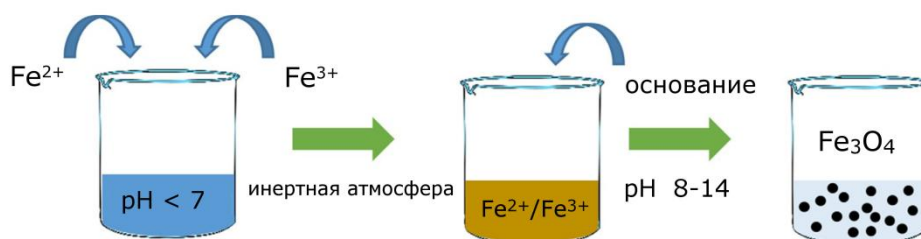


Рисунок 2 – Схематическое представление процесса соосаждения МНЧ на примере магнетита [58]

Структурные характеристики полученных МНЧ, а именно размер, морфологию и распределение по размеру можно изменять путем варьирования природы и относительной концентрации солей, температуры реакции, pH , скорости перемешивания и типа основания. Одним из основных преимуществ соосаждения является возможность масштабирования реакции с целью получения больших количеств МНЧ. Это объясняет выбор данного метода в качестве основного в промышленной отрасли. Однако, в этом случае, оптимизировать условия синтеза для получения наночастиц с узким распределением по размерам крайне сложно. В условии процесса соосаждения трудно изолировать друг от друга стадии образования «зародышей» НЧ и их дальнейшего роста, в результате чего происходит формирование частиц с широким распределением по размеру. В связи с этим существующие подходы активно модифицируются введением стабилизаторов, например, поливинилового спирта или цитрата натрия.

Высокотемпературное разложение металлсодержащего прекурсора, в отличие от метода соосаждения, позволяет получать наночастицы оксида железа с контролируемым размером [59]. Таким способом синтезируют монодисперсные НЧ оксида железа диаметром до 10 нм. Синтез ведется при кипении высококипящего органического растворителя в присутствии стабилизирующих молекул (Рисунок 3).

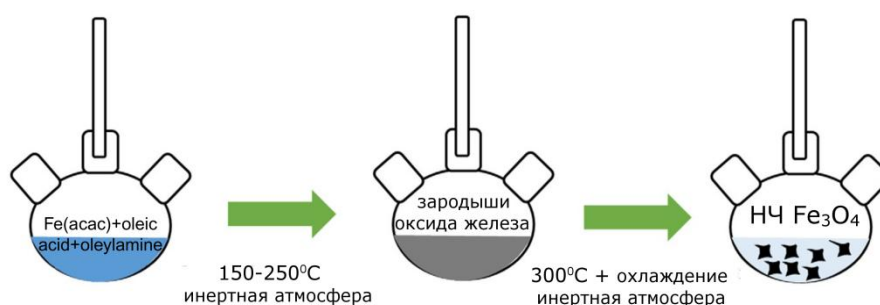


Рисунок 3 – Синтез наночастиц Fe_3O_4 высокотемпературным методом [58]

В качестве прекурсоров чаще всего используют карбонилы и ацетилацетонаты металлов, в качестве стабилизирующих соединений – олеиновую кислоту, гексадециламин. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) за счет хемосорбции на поверхности МНЧ предотвращают их агрегацию и обеспечивают лучший контроль над формой и размером. В отличие от метода соосаждения термическое разложение позволяет лучше разделить стадии зарождения и роста кристаллов, поскольку они происходят при разных температурах. Это способствует образованию МНЧ с узким распределением по размеру и лучшими структурными характеристиками.

В группе Inoue путем окисления солей железа в микроэмульсии впервые был разработан простой и универсальный способ синтеза МНЧ [60]. В микроэмульсионном подходе водная фаза диспергируется в виде небольших капель (диаметром 1-100 нм), которые окружены молекулами ПАВ и содержат прекурсоры МНЧ. Образованные таким образом мицеллы выступают в качестве нанореакторов, внутри которых происходит синтез НЧ (Рисунок 4). Стабилизированные мицеллы изолированы друг от друга, что ограничивает зародышеобразование частиц, их рост и агломерацию. Далее к раствору добавляют основание, что приводит к разрушению мицелл и образованию нанокристаллов. Iglesias-Silva [61] с соавторами использовали микроэмульсионный подход для синтеза кристаллических МНЧ Fe_3O_4 с размером 9 нм.

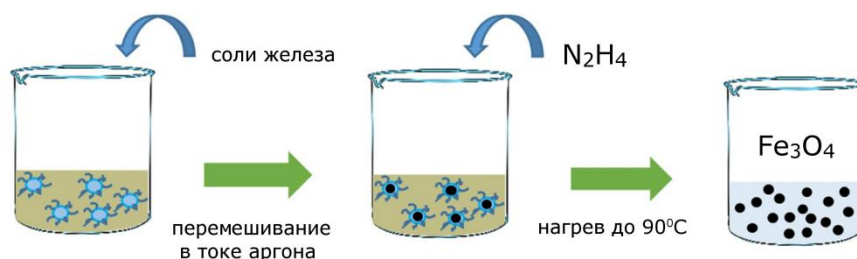


Рисунок 4 – Микроэмульсионный метод получения наночастиц магнетита [58]

Основное преимущество данного метода состоит в том, что размер МНЧ можно легко контролировать, модулируя размер водных капель. Однако наночастицы не всегда получаются монодисперсными, и выход продукта может быть сравнительно низким.

Сольвотермальный синтез НЧ проводится в закрытой системе, способной выдерживать высокое давление (автоклаве). Синтез заключается в кристаллизации вещества в автоклаве ($t=130-250^{\circ}\text{C}$) из водной [62] или органической фазы при 3-4 МПа [63] (Рисунок 5).

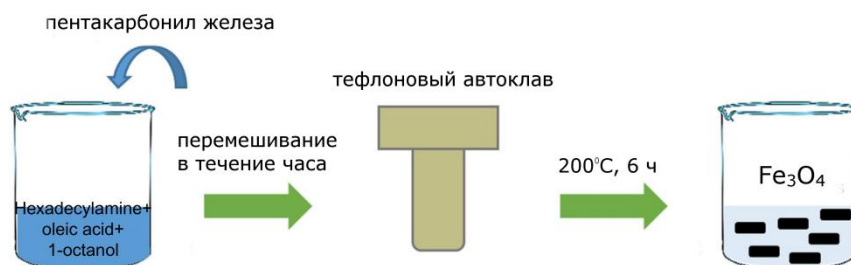


Рисунок 5 – Гидротермальный метод синтеза МНЧ [62]

Получаемые данным методом частицы характеризуются узким распределением по размерам и контролируемой формой. Нао и Тежа [64] обнаружили, что с увеличением концентрации прекурсора увеличивался размер НЧ и распределение по размерам, однако время оказывало более существенное влияние: монодисперсные частицы образовывались, если продолжительность синтеза была небольшой.

1.2.2 Синтез магнитоотделяемых катализаторов

Существуют работы, в которых авторы получали магнитные нанокатализаторы без предварительной поверхностной модификации магнитного носителя. Такой подход состоит в испарении раствора прекурсора, например, соли палладия [65-70], рутения [71, 72], родия [73], золота [74-76], кобальта [77], никеля [78], меди [79, 80] или палладия и меди одновременно [81] на поверхности МНЧ и последующего восстановления до НЧ соответствующего металла. Недостатком данного метода является неравномерное распределение соли или наночастиц металла по поверхности МНЧ. Использование в качестве каталитической системы Fe-ppm Pd нашло применение в работах [82, 83]. Авторы использовали коммерчески доступный хлорид железа (III), содержащий следовые количества палладия (м.д.), который легко переводился в активные НЧ, катализирующие реакцию Сузуки-Мияуры и восстановления нитросодержащих ароматических соединений в воде при комнатной температуре. Чуть позже они синтезировали НЧ на основе железа, допированные CuOAc (м.д.) для использования в реакции азид-алкинового циклоприсоединения [84], а также системы Fe-ppm Pd для реакции Соногаширы [85] и Fe-ppm (Pd+Ni) для восстановления нитро-группы [86]. При использовании в качестве магнитных катализаторов ферритов MFe_2O_4 модификация также не требуется [87-91].

Однако в большинстве случаев стабилизирующее покрытие необходимо. Оно должно быть устойчивым в условиях проведения каталитической реакции (высокая температура и давление), содержать функциональные группы для связывания с каталитическими частицами и способствовать рециклизации катализатора. Чаще всего в качестве такого покрытия используют диоксид кремния [92-96]. Классическим способом синтеза МНЧ, стабилизированных силикагелем, является метод Штобера (Рисунок 6а). Он основан на гидролизе алкоксисиланов (в данном случае тетраэтоксисилана (TEOS)) в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора. Изменяя

концентрационные и температурные параметры, можно получить частицы различных размеров.

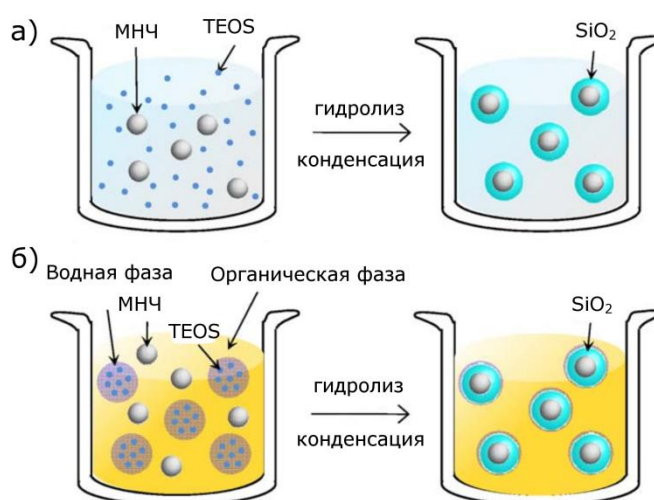


Рисунок 6 – Схематическое представление модификации МНЧ диоксидом кремния

Известен также микроэмульсионный метод модификации (Рисунок 6б), в котором прямые/обратные мицеллы обеспечивают контролируемое покрытие МНЧ слоем силикагеля [97-100].

Первым примером рециклизуемой каталитической системы на основе МНЧ, покрытых силикагелем, является структура, полученная в результате взаимодействия ацетата палладия с $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, предварительно модифицированным N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисиланом [97].

Основным недостатком диоксида кремния как стабилизирующего покрытия является неоднородное распределение НЧ в его оболочке. Поэтому разработаны альтернативные методы модификации НЧ полимерами и органическими молекулами небольших размеров (олеиновая кислота, стеариновая кислота, фосфаты). Последние относительно легко получить, кроме того, они могут быть как химически связаны, так и адсорбированы на поверхности НЧ, обеспечивая образование однородного слоя контролируемой толщины. Однако такие покрытия могут разрушаться при высокой температуре, ограничивая использование композитов в катализе. Углеродное покрытие обладает превосходной химической

и термической стабильностью, однако контролируемый синтез НЧ металла, покрытых углеродом, сложно осуществить, особенно в крупномасштабном производстве.

Широкое распространение среди стабилизирующих покрытий получили полимеры. Способы стабилизации НЧ полимерами можно разделить на два типа: *in situ* полимеризация на поверхности НЧ и взаимодействие НЧ с предварительно синтезированным полимером. Wang и Lee сообщили о послойном покрытии МНЧ полимерами [101]. Эта методология основана на ионных взаимодействиях между поверхностью НЧ и полимером. Многослойные полимерные оболочки были созданы путем осаждения полиакриловой кислоты и полиэтиленimina на поверхности НЧ. Также описано использование в качестве покрытия полианилина [102], полипиррола [103, 104] полидопамина [105] и хитозана [106]. Последний пример вызывает большой интерес для создания экологически безопасных катализаторов [107, 108].

В работе [102] полимеризация анилина происходила *in situ* на поверхности наночастиц Fe_3O_4 . Положительно заряженная поверхность МНЧ за счет электростатического притяжения взаимодействовала с отрицательно заряженными каталитическими наночастицами золота. Оболочка полианилина в отличие от диоксида кремния предотвращала высвобождение металла даже в жестких условиях реакции. В других работах полимерное покрытие также эффективно защищало каталитические частицы от агрегации даже в условиях агрессивной реакционной среды [104].

Статья W.J. Stark [109] посвящена разработке термочувствительного материала на основе амфифильного N-изопропилакриламида, полимеризованного на поверхности Co/C МНЧ. Полученная гибридная структура была модифицирована путем взаимодействия с фосфиновым комплексом палладия для использования в двухфазной (толуол/вода) среде реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры. При комнатной температуре катализатор находился в водной фазе. При нагревании до температуры реакции ($85^\circ C$) термочувствительные ветви

полимера сжимались, и катализатор переходил в органическую фазу, в которой протекала реакция (Рисунок 7).

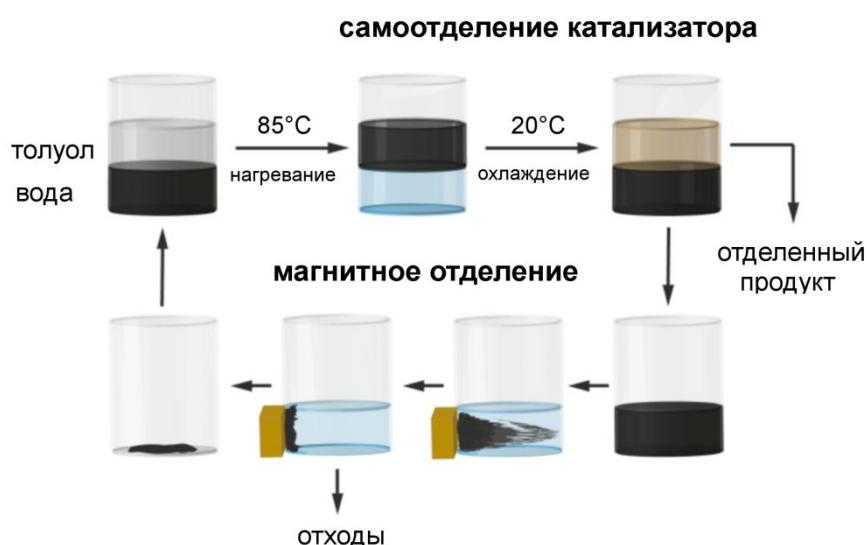


Рисунок 7 – Процесс самоотделения магнитного катализатора от продукта реакции с последующим магнитным отделением от водной фазы [109]

После охлаждения до комнатной температуры гидрофильные ветви полимера разворачивались наружу, а катализатор вновь возвращался в водную фазу, что способствовало самостоятельному отделению катализатора от продукта реакции. Катализатор мог быть извлечен из водной фазы с помощью внешнего магнита и повторно участвовать в реакции.

Появление в конце 1980-х первой дендримерной структуры и стремительное развитие данной области способствовало широкому применению этого класса соединений в качестве стабилизирующих молекул для НЧ различной природы. Включение в дендритную структуру МНЧ способствует совмещению преимуществ обоих типов носителей катализатора. Разветвленная периферия препятствует агрегации НЧ и их «вымыванию», но при этом обеспечивает доступ субстрата к каталитическим центрам, улучшая показатели активности, стабильности и селективности катализатора. Магнитная природа НЧ, окруженных дендритной оболочкой, позволяет просто и эффективно отделить катализатор от продукта реакции с помощью магнита и использовать его повторно. Такие

гибридные катализаторы объединяют в себе преимущества гомогенного и гетерогенного катализа и поэтому заслуживают отдельного внимания в следующем разделе.

1.3 Магнитоотделяемые катализаторы на основе структур дендритного типа

Итерационный синтез дендримеров позволяет получать структуры с различным расположением каталитических частиц [93]. Дендритные катализаторы, содержащие НЧ в центральном фрагменте, демонстрируют более низкие скорости реакции ввиду изолированности каталитических центров от субстратов. Но, с другой стороны, в таких системах существует возможность модификации периферийных групп дендримера, с целью получения, например, растворимых в воде катализаторов. Для дендримеров с каталитическими частицами на периферии характерны высокая локальная концентрация каталитических фрагментов, взаимодействие которых может проявляться как в виде «кооперативного эффекта», так и в виде взаимной дезактивации. Кроме того, стерическая загруженность поверхности дендримера каталитически активными центрами способствует повышению селективности. Каталитические частицы могут также располагаться внутри дендримера за счет образования водородных, ионных или координационных связей с дендритными фрагментами. Достаточно высокая концентрация каталитических сайтов обеспечивает высокие скорости реакций, в то время как экранирование дендритной структурой позволяет достичь лучшей стабилизации НЧ. Именно в данном случае достигается баланс между стабилизацией НЧ и доступом субстрата к каталитическим центрам дендритной молекулы. Наибольшее применение в катализе нашли полиамидаминные [110], полипропиленминные [111], а также Newkome-type [112] и Frechet-type дендримеры [113].

На Рисунке 8 представлены три основных подхода к стабилизации МНЧ дендритными структурами. Первый заключается во взаимодействии линкера, прикрепленного к поверхности МНЧ, с дендроном первой генерации и в последующем поэтапном увеличении дендритной оболочки дивергентным

методом (Рисунок 8а). Второй основан на связывании предварительно синтезированного дендрона с функционализированной поверхностью МНЧ (Рисунок 8б). Магнитные частицы могут быть также синтезированы в присутствии дендримера и быть импрегнированы внутрь его структуры (Рисунок 8в).

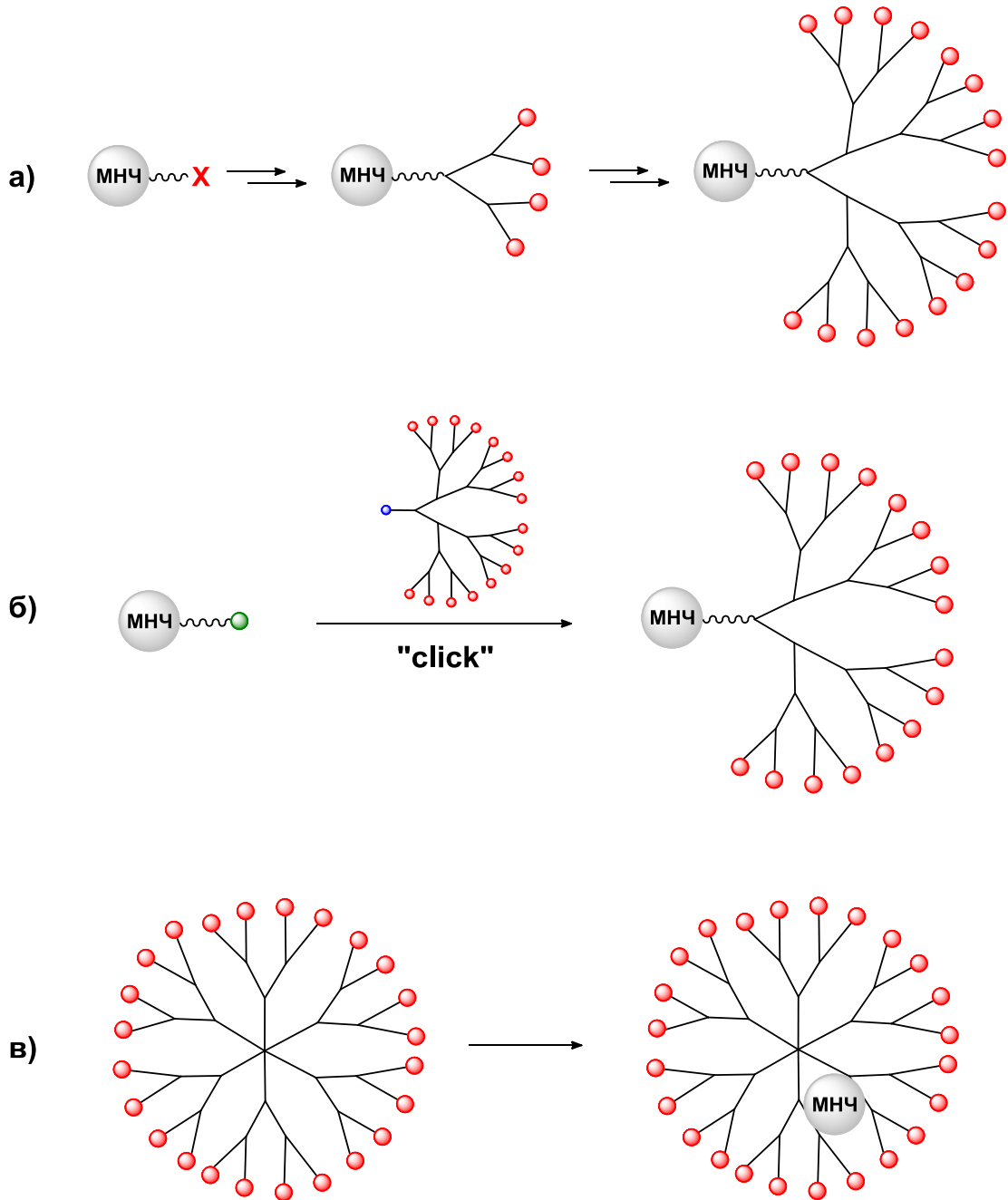


Рисунок 8 – Основные способы стабилизации МНЧ

Стабилизация МНЧ чаще всего происходит за счет ковалентного связывания с дендритной оболочкой. Однако МНЧ с графеновым покрытием могут быть связаны с дендритным катализатором за счет π - π сопряжения соответствующих частей композита. Anne-Marie Caminade и Jean-Pierre Majoral использовали дендритную структуру с концевыми фосфиновыми группами и фосфазеновым ядром, меченным пиреном, в Pd-катализируемой реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры [114]. Эффективное отделение катализатора было достигнуто после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры за счет нековалентного связывания меченого пиреном комплекса с поверхностью Co/C МНЧ (Рисунок 9) и последующего магнитного отделения. При повторном нагревании до 60°C катализатор был снова десорбирован с поверхности Co/C. Авторы работы установили, что он может участвовать, по меньшей мере, в 12 каталитических циклах подряд без значительной потери активности.

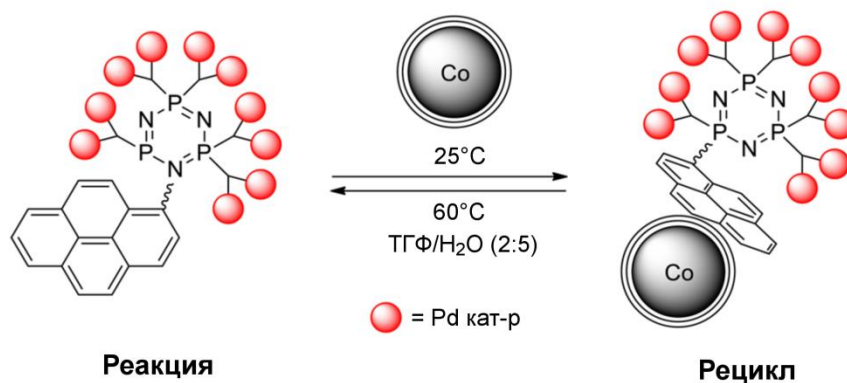


Рисунок 9 – Термически инициируемая система отделения и регенерации дендритного катализатора

Магнитоотделяемый катализатор на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ с привитыми триазол-содержащими дендронами (Рисунок 10) показал превосходную каталитическую активность в реакциях «С-С» кросс-сочетания и селективного окисления спиртов [115]. Окисление бензилового спирта до бензальдегида с использованием такого дендритного катализатора протекало легко и с лучшими показателями активности и селективности по сравнению с НЧ Pd ввиду их

мгновенной агрегации. При повторном использовании катализатора в течение пяти циклов его активность снижалась незначительно.

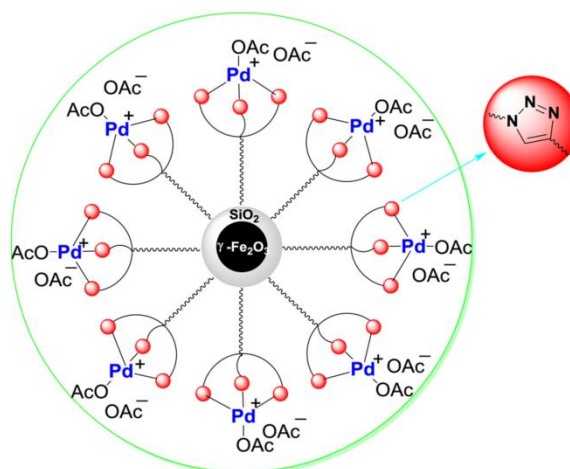


Рисунок 10 – Схематическое изображение Pd-содержащего дендритного катализатора на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ в качестве магнитной составляющей

Наиболее простой и эффективный способ синтеза гетерогенного магнитоотделяемого катализатора заключается в импрегнировании предварительно сформированных НЧ Pd, стабилизированных структурой дендритного типа, на магнитную подложку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ путем перемешивания этих компонентов в водной среде [116]. Катализатор оказался активен в реакции Сузуки-Мияура даже при 20 ppm Pd. Для большинства известных каталитических систем с НЧ Pd, участвующих в данной реакции, требуется 0.054-3 мол% Pd [68, 117, 118], лишь в некоторых работах сообщается о меньших нагрузках (0.025 мол%) [119].

Основная причина, ограничивающая развитие химии дендримеров, заключается в трудоемком многостадийном синтезе и последующей очистке полученных соединений. Сверхразветвленные полимеры, в свою очередь, требуют меньших синтетических усилий для получения макромолекул с сопоставимой молекулярной массой и структурой, в связи с чем могут рассматриваться как более дешевый аналог дендримеров.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез сверхразветвленных полимеров

Как было отмечено в литературном обзоре, многостадийный синтез дендримеров предполагает использование исходных соединений с высокой степенью чистоты, а также высокоселективных реакций на каждом этапе синтеза. СРП, не являющиеся индивидуальными соединениями и имеющие дефекты в химической структуре, но проявляющие при этом аналогичные дендримерам свойства, напротив, могут быть легко синтезированы в одну стадию. Кроме того, СРП выделяют из реакционной среды без проведения дополнительной хроматографической очистки. СРП более предпочтительны для лабораторных исследований и промышленных приложений, чем дендримеры, поскольку возможно масштабирование процесса получения и очевидны экономические преимущества данного подхода. Исходя из вышесказанного, СРП выбраны в качестве объектов настоящего диссертационного исследования.

Сверхразветвленные пиридилфениленовые полимеры (СРПФП) синтезировали по реакции Дильса-Альдера, используя подход A_6+B_2 [120]. В качестве шестифункционального мономера был выбран пиридилфениленовый дендример первой генерации с концевыми этинильными группами (Схема 11, соединение A_6). Пиридилфениленовый дендример первой генерации был синтезирован путем последовательного проведения реакций Дильса-Альдера и десилилирования с участием 1,3,5-триэтинилбензола и 2,5-дипирид-2-ил-3,4-ди-(4-триизопропилсилилэтинилфенил)циклопентадиенона (Схема 12).

Для подтверждения чистоты и «бездефектности» дендримера использовали метод MALDI-TOF масс-спектрометрии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). MALDI-TOF масс-спектрометрия достоверно фиксирует присутствие «дефектных» дендримеров или продуктов реакции, которые не могут быть выявлены с помощью спектроскопии ЯМР. Дендримеры с дефектной структурой легко выявляются по разнице в молекулярных массах детектируемых молекулярных ионов, которая должна быть кратна массе исходного

тетраарилзамещенного циклопентадиенона за вычетом молекулярной массы монооксида углерода. Масс-спектр дендримера (Рисунок 11) содержит сигнал, соответствующий массе молекулярного иона $[M]^+ = 1370$ (рассчитанное значение молекулярной массы составляет 1369.66 г/моль).

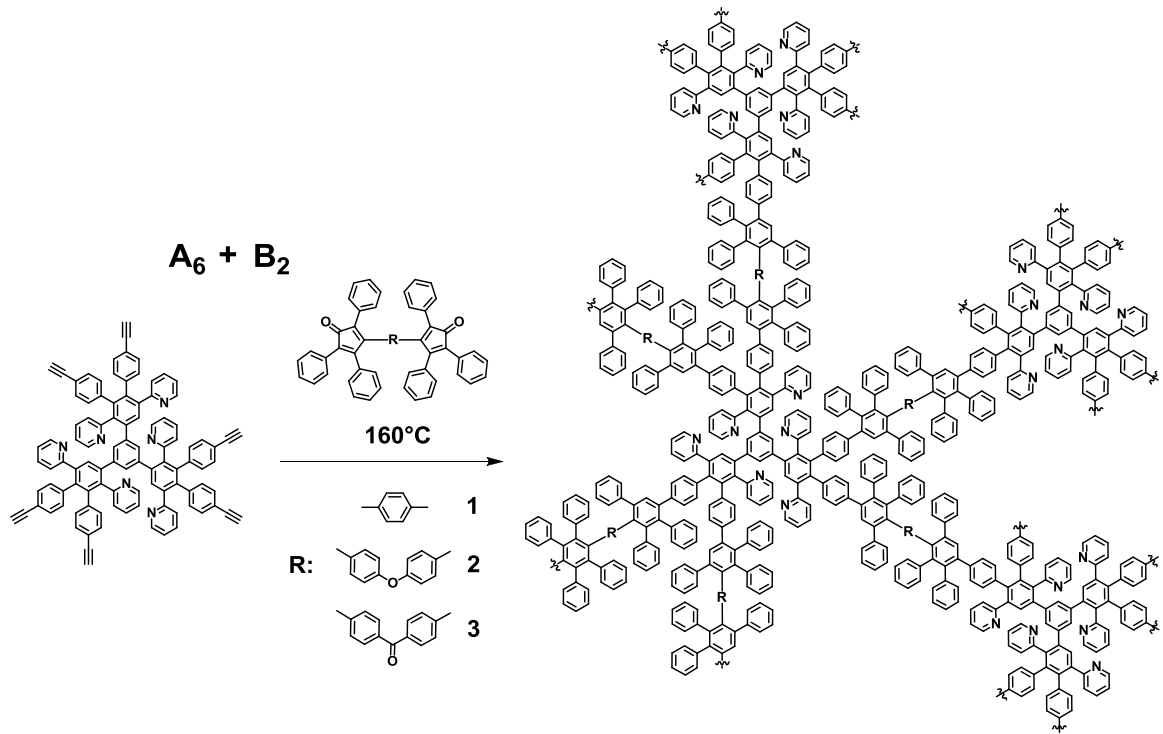


Схема 11 – Общая схема синтеза СРПФП

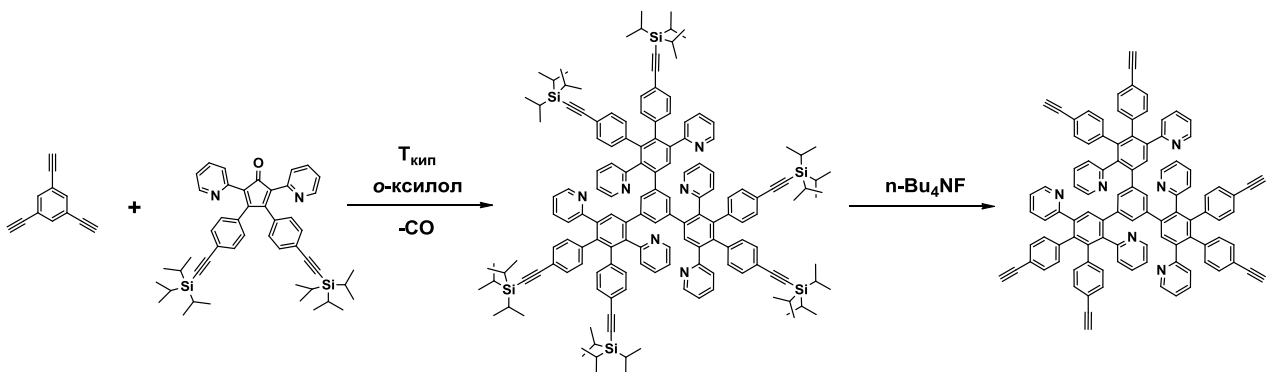


Схема 12 – Синтез мономера A₆

Отсутствие в спектре MALDI-TOF каких-либо дополнительных сигналов, соответствующих продуктам неполного циклоприсоединения

тетраарилзамещенного циклопентадиенона по реакции Дильса-Альдера, свидетельствует о чистоте и индивидуальности синтезированного дендримера. Согласно данным гель-проникающей хроматографии, чистота мономера A_6 составила 100%.

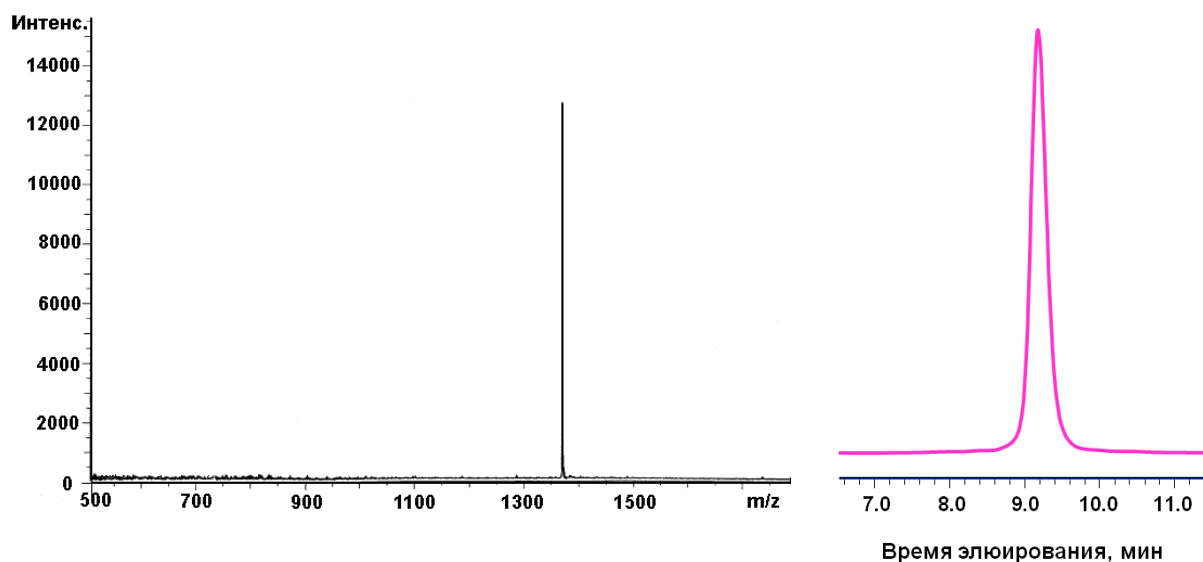


Рисунок 11 – Масс-спектр (слева) и хроматограмма (справа) пиридилфениленового дендримера I генерации (мономера A_6)

Сомономерами в реакции получения СРПФП выступали различные бисциклопентадиеноны (B_2) (Схема 11). Они были синтезированы по реакции Кневенагеля взаимодействием бис- α -дикетонов различного строения и 1,3-дифенилпропан-2-она по описанной ранее методике [121].

Поликонденсация, в которой участвует мультифункциональный мономер ($f > 2$), может приводить к нежелательному процессу гелеобразования, который контролируют с помощью таких параметров, как температура, время реакции, концентрация мономеров и их соотношение. Путем комбинирования этих параметров можно добиться получения растворимого СРП с желаемым диапазоном молекулярных масс. В настоящей работе варьировалось время реакции, а также были исследованы различные концентрации мономеров 0.05, 0.033, 0.02, 0.01 моль/л (здесь и далее рассматриваются общие мольные

концентрации мономеров) и мольные соотношения мономеров A_6/B_2 , которые составили 1/3, 1/2, 1/1.5, 1/1 (Таблица 2). Относительную молекулярную массу полимеров определяли методом ГПХ с использованием калибровочной кривой, получаемой на полистирольных стандартах с узким ММР.

Образование шестичленного цикла при реакции Дильса-Альдера между терминальной этинильной связью дендримера A_6 и диеновой связью мономера B_2 , происходит при высоких температурах. Поскольку при 180°C уже через час после начала реакции происходило гелеобразование при всех исследуемых концентрациях, температура синтеза была снижена до 160°C . В случае проведения синтеза в течение 6.5 часов при этой температуре при всех исследуемых концентрациях (соотношение мономеров $A_6/B_2=1/3$) образовывались нерастворимые полимеры (Таблица 2, полимеры **1**, **2** и **3**). При уменьшении времени синтеза до 3 часов при общей концентрации 0.033 моль/л получили растворимый полимер со значением средневесовой молекулярной массы 23500 Да (Таблица 2, полимер **4**). Однако, при концентрации мономеров 0.05 моль/л и времени синтеза 3 часа все полимеры оказались нерастворимы.

Аналогичный результат наблюдался при соотношении мономеров $A_6/B_2=1/2$. Гелеобразование происходило при концентрациях 0.05 и 0.033 моль/л и времени реакции 6.5 часов (Таблица 2, полимеры **5** и **6**). Растворимый полимер с молекулярной массой 17900 был получен только после того, как время реакции сократили до 3 часов (Таблица 2, полимер **7**).

При мольном соотношении мономеров A_6/B_2 , равном 1/1.5, растворимый полимер с молекулярной массой 40300 Да получался в течение 6.5 часов при общей концентрации мономеров $c=0.02$ моль/л (Таблица 2, полимер **10**). При более высоких концентрациях наблюдалось гелеобразование (Таблица 2, полимеры **8** и **9**). Дальнейшее снижение концентрации привело к снижению молекулярной массы полимера (Таблица 2, полимер **11**).

При эквимольном соотношении мономеров растворимые полимеры получались при концентрациях мономеров ≤ 0.033 моль/л (Таблица 2, полимеры **13**, **14** и **15**). Уменьшение концентрации мономеров привело к снижению

молекулярной массы полимеров. Очевидно, концентрация мономеров оказывает решающее влияние на процесс образования растворимых полимеров. Кроме того, данное влияние более выражено для высоких соотношений мономеров B_2/A_6 . В некоторых случаях растворимые полимеры удавалось получить только после уменьшения времени реакции (Таблица 2, полимеры **4** и **7**).

Таблица 2 – Условия синтеза и некоторые характеристики СРПФП на основе мономера A_6 и мономера B_2 с мостиковой группой **1**

Полимер [†]	A_6/B_2 (мольное соотношение)	c , моль/л	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$, г/моль	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Выход, %
1	1/3	0.050	–	–	–	–
2	1/3	0.033	–	–	–	–
3	1/3	0.010	–	–	–	–
4*	1/3	0.033	0.32	23.5	3.10	75
5	1/2	0.050	–	–	–	–
6	1/2	0.033	–	–	–	–
7*	1/2	0.033	0.30	17.9	2.15	77
8	1/1.5	0.050	–	–	–	–
9	1/1.5	0.033	–	–	–	–
10	1/1.5	0.020	0.46	40.3	4.07	78
11	1/1.5	0.010	0.10	13.4	2.44	75
12	1/1	0.050	–	–	–	–
13	1/1	0.033	0.72	33.7	3.27	69
14	1/1	0.020	0.49	22.1	2.11	68
15	1/1	0.010	0.13	10.8	2.15	66

[†] Синтез проводили в дифениловом эфире при 160°C в течение 6.5 часов

* Синтез проводили в течение 3 часов; – образование нерастворимого полимера

Принимая во внимание обнаруженные выше закономерности, мы синтезировали полимеры на основе подхода A_6+B_2 , где в качестве мономера B_2 использовали соединения с мостиковыми группами **2** и **3** (Схема 11). При эквимольном соотношении мономеров были получены полимеры с более высокими значениями молекулярной массы (концентрация 0.033 моль/л).

Таблица 3 – Условия синтеза и некоторые характеристические данные для СРПФП на основе мономера A_6 и мономера B_2 с мостиковой группой **2**

Полимер	A_6/B_2 (мольное отношение)	c , моль/л	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$, г/моль	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Выход, %
16	1/3	0.033	–	–	–	–
17	1/3	0.020	–	–	–	–
18	1/3	0.010	–	–	–	–
19	1/2	0.033	–	–	–	–
20	1/2	0.020	–	–	–	–
21	1/2	0.010	0.11	29.1	1.84	78
22	1/1.5	0.033	–	–	–	–
23	1/1.5	0.020	–	–	–	–
24	1/1.5	0.010	0.12	17.1	1.69	79
25	1/1	0.050	–	–	–	–
26	1/1	0.033	0.29	40.3	2.94	63
27	1/1	0.020	0.19	20.3	1.95	70

†Синтез проводили в дифениловом эфире при 160°C в течение 6.5 часов; – образование нерастворимого полимера

Такой результат мы связываем с более гибкой структурой мономеров B_2 , которая способствует уменьшению пространственных затруднений в процессе роста макромолекул. При более высоком содержании мономера B_2 ($A_6/B_2=1/2$ или $1/1.5$) растворимые полимеры были получены только при концентрации 0.01 моль/л (Таблицы 3 и 4, полимеры **21**, **24**, **33** и **36**) для обоих типов мономера B_2 .

Согласно данным ГПХ, наибольшая молекулярная масса оказалась у полимера **38** (Таблица 4), что можно связать с большей реакционной способностью мономера B_2 , использующегося в данном случае.

Таблица 4 – Условия синтеза и некоторые характеристические данные для СРПФП на основе мономера A_6 и мономера B_2 с мостиковой группой **3**

Полимер	A_6/B_2 (мольное отношение)	c , моль/л	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$, г/моль	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Выход, %
28	1/3	0.033	–	–	–	–
29	1/3	0.020	–	–	–	–
30	1/3	0.010	–	–	–	–
31	1/2	0.033	–	–	–	–
32	1/2	0.020	–	–	–	–
33	1/2	0.010	0.19	35.1	2.69	69
34	1/1.5	0.033	–	–	–	–
35	1/1.5	0.020	–	–	–	–
36	1/1.5	0.010	0.17	18.4	1.85	70
37	1/1	0.050	–	–	–	–
38	1/1	0.033	0.37	80.1	3.90	66

[†]Синтез проводили в дифениловом эфире при 160°C в течение 6.5 часов; – образование нерастворимого полимера

Все синтезированные полимеры оказались хорошо растворимы в хлороформе, дихлорметане, тетрагидрофуране, толуоле, бензоле, 1-метил-2-пирролидоне.

Вязкость растворов полимеров измеряли при 25°C на вискозиметре Уббеллоде, используя в качестве растворителя 1-метил-2-пирролидон. Характеристическая вязкость полимеров $[\eta]$ оказалась довольно низкой (Таблицы 2-4), что свойственно для СРП, у которых $[\eta]$ при одинаковой химической природе и сопоставимом значении молекулярной массы намного ниже, чем у линейных аналогов. У линейных полимеров характеристическая вязкость возрастает с ростом молекулярной массы по уравнению Марка-Хаувинка-Сакурады $[\eta]=KM^a$. В свою очередь, зависимость характеристической вязкости дендримеров и СРП от молекулярной массы нельзя описать классическим уравнением [2]. График $\log[\eta]=f(\log M)$ для дендримеров имеет куполообразный вид, где $\log[\eta]$ сначала увеличивается с ростом $\log M$, достигает максимума, а затем уменьшается с дальнейшим ростом $\log M$ по мере увеличения радиуса макромолекулы (Рисунок 12).

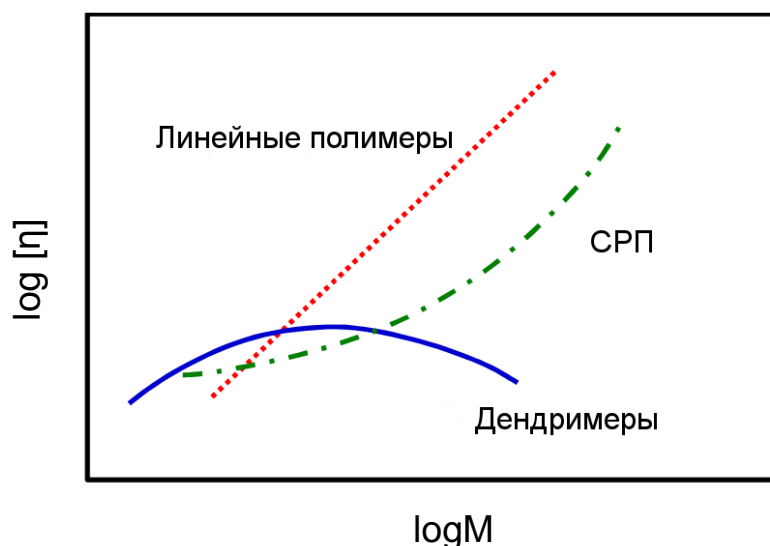


Рисунок 12 – Логарифмическая зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярной массы M для высокомолекулярных соединений разных топологий [122]

Такое отклонение связано с тем, что форма дендримеров высоких генераций близка к сфере. Объем сферической молекулы прямо пропорционален радиусу дендримера в кубической степени, а масса дендримера увеличивается экспоненциально с ростом генерации [123]. Поэтому с увеличением генерации дендримера (после достижения критического значения радиуса макромолекулы) вклад массы дендримера в выражение для характеристической вязкости больше, что в конечном счете приводит к снижению $[\eta]$ и, следовательно, к формированию куполообразного вида графика $\log[\eta]=f(\log M)$.

Характеристическая вязкость СРП также нелинейно возрастает с увеличением молекулярной массы, но вид кривой $\log[\eta]=f(\log M)$ отличается от куполообразной кривой дендримеров ввиду нерегулярной и более вытянутой структуры СРП. Примечательно, что характеристическая вязкость полимеров, полученных при одинаковых концентрациях, но разных соотношениях мономеров (полимеры **4** и **7**, **10** и **14**, **21** и **24**, **33** и **36**), незначительно меняется с ростом молекулярной массы, что указывает на то, что размер полимерных клубков в растворе остается примерно одинаковым, т.е. образуются компактные макромолекулы.

2.2 Оценка степени разветвленности СРПФП с помощью спектроскопии ЯМР

Для количественной оценки разветвленности СРП широко используют такой структурный параметр, как степень разветвленности (СР) полимеров. На Рисунке 13 схематически приведена структура СРП, синтезированного с помощью подхода A_6+B_2 . В зависимости от числа не вступивших в реакцию концевых групп такой полимер может содержать следующие типы структурных фрагментов: $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, B_0, B_1$.

Для определения СР необходимо знать соотношение дендритных, терминальных и линейных фрагментов, которое рассчитывается из интегральных соотношений соответствующих сигналов в спектрах ^{13}C ЯМР.

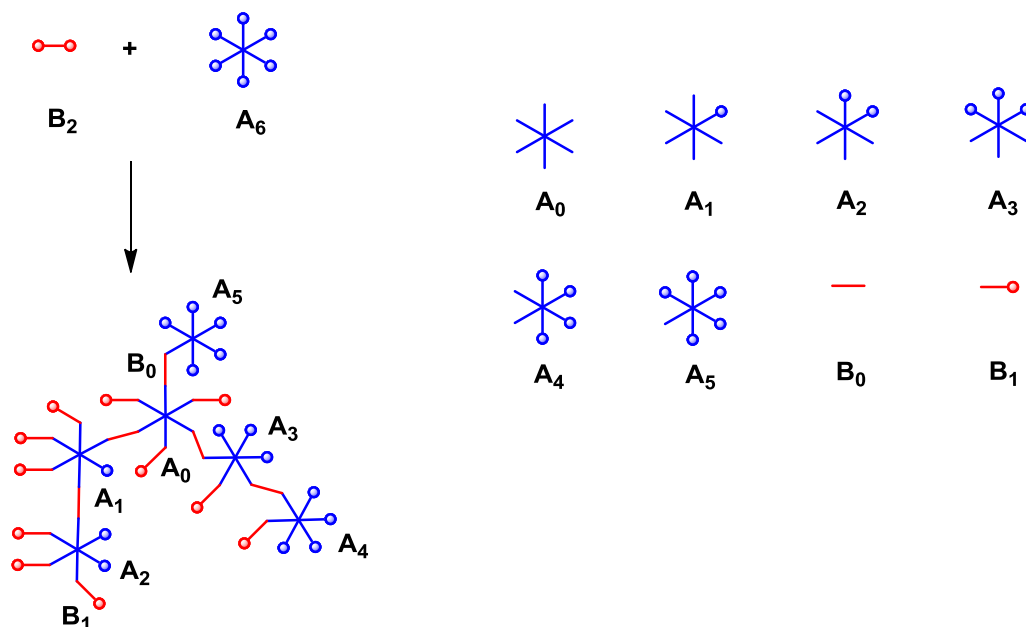


Рисунок 13 – Схематическое представление структуры СРП (подход A_6+B_2)

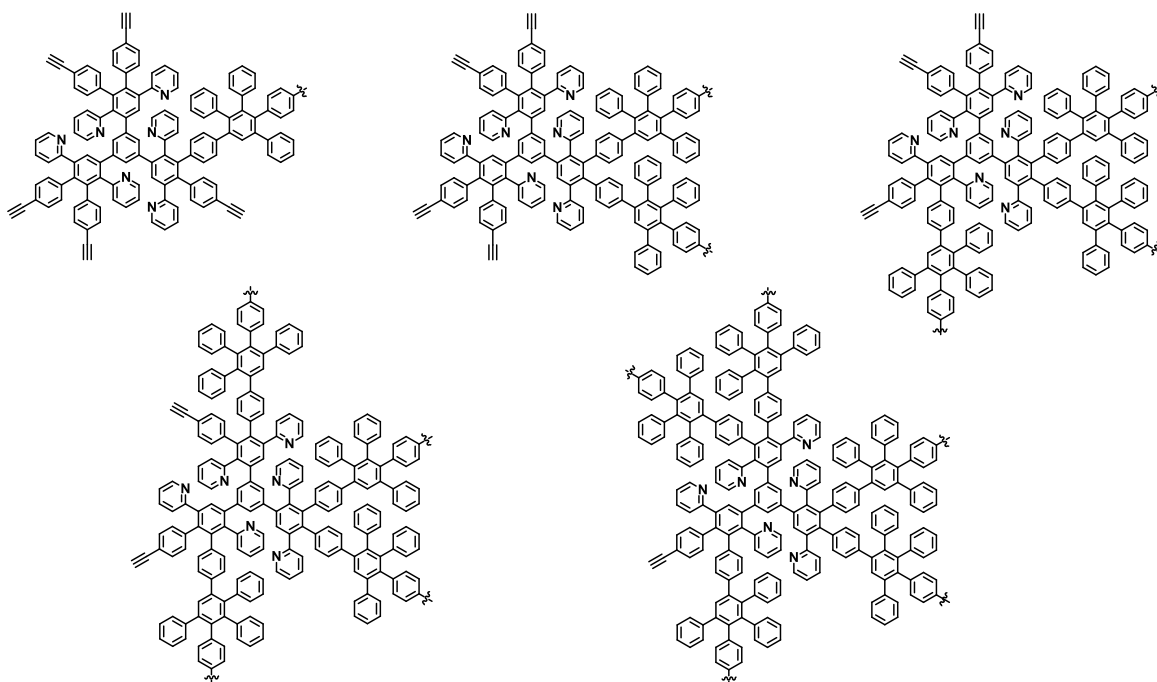


Рисунок 14 – Структурные фрагменты СРПФП

Поскольку в нашем случае невозможно выделить три-, тетра- и пентазамещенные модельные соединения в изолированном виде (Рисунок 14), о СР можно судить лишь косвенно – по интегральному соотношению протонов

непрореагировавших этинильных групп и α -протонов пиридиновых фрагментов полимера.

Для полимеров **4**, **7**, **10** и **13** (Таблица 2) с помощью спектроскопии ЯМР было оценено влияние мольного соотношения мономеров на разветвленность макромолекулы. На спектрах ^1H ЯМР данных полимеров (Рисунки 15-18) мы видим четыре группы сигналов. Характерные пики при 8.61 и 8.07 м.д. соответствуют α -протонам Н(1) и Н(2) неэквивалентных пиридиновых фрагментов полимера, сигналы при 3.08, 3.04 и 3.00 м.д. соответствуют Н(3) протонам концевых этинильных групп, в то время как сигналы остальных ароматических протонов находятся в диапазоне 6.25-7.40 м.д.

Поскольку число α -протонов пиридиновых фрагментов на повторяющееся полимерное звено фиксировано и равно шести, по интегральному отношению этих протонов к протонам не вступивших в реакцию ацетиленовых связей можно судить о том, в скольких направлениях в среднем происходил рост макромолекулы. Для полимера **13** ($A_6/B_2=1/1$) данное соотношение составило 3/6, для полимера **10** ($A_6/B_2=1/1.5$) – 2.45/6, для полимера **7** ($A_6/B_2=1/2$) – 2/6, а для полимера **4** ($A_6/B_2=1/3$) – 1.23/6. Следовательно, в приведенном ряду полимеров увеличение содержания мономера B_2 привело к уменьшению количества непрореагировавших ацетиленовых групп, т.е. к образованию более разветвленной структуры полимера. Полной конверсии ацетиленовых групп, т.е. $CP=100\%$ в идеале можно добиться при соотношении мономеров $A_6/B_2=1/3$, однако, как видно по интегральному соотношению, рост полимера **4** происходил преимущественно в пяти направлениях, но не в шести.

Соответственно, рост полимера **7** происходил в основном в четырех направлениях, полимера **10** – в трех и четырех направлениях, а полимера **13** – в трех направлениях. Следует отметить, что соотношение сигналов является усредненным значением, т.е. в каждом образце полимера одновременно присутствуют фрагменты с различной степенью замещения. На Рисунке 19 приведены некоторые возможные структурные фрагменты, образующиеся в процессе синтеза полимера **7**.

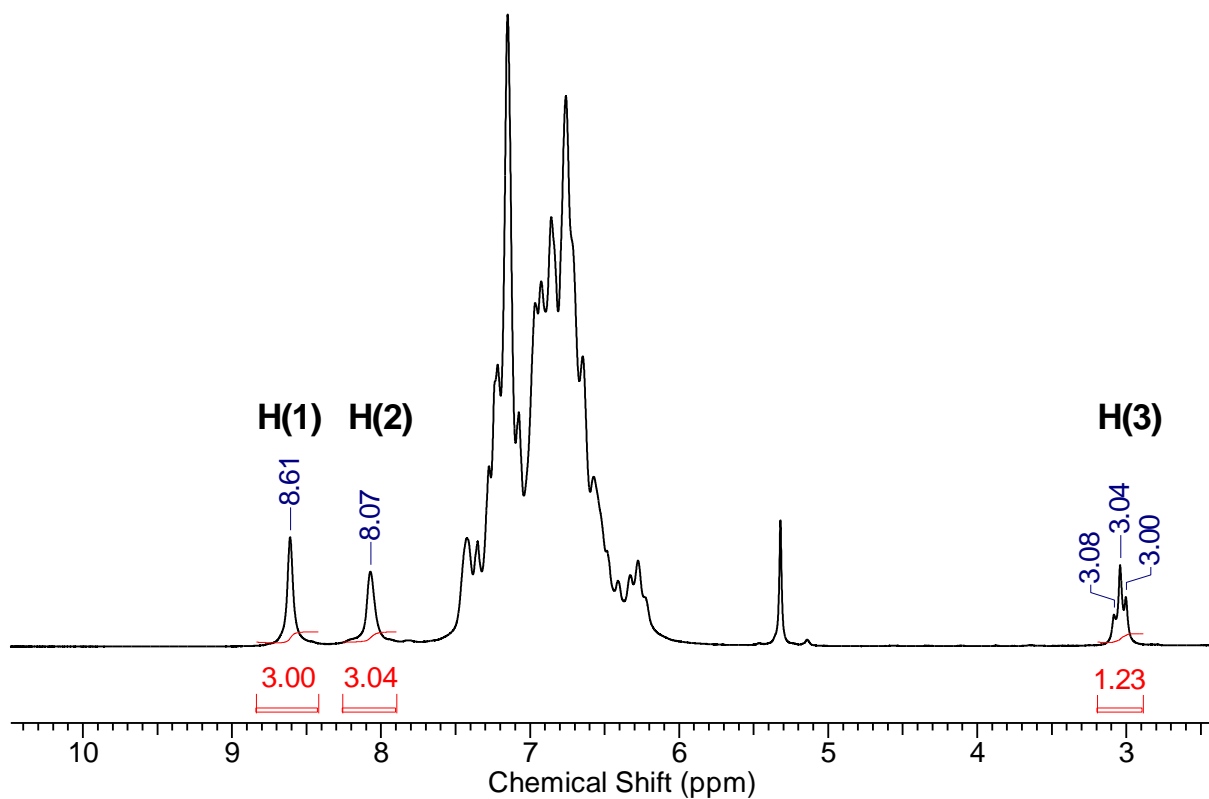


Рисунок 15 – Спектр ^1H ЯМР полимера **4** ($A_6/B_2=1/3$)

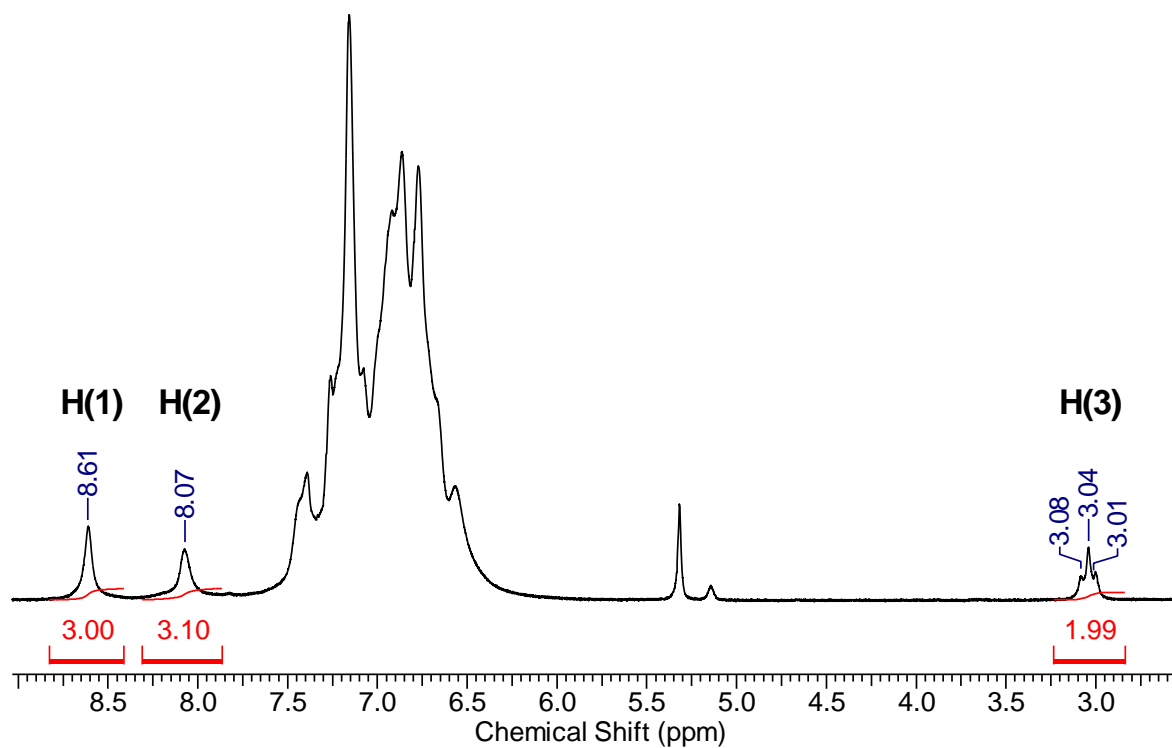


Рисунок 16 – Спектр ^1H ЯМР полимера **7** ($A_6/B_2=1/2$)

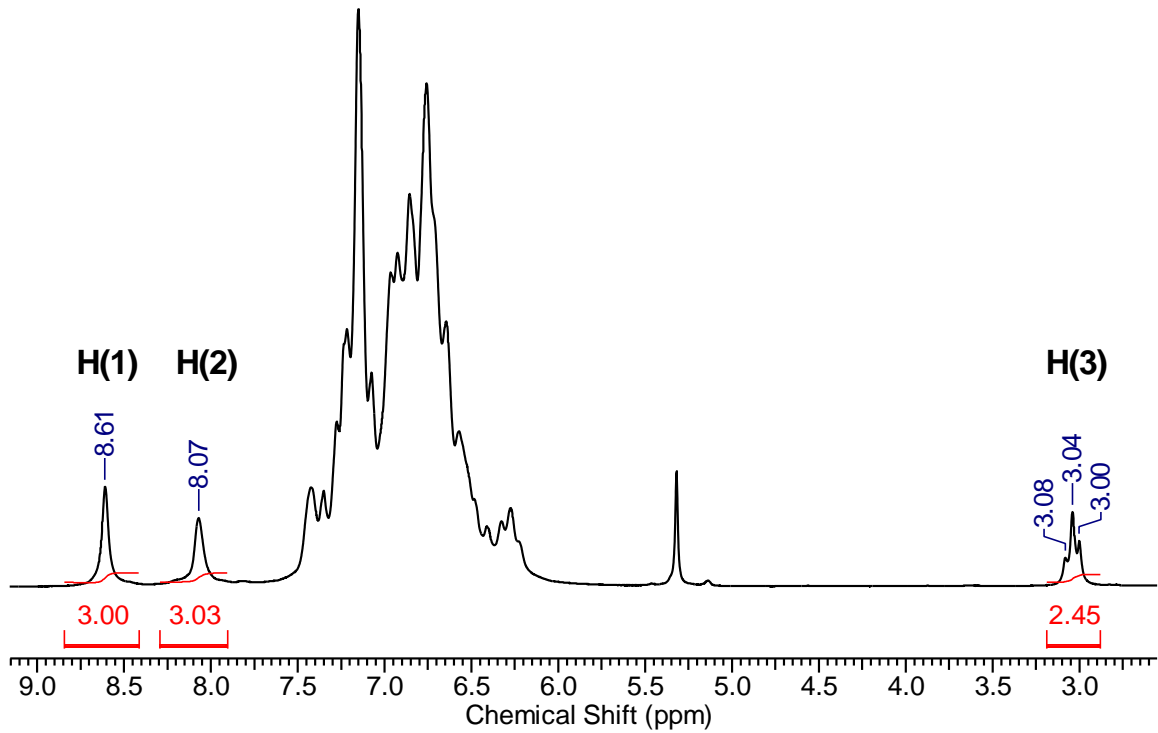


Рисунок 17 – Спектр ^1H ЯМР полимера **10** ($A_6/B_2=1/1.5$)

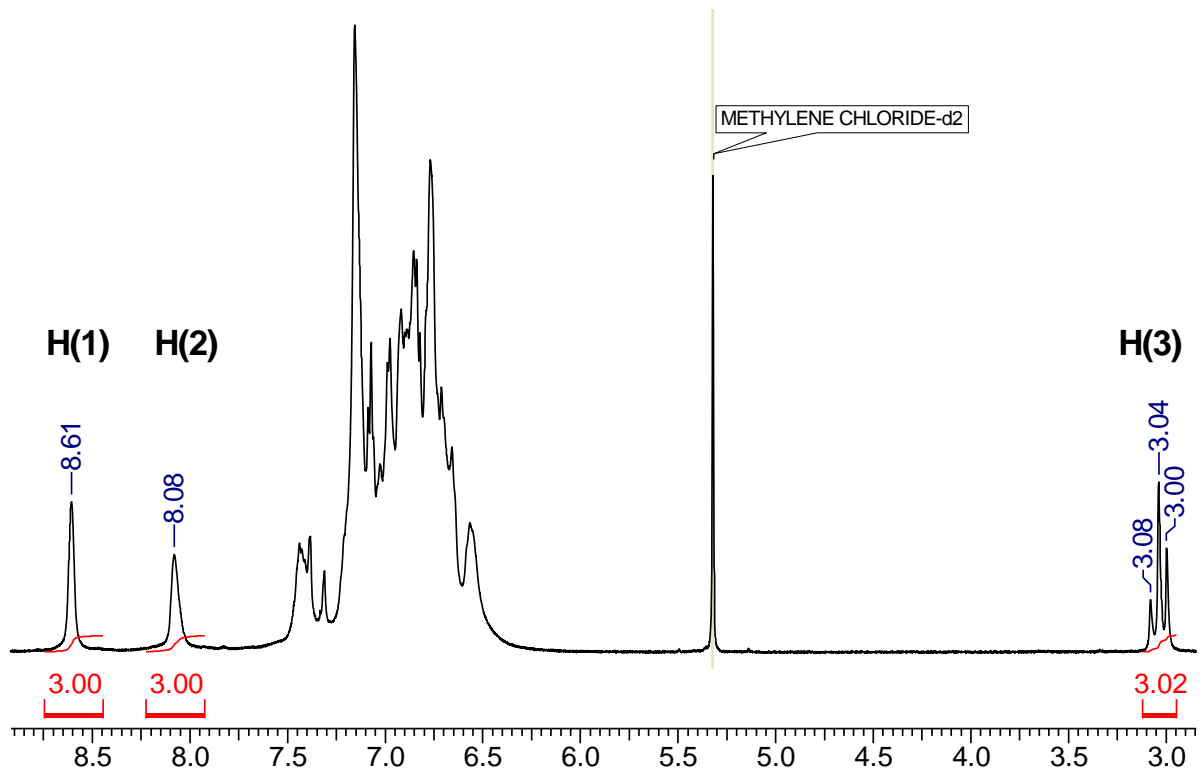


Рисунок 18 – Спектр ^1H ЯМР полимера **13** ($A_6/B_2=1/1$)

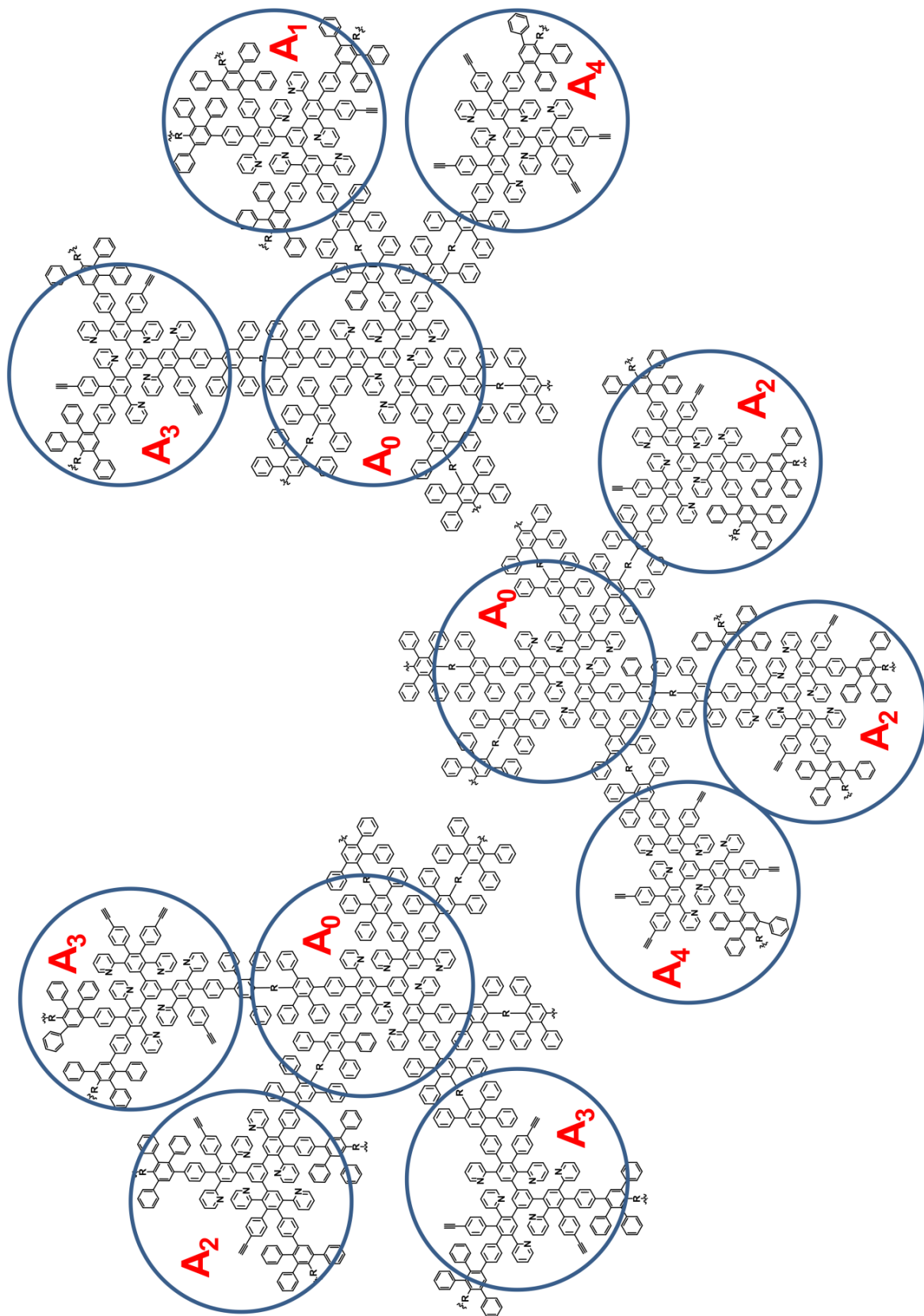


Рисунок 19 – Структурные фрагменты полимера 7

СР полимера можно определить также путем интегрирования сигналов соответствующих атомов углерода на спектрах ^{13}C ЯМР, зарегистрированных в режиме обратной прерываемой развязки (inverse gated decoupling). Протонная развязка при таком эксперименте происходит только в период регистрации и отсутствует на стадии релаксационной задержки. Большие времена релаксации ($5T_1$) и отсутствие влияния Ядерного эффекта Оверхаузера позволяют интегрировать сигналы углеродных спектров. Определим СР полимера **38** (Рисунок 20).

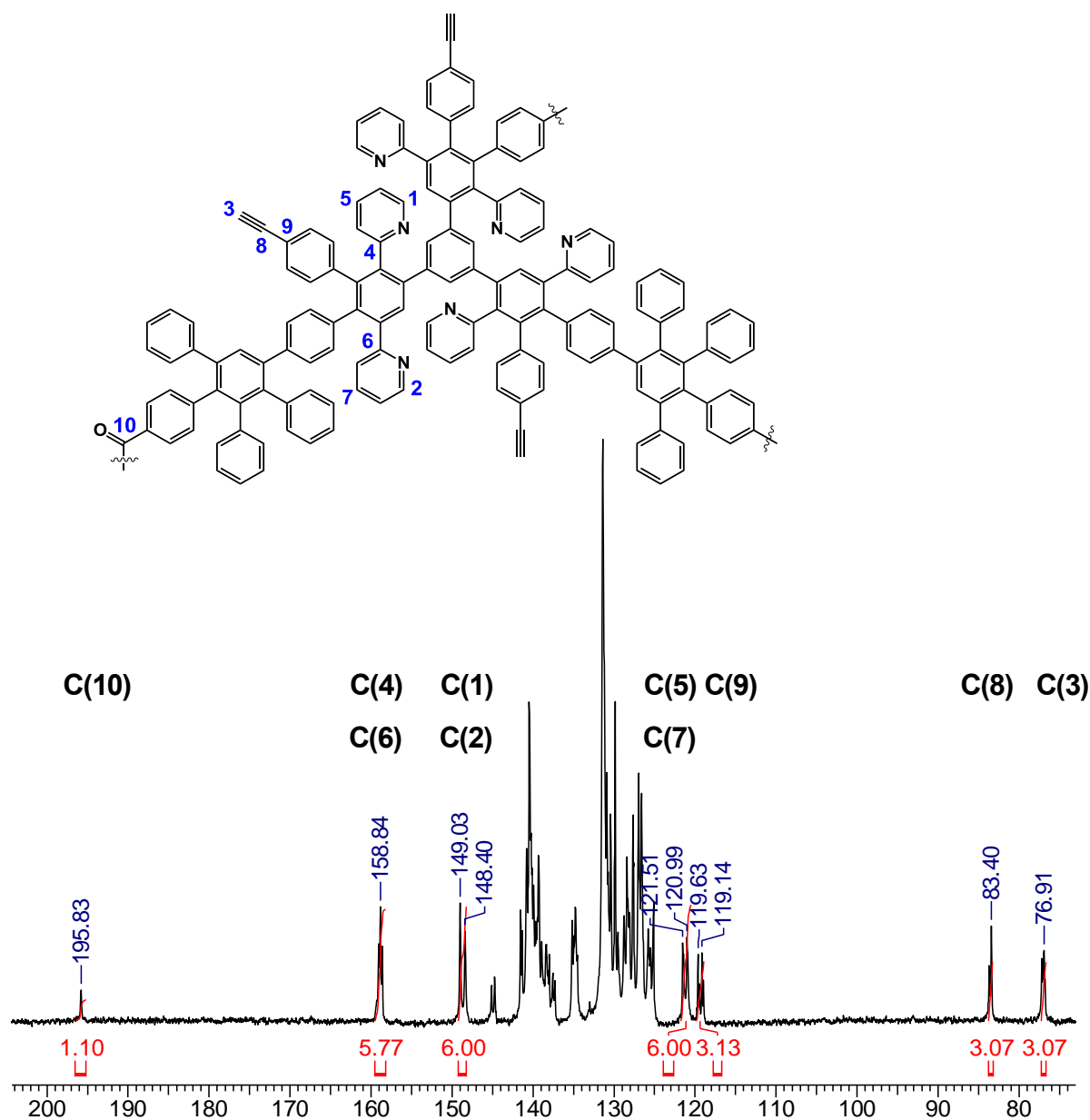


Рисунок 20 – Спектр ^{13}C ЯМР полимера **38**

На спектре мы видим сигнал при 195.83 м.д., соответствующий атому углерода карбонильной группы в бензофеноновом фрагменте полимера С(10), сигнал при 158.84 м.д. четвертичных атомов углерода С(4) и С(6) пиридиновых фрагментов полимера и сигналы при 149.03 и 148.40 м.д., которые относятся к атомам углерода в α -положении С(1) и С(2) пиридиновых фрагментов. Сигналы при 121.51 и 120.99 м.д. относятся к атомам углерода С(5) и С(7) в пиридиновом фрагменте, сигналы при 119.63 и 119.14 м.д. – к четвертичным атомам углерода С(9) фениленовых фрагментов, связанных с ацетиленовой группой полимера, а сигналы при 83.40 и 76.91 м.д. – к четвертичным атомам углерода С(8) и -СН атомам углерода С(3) ацетиленовых групп, соответственно. Поскольку на спектре нет сигнала от карбонильной группы циклопентадиенового кольца (≈ 200 м.д.), можно сделать вывод о полном участии мономера В₂ в реакции. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов атомов углерода ацетиленовых фрагментов С(3) к атомам углерода пиридиновых фрагментов составляет 3/6, что согласуется с результатом, полученным при анализе спектров ¹Н ЯМР (Рисунок 21).

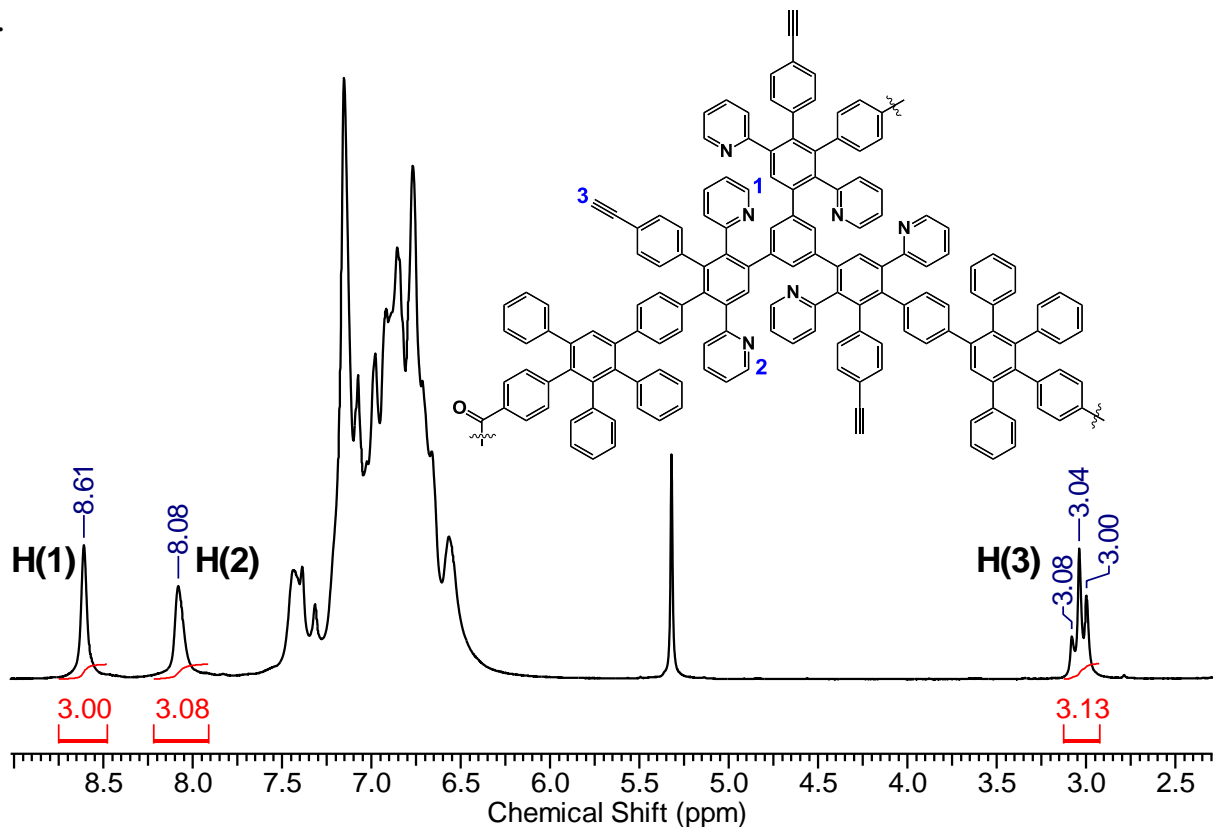


Рисунок 21 – Спектр ¹Н ЯМР полимера 38

Таким образом, варьирование параметров реакции позволило нам найти оптимальные условия образования высокомолекулярных сверхразветвленных полимеров. Анализ степени разветвленности синтезированных полимеров показал, что рост макромолекулы проходил в нескольких направлениях в зависимости от мольного соотношения мономеров A_6/B_2 . Низкая характеристическая вязкость полимеров в сочетании с высокой молекулярной массой также служили доказательством формирования разветвленной структуры полимеров.

2.3 Исследование гидродинамических свойств СРПФП

Молекулярные характеристики и конформация СРПФП были изучены на примере образца, синтезированного в аналогичных полимеру **24** условиях, с помощью комбинации методов скоростной седиментации, вискозиметрии и динамического светорассеяния [124]. Полимер фракционировали и исследовали гидродинамическое поведение разбавленных растворов каждой фракции.

Значения коэффициента поступательной диффузии D были рассчитаны как тангенс угла наклона линейной зависимости $1/\tau = D \times q^2$, полученной с помощью метода динамического светорассеяния, где τ – время релаксации, $q^2 = (4\pi n \lambda_0^{-1} \sin(\vartheta/2))^2$, n – показатель преломления раствора полимера; $\lambda_0 = 654 \text{ нм}$; $\vartheta = 30\text{-}140^\circ$. Коэффициенты поступательной диффузии D_0 (Таблица 5) находили экстраполяцией к нулевой концентрации зависимости $D = f(c)$.

Характеристическое значение коэффициента диффузии $[D]$ было рассчитано по уравнению:

$$[D] \equiv \frac{D_0 \eta_0}{T},$$

где D_0 – коэффициент диффузии, η_0 – динамическая вязкость растворителя (ТГФ) при 25°C , T – абсолютная температура.

Вискозиметрическим методом были получены концентрационные зависимости приведенной вязкости полимерных фракций **1-7** и мономера A_6 (Рисунок 22).

Таблица 5 – Характеристические данные для мономера А₆, СРПФП и его фракций

Образец	$[\eta]$, см ³ /г	s_0 , Св	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	M_{SD} , г/моль ^а	$A_0 \times 10^{10}$, г·см/(с ² ·К·моль ^{1/3})	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$, г/моль ^б	\bar{M}_w/\bar{M}_n
СРПФП	12.2	2.7	12	20900	2.7	15600	2.40
Фракция 1	41	7.2	7.4	91000	4.1	57550	2.07
Фракция 2	17.6	3.9	8.2	44000	2.7	26350	2.06
Фракция 3	15.9	3.4	9.2	34000	2.7	20400	1.77
Фракция 4	14.0	2.8	13.5	19000	3.1	16200	1.57
Фракция 5	12.0	2.5	13.8	17000	2.9	10250	1.71
Фракция 6	10.7	2.4	16.5	13500	3.1	8100	1.69
Фракция 7	9.9	2.0	20.8	9000	3.3	6800	1.39
Мономер А ₆	5.5	0.72	42	1600	3.1	1050	1.04

^аМолекулярную массу рассчитывали по уравнению Сведберга, ^бДанные ГПХ (полистирольные стандарты)

Линейный характер этих зависимостей позволил экстраполировать прямую к нулевой концентрации и определить значение характеристической вязкости $[\eta]$.

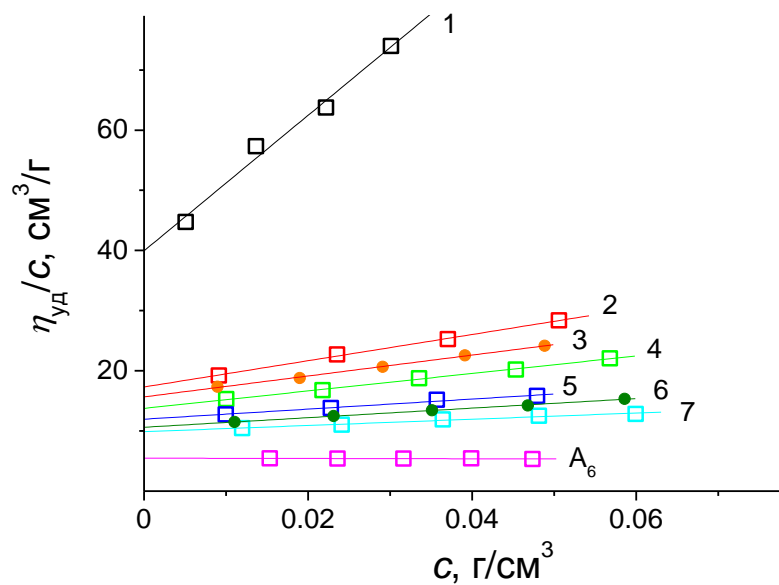


Рисунок 22 – Концентрационная зависимость приведенной вязкости растворов фракций 1-7 СРПФП и мономера А₆

Для анализа данных скоростной седиментации использовали программу Sedfit. Были найдены коэффициенты седиментации s (мера размера и формы макромолекулы). Константу седиментации s_0 определяли экстраполяцией к нулевой концентрации зависимости $1/s=1/s_0(1+k_s c)$, где k_s – концентрационный коэффициент седиментации (коэффициент Гралена). Характеристические значения константы седиментации $[s]$ были рассчитаны по уравнению:

$$[s] = \frac{s_0 \eta_0}{1 - \bar{v} \rho_0}$$

Значение парциального удельного объема \bar{v} (0.83 ± 0.01 см³/г) было найдено из уравнения $\delta(\Delta\rho)/\delta c = (1 - \bar{v} \rho_0)$, в котором выражение $(1 - \bar{v} \rho_0)$ равно тангенсу угла наклона линейной зависимости $\Delta\rho = \rho - \rho_0 = f(c)$ (Рисунок 23).

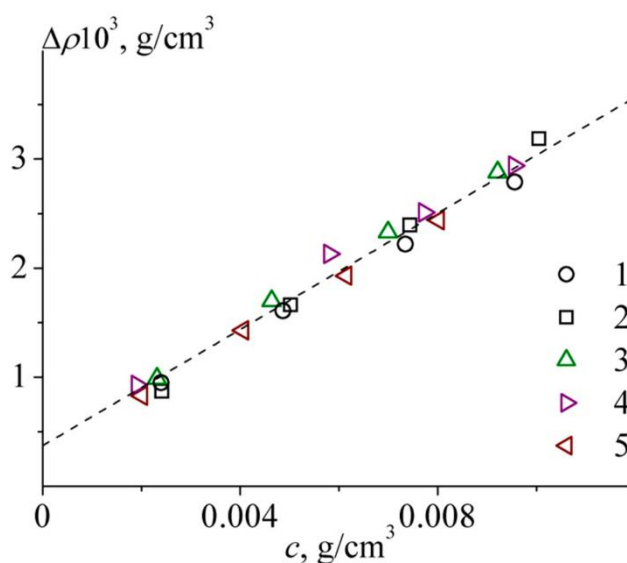


Рисунок 23 – Концентрационная зависимость $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ растворов мономера A_6 (1), СРПФП (2) и фракций **1** (3), **4** (4), **7** (5)

Для проверки согласованности данных, полученных из независимых экспериментов, была рассчитана величина гидродинамического инварианта A_0 :

$$A_0 = (R[D]^2[s][\eta])^{1/3}$$

Средние значения гидродинамического инварианта для мономера A_6 и СРПФП составляют $(3.1 \pm 0.1) \times 10^{-10}$ и $(2.9 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ г·см/(с²·К·моль³),

соответственно. Эти значения близки к средним значениям инвариантов подобного типа структур, что свидетельствует об удовлетворительной корреляции между $[\eta]$, $[D]$ и $[s]$. Полученные значения характерны для сплошных непротекаемых частиц [125, 126].

Зная характеристические значения коэффициента диффузии $[D]$ и коэффициента седиментации $[s]$, по уравнению Сведберга можно рассчитать молекулярную массу образцов, где R – универсальная газовая постоянная:

$$M_{SD} = \frac{s_0 RT}{D_0(1 - \bar{v}\rho_0)} = \frac{[s]}{[D]} R$$

Значения $[\eta]$, D_0 и s_0 , а также молекулярных масс, рассчитанных по уравнению Сведберга и найденных методом ГПХ, исходного полимера, его фракций и мономера A_6 представлены в Таблице 5.

Сопоставление гидродинамических величин с молекулярной массой позволило определить степенные индексы – соотношения Марка-Куна-Хаувинка-Сакурады. В общем виде зависимость можно представить как $P_i = k_i M^{b_i}$, где P_i – одна из гидродинамических величин ($[\eta]$, D_0 , s_0), M – молекулярная масса.

Индексы b_{D_0} , $b_{[\eta]}$, b_{s_0} были найдены исходя из наклона соответствующих линейных зависимостей D_0-M , $[\eta]-M$, s_0-M , выраженных в двойных логарифмических координатах (Рисунок 24). Полученные значения степенных индексов приведены в Таблице 6.

Таблица 6 – Степенные индексы зависимостей $[\eta]-M$, s_0-M , D_0-M

	b_i	k_i
$[\eta]-M$	0.45±0.06	0.173
s_0-M	0.52±0.03	0.017
D_0-M	-0.46±0.03	1309

Степенные индексы связывают между собой следующими соотношениями:

$$|b_{D_0}| + b_{s_0} = 1; \quad |b_{D_0}| = (1 + b_{[\eta]})/3$$

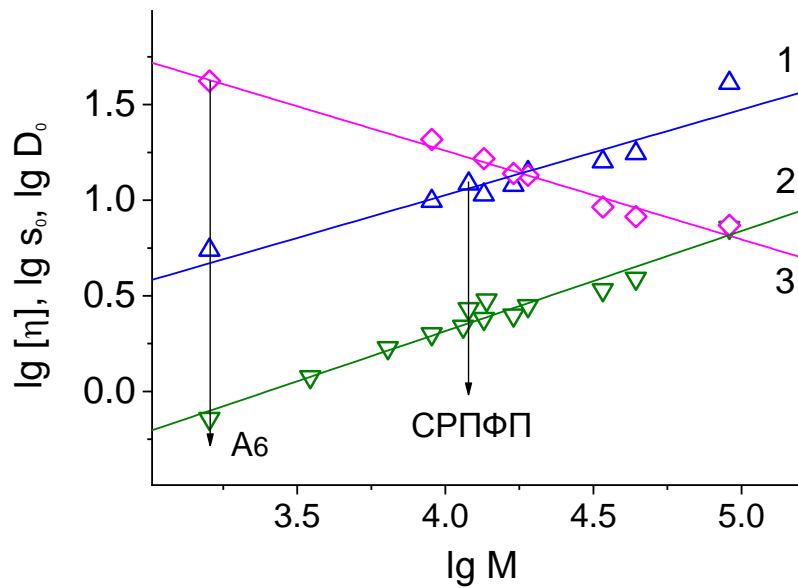


Рисунок 24 – Определение степенных индексов молекулярной массы в уравнении зависимости от нее характеристической вязкости $[\eta]$ (1), константы седиментации s_0 (2), коэффициента диффузии D_0 (3) пиридилфениленовых макромолекул в ТГФ при 25°C

Найденные индексы b_{D_0} , $b_{[\eta]}$ и b_{s_0} хорошо коррелируют друг с другом. Значения степенных индексов позволяют судить о конформации макромолекул в растворе. Полученные данные свидетельствуют о том, что SRPFP демонстрирует гидродинамическое поведение, характерное для асимметричных сплошных частиц [125]. Найденное значение $\alpha=0.45$ свидетельствует об образовании сверхразветвленного полимера. Практически идентичное гидродинамическое поведение наблюдалось для исходного мономера A_6 . Модель сжатого эллипсоида с длиной короткой оси L , равной 0.55 нм, наилучшим образом описывает гидродинамическое поведение исследуемых макромолекул (Рисунки 25-26), что согласуется с полученными ранее данными для пиридилфениленовых дендримеров (ПФД) [127].

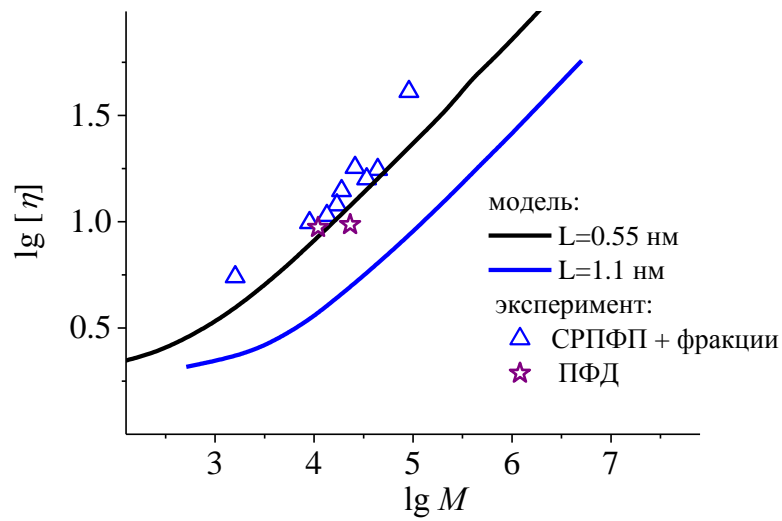


Рисунок 25 – Сопоставление экспериментально найденных значений характеристической вязкости пиридилфениленовых макромолекул и расчетных данных (модель эллипсоида с длиной оси вращения $L=0.55$ нм и $L=1.10$ нм)

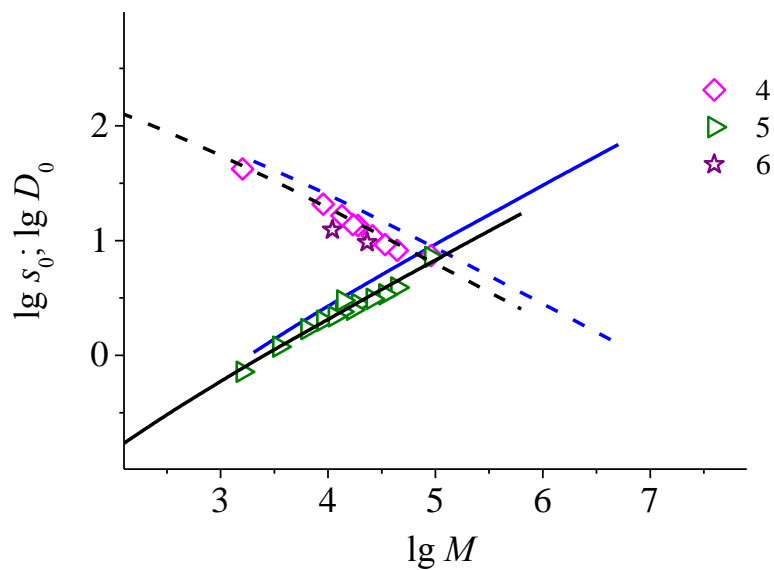


Рисунок 26 – Сопоставление экспериментально найденных значений коэффициентов седиментации (5) и коэффициентов диффузии (4, 6) пиридилфениленовых макромолекул (4, 5 – SRPFP и его фракции; 6 – ПФД) и расчетных данных (модель сжатого эллипсоида с длиной короткой оси $L=0.55$ нм (черные линии) и $L=1.10$ нм (синие линии)). Сплошные линии соответствуют зависимости $\lg s_0$ – $\lg M$, пунктирные – $\lg D_0$ – $\lg M$

Поскольку макромолекулы разветвленных полимеров существенно компактнее линейных аналогов, коэффициенты поступательного и вращательного трения у них существенно ниже. Эффекты протекания для таких макромолекул также выражены слабо, поэтому часто их гидродинамические свойства подобны свойствам сплошных частиц.

2.4 Исследование термических характеристик СРПФП

С помощью метода термогравиметрического анализа была исследована термическая и термоокислительная стабильность СРПФП (Рисунки 27-29, Таблица 7). Высокая термическая стабильность [128] позволит использовать СРПФП для стабилизации НЧ, синтезированных методом высокотемпературного разложения металлоорганических прекурсоров.

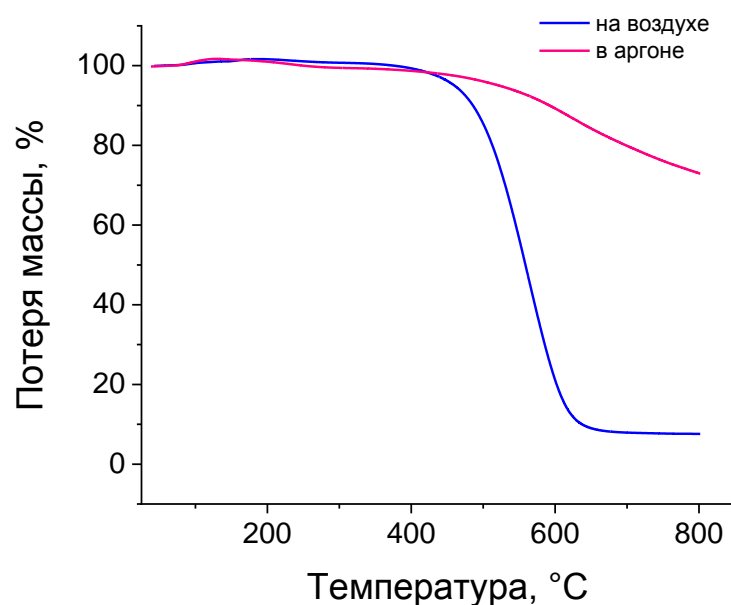


Рисунок 27 – Термогравиметрические кривые СРПФП с кислородным мостиком

Кислород способствует увеличению скорости деструкции образца и, следовательно, значительному снижению температуры ее начала. В инертной атмосфере, напротив, наблюдается высокое содержание коксового остатка (70% от первоначальной массы образца).

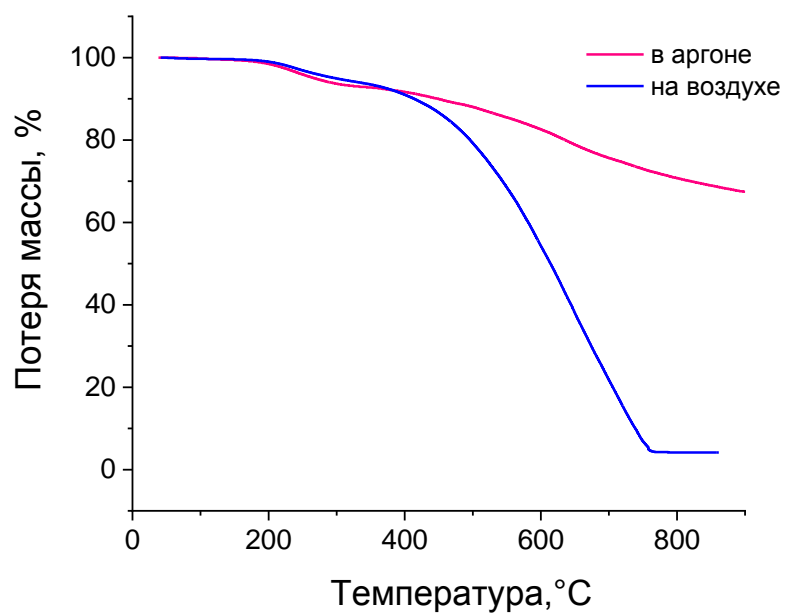


Рисунок 28 – Термогравиметрические кривые СРПФП с бензофеноновым мостиком

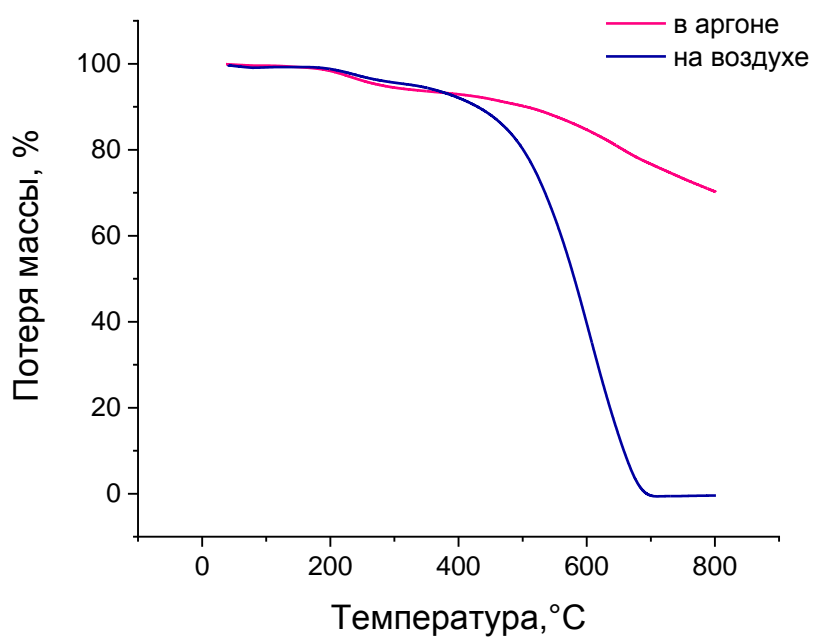
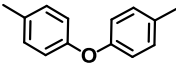
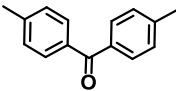
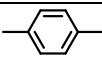


Рисунок 29 – Термогравиметрические кривые СРПФП с фениленовым мостиком

Таблица 7 – Термоокислительная и термическая стабильность СРПФП

Полимер	T _{10%} , °C на воздухе	T _{10%} , °C в аргоне
	486	592
	414	449
	430	505

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии было показано, что температура плавления СРПФП выше температуры его деструкции (на кривой ДСК отсутствует пик плавления (Рисунок 30)).

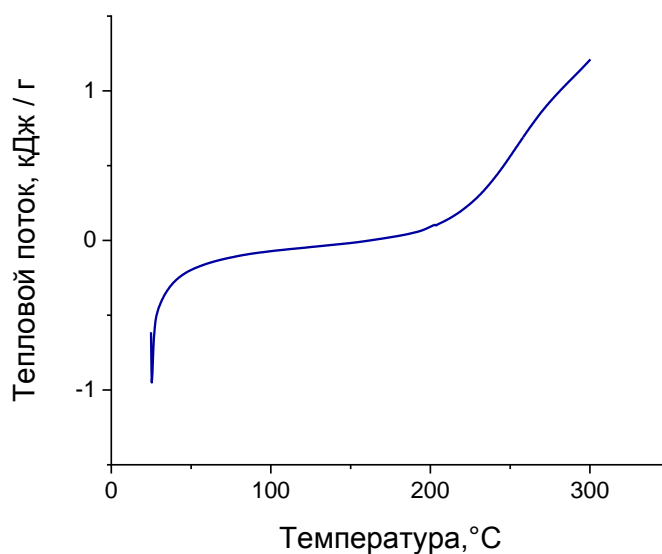


Рисунок 30 – ДСК кривая СРПФП с кислородным мостиком

2.5 Синтез цинксодержащих магнитоотделяемых катализаторов, стабилизированных СРПФП

СРПФП использовали в качестве стабилизирующей макромолекулы для магнитных и каталитических НЧ. НЧ оксида цинка и смешанные цинксодержащие НЧ являются перспективными катализаторами получения метанола из синтез-газа [129-131]. Для удобного и эффективного извлечения

катализатора из реакционной среды в настоящей диссертационной работе был проведен синтез магнитоотделяемых цинксодержащих катализаторов. В качестве магнитного носителя НЧ ZnO выступали НЧ Fe_3O_4 . Для того чтобы обеспечить доступ субстратов к каталитическим центрам, необходимо, чтобы каталитические частицы располагались на поверхности магнитного носителя. В случае цинксодержащих магнитных оксидов это осуществлялось с помощью гетерогенной нуклеации частиц цинка на поверхности НЧ оксида железа. Для выявления влияния введенных цинксодержащих НЧ на морфологию НЧ Fe_3O_4 , в первую очередь, был проведен синтез НЧ магнетита. НЧ Fe_3O_4 были сформированы в процессе высокотемпературного разложения ацетилацетоната железа (III) в присутствии СРПФП 27. На фотографии, полученной методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), видно, что большую часть этих НЧ составляют многоядерные НЧ со средним размером около 25 нм, а меньшую – квази-сферические одноядерные НЧ с диаметром 8-13 нм (Рисунок 31а).

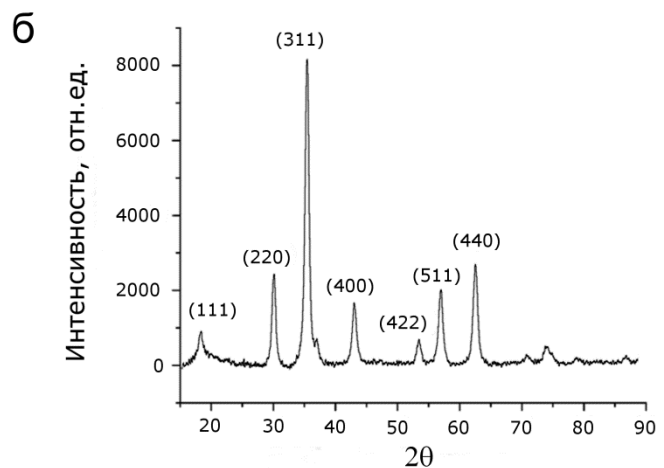
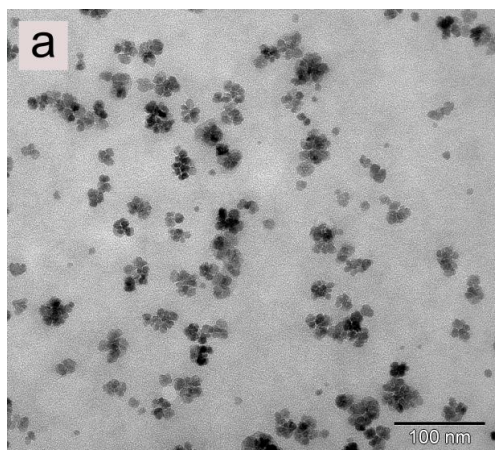


Рисунок 31 – Фотография, полученная методом ПЭМ (а), и рентгеновская дифрактограмма (б) НЧ оксида железа, стабилизированных СРПФП. Размер НЧ, рассчитанный по уравнению Шеррера, составил 11.9 ± 0.3 нм.

Положения и интенсивности брэгговских рефлексов на дифрактограмме этого образца (Рисунок 31б) отвечают структуре магнетита. Ввиду уширения

линий на дифрактограмме необходимо учитывать возможное сходство дифрактограммы НЧ магнетита Fe_3O_4 и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Основываясь на условиях проведения реакции (инертная атмосфера), можно сделать лишь предварительное заключение об образовании НЧ магнетита. Образование НЧ Fe_3O_4 подтверждено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и будет рассмотрено в следующих разделах. Анализ изотермической кривой намагниченности при 300 К и кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости позволил оценить магнитные свойства НЧ (Рисунок 32). Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность (реланентность), полученные из изотермических кривых намагниченности при 300 К, равны нулю (нет петли гистерезиса), что указывает на суперпарамагнитное поведение НЧ. Температура блокировки (T_B), определенная в точке пересечения кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости (Рисунок 32б), составляет около 240 К, что характерно для суперпарамагнитных НЧ оксида железа сопоставимого размера [132].

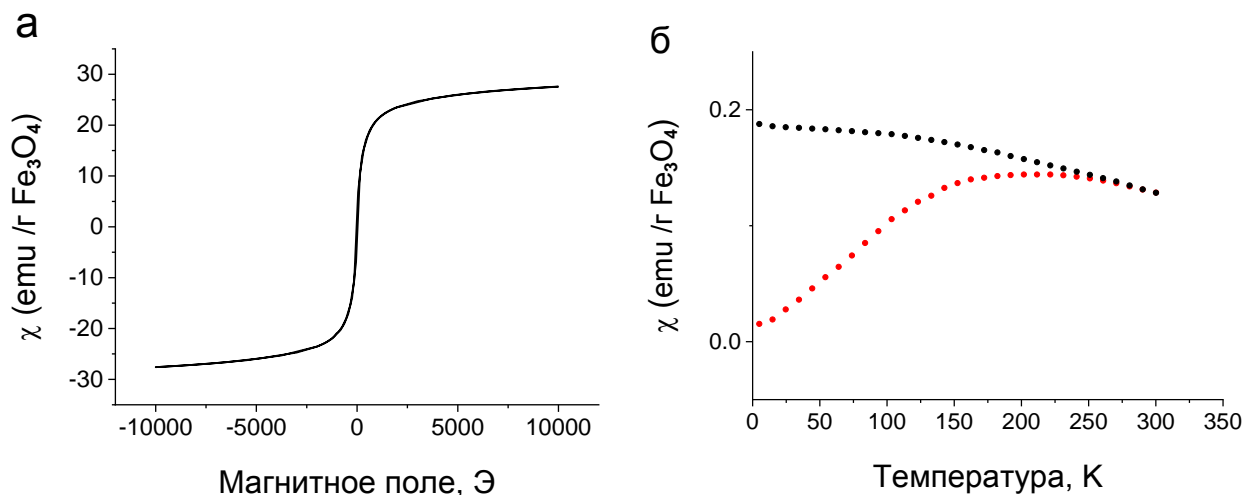


Рисунок 32 – Изотермические кривые намагниченности при 300 К (а) и кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости (режим ZFC и FC) в магнитном поле 50 Э (б) НЧ Fe_3O_4

НЧ Fe_3O_4 не катализируют реакцию синтеза метанола. В качестве катализатора выступают НЧ оксида цинка или смешанные цинксодержащие НЧ.

Поэтому мы разработали одностадийный синтез катализатора, при котором сначала происходило формирование НЧ оксида железа, после чего в реакционный раствор при температуре синтеза НЧ магнетита был введен раствор ацетилацетоната цинка ($Zn(acac)_2$).

Морфология образующихся НЧ (Рисунок 33) похожа на морфологию НЧ магнетита без частиц цинка (Рисунок 31a). На элементных картах Fe и Zn (Рисунок 34) видно, что частицы цинка локализованы на поверхности НЧ магнетита. Карты Zn и Fe хорошо накладываются друг на друга.

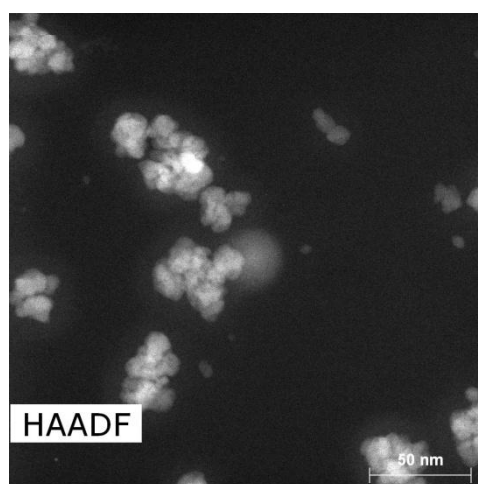


Рисунок 33 – Темнопольное изображение СПЭМ цинксодержащих НЧ

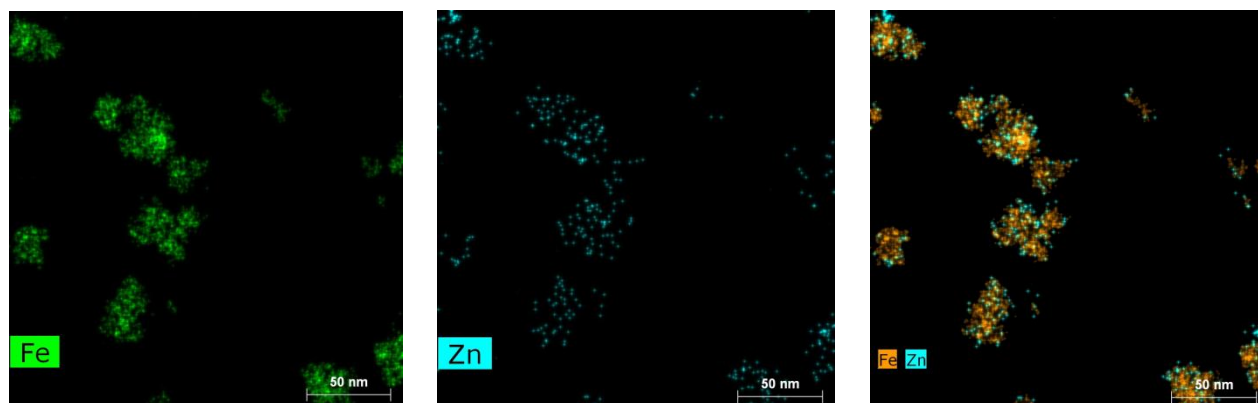


Рисунок 34 – Элементные карты Fe, Zn и наложение карт цинксодержащих магнитных НЧ

На рентгеновской дифрактограмме цинксодержащего образца (Рисунок 35), видны только рефлексы, соответствующие шпинельной структуре магнетита. Это

говорит либо о формировании феррита цинка в процессе синтеза цинксодержащих НЧ, поскольку дифрактограммы магнетита (база данных RRUFF, № R080025) и $ZnFe_2O_4$ (база данных RRUFF, № R070137) имеют практически идентичные рефлексы [133], либо об аморфном состоянии оксида цинка.

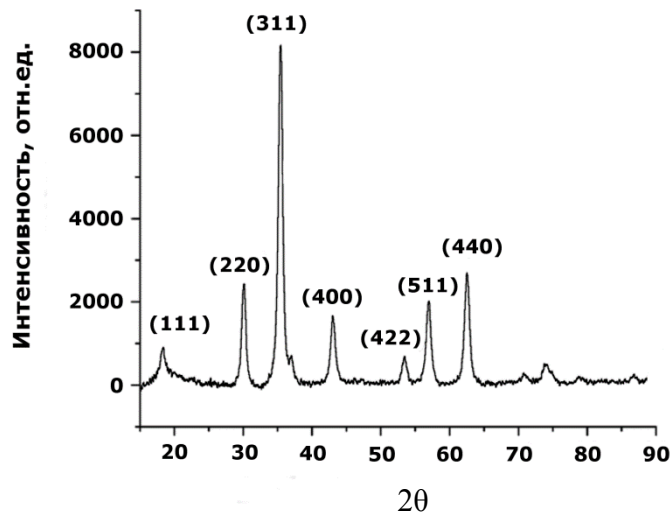


Рисунок 35 – Дифрактограмма цинксодержащих НЧ Fe_3O_4 . Размер частиц Fe_3O_4 , рассчитанный по уравнению Шеррера, составил 11.6 ± 0.4 нм

Об образовании феррита цинка при допировании оксида железа частицами цинка писали авторы работ [134, 135]. Чтобы проверить, образуется ли в нашем случае $ZnFe_2O_4$, были проведены дополнительные исследования образцов методом РФЭС. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C-C/C-N, которому была приписана энергия связи 285.0 эВ (Рисунок 36). На спектре C 1s присутствуют также сигналы атома углерода C-N пиридинового фрагмента (286.2 эВ), атома углерода центрального фрагмента C-O-C мономера B_2 (287.5 эВ), а также сателлитов. На спектре высокого разрешения N 1s (Рисунок 37) присутствует сигнал, характерный энергии связи азота пиридинового цикла (399.5 эВ).

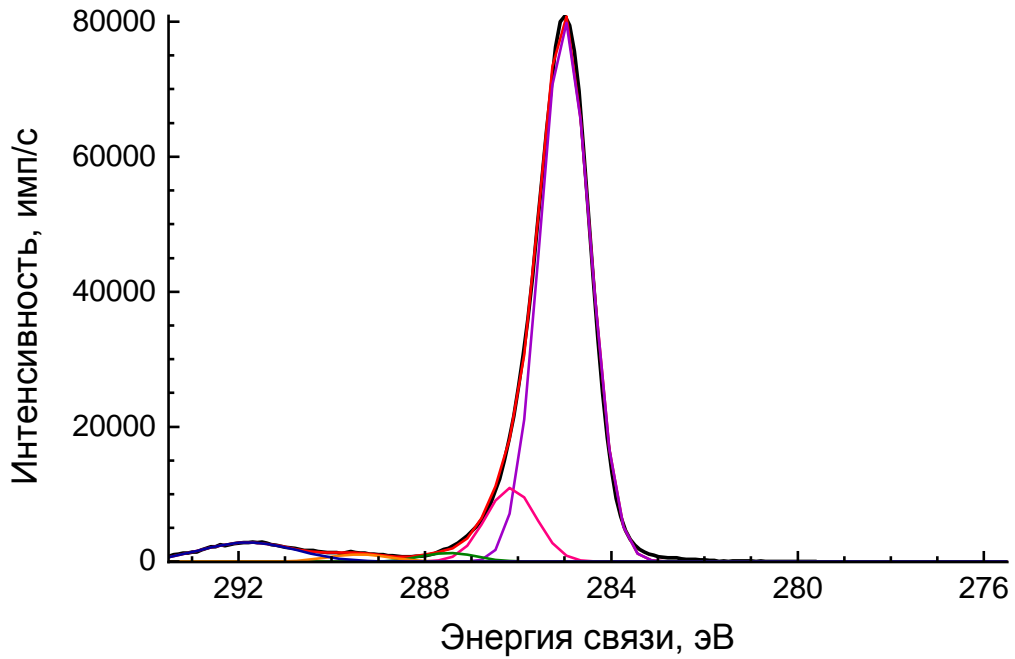


Рисунок 36 – C 1s спектр высокого разрешения цинксодержащих НЧ Fe_3O_4

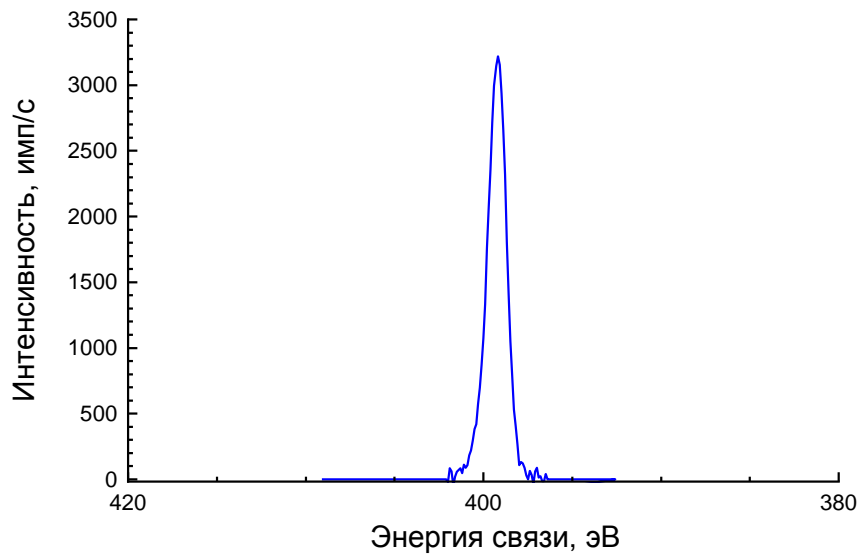


Рисунок 37 – N 1s спектр высокого разрешения цинксодержащих НЧ Fe_3O_4

$\text{Fe } 2p_{1/2}$, $\text{Fe } 2p_{3/2}$, $\text{Zn } 2p_{1/2}$ и $\text{Zn } 2p_{3/2}$ спектры высокого разрешения представлены на Рисунках 38 и 39. Соотношение атомного содержания железа и цинка, согласно РФЭС, составило 1/1.

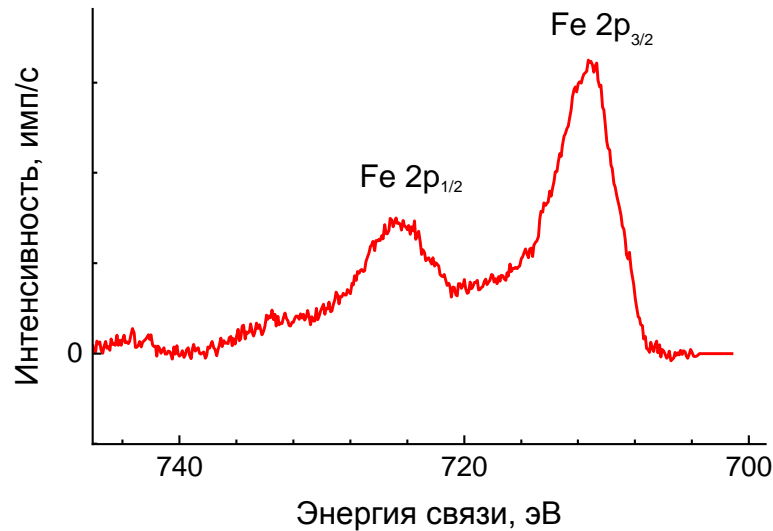


Рисунок 38 – Область Fe 2p_{1/2} и Fe 2p_{3/2} спектра высокого разрешения цинксодержащих НЧ Fe₃O₄, зарегистрированного с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

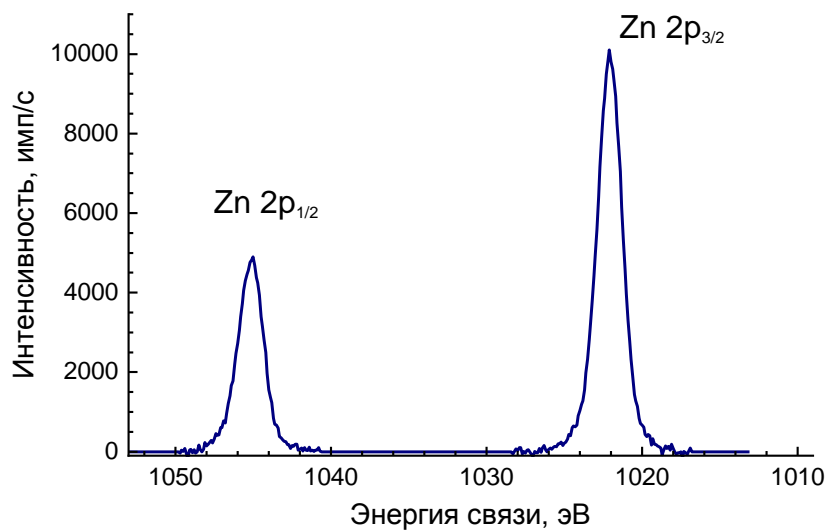


Рисунок 39 – Zn 2p_{1/2} и 2p_{3/2} область спектра высокого разрешения цинксодержащих НЧ Fe₃O₄

На спектре Zn 2p_{3/2} присутствует сигнал с энергией связи 1021.9 эВ, характерной для Zn²⁺. Спектры Fe 2p_{1/2} и Fe 2p_{3/2} содержат основной пик с энергией связи 711.4 эВ. Сигналы сателлитов, энергия связи которых обычно на 8 эВ выше, чем у основного пика, в данном случае отсутствуют. Наличие сателлитов указывало бы на превышение доли состояния Fe³⁺ и отклонение от

стандартного для магнетита соотношения $Fe^{3+}:Fe^{2+} = 2:1$. В случае магнетита сателлиты Fe^{3+} и Fe^{2+} нивелируют друг друга, что приводит к отсутствию разрешенных пиков в интервале энергий связи $Fe\ 2p_{3/2} - Fe\ 2p_{1/2}$, как в рассматриваемом случае. При замене ионов Fe^{2+} ионами Zn^{2+} в магнетите с образованием феррита цинка $ZnFe_2O_4$ в спектре $Fe\ 2p$ были бы обнаружены сателлиты. Таким образом, отсутствие сателлитов подтверждает, что НЧ феррита цинка не формируются в процессе синтеза катализатора. Поскольку на рентгеновской дифрактограмме присутствовали пики, соответствующие НЧ шпинельной структуры, можно предположить образование аморфного слоя оксида цинка на поверхности НЧ оксида железа. Данные о каталитической активности синтезированных наноконпозитов представлены в разделе 2.7.

2.6 Допирование цинксодержащих магнитоотделяемых катализаторов частицами Ni, Co и Cr

Известно, что для улучшения активности катализатора используют допирование поверхности катализатора металлами [136, 137]. В настоящей работе предложен синтез магнитоотделяемых катализаторов на основе оксида цинка, допированных частицами никеля, кобальта и хрома. Соответствующий ацетилацетонат никеля, кобальта и хрома вводили в реакционную смесь одновременно с ацетилацетонатом цинка. Кроме того, для определения влияния способа добавления ацетилацетонатов цинка и допирующего металла на каталитическую активность был проведен синтез, при котором ацетилацетонат никеля вводили через 30 минут после введения ацетилацетоната цинка. Загрузки ацетилацетонатов допирующих металлов представлены в Таблице 8.

На фотографиях, полученных методом ПЭМ (Рисунок 40), видно, что морфология допированных образцов похожа на морфологию недопированных цинксодержащих магнитных НЧ (Рисунок 33).

На рентгеновских дифрактограммах всех образцов (Рисунок 41) присутствуют рефлексы, характерные шпинельной структуре Fe_3O_4 . На дифрактограмме образца Fe-Zn-Ni-СРПФП-1 мы видим слабый рефлекс при 44

(2 θ), в то время как рефлекс при 32 (2 θ), соответствующий NiO, отсутствует. Рефлекс при 44 (2 θ) может быть отнесен к частицам Ni (0).

Таблица 8 – Условия синтеза и состав недопированных и допированных цинксодержащих магнитных катализаторов, стабилизированных СРПФП^{а)}

Образец	Загрузка ацетилацетоната Ni/Co/Cr, ммоль	Содержание, вес. % ^{б)}		
		Fe	Zn	Ni/Co/Cr
Fe-Zn-СРПФП-1	–	20.60	2.25	–
Fe-Zn-Ni-СРПФП-1	0.10	15.60	1.30	1.20
Fe-Zn-Ni-СРПФП-2 ^{б)}	0.10	20.2	2.20	1.30
Fe-Zn-Ni-СРПФП-3	0.05	19.10	1.41	0.73
Fe-Zn-Co-СРПФП-1	0.05	18.20	2.93	0.59
Fe-Zn-Cr-СРПФП-1	0.25	20.01	3.00	0.30

^{а)} Во всех синтезах использовали 1 ммоль Fe(асас)₃ и 0.25 ммоль Zn(асас)₂; ^{б)} Найдено с помощью метода рентгеновской флуоресцентной спектроскопии; ^{в)} Ацетилацетонат допирующего металла был введен через 30 минут после введения Zn(асас)₂

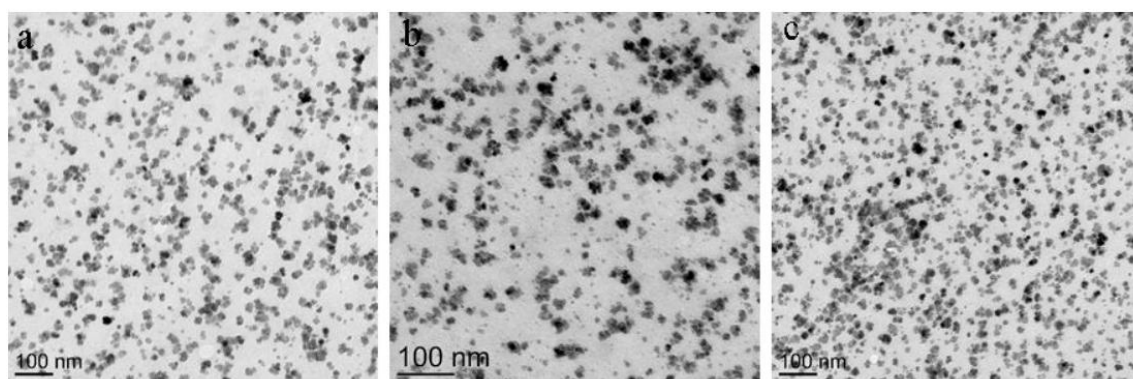


Рисунок 40 – Фотографии ПЭМ для образцов Fe-Zn-Ni-СРПФП-1 (а), Fe-Zn-Co-СРПФП-1 (б), Fe-Zn-Cr-СРПФП-1 (с)

На изображениях ПЭМ ВР образцов Fe-Zn-Ni-СРПФП-1 и Fe-Zn-Co-СРПФП-1 (Рисунок 42) видно, что в обоих случаях многоядерные частицы представляют собой монокристаллы и имеют структуру, аналогичную структуре магнетита. Попытка охарактеризовать катализаторы методом РФЭС оказалась безуспешной, так как значительное количество СРПФП было на поверхности НЧ и экранировало частицы. Таким образом, единственным методом оценки состава полученных образцов был элементный анализ.

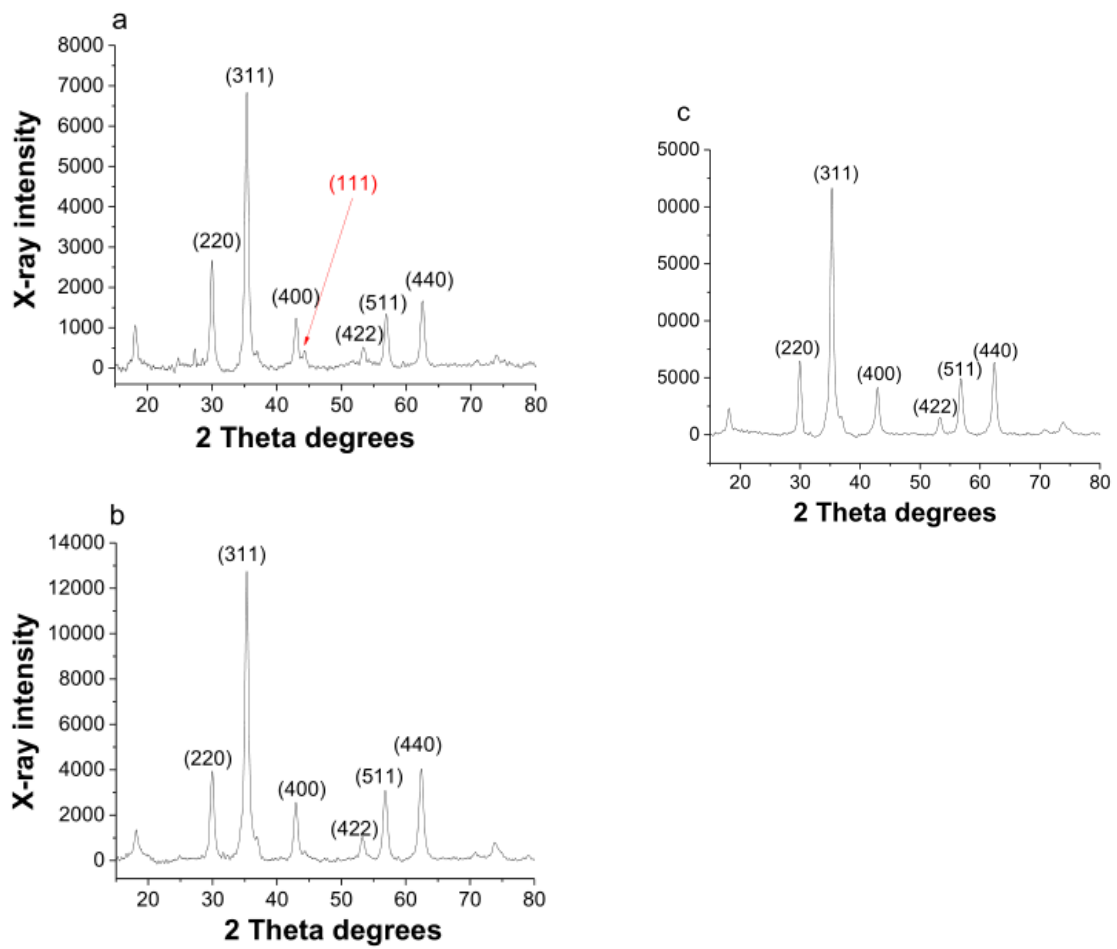


Рисунок 41 – Дифрактограммы образцов Fe-Zn-Ni-СРПФП-1 (а), Fe-Zn-Co-СРПФП-1 (б) и Fe-Zn-Cr-СРПФП-1 (с)

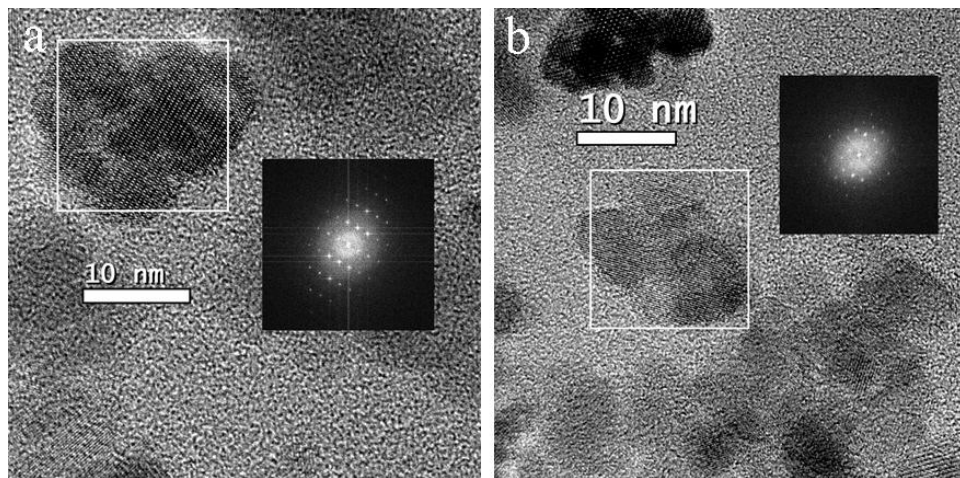


Рисунок 42 – Изображения ПЭМ ВР катализаторов Fe-Zn-Ni-СРПФП-1 (а) и Fe-Zn-Co-СРПФП-1 (б)

2.7 Каталитическое тестирование цинксодержащих магнитоотделяемых НЧ, стабилизированных СРПФП

Цинксодержащие катализаторы [138] были протестированы в жидкофазном синтезе метанола из синтез-газа (смеси CO и H₂). Синтез метанола представляет собой важный технологический процесс [139-143]. Метанол служит промежуточным звеном в процессе синтеза сложных углеводов из продуктов переработки биомассы. Жидкофазный способ позволяет проводить синтез метанола при более низкой температуре и давлении по сравнению с газофазным методом. Однако вопрос регенерации катализатора для обоих типов реакции остается нерешенным. Разработка магнитоотделяемых катализаторов, которые можно быстро и эффективно отделить от продукта реакции и использовать повторно, позволяет приблизиться к решению этой проблемы. Использование наноразмерных катализаторов, обладающих высоким соотношением площади поверхности НЧ к объему, позволяет разработать конкурентоспособную альтернативу традиционным каталитическим системам.

В Таблице 9 приведены результаты каталитических исследований всех описанных выше катализаторов, а также, для сравнения, результаты исследования НЧ, стабилизированных линейным полифенилхиноксалином и сверхсшитым полистиролом. Как видно из таблицы, НЧ оксида железа не катализируют процесс синтеза метанола, в то время как использование катализатора на основе НЧ с участием оксида цинка приводило к образованию метанола со скоростью 4420 г метанола/кг Zn×ч⁻¹. Данный параметр рассчитан на кг цинка, поскольку только частицы цинка катализируют процесс. Следует отметить, что традиционный медь-цинковый катализатор Cu/ZnO/Al₂O₃ жидкофазного синтеза метанола демонстрирует на порядок меньшую активность, чем в нашем случае (Таблица 9).

Как и ожидалось, введение допирующего металла привело к увеличению каталитической активности композитов по сравнению с аналогичным катализатором без допирующего металла. Однако по мере увеличения процентного содержания допирующего металла наблюдалось уменьшение

каталитической активности. Это связано с уменьшением числа кислородных вакансий в кристаллической структуре оксида цинка.

Таблица 9 – Условия синтеза, состав и тестирование в реакции синтеза метанола недопированных и допированных цинксодержащих магнитных катализаторов, стабилизированных СРПФП^{а)}

Образец	Содержание, вес. % ^{б)}		Скорость образования метанола, г метанола/(кг Zn × ч)
	Zn	Ni/Co/Cr	
Fe ₃ O ₄ -СРПФП-1	–	–	–
Fe-Zn-СРПФП-1	2.25	–	4420
Fe-Zn-Ni-СРПФП-1	1.30	1.20	6076
Fe-Zn-Ni-СРПФП-2 ^{б)}	2.20	1.30	8130
Fe-Zn-Ni-СРПФП-3	1.41	0.73	10321
Fe-Zn-Co-СРПФП-1	2.93	0.59	6468
Fe-Zn-Co-СРПФП-1 ^{II}	2.93	0.59	6395
Fe-Zn-Co-СРПФП-1 ^V	2.93	0.59	6356
Fe-Zn-Cr-СРПФП-1	3.00	0.30	5045
Fe-Zn-ПФХ	2.80	–	3214
Zn-СПС (Патент RU 269145)	3.00	–	2103
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ [144]	5 вес.% Cu; Zn/Cu=1/1 (мольн.)	–	6.1 ^{г)}

^{а)} Во всех синтезах использовали 1 ммоль Fe(асас)₃ и 0.25 ммоль Zn(асас)₂; ^{б)} Найдено с помощью метода рентгеновской флуоресцентной спектроскопии; ^{б)} Ацетилацетонат допирующего металла был введен через 30 минут после введения Zn(асас)₂; ^{II} второе использование катализатора; ^V пятое использование катализатора; ^{г)} из расчета на общее содержание Cu и Zn

Авторами работы [129] была проанализирована зависимость каталитической активности кристаллической поверхности ZnO от количества кислородных вакансий. Кислородные вакансии выступают в качестве активных центров гидрирования монооксида углерода до метанола. По мере формирования оксидов допирующего металла на поверхности оксида цинка число доступных центров для сорбции СО уменьшается, поскольку в этих местах происходит встраивание никеля, оксидов кобальта или хрома в поверхность смешанного цинксодержащего катализатора. Это и приводит к снижению каталитической активности исследуемых образцов. Последовательное введение ацетилацетонатов цинка и допирующего металла (Таблица 9, образец Fe-Zn-Ni-СРПФП-2) также

способствует улучшению каталитической активности. Сравнение каталитической активности образцов Zn-СПС, Zn-ПФХ и разработанных в настоящем диссертационном исследовании четко демонстрирует преимущество открытой и жесткой структуры СРПФП. Мы считаем, что лучший доступ субстратов к каталитическим частицам, стабилизированным СРПФП, определяет их высокую активность, значительно превосходящую каталитическую активность лучших коммерческих катализаторов данного процесса. Повторные эксперименты, выполненные с участием Fe-Zn-Co-СРПФП-1 после магнитного отделения из реакционной среды (Таблица 9), показали превосходную каталитическую стабильность даже после пяти последовательных каталитических циклов. Это делает полученные цинксодержащие магнитоотделяемые катализаторы, стабилизированные СРПФП, перспективными объектами для дальнейших каталитических исследований.

2.8 Pd-содержащие магнитоотделяемые катализаторы, стабилизированные СРПФП, и их тестирование в реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта

Еще одним важным процессом на пути к получению продуктов с добавленной стоимостью из возобновляемых источников сырья – биомассы и биотоплива – является гидрирование фурфурола. В зависимости от условий реакция может протекать с образованием различных химических соединений: фурана, тетрагидрофурана, тетрагидрофурфурола и тетрагидрофурфурилового спирта (Схема 13). В данной диссертационной работе рассмотрен процесс гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Фурфуриловый спирт используется в качестве исходного соединения различных производных фурана, при производстве смол и лаков, а также как растворитель в нефтехимической и лакокрасочной промышленности [145].

В реакции гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в качестве катализатора обычно используются переходные металлы Pd, Pt, Ru, Ni, Cu или

биметаллические системы Pd-Ni, Pd-Ir, Pd-Ru, Pt-Sn [146-151], среди магнитных катализаторов в данной реакции был протестирован только $\text{Fe}(\text{NiFe})\text{O}_4\text{-SiO}_2$ [152].

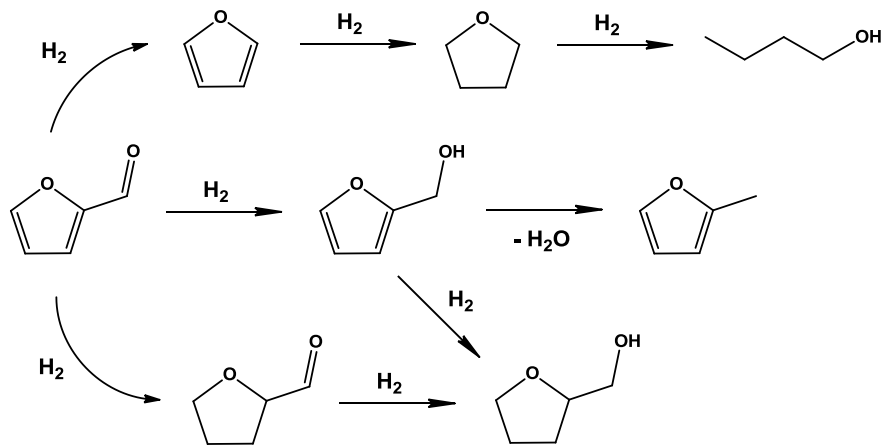


Схема 13 – Возможные схемы гидрирования фурфура

В настоящей работе были синтезированы магнитоотделяемые Pd-содержащие катализаторы, стабилизированные СРПФП [153]. Для того чтобы обеспечить молекулам фурфура доступ к каталитическим частицам, ацетилацетонат палладия вводили в реакционный раствор с предварительно сформированными НЧ магнетита. Для проведения контрольного эксперимента в матрице СРПФП были синтезированы НЧ магнетита без дополнительного введения частиц Pd.

При введении ацетилацетоната палладия в реакционный раствор возможны два способа образования НЧ.Metalлоорганический прекурсор может мгновенно разложиться при температуре реакции с образованием зародышей НЧ без координации с полимерной оболочкой, в результате чего образованные Pd НЧ будут располагаться между НЧ Fe_3O_4 . Или, во втором случае, зародыши Pd НЧ будут координироваться азотсодержащими гетероциклами, содержащимися в составных звеньях полимера, с последующим ростом в полимерной оболочке. Для создания эффективной каталитической системы важно, чтобы катализаторы были магнитоотделяемыми. В первом случае катализаторы не будут

магнитоотделяемыми, поскольку МНЧ не будут являться носителем каталитических НЧ.

На примере Pt-содержащих НЧ магнетита, стабилизированных ПФХ, было обнаружено, что при загрузках $Pt(acac)_2$ 0.10 и 0.05 ммоль не все Pt НЧ образуются на поверхности НЧ магнетита, некоторые из них распределены между НЧ Fe_3O_4 и при магнитном отделении катализатора они оставались в растворе [153]. При загрузках $Pt(acac)_2$, равных 0.01 и 0.02 ммоль, Pt НЧ были локализованы в основном на магнитном носителе, покрытом оболочкой полимера. Поэтому, чтобы минимизировать образование Pd НЧ, не взаимодействующих с НЧ магнетита, синтез Pd катализаторов на основе СРПФП был выполнен при загрузках $Pd(acac)_2$, равных 0.005, 0.01 и 0.02 ммоль (Таблица 10). Изображения ПЭМ НЧ магнетита и НЧ Pd, стабилизированных СРПФП, представлены на Рисунке 43.

Таблица 10 – Загрузки $Pd(acac)_2$ и размер Pd НЧ, стабилизированных СРПФП

Образец	Количество $Pd(acac)_2$, ммоль	Размер Pd НЧ, нм
Pd-4	0.005	3.4 ± 0.7
Pd-5	0.01	3.3 ± 0.8
Pd-6	0.02	3.2 ± 0.7

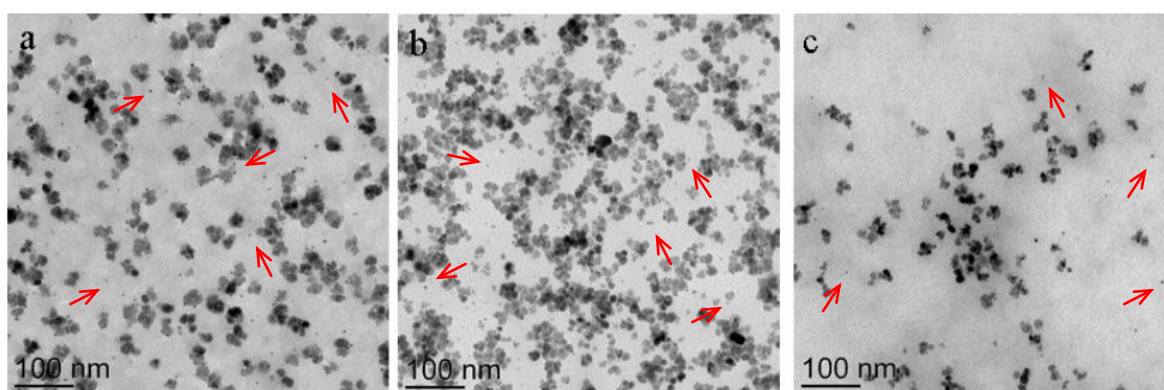


Рисунок 43 – Изображения ПЭМ Pd-содержащих НЧ магнетита, сформированных с использованием различных количеств $Pd(acac)_2$: 0.005 ммоль (а), 0.01 ммоль (б), 0.02 ммоль (с). НЧ Pd указаны красными стрелками.

НЧ Pd размером ≈ 3 нм (Таблица 10) располагались как в непосредственной близости от НЧ магнетита, так и поодаль, однако они были связаны с НЧ магнетита полимерной оболочкой, т.е. при магнитном отделении они не отделялись от катализатора. Такой вывод основывался на анализе фотографий ПЭМ, сделанных после магнитного отделения катализаторов: НЧ Pd по-прежнему оставались как рядом с НЧ магнетита, так и поодаль. Рентгеновская дифрактограмма образца Pd-6 (Рисунок 44) содержит характерные рефлексы от НЧ магнетита, индексы Миллера которых обозначены черным цветом, и весь набор рефлексов НЧ Pd (индексы Миллера обозначены синим цветом). Полученные катализаторы не были исследованы методом РФЭС, поскольку оболочка полимера экранировала поверхность НЧ, вследствие чего получить надежные данные было невозможно.

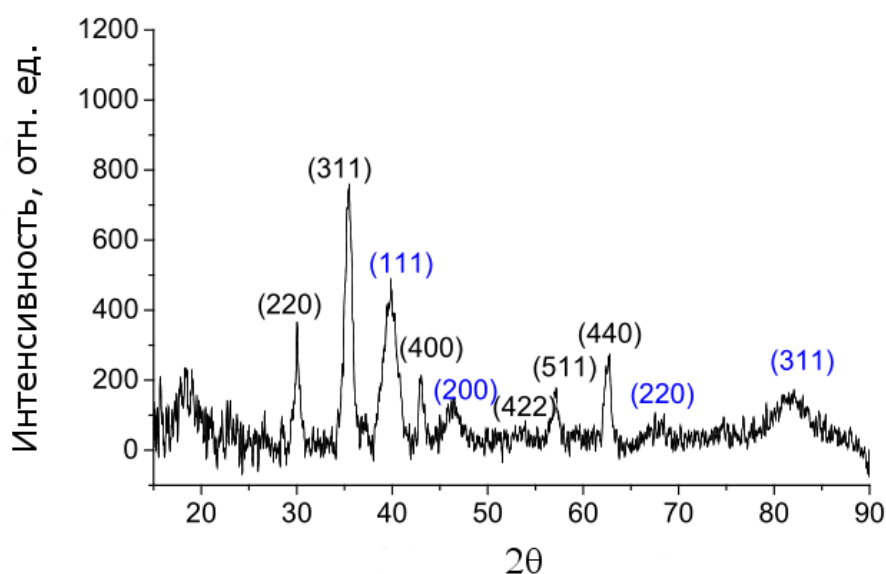


Рисунок 44 – Рентгеновская дифрактограмма образца Pd-6. Рефлексы с индексами Миллера, обозначенными черным цветом, соответствуют НЧ Fe_3O_4 , рефлексы с синими индексами Миллера – НЧ Pd.

На предыдущих этапах работы на примере Pd-содержащих НЧ магнетита, стабилизированных ПФХ и сформированных при загрузке 0.01 ммоль $\text{Pd}(\text{acac})_2$, было установлено, что оптимальными условиями реакции гидрирования

фурфурола до фурфурилового спирта является температура 120°C и давление водорода 6 МПа. В данных условиях реализовывалась наивысшая селективность образования фурфурилового спирта и высокая конверсия фурфурола, которая увеличивается по мере увеличения температуры и давления. При более высокой температуре и давлении образовывались побочные продукты, среди которых были идентифицированы изопропилфурфуриловый эфир, 2-фуральдегид диизопропилацеталь, тетрагидрофурфуриловый спирт, фуран, ТГФ, 2-метилфуран. По этой причине все синтезы Pd-содержащих НЧ магнетита, стабилизированных СРПФП, проводили при 120°C и давлении 6 МПа.

Немаловажным фактором является также тип используемого растворителя. На процесс гидрирования фурфурола оказывает влияние полярность растворителя, растворимость водорода и фурфурола в нем и взаимодействие между катализатором и растворителем. Влияние растворителя на конверсию фурфурола и селективность к фурфуриловому спирту была изучена для сильнополярных растворителей (вода, метанол, этанол), неполярных растворителей (гексан, толуол) и растворителей со средней полярностью (изопропанол). Наивысшие показатели активности и селективности были получены в изопропанол. Ввиду того, что стабилизирующий полимер гидрофобный, в сильнополярном растворителе он будет осаждаться вокруг НЧ Pd, предотвращая доступ фурфурола к каталитическим частицам. Кроме того, при использовании метанола и этанола образовывались побочные продукты – ацетали. В неполярном растворителе полимер будет набухать, способствуя доступу к поверхности НЧ Pd, но растворимость фурфурола будет ограничена, что затруднит его поступление к каталитическим центрам. Поэтому, в растворителе со средней полярностью, изопропанол, достигается баланс между растворимостью фурфурола и приемлемым доступом к каталитическим центрам, что обеспечивает наивысшую активность катализатора и селективность процесса.

В Таблице 11 представлены данные каталитического тестирования Pd-содержащих магнитных катализаторов, стабилизированных СРПФП, а также результаты контрольных экспериментов с участием НЧ магнетита,

стабилизированных СРПФП. Приведенные показатели активности, селективности и конверсии сравнивали с соответствующими показателями Pd НЧ на основе НЧ магнетита, стабилизированных ПФХ.

Таблица 11 – Результаты каталитического тестирования Pd-содержащих НЧ магнетита, стабилизированных СРПФП, в реакции гидрирования фурфурола^{а)}

Образец ^{б)}	Содержание Pd, вес. %	Конверсия фурфурола, %	Селективность образования фурфурилового спирта, %	Каталитическая активность ^{в)} , мин ⁻¹
Pd-1	0.70	98.9	88.7	20.3
Pd-2	1.20	97.8	85.2	12.6
Pd-3	2.10	98.5	82.4	8.5
Pd-4	0.30	98.8	99.3	871
Pd-4 ^{III}	0.30	98.9	99.1	865
Pd-4 ^V	0.30	98.6	99.2	859
Pd-5	0.80	99.7	99.4	234
Pd-6	1.95	99.2	97.2	103
Pd/Al ₂ O ₃	2.00	22.1	44.3	23
Pd/Al ₂ O ₃ (25°C, 6МПа)	5.00	79.5	0.0	39
Pd/Al ₂ O ₃ (120°C, 2МПа)	5.00	95.5	95.0	184

^{а)} Все каталитические испытания проводили при 120°C и давлении (H₂) 6 МПа в течение 7.5 часов, объем фурфурола 2 мл, объем изопропанола 48 мл, количество катализатора было выбрано таким, чтобы мольное соотношение Pd/фурфурол = 10⁻⁴; ^{б)} Образцы Pd-1, Pd-2 и Pd-3 были получены при стабилизации наночастиц ПФХ; наночастицы в образцах Pd-4, Pd-5 и Pd-6 стабилизированы СРПФП; ^{в)} Каталитическая активность была рассчитана как моль фурфурола/(моль Pd × мин); ^{III} третье использование катализатора; ^V пятое использование катализатора.

НЧ магнетита без введения НЧ Pd слабо катализируют реакцию гидрирования фурфурола, приводя лишь к 2.7 % конверсии фурфурола. Для Pd-содержащих НЧ магнетита, стабилизированных СРПФП, высокая селективность образования фурфурилового спирта (99.3%) при 98.8% конверсии достигалась при превосходном показателе активности 871 мин⁻¹ (образец Pd-4). В случае НЧ, стабилизированных ПФХ, селективность образования фурфурилового спирта

составила 88.7% при наименьшей загрузке Pd-прекурсора, однако активность была гораздо ниже и не превышала 20.3 мин^{-1} (образец Pd-1). Меньшая каталитическая активность при более высокой загрузке каталитического металла может быть объяснена взаимным стерическим экранированием НЧ при близком расположении частиц друг относительно друга. Важно отметить, что активность (Таблица 11) была рассчитана на моль Pd. С другой стороны, для 3 нм НЧ доля атомов на поверхности НЧ составляет около 50% всех атомов, что указывает на то, что в действительности активность катализатора еще выше (1742 мин^{-1}). Представленная активность превышает активность системы Pd/Al₂O₃ [154], а также других описанных катализаторов [155, 156]. Преимущество синтезированных катализаторов состоит в сочетании высокой конверсии и селективности. Для упомянутого ранее катализатора Fe(NiFe)O₄-SiO₂ [152] лучшая конверсия составляла 94.3%.

Поскольку все катализаторы имеют одинаковый размер частиц Pd (около 3 нм), это позволило нам оценить влияние полимерной структуры на каталитическую активность. Аналогично тестированию цинксодержащих НЧ магнетита в реакции синтеза метанола стабилизация СРПФП способствовала лучшей каталитической активности Pd-содержащих НЧ магнетита по сравнению линейным ПФХ. Важно подчеркнуть, что стабилизация СРПФП обеспечивает не только большую каталитическую активность, но также и превосходную селективность образования фурфурилового спирта (99.3% для СРПФП против 88.7% для ПФХ) при $\approx 99\%$ конверсии фурфурола. Этот эффект может быть объяснен связыванием НЧ Pd с НЧ магнетита с помощью разветвленной структуры СРПФП и экранированием МНЧ. Контрольный эксперимент показал, что НЧ магнетита способствуют быстрому превращению фурфурилового спирта в изопропилфурфуроловый эфир, однако, когда НЧ хорошо экранированы полимером, это превращение минимально, что приводит к увеличению селективности образования целевого продукта – фурфурилового спирта.

Для оценки стабильности катализаторы были протестированы в пяти последовательных каталитических циклах. Изображение ПЭМ катализатора после 5-го каталитического цикла представлено на Рисунке 45.

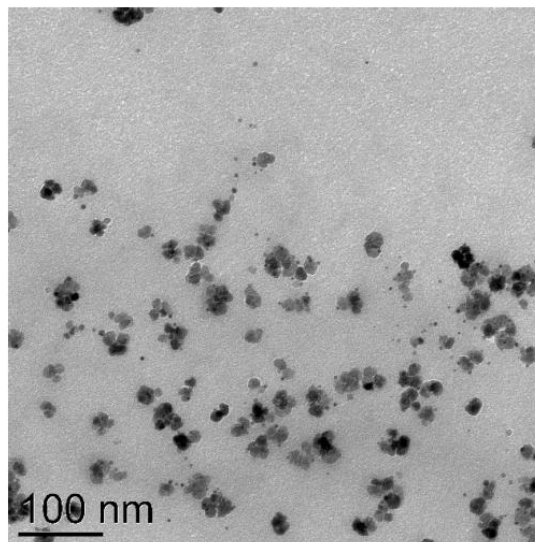


Рисунок 45 – Фотография, полученная методом ПЭМ, образца Pd-4 после пятого каталитического цикла

Фотография катализатора после пятого тестирования выглядит практически так же, как фотография исходного образца, что свидетельствует об отличной стабилизации СРПФП, а представленные в Таблице 11 результаты показывают, что активность и селективность остались на прежнем уровне. Проанализировав и сопоставив результаты каталитических исследований синтезированных в данной работе катализаторов с другими описанными системами, а также принимая во внимание легкое и эффективное отделение катализаторов и их превосходную стабильность, можно сделать вывод, что они конкурентоспособны, соответствуют всем предъявляемым критериям устойчивой химии и являются перспективными объектами для дальнейших исследований.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез всех описанных ниже соединений проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной техники работы в инертной атмосфере. Операции по выделению веществ проводили на воздухе.

Реактивы и растворители фирмы Sigma-Aldrich и Acros Organics использовались без дополнительной очистки: 1,3,5-триэтинилбензол (98%), фторид тетрабутиламмония (1М раствор в ТГФ), 1-метил-2-пирролидон (99%), тетрагидрофуран (безводный, 99.9%), дифениловый эфир (99%), ацетилацетонат железа (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\geq 99\%$), гидрат ацетилацетоната цинка (II) ($\geq 99\%$), гидрат ацетилацетоната хрома (III) ($\geq 99\%$), гидрат ацетилацетоната никеля (II) ($\geq 99\%$), гидрат ацетилацетоната кобальта (II) ($\geq 99\%$), ацетилацетонат палладия (II) ($\text{Pd}(\text{acac})_2$, 99%), изопропанол ($\geq 99.7\%$), дибензиловый эфир (98%), фурфурол (99%), хлороформ (99.8%), этанол (95%), ацетон (99.5%), триэтиламин (99%), тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0) (99%), 4,4'-дибромбензофенон (97%), фенилацетилен (98%), бис(4-бромфенил)эфир (99%), 1,4-дибромбензол (98%), 1,3-дифенилпропан-2-он (99%).

o-ксилол кипятили над натрием с последующей перегонкой.

4-гидрокси-2,5-ди(пиридин-2-ил)-3,4-бис(4((триизопропилсилил)этинил)фенил)циклопента-2-енон получали по описанной ранее методике [157].

3.1 Методы исследования

Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C были зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance 500, Bruker Avance 400. Для приготовления растворов образцов использовали дейтерированные дихлорметан, хлороформ и диметилсульфоксид. Химические сдвиги указаны в миллионных долях ларморовой частоты относительно остаточного сигнала недеийтерированного растворителя. Для полного соотнесения сигналов использовались методики HSQC и HMBC, двумерные спектры были зарегистрированы с использованием стандартной последовательности импульсов программного обеспечения Bruker. Спектры ^{13}C

ЯМР полимеров (5000 сканов) были зарегистрированы в режиме обратной прерываемой развязки (inverse gated decoupling) при 25°C, 30° импульсе с релаксационной задержкой 5 с.

Масс-спектрометрический анализ был выполнен с использованием масс-спектрометра Bruker Biflex III MALDI-ToF. Прибор оснащен азотным лазером с длиной волны 337 нм. В качестве матрицы использовали тетрацианохинодиметан.

Гель-проникающая хроматография дендримера была выполнена с использованием хроматографической системы Shimadzu LC-20AD, оснащенной рефрактометрическим детектором. Исследование проводилось при 40°C на колонке фирмы PSS: неподвижная фаза – сополимер стирола и дивинилбензола с размером пор 500 Å и размером частиц 5 мкм (размер колонки 7.8 мм×300 мм), элюент – тетрагидрофуран, скорость потока 1 мл/мин.

Гель-проникающая хроматография СРПФП была выполнена с использованием хроматографической системы Shimadzu LC-20AD, оснащенной рефрактометрическим детектором, колонкой TSKgel G5000H_{HR} (7.8 мм×300 мм) и предколонкой TSKgel HHR-L. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран со скоростью потока 1 мл/мин. При калибровке в качестве стандартов использовали узкодисперсные образцы полистирола.

Характеристическую вязкость СРПФП определяли графически экстраполяцией значений приведенной вязкости, полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации. В качестве растворителя использовали 1-метил-2-пирролидон. Время истечения раствора полимера и растворителя определяли при 25°C с помощью вискозиметра Уббелоде.

Аналитическую тонкослойную хроматографию проводили на алюминиевых пластинках, покрытых слоем силикагеля (размер пор 60Å, размер частиц 8.0-12.0 мкм, толщина слоя 200 мкм) с флуоресцентным индикатором (254 нм).

Для колоночной хроматографии использовали силикагель с размером частиц 70-230 mesh и размером пор 60 Å.

Температуру плавления определяли с помощью аппарата «Barnstead/Electrothermal MEL-TEMP».

Термогравиметрические исследования образцов проводились на оборудовании Shimadzu-DTG-60H (Япония) при скорости нагревания $10^{\circ}/\text{мин}$ на воздухе и в атмосфере аргона.

Методом ДСК СРПФП исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC3 фирмы Mettler Toledo (Швейцария) при скорости нагревания $10^{\circ}/\text{мин}$.

Фотографии наночастиц получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM1010 при ускоряющем напряжении 80кВ. Размер наночастиц определяли с помощью программы ImageJ путем измерения диаметра 150-300 наночастиц. Каплю свежеприготовленного разбавленного раствора наночастиц в хлороформе наносили на покрытую углеродом медную решетку. Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения были получены при использовании просвечивающего электронного микроскопа JEOL 3200FS с системой Oxford Instruments INCA EDS при ускоряющем напряжении 300 кВ. Во всех исследованиях использовали одинаковые решетки.

Элементные карты были получены при ускоряющем напряжении 200 кВ на просвечивающем электронном микроскопе Osiris TEM/STEM (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), оснащенном HAADF детектором (Fischione, Corporate Circle Export, PA, USA), и энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Super X (ChemiSTEM, Bruker, Billerica, MA, USA). Каплю свежеприготовленного разбавленного раствора исследуемого образца в CH_2Cl_2 наносили на медную решетку электронного микроскопа, покрытую углеродным слоем.

Содержание Fe, Zn, Ni, Co, Cr и Pd в образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра VRA-30 (Carl Zeiss Jena) с рентгеновской трубкой с Mo анодом и LiF кристаллом-анализатором.

Анализ был основан на интенсивности линий $K\alpha$ соответствующих элементов и серии стандартов, приготовленных путем смешения 1 г полистирола и 5-10 мг внутреннего стандарта. Исследуемые образцы представляют собой таблетки диаметром 20 мм и весом 1 г, спрессованные из смеси полистирола и анализируемого образца.

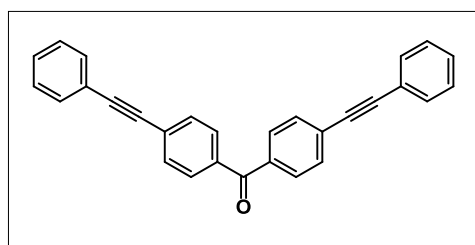
Порошковые рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda=1.54187 \text{ \AA}$) были получены с помощью Empyrean (PANalytical). Измерения проводили в режиме «на отражение» с частотой вращения образца 0.5 Гц с шагом 0.017 и временем счета 1800с/шаг.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались с использованием спектрометра Axis Ultra DLD (Kratos), оснащенного монохроматическим источником излучения $\text{Al } K\alpha$. Мощность рентгеновской пушки составила 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ, соответственно. Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0.1 эВ. Размер анализируемой области составлял около $300 \times 700 \text{ мкм}^2$. Образцы закреплялись на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты и исследовались при комнатной температуре при остаточном давлении в камере спектрометра, не превышающем 10^{-8} Торр. Калибровку спектрометра осуществляли по пикам $\text{Au } 4f_{7/2}$, $\text{Ag } 3d_{5/2}$ и $\text{Cu } 2p_{3/2}$ в спектрах соответствующих фольг, энергии которых соответствовали 83.96, 368.21 и 932.62 эВ. Перед регистрацией спектров фольги очищались от поверхностных загрязнений. Для устранения эффекта зарядки образцов съемка спектров проводилась с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C-C/C-H, выделенному в спектре C 1s, которому была приписана энергия 285.0 эВ. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов проводилось по методу Ширли. Расчет концентраций элементов проводился с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности фирмы, входящих в программное обеспечение спектрометра.

Магнитные свойства НЧ магнетита, стабилизированных СРПФП, были изучены с использованием магнитометра со сверхпроводящим квантовым интерференционным датчиком Quantum Design MPMS XL5. Изотермические кривые намагниченности были получены при 300 К в магнитном поле $-10^4 \leq H \leq 10^4$ Э. Температурную зависимость магнитной восприимчивости регистрировали в двух режимах: при охлаждении образца в магнитном поле 50 Э (режим FC) и при охлаждении образца в отсутствие магнитного поля (режим ZFC).

3.2 Синтез исходных соединений

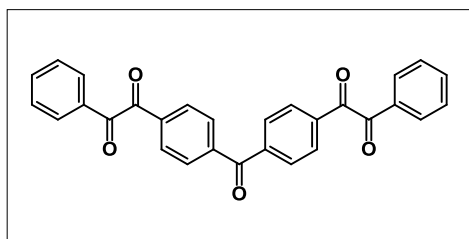
Синтез 4,4'-бис(фенилэтинил)бензофенона (I)



В трехгорлой колбе смешивали 4,4'-дибромбензофенон (4.99 г, 14.68 ммоль), йодид меди (0.56 г, 2.94 ммоль), 14.5 мл толуола и 48 мл триэтиламина, замораживали в жидком азоте, вакуумировали до установления постоянного давления в системе, размораживали и заполняли реакционный сосуд аргоном (процедуру повторяли 2 раза). В токе аргона добавляли тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0) (0.68 г, 0.59 ммоль) и повторяли процесс замораживания, вакуумирования, размораживания и заполнения аргоном 2 раза. Затем в токе аргона шприцем вводили в колбу фенилацетилен (4.9 мл, 44.62 ммоль), выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 20 минут, затем ступенчато нагревали реакционную смесь до 80°C и выдерживали при этой температуре 2-2.5 часа. Контроль над протеканием реакции проводили с помощью ТСХ (элюент – петролейный эфир (40/70):хлороформ=4:1). После этого реакционную смесь остужали до комнатной температуры, растворяли в дихлорметане, промывали на делительной воронке сначала насыщенным раствором хлористого аммония до исчезновения синей окраски водной фазы, затем 1Н раствором соляной кислоты до значения $pH \leq 7$ и дистиллированной водой до нейтральной реакции водной фазы. Каждый раз водный слой экстрагировали дихлорметаном. Собранный

органический слой выдерживали над сульфатом натрия, фильтровали через складчатый фильтр и упаривали растворитель на роторном испарителе. Продукт в виде белых кристаллов получали перекристаллизацией из дихлорметана. Выход продукта составил 82% (4.61 г). $t_{\text{пл}}=234-235^{\circ}\text{C}$. Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}$: С, 91.07; Н, 4.74; найдено: С, 89.57; Н, 4.73. ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) 7.35-7.43 (м, 6H), 7.54-7.62 (м, 4H), 7.67 (д, 4H, $J=7.78$ Гц), 7.99 (д, 4H, $J=7.78$ Гц). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) 88.60, 94.35, 122.50, 128.63, 129.22, 130.00, 130.37, 131.97, 132.03, 132.19, 193.35.

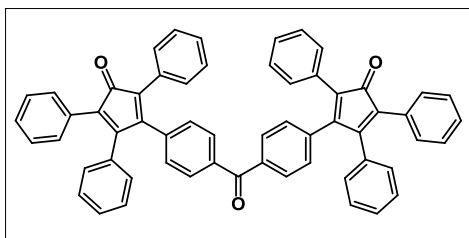
Синтез 4,4'-бис(фенилглиоксалил)бензофенона (2)



К 4,4'-бис(фенилэтинил)бензофенону **1** (0.42 г, 1.10 ммоль) добавляли 18 мл ацетона, 1 мл дистиллированной воды, 0.35 мл ледяной уксусной кислоты и перманганат калия (0.75 г, 4.75 ммоль).

Синтез проводили при 75°C . Реакцию контролировали с помощью ТСХ (элюент – хлороформ). Горячую реакционную массу отфильтровывали через складчатый фильтр от MnO_2 , осадок на фильтре промывали горячим ацетоном, который затем упаривали на роторном испарителе. Продукт растворяли в хлороформе и промывали дистиллированной водой с помощью делительной воронки, органический слой оставили на ночь над сульфатом натрия, растворитель упарили на роторном испарителе. Чистый продукт в виде порошка желтого цвета был получен перекристаллизацией из этилового спирта. Выход продукта составил 88% (0.43 г). $t_{\text{пл}}=130-131^{\circ}\text{C}$. Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_5$: С, 78.02; Н, 4.06; найдено: С, 77.98; Н, 4.11. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 7.52-7.60 (м, 4H), 7.67-7.74 (м, 2H), 7.92 (д, 4H, $J=8.27$ Гц), 8.01 (д, 4H, $J=7.31$ Гц), 8.12 (д, 4H, $J=8.58$ Гц).

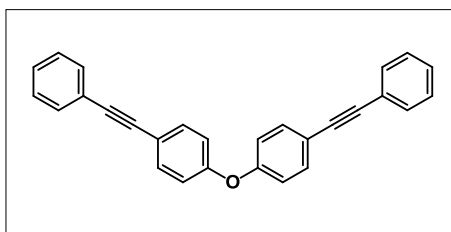
Синтез 4,4'-бис(2,3,5-трифенилциклопентадиен-1-он-4-ил)бензофенона (3)



В колбе Шленка смешивали 4,4'-бис(фенилглиоксалил)бензофенон **2** (1.05 г, 2.35

ммоль), 1,3-дифенилпропан-2-он (1.24 г, 5.90 ммоль) и 27 мл этанола, нагревали смесь в токе аргона до достижения растворения исходных компонентов, после чего к реакционной массе по каплям добавляли свежеприготовленный раствор гидроксида калия (0.08 г, 1.43 ммоль) в 2 мл этанола. Синтез проводили в токе аргона при кипении растворителя, реакцию контролировали с помощью ТСХ (элюент – хлороформ). После окончания реакции остывшую реакционную массу отфильтровали через фильтр Шотта, осадок промывали этанолом на фильтре. Чистый продукт в виде порошка фиолетового цвета получали с помощью колоночной хроматографии (элюент: хлороформ, $R_f=0.5$). Выход продукта составил 78% (1.46 г). $t_{пл}=301-303^{\circ}\text{C}$. Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{59}\text{H}_{38}\text{O}_3$: С, 89.14; Н, 4.82; найдено: С, 89.06; Н, 4.85. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 6.96 (д, 4Н, $J=7.42$ Гц), 7.08 (д, 4Н, $J=8.20$ Гц), 7.19-7.32 (м, 26Н), 7.63 (д, 4Н, $J=8.20$ Гц). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) 125.57, 126.58, 127.80, 128.03, 128.24, 128.36, 128.91, 129.31, 129.50, 129.83, 130.25, 130.29, 130.36, 130.58, 132.92, 136.87, 137.83, 153.05, 154.28, 195.47, 199.99.

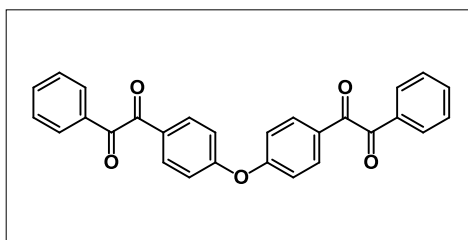
Синтез 4,4'-бис(фенилэтинил)дифенилэфира (4)



В трехгорлой колбе смешивали бис(4-бромфенил)эфир (4.00 г, 12.20 ммоль), йодид меди (0.46 г, 2.42 ммоль), 12 мл толуола и 40 мл триэтиламина, замораживали в жидком азоте, вакуумировали до установления постоянного давления в системе, размораживали и заполняли реакционный сосуд аргоном (процедуру повторяли 2 раза). В токе аргона добавляли тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0) (0.56 г, 0.48 ммоль) и повторяли процесс замораживания, вакуумирования, размораживания и заполнения аргоном 2 раза. Затем в токе аргона шприцем вводили в колбу фенилацетилен (4 мл, 36.42 ммоль), выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 20 минут, затем ступенчато нагревали реакционную смесь до 80°C и выдерживали при этой температуре 2-2.5 часа. Контроль над протеканием реакции проводили с помощью ТСХ (элюент –

петролейный эфир (40/70):хлороформ=4:1). После этого реакционную смесь остужали до комнатной температуры, растворяли в дихлорметане, промывали на делительной воронке сначала насыщенным раствором хлористого аммония до исчезновения синей окраски водной фазы, затем 1Н раствором соляной кислоты до значения $\text{pH} \leq 7$ и дистиллированной водой до нейтральной реакции водной фазы. Каждый раз водный слой экстрагировали дихлорметаном. Собранный органический слой выдерживали над сульфатом натрия, фильтровали через складчатый фильтр и упаривали растворитель на роторном испарителе. Продукт в виде белых кристаллов получали перекристаллизацией из дихлорметана. Выход продукта составил 84% (3.80 г). $t_{\text{пл}}=185-186^\circ\text{C}$. Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}$: С, 90.78; Н, 4.90; найдено: С, 90.74; Н, 4.86. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 7.03 (д, 4Н, $J=8.62$ Гц), 7.34-7.41 (м, 6Н), 7.51-7.60 (м, 8Н). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) 88.93, 89.18, 118.66, 119.09, 123.39, 128.36, 128.50, 131.70, 133.45, 156.91.

Синтез 4,4'-бис(фенилглиоксалил)дифенилэфира (5)

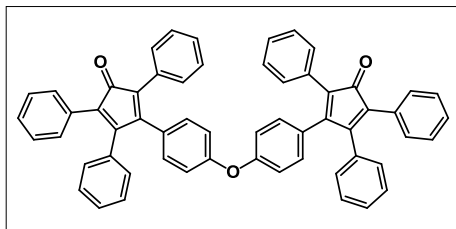


К 4,4'-бис(фенилэтинил)дифенилэфиру **4** (2.68 г, 7.23 ммоль) добавляли 120 мл ацетона, 6 мл дистиллированной воды, 2.3 мл ледяной уксусной кислоты и перманганат калия (4.93 г, 31.20 ммоль).

Синтез проводили при 75°C . Реакцию контролировали с помощью ТСХ (элюент – хлороформ). Горячую реакционную массу отфильтровывали через складчатый фильтр от MnO_2 , осадок на фильтре промывали горячим ацетоном, который затем упаривали на роторном испарителе. Продукт растворили в хлороформе и промывали дистиллированной водой с помощью делительной воронки, органический слой оставили на ночь над сульфатом натрия, растворитель упарили на роторном испарителе. Чистый продукт в виде порошка желтого цвета был получен перекристаллизацией из этилового спирта. Выход продукта составил 91% (2.86 г). $t_{\text{пл}}=105-109^\circ\text{C}$. Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_5$: С, 77.41; Н, 4.18; найдено: С, 77.38; Н, 4.15. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 7.12-7.18 (м,

4H), 7.50-7.56 (м, 4H), 7.65-7.71 (м, 2H), 7.95-8.06 (м, 8H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) 119.47, 129.19, 130.09, 132.65, 133.03, 135.13, 161.29, 192.95, 194.37.

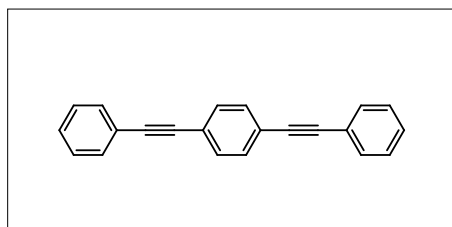
Синтез 4,4'-бис(2,3,5 – трифенилциклопентадиен-1-он-4-ил)дифенилэфира (6)



В колбе Шленка смешивали 4,4'-бис(фенилглиоксалил)дифенилэфир **5** (1.29 г, 2.97 ммоль), 1,3-дифенилпропан-2-он (1.56 г, 7.42 ммоль) и 35 мл этанола, нагревали смесь в токе

аргона до достижения растворения исходных компонентов, после чего к реакционной массе по каплям добавляли свежеприготовленный раствор гидроксида калия (0.1 г, 1.79 ммоль) в 2 мл этанола. Синтез проводили в токе аргона при кипении растворителя, реакцию контролировали с помощью ТСХ (элюент – хлороформ). После окончания реакции остывшую реакционную массу отфильтровали через фильтр Шотта, осадок промывали этанолом на фильтре. Чистый продукт в виде порошка фиолетового цвета получали с помощью колоночной хроматографии (элюент: хлороформ, $R_f=0.7$). Выход продукта составил 74% (1.72 г). Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{58}\text{H}_{38}\text{O}_3$: С, 88.98; Н, 4.89; найдено: С, 88.94; Н, 4.92. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 6.78-6.82 (м, 4H), 6.88-6.92 (м, 4H), 6.94-6.98 (м, 4H.), 7.18-7.31 (м, 26H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) 118.41, 125.20, 125.58, 127.62, 128.17, 128.24, 128.30, 128.68, 129.49, 130.25, 130.74, 130.91, 131.31, 133.18, 153.85, 154.18, 156.83, 200.26.

Синтез 1,4-бис(фенилэтинил)бензола (7)

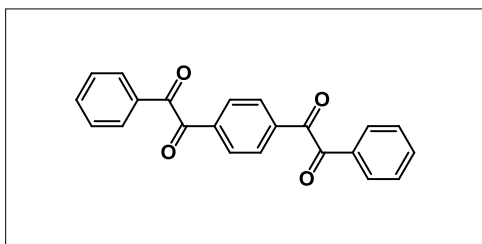


В трехгорлой колбе смешивали 1,4-дибромбензол (10.00 г, 42.39 ммоль), йодид меди (1.61 г, 8.45 ммоль), 29 мл толуола и 96 мл триэтиламина, замораживали в жидком азоте, вакуумировали до

установления постоянного давления в системе, размораживали и заполняли реакционный сосуд аргоном (процедуру повторяли 2 раза). В токе аргона добавляли тетракис(трифенилфосфин)палладий (0) (1.96 г, 1.70 ммоль) и

повторяли процесс замораживания, вакуумирования, размораживания и заполнения аргоном 2 раза. Затем в токе аргона шприцем вводили в колбу фенилацетилен (14 мл, 127.48 ммоль), выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 20 минут, затем ступенчато нагревали реакционную смесь до 80°C и выдерживали при этой температуре 2-2.5 часа. Контроль над протеканием реакции проводили с помощью ТСХ (элюент – петролейный эфир (40/70):хлороформ=4:1). После этого реакционную смесь остужали до комнатной температуры, растворяли в дихлорметане, промывали на делительной воронке сначала насыщенным раствором хлористого аммония до исчезновения синей окраски водной фазы, затем 1Н раствором соляной кислоты до значения $\text{pH} \leq 7$ и дистиллированной водой до нейтральной реакции водной фазы. Каждый раз водный слой экстрагировали дихлорметаном. Собранный органический слой выдерживали над сульфатом натрия, фильтровали через складчатый фильтр и упаривали растворитель на роторном испарителе. Продукт в виде белых кристаллов получали перекристаллизацией из дихлорметана. Выход продукта составил 85% (10.03 г). $t_{\text{пл}}=174-176^\circ\text{C}$. Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$: С, 94.93; Н, 5.07; найдено: С, 94.87; Н, 5.11. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 7.35-7.36 (м, 6H), 7.51-7.55 (м, 8H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) 89.00, 91.20, 123.00, 123.10, 128.30, 128.40, 131.50, 131.60.

Синтез 2,2'-(1,4-фенилен)-бис(1-фенилэтан-1,2-диола) (8)

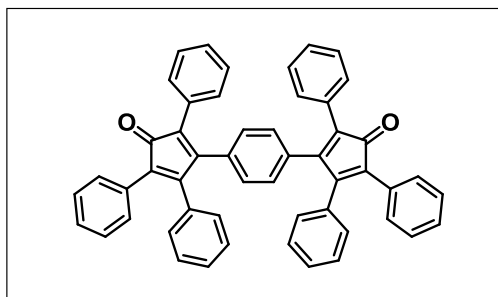


К 1,4-бис(фенилэтинил)бензолу **7** (3.57 г, 12.83 ммоль) добавляли 250 мл ацетона, 10 мл дистиллированной воды, 4.1 мл ледяной уксусной кислоты и перманганат калия (8.76 г, 55.43

ммоль). Синтез проводили при 75°C. Реакцию контролировали с помощью ТСХ (элюент – хлороформ). Горячую реакционную массу отфильтровывали через складчатый фильтр от MnO_2 , осадок на фильтре промывали горячим ацетоном, который затем упаривали на роторном испарителе. Продукт растворили в хлороформе и промывали дистиллированной водой с помощью делительной

воронки, органический слой оставили на ночь над сульфатом натрия, растворитель упарили на роторном испарителе. Чистый продукт в виде порошка желтого цвета был получен перекристаллизацией из этилового спирта. Выход продукта составил 90% (3.95 г). $t_{\text{пл}}=124-125^{\circ}\text{C}$. Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$: С, 77.18; Н, 4.12; найдено: С, 77.10; Н, 4.08. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 7.50-7.58 (м, 4H), 7.66-7.73 (м, 2H), 7.95-8.01 (м, 4H), 8.12 (у.с., 4H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) 129.30, 130.12, 130.39, 132.69, 135.41, 137.25, 193.41, 193.57.

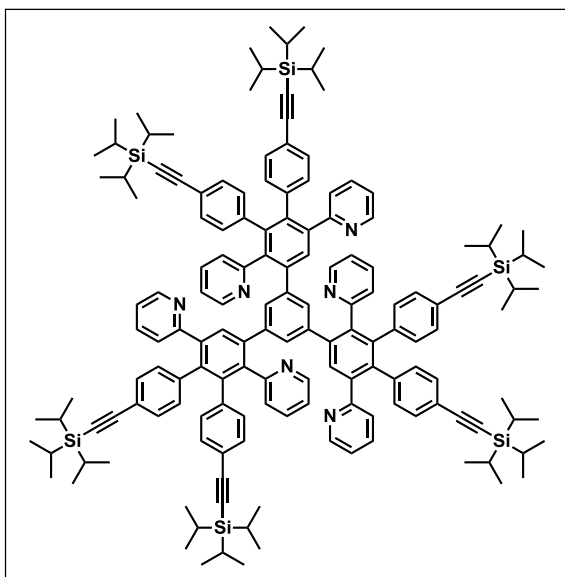
Синтез 3,3'-(1,4-фенилен)-бис(2,4,5-трифенилциклопента-2,4-диен-1-она) (9)



В колбе Шленка смешивали 2,2'-(1,4-фенилен)-бис(1-фенилэтан-1,2-дион) **8** (6.85 г, 20.00 ммоль), 1,3-дифенилпропан-2-он (9.91 г, 47.13 ммоль) и 220 мл этанола, нагревали смесь в токе аргона до достижения растворения исходных

компонентов, после чего к реакционной массе по каплям добавляли свежеприготовленный раствор гидроксида калия (0.67 г, 12.00 ммоль) в 30 мл этанола. Синтез проводили в токе аргона при кипении растворителя, реакцию контролировали с помощью ТСХ (элюент – хлороформ). После окончания реакции остывшую реакционную массу отфильтровали через фильтр Шотта, осадок промывали этанолом на фильтре. Чистый продукт в виде порошка фиолетового цвета получали с помощью колоночной хроматографии (элюент: хлороформ, $R_f=0.7$). Выход продукта составил 75% (10.37 г). $t_{\text{пл}}=302-304^{\circ}\text{C}$. Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_2$: С, 90.41; Н, 4.96; найдено: С, 90.37; Н, 4.94. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 6.79 (у.с., 4H), 6.93 (д, 4H, $J=6.64$ Гц), 7.16-7.32 (м, 26H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) 125.38, 125.67, 127.70, 127.75, 128.13, 128.16, 128.20, 128.71, 129.18, 129.39, 130.17, 130.23, 130.64, 130.70, 133.01, 133.57, 133.63, 154.02, 154.20, 155.90, 200.22.

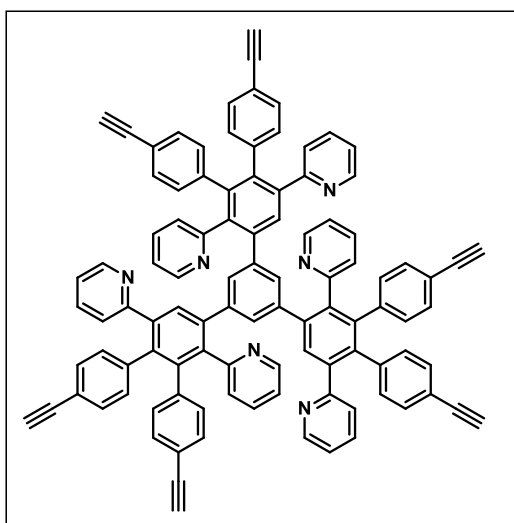
Синтез пиридилфениленового дендримера I генерации с триизопропилсилильными группами на периферии (10)



Смесь 1,3,5-триэтинилбензола (0.100 г, 0.666 ммоль), 4-гидрокси-2,5-ди(пиридин-2-ил)-3,4-бис(4 ((триизопропил силил) этинил) фенил) цикlopenta-2-енoна (2.233 г, 2.918 ммоль) и 3 мл *o*-ксилола нагревали до 160°C в токе аргона и выдерживали при этой температуре в течение 7 часов. Далее реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и несколько раз пересаждали из хлороформа в горячий ацетонитрил до

исчезновения окраски фильтрата. Выход продукта реакции составил 90% (1.383 г). ¹H ЯМР (CDCl₃, 600 МГц): δ 0.92 – 1.3 (м, 126H), 6.8 – 7.30 (м, 42H), 7.44 (с, 6H), 7.73 (д, 1H), 8.07 (д, 3H), 8.68 (д, 3H).

Синтез пиридилфениленового дендримера I генерации с этинильными группами на периферии (11)



К раствору дендримера **10** (0.320 г, 0.139 ммоль) в 20 мл бензола и 50 мл тетрагидрофурана прикапывали в течение 4 часов при комнатной температуре в токе аргона 2.5 мл 1 М раствора фторида тетрабутиламмония в ТГФ. Затем к реакционной массе добавляли хлороформ и промывали на делительной воронке дистиллированной водой, собирая органическую фазу, которую затем сушили над сульфатом

натрия в течение 12 часов, фильтровали и упаривали на роторном испарителе до концентрированного состояния и осаждали в *n*-гексан. Продукт представляет собой порошок белого цвета. Выход продукта составил 91% (0.173 г). Чистота дендримера, по данным ГПХ, составила 100%. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃): δ=2.95 (с, 3H_{этинил.}), 2.99 (с, 3H_{этинил.}), 6.46-7.31 (м, 48H), 7.37 (с, 1H), 7.39 (с, 1H), 7.41 (с,

1H), 8.02 (у.с., 3H, α -H_{Py}), 8.64 (д, J=4.43 Гц, α -H_{Py}). MALDI-TOF, m/z: 1370 [M]⁺.
Найдено: С 87.95, Н 4.35%, N 6.05%. Вычислено: С 89.45%, Н 4.42%, N 6.14%.

3.3 Синтез СРПФП

Мономер **3**, **6** или **9** и дендример **11** в дифениловом эфире нагревали в токе аргона до 160°C и выдерживали при данной температуре в течение 6.5 часов. Остывшую реакционную массу осаждали в *n*-гексан, фильтровали и переосаждали из хлороформа в горячий этиловый спирт до исчезновения окраски фильтрата. Общая мольная концентрация мономеров варьировалась от 0.01 до 0.05 моль/л. В таблице представлены условия синтеза СРПФП.

№	A_6/B_2 (мольн. соотн.)	A_6 , г (ммоль)	B_2 , г (ммоль)	B_2	c , моль/л
1	1/1	0.100 (0.073)	0.050 (0.073)	9	0.010
					0.020
					0.033
					0.050
2	1/1.5	0.100 (0.073)	0.075 (0.109)	9	0.010
					0.020
					0.033
					0.050
3	1/2	0.100 (0.073)	0.101 (0.146)	9	0.033
					0.050
4	1/3	0.100 (0.073)	0.151 (0.219)	9	0.010
					0.033
					0.050
5	1/1	0.100 (0.073)	0.057 (0.073)	6	0.020
					0.033
					0.050
6	1/1.5	0.100 (0.073)	0.085 (0.109)	6	0.010
					0.020
					0.033
7	1/2	0.100 (0.073)	0.114 (0.146)	6	0.010
					0.020
					0.033
8	1/3	0.100 (0.073)	0.171 (0.219)	6	0.010
					0.020
					0.033
9	1/1	0.100 (0.073)	0.058 (0.073)	3	0.033
					0.050
10	1/1.5	0.100 (0.073)	0.087 (0.109)	3	0.010
					0.020
					0.033
11	1/2	0.100 (0.073)	0.116 (0.146)	3	0.010
					0.020
					0.033
12	1/3	0.100 (0.073)	0.174 (0.219)	3	0.010
					0.020
					0.033

3.4 Исследование свойств разбавленных растворов СРПФП

Фракционирование СРПФП было выполнено путем добавления *n*-гексана к раствору полимера в ТГФ (концентрация полимера 5 масс.%). Объем добавленного *n*-гексана определялся появлением точки помутнения, после достижения которой смесь нагревали до 50°C и перемешивали в течение 15 минут. Полученный прозрачный раствор охлаждали до комнатной температуры при перемешивании и выдерживали 14-16 часов. Супернатант декантировали, упаривали, вновь растворяли полимер в небольшом количестве ТГФ и осаждали *n*-гексаном. Последняя, самая низкомолекулярная фракция была получена путем упаривания супернатанта от последнего фракционирования.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ мономера A_6 , СРПФП и его фракций была определена на основе данных, полученных с помощью микровискозиметра Lovis 2000 M (Anton Paar, GmbH, Graz, Austria). Относительную вязкость исследуемых образцов измеряли по принципу Хопплера с использованием стандартных методик разбавления. Микровискозиметр включает в себя капилляр с внутренним диаметром 1.59 мм, содержащий покрытый золотом стальной шарик диаметром 1.50 мм. Времена течения растворителя (t_0) и раствора полимера различной концентрации (t) были измерены при угле наклона капилляра 50° и температуре 25°C.

Значения относительной вязкости $\eta_{\text{отн.}}$ были найдены по формуле $\eta_{\text{отн.}} = \eta/\eta_0 = t/t_0$. Концентрационные зависимости приведенной вязкости были экстраполированы к бесконечному разбавлению. Найденные из полученных графиков значения приведенной вязкости $[\eta]$ растворов полимера использовали для дальнейшего анализа.

Измерения плотности были выполнены при 25°C в ТГФ с использованием денсиметра DMA 5000 M (Anton Paar, GmbH, Graz, Austria), согласно методике Краткого и др. [158]. Удельный парциальный объем \bar{v} был найден из графика

зависимости $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ от концентрации раствора полимера c , где ρ – плотность раствора полимера, ρ_0 – плотность ТГФ. Парциальный удельный объем связан с $\Delta\rho$ как $\delta(\Delta\rho)/\delta c = (1 - \bar{v}\rho_0)$, в котором выражение $(1 - \bar{v}\rho_0)$ равно тангенсу угла наклона линейной зависимости $\Delta\rho = \rho - \rho_0 = f(c)$.

Эксперименты по динамическому рассеянию света проводили на оборудовании "PhotoCor Complex" (PhotoCor Instruments Inc., Москва, Россия) в диапазоне углов рассеяния $\vartheta = 30^\circ - 140^\circ$ при 25°C с длиной волны источника лазерного излучения $\lambda_0 = 654$ нм. Стеклянная цилиндрическая кювета диаметром 1 см с раствором исследуемого образца или растворителя была погружена в иммерсионную жидкость (декан), показатель преломления которой совпадает с показателем преломления стекла кюветы. Обработку автокорреляционной функции и нахождение функции распределения по временам релаксации выполняли с помощью программы "DynaLS". Поскольку наблюдаемые процессы имели диффузионный характер ($1/\tau = D \times q^2$), значения коэффициента поступательной диффузии D определяли из наклона линейных зависимостей обратного времени релаксации $1/\tau$ от квадрата волнового вектора q^2 , который рассчитывается по формуле $q^2 = (4\pi n \lambda_0^{-1} \sin \vartheta / 2)^2$, где n – показатель преломления среды. Коэффициенты поступательной диффузии, соответствующие бесконечному разбавлению, находили экстраполяцией к нулевой концентрации.

Эксперименты по скоростной седиментации проводились на аналитической ультрацентрифуге ProteomeLab XLI (ProteomeLab XLI Protein Characterization System) при 25°C и скорости вращения ротора 55000-60000 об/мин в зависимости от образца с использованием обычных двухсекторных ячеек с алюминиевыми вкладышами с длиной оптического пути 12 мм. Ячейки заполняли 0.42 мл раствора образца и растворителя. Перед запуском эксперимента температура ротора уравнивалась в течение 60-90 минут. Анализ экспериментальных данных осуществлялся с помощью программного обеспечения Sedfit [159]. Были определены две основные характеристики коэффициент седиментации s и фрикционное отношение (f/f_{cf}) – показатель отклонения формы от сферической.

Оценка фрикционного отношения позволяет определить коэффициент поступательной диффузии. Таким образом, в некоторых случаях коэффициент поступательной диффузии может быть определен из фрикционного отношения, рассчитанного программой SedFit по формуле:

$$D_{0sf} = \frac{(k_B T (1 - \bar{v} \rho_0))^{1/2}}{\eta_0^{3/2} 9\pi\sqrt{2} ((f/f_{cf})_0)^{3/2} (s_0 \bar{v})^{1/2}},$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура, \bar{v} – парциальный удельный объем, ρ_0 и η_0 – соответственно, плотность и вязкость растворителя.

3.5 Синтез каталитических наноконпозитов на основе СРПФП

Синтез Zn-содержащих магнитоотделяемых наночастиц, стабилизированных СРПФП

Для всех образцов использовали 0.148 г (0.06 ммоль) СРПФП, 0.353 г (1 ммоль) ацетилацетоната железа (III) и 0.066 г (0.25 ммоль) ацетилацетоната цинка. В трехгорлую круглодонную колбу (с удлиненными горлышками) загружали пиридилфениленовый полимер, ацетилацетонат железа (III) и 7 мл дибензилового эфира. Колбу помещали в колбонагреватель с терморегулятором, который, в свою очередь, был размещен на магнитном перемешивающем устройстве. Реакционную смесь продували аргоном в течение 15 минут через иглу, опущенную в реакционную массу. Далее реакционную смесь нагревали до 60°C со скоростью 10°/мин и выдерживали при данной температуре в течение 30 минут для растворения полимера. Затем температуру повышали до кипения растворителя со скоростью 10°/мин и выдерживали при данной температуре в течение 30 минут, после чего к реакционной смеси прикапывали шприцем свежеприготовленный раствор ацетилацетоната цинка в 1 мл дибензилового эфира. После введения раствора и установления температуры кипения синтез вели еще час, охлаждали до комнатной температуры и осаждали сначала в этанол, затем в ацетон до исчезновения окрашивания супернатанта, каждый раз

центрифугируя для лучшего удаления побочных продуктов, переходящих в раствор.

Для Ni, Co и Cr-допированных Zn-содержащих магнитоотделяемых катализаторов ацетилацетонат цинка и ацетилацетонат соответствующего металла были введены одновременно через 30 минут после начала кипения реакционного раствора с ацетилацетонатом железа (III), за исключением образца (Таблица 12), в котором ацетилацетонат допирующего металла был введен через 30 минут после введения ацетилацетоната цинка.

Таблица 12 – Условия синтеза недопированных и допированных цинксодержащих магнитных катализаторов, стабилизированных СРПФП^{а)}

Образец	Загрузка ацетилацетоната Ni/Co/Cr, ммоль	Содержание, вес. % ^{б)}		
		Fe	Zn	Ni/Co/Cr
Fe-Zn-СРПФП-1	–	20.60	2.25	–
Fe-Zn-Ni-СРПФП-1	0.10	15.60	1.30	1.20
Fe-Zn-Ni-СРПФП-2 ^{б)}	0.10	20.2	2.20	1.30
Fe-Zn-Ni-СРПФП-3	0.05	19.10	1.41	0.73
Fe-Zn-Co-СРПФП-1	0.05	18.20	2.93	0.59
Fe-Zn-Cr-СРПФП-1	0.25	20.01	3.00	0.30

^{а)} Во всех синтезах использовали 1 ммоль Fe(асас)₃ и 0.25 ммоль Zn(асас)₂; ^{б)} Найдено с помощью метода рентгеновской флуоресцентной спектроскопии; ^{в)} Ацетилацетонат допирующего металла был введен через 30 минут после введения Zn(асас)₂.

Синтез Pd-содержащих нанокмозитов на основе СРПФП

В трехгорлую круглодонную колбу (с удлиненными горлышками) загружали 0.148 г (0.06 ммоль) СРПФП, 0.353 г (1 ммоль) Fe(асас)₃ и 7 мл дибензилового эфира. Колбу помещали в колбонагреватель с терморегулятором, который, в свою очередь, был размещен на магнитном перемешивающем устройстве. Реакционную смесь продували аргоном в течение 15 минут через иглу, опущенную в реакционную массу. Затем реакционную смесь нагревали до 60°C со скоростью 10°/мин и выдерживали реакционную массу при данной температуре в течение 30 минут для растворения полимера. Затем температуру повышали до 283-285°C со скоростью 10°/мин и выдерживали при данной температуре в течение 30 минут, после чего к реакционной смеси прикапывали

шприцем свежеприготовленный раствор 0.006 г (0.02 ммоль) $\text{Pd}(\text{acac})_2$ в 0.3 мл дибензилового эфира. После введения раствора синтез вели еще час, затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и осаждали в этанол. Осадок промывали сначала этанолом, затем ацетоном до исчезновения окрашивания супернатанта, каждый раз центрифугируя для лучшего удаления побочных продуктов, переходящих в раствор, после чего осадок растворяли в хлороформе и хранили при температуре 2-8°C. Используемые загрузки $\text{Pd}(\text{acac})_2$ приведены в таблице ниже.

Образец	Количество $\text{Pd}(\text{acac})_2$, г (ммоль)
Pd-4	0.0015 (0.005)
Pd-5	0.003 (0.01)
Pd-6	0.006 (0.02)

3.6 Каталитические исследования

Синтез метанола

В автоклав объемом 450 мл загружали 150 мл изопропанола и 50 мг катализатора. Реактор продували 3 раза синтез-газом (мольное соотношение $\text{CO}:\text{H}_2=1:4$) при комнатной температуре, затем реактор герметизировали и нагревали реакционную смесь до 150°C в течение 15 минут при давлении 1.6 МПа. Скорость перемешивания составляла 1500 об/мин. Синтез проводили при постоянном давлении и температуре в течение 6 часов, затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и анализировали методом газовой хроматографии. Для повторного использования катализатор отделяли от жидкой фазы с помощью редкоземельного магнита, промывали 3 раза изопропанолом и высушивали при 100°C в течение 3 часов.

Синтез фурфуроливого спирта

Жидкофазное гидрирование фурфурола проводили в реакторе автоклавного типа Parr Series 5000 при температуре 120°C, давлении 6 МПа, со скоростью перемешивания 1000 об/мин. В качестве растворителя использовали изопропиловый спирт. К необходимому количеству катализатора, содержащего 2.5×10^{-6} моль Pd, прибавляли 24 мл изопропанола и продували потоком H_2 при температуре 120°C и давлении 6 МПа в течение 30 минут. После этого в реактор загружали 2 мл фурфурола и еще 24 мл изопропилового спирта. Количество катализатора было выбрано таким образом, чтобы мольное соотношение Pd/фурфурол составляло 10^{-4} . Для повторного использования катализатор отделяли от жидкой фазы с помощью редкоземельного магнита, промывали 3 раза изопропанолом, диспергировали в 24 мл растворителя для следующего каталитического цикла. Периодически взятые из реакционной смеси пробы анализировали с помощью газового хроматографа с масс-детектором Shimadzu GCMS-QP2010S, оснащенного капиллярной колонкой HP-1MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки 0.25 мкм. В качестве газ-носителя использовался гелий при давлении 74.8 кПа и линейной скоростью 36.3 см/с. Параметры температурного режима термостата колонки: 120°C (0 мин) → 10°C/мин (160°C) → 25°C/мин (300°C) → 300°C (2.4 мин). Температура инжектора, интерфейса и ионного источника составляла 260°C. Концентрация компонентов реакционной смеси была рассчитана с использованием метода внутреннего стандарта.

Конверсия фурфурола и селективность образования фурфуроливого спирта рассчитывали по формулам:

$$\text{Конверсия, \%} = ((n^0(\Phi) - n^s(\Phi)) / n^0(\Phi)) \times 100,$$

$$\text{Селективность, \%} = (n^s(\Phi C) / (n^0(\Phi) - n^s(\Phi))) \times 100,$$

где $n^0(\Phi)$ – исходное количество фурфурола (моль), $n^s(\Phi)$ – количество фурфурола в пробе, $n^s(\Phi C)$ – количество фурфуроливого спирта (моль) в пробе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые, на основе мультифункционального мономера A_6 и бифункционального мономера B_2 с использованием реакции Дильса-Альдера были получены растворимые сверхразветвленные пиридилфениленовые полимеры (СРПФП). Использование в качестве мономера A_6 дендримера первой генерации способствовало получению полимерных структур, близких по своим гидродинамическим характеристикам к дендримерам. Высокая термическая и химическая стабильность, наличие функциональных групп, а также хорошая растворимость СРПФП позволили использовать полимеры в качестве стабилизирующих и координирующих соединений в процессе высокотемпературного синтеза магнитных и каталитических наночастиц. Жесткая разветвленная структура СРПФП надежно стабилизировала наночастицы, препятствуя образованию агрегатов. Катализаторы на основе СРПФП проявили высокие показатели активности, селективности и стабильности в двух каталитических реакциях: синтезе метанола из синтез-газа и гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта. Присутствие магнитных наночастиц Fe_3O_4 в СРПФП обеспечивало легкое магнитное отделение катализатора от реакционной смеси и его многократное использование без заметной потери активности.

Успешное тестирование катализаторов в двух каталитических процессах в рамках настоящей диссертационной работы позволило надеяться на расширение круга каталитических процессов для тестирования как уже сформированных наноконпозитов, так и катализаторов на основе наночастиц других металлов. На сегодняшний день работы в данном направлении продолжаются. Так, группой сотрудников лаборатории макромолекулярной химии Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук были получены и опубликованы результаты каталитического тестирования Pd-содержащих катализаторов, стабилизированных СРПФП, в котором в качестве магнитной составляющей использовался силикагель с импрегнированными НЧ магнетита. Катализаторы были протестированы в реакции «С-С» кросс-сочетания

Сузуки-Мияуры и показали эффективность использования данной системы. Полученные результаты сопоставимы с мировым уровнем.

За счет возможности пост-модификации функциональных групп СРПФП можно расширить области их каталитического применения. Разветвленная структура способствует превосходной растворимости полимера при достаточно больших значениях молекулярной массы, а высокие термическая и химическая стабильность позволяют использовать СРПФП в жестких условиях каталитического синтеза, а также непосредственно при синтезе наночастиц. Кроме того, модификация концевых групп полимера позволяет получать материалы с требуемыми свойствами для других областей науки.

Основные результаты и выводы:

1. Разработан эффективный метод синтеза сверхразветвленных полимеров на основе шестифункционального мономера – пиридилфениленового дендримера 1-й генерации и фенилзамещенных бис(циклопентадиенонов) различного строения по реакции Дильса-Альдера. Найдены оптимальные условия синтеза, позволяющие получить высокомолекулярные растворимые полимеры с высокой степенью ветвления. Обнаружено, что использование дендримера в качестве мультифункционального мономера обеспечивает формирование полимерных структур, поведение которых хорошо коррелирует с поведением индивидуальных дендримеров с точки зрения гидродинамических характеристик.
2. Высокая термическая и термоокислительная стабильность полимеров позволила использовать их в процессе синтеза магнитных и каталитических НЧ методом высокотемпературного разложения ацетилацетонатов металлов. Высокоразветвленный функциональный полимер, имеющий координационные центры, обеспечивал формирование нанокompозитов, состоящих из магнитной (Fe_3O_4) и каталитической (ZnO , Pd) компонент, и эффективную стабилизацию НЧ. Методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определена структура магнетита и электронные состояния каталитических металлов в НЧ. Согласно данным энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопии и ПЭМ каталитические наночастицы находятся в непосредственной близости или на поверхности магнитных наночастиц в полимерном окружении, что обеспечивает эффективное магнитное отделение нанокомпозитов из реакционной смеси.

3. Полученные катализаторы были протестированы в синтезе метанола из синтез-газа и фурфуролового спирта из фурфурола. Каталитическая активность цинксодержащих магнитоотделяемых катализаторов в реакции получения метанола была значительно улучшена за счет их допирования Ni, Co и Cr. В случае синтеза фурфуролового спирта было обнаружено решающее преимущество жесткой разветвленной структуры СРПФП, способствующей лучшему доступу субстратов к каталитическим центрам, что обеспечило значительный рост каталитической активности нанокомпозитов по сравнению с линейными полимерами. Магнитная составляющая нанокомпозитов позволила многократно использовать разработанные катализаторы без заметной потери каталитической активности. Продемонстрирована перспективность использования высокотермостойких жестких функциональных СРПФП в качестве универсальных матриц при создании эффективных магнитоотделяемых катализаторов для получения ценных соединений из биомассы.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

асас – ацетилацетонат

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ДМСО – диметилсульфоксид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ММР – молекулярно-массовое распределение

МНЧ – магнитные наночастицы

НЧ – наночастицы

ОПЦ-полимеризация – полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПФД – полифениленовые дендримеры

ПФХ – полифенилхиноксалин

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС ВР – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия высокого разрешения

СР – степень разветвленности

СРП – сверхразветвленные полимеры

СРПФП – сверхразветвленные пиридилфениленовые полимеры

ТГФ – тетрагидрофуран

ТСХ – тонкослойная хроматография

ЦФ – центральный фрагмент

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

MALDI-ToF – масс-спектрометрия, основанная на матрично-активированной десорбции/ионизации, с времяпролетным анализатором

TEOS – тетраэтоксисилан

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 4857630 США, C08G 61/00. Hyperbranched polyarylene [Текст] / Kim Y.H.; патентообладатель E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington Del.
2. Yan, D. Hyperbranched polymers: synthesis, properties, and applications / D. Yan, C. Gao, H. Frey. - Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. - 481 p.
3. Ghosh, A. Extremely high molar mass hyperbranched poly(aryleneether)s from a new semifluorinated AB₂ monomer by an unusual AB₂ + A₂ polymerization approach / A. Ghosh, S. Banerjee, H. Komber, A. Lederer, L. Häussler, B. Voit // *Macromolecules*. - 2010. - V. 43. - № 6. - P. 2846-2854.
4. Yoon, K. Syntheses of hyperbranched poly(carbosilylenes) / K. Yoon, D.Y. Son // *Macromolecules*. - 1999. - V. 32. - № 16. - P. 5210-5216.
5. Wu, W. New hyperbranched polytriazoles containing isolation chromophore moieties derived from AB₄ monomers through click chemistry under copper (I) catalysis: improved optical transparency and enhanced NLO effects / W. Wu, C. Ye, G. Yu, Y. Liu, J. Qin, Z. Li // *Chemistry—A European Journal*. - 2012. - V. 18. - № 14. - P. 4426-4434.
6. Cao, X. Design a highly reactive trifunctional core molecule to obtain hyperbranched polymers with over a million molecular weight in one-pot click polymerization / X. Cao, Y. Shi, X. Wang, R.W. Graff, H. Gao // *Macromolecules*. - 2016. - V. 49. - № 3. - P. 760-766.
7. Satpathi, H. Synthesis and characterization of new semifluorinated linear and hyperbranched poly(aryleneetherphosphineoxide)s through B₂ + A₂ and AB₂ approaches / H. Satpathi, A. Ghosh, H. Komber, S. Banerjee, B. Voit // *European polymer journal*. - 2011. - V. 47. - № 2. - P. 196-207.
8. Erber, M. A convenient room temperature polycondensation toward hyperbranched AB₂-type all-aromatic polyesters with phenol terminal groups / M.

- Erber, S. Boye, T. Hartmann, B.I. Voit, A. Lederer // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2009. - V. 47. - № 19. - P. 5158-5168.
9. Kumar, A. A novel one-pot synthesis of hyperbranched polyurethanes / A. Kumar, S. Ramakrishnan // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. - 1993. - № 18. - P. 1453-1454.
 10. Kumar, A. Hyperbranched polyurethanes with varying spacer segments between the branching points / A. Kumar, S. Ramakrishnan // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 1996. - V. 34. - № 5. - P. 839-848.
 11. Spindler, R. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethanes prepared from blocked isocyanate monomers by step-growth polymerization / R. Spindler, J.M.J. Frechet // *Macromolecules*. - 1993. - V. 26. - № 18. - P. 4809-4813.
 12. Sivakumar, C. Hydroxyl-and amine-terminated hyperbranched polyurethanes using AB₂-type azide monomers: Synthesis, characterization, fluorescence, and charge-transfer complexation studies / C. Sivakumar, A.S. Nasar // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2009. - V. 47. - № 13. - P. 3337-3351.
 13. Mathias, L.J. Hyperbranched poly(siloxysilanes) / L.J. Mathias, T.W. Carothers // *Journal of the American Chemical Society*. - 1991. - V. 113. - № 10. - P. 4043-4044.
 14. Muzafarov, A.M. Degradable Hyperbranched Poly(bis(undecenyloxy) methylsilane)s / A.M. Muzafarov, M. Golly, M. Moeller // *Macromolecules*. - 1995. - V. 28. - № 24. - P. 8444-8446.
 15. Lach, C. Enhancing the degree of branching of hyperbranched polymers by postsynthetic modification / C. Lach, H. Frey // *Macromolecules*. - 1998. - V. 31. - № 7. - P. 2381-2383.

16. Migulin, D. Sodiumoxy(aminopropyl)alkoxysilanes - AB₂ type monomers for the synthesis of hyperbranched poly(aminopropyl)alkoxysiloxanes and their derivatives / D. Migulin, S. Milenin, G. Cherkaev, E. Svidchenko, N. Surin, A. Muzafarov // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2018. - V. 859. - P. 24-32.
17. Hobson, L.J. Poly(amidoamine) hyperbranched systems: synthesis, structure and characterization / L.J. Hobson, W.J. Feast // *Polymer*. - 1999. - V. 40. - № 5. - P. 1279-1297.
18. Lois, J.H. A simple 'one pot' route to the hyperbranched analogues of Tomalia's poly(amidoamine) dendrimers / J.H. Lois, A.M. Kenwright // *Chemical Communications*. - 1997. - № 19. - P. 1877-1879.
19. Ohta, Y. Synthesis of well-defined, water-soluble hyperbranched polyamides by chain-growth condensation polymerization of AB₂ monomer / Y. Ohta, Y. Kamijyo, A. Yokoyama, T. Yokozawa // *Polymers*. - 2012. - V. 4. - № 2. - P. 1170-1182.
20. Ohta, Y. Synthesis and properties of a variety of well-defined hyperbranched N-alkyl and N-H polyamides by chain-growth condensation polymerization of AB₂ monomers / Y. Ohta, Y. Kamijyo, S. Fujii, A. Yokoyama, T. Yokozawa // *Macromolecules*. - 2011. - V. 44. - № 13. - P. 5112-5122.
21. Кузнецов, А.А. Синтез разветвленных полиимидов разной топологической структуры / А.А. Кузнецов, А.Е. Солдатова, А.Ю. Цегельская, Г.К. Семенова // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. - 2020. - Т. 62. - № 2. - С. 122-144.
22. Londergan, T.M. Ruthenium catalyzed synthesis of cross-conjugated polymers and related hyperbranched materials. Copoly(arylene/1,1-vinylene)s / T.M. Londergan, Y. You, M.E. Thompson, W.P. Weber // *Macromolecules*. - 1998. - V. 31. - № 9. - P. 2784-2788.

23. Lu, P. Hyperbranched poly (4-acetylstyrene) by ruthenium-catalyzed step-growth polymerization of 4-acetylstyrene / P. Lu, J.K. Paulasaari, W.P. Weber // *Macromolecules*. - 1996. - V. 29. - № 27. - P. 8583-8586.
24. Kricheldorf, H.R. Synthesis and functionalization of poly(ethersulfone)s based on 1,1,1-tris (4-hydroxyphenyl)ethane / H.R. Kricheldorf, L. Vakhtangishvili, D. Fritsch // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2002. - V. 40. - № 17. - P. 2967-2978.
25. Zhu, X. A High-Efficiency Strategy for Synthesizing Cyclic Polymers of Methacrylates in One Pot / X. Zhu, N. Zhou, J. Zhu, Z. Zhang, W. Zhang, Z. Cheng, Y. Tu, X. Zhu // *Macromolecular rapid communications*. - 2013. - V. 34. - № 12. - P. 1014-1019.
26. Xu, X. The First Example of Main-Chain Cyclic Azobenzene Polymers / X. Xu, N. Zhou, J. Zhu, Y. Tu, Z. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu // *Macromolecular rapid communications*. - 2010. - V. 31. - № 20. - P. 1791-1797.
27. Flory, P.J. Fundamental principles of condensation polymerization / P.J. Flory // *Chemical Reviews*. - 1946. - V. 39. - № 1. - P. 137-197.
28. Czupik, M. Manipulation of the molecular weight and branching structure of hyperbranched poly (arylene ether phosphine oxide)s prepared via an $A_2 + B_3$ approach / M. Czupik, E. Fossum // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2003. - V. 41. - № 24. - P. 3871-3881.
29. Fang, J. Hyperbranched polyimides for gas separation applications. 1. Synthesis and characterization / J. Fang, H. Kita, K. Okamoto // *Macromolecules*. - 2000. - V. 33. - № 13. - P. 4639-4646.
30. Lin, Q. Polymerization of A_2 with B_3 monomers: a facile approach to hyperbranched poly(arylester)s / Q. Lin, T.E. Long // *Macromolecules*. - 2003. - V. 36. - № 26. - P. 9809-9816.

31. Fan, Z. Synthesis and characterization of $A_2 + B_3$ -type hyperbranched aromatic polyesters with phenolic end groups / Z. Fan, A. Lederer, B. Voit // *Polymer*. - 2009. - V. 50. - № 15. - P. 3431-3439.
32. Yan, D. Hyperbranched polymers made from A_2 and BB'_2 type monomers. 1. Polyaddition of 1-(2-aminoethyl) piperazine to divinyl sulfone / D. Yan, C. Gao // *Macromolecules*. - 2000. - V. 33. - № 21. - P. 7693-7699.
33. Kakuchi, R. Multicomponent reactions in polymer synthesis / R. Kakuchi // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2014. - V. 53. - № 1. - P. 46-48.
34. Kreye, O. Introducing multicomponent reactions to polymer science: Passerini reactions of renewable monomers / O. Kreye, T. Tóth, M.A.R. Meier // *Journal of the American Chemical Society*. - 2011. - V. 133. - № 6. - P. 1790-1792.
35. Kakuchi, R. Three-component reactions for post-polymerization modifications / R. Kakuchi, P. Theato // *ACS Macro Letters*. - 2013. - V. 2. - № 5. - P. 419-422.
36. Liang, L. The copper (I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC)“click” reaction and its applications. An overview / L. Liang, D. Astruc // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2011. - V. 255. - № 23-24. - P. 2933-2945.
37. Shi, Y. Chain-Growth Click Polymerization of AB_2 Monomers for the Formation of Hyperbranched Polymers with Low Polydispersities in a One-Pot Process / Y. Shi, R.W. Graff, X. Cao, X. Wang, H. Gao // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2015. - V. 54. - № 26. - P. 7631-7635.
38. Li, Z. New azo-chromophore-containing hyperbranched polytriazoles derived from AB_2 monomers via click chemistry under copper (I) catalysis / Z. Li, G. Yu, P. Hu, C. Ye, Y. Liu, J. Qin, Z. Li // *Macromolecules*. - 2009. - V. 42. - № 5. - P. 1589-1596.
39. Li, Z. New series of AB_2 -type hyperbranched polytriazoles derived from the same polymeric intermediate: Different endcapping spacers with adjustable bulk and convenient syntheses via click chemistry under copper (I) catalysis / Z. Li,

- W. Wu, G. Qiu, G. Yu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2011. - V. 49. - № 9. - P. 1977-1987.
40. Kong, L. Synthesis of hyperbranched polymers and hyperbranched block copolymers through “A₂ + B₃” click reaction / L. Kong, Q. Xu, B. Jiang // *European Polymer Journal*. - 2015. - V. 73. - P. 380-390.
41. Deraedt, C. Recyclable catalytic dendrimer nanoreactor for part-per-million CuI catalysis of “click” chemistry in water / C. Deraedt, N. Pinaud, D. Astruc // *Journal of the American Chemical Society*. - 2014. - V. 136. - № 34. - P. 12092-12098.
42. Rostovtsev, V.V. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper (I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes / V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless // *Angewandte Chemie*. - 2002. - V. 114. - № 14. - P. 2708-2711.
43. Han, J. Sequential click synthesis of hyperbranched polymers via the A₂ + CB₂ approach / J. Han, B. Zhao, Y. Gao, A. Tang, C. Gao // *Polymer Chemistry*. - 2011. - V. 2. - № 10. - P. 2175-2178.
44. Cook, A.B. Hyperbranched polymers with high degrees of branching and low dispersity values: pushing the limits of thiol-ene chemistry / A.B. Cook, R. Barbey, J.A. Burns, S. Perrier // *Macromolecules*. - 2016. - V. 49. - № 4. - P. 1296-1304.
45. Wei, Q. High refractive index hyperbranched polymers with different naphthalene contents prepared through thiol-ene click reaction using di-substituted asymmetric bulky alkynes / Q. Wei, R. Pötzsch, H. Komber, D. Pospiech, B. Voit // *Polymer*. - 2014. - V. 55. - № 22. - P. 5600-5607.
46. Wei, Q. High Refractive Index Hyperbranched Polymers Prepared by Two Naphthalene-Bearing Monomers via Thiol-Yne Reaction / Q. Wei, X. Zan, X. Qiu, G. Öktem, K. Sahre, A. Kiriya, B. Voit // *Macromolecular Chemistry and Physics*. - 2016. - V. 217. - № 17. - P. 1977-1984.

47. Voit, B. The potential of cycloaddition reactions in the synthesis of dendritic polymers / B. Voit // *New Journal of Chemistry*. - 2007. - V. 31. - № 7. - P. 1139-1151.
48. Stumpe, K. Novel Branched Polyphenylenes based on A_2/B_3 and AB_2/AB Monomers via Diels-Alder Cycloaddition / K. Stumpe, H. Komber, B.I. Voit // *Macromolecular Chemistry and Physics*. - 2006. - V. 207. - № 20. - P. 1825-1833.
49. Zhi, L. Diels–Alder reactions of tetraphenylcyclopentadienones in nanochannels: fabrication of nanotubes from hyperbranched polyphenylenes / L. Zhi, J. Wu, J. Li, M. Stepputat, U. Kolb, K. Müllen // *Advanced Materials*. - 2005. - V. 17. - № 12. - P. 1492-1496.
50. Berresheim, A.J. Polyphenylene nanostructures / A.J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen // *Chemical reviews*. - 1999. - V. 99. - № 7. - P. 1747-1786.
51. Morgenroth, F. Dendritic and hyperbranched polyphenylenes via a simple Diels-Alder route / F. Morgenroth, K. Müllen // *Tetrahedron*. - 1997. - V. 53. - № 45. - P. 15349-15366.
52. Stumpe, K. Characterisation of thin composite films from hyperbranched polyphenylene and thermolabile hyperbranched polycarbonate / K. Stumpe, K.J. Eichhorn, B. Voit // *Macromolecular Chemistry and Physics*. - 2008. - V. 209. - № 17. - P. 1787-1796.
53. Hong, C.-Y. Thermal control over the topology of cleavable polymers: from linear to hyperbranched structures / C.-Y. Hong, Y.-Z. You, D.-C. Wu, Y. Liu, C.-Y. Pan // *Journal of the American Chemical Society*. - 2007. - V. 129. - № 17. - P. 5354-5355.
54. Frey, N.A. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage / N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun // *Chemical Society Reviews*. - 2009. - V. 38. - № 9. - P. 2532-2542.

55. Hyeon, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles / T. Hyeon // *Chemical communications*. - 2003. - № 8. - P. 927-934.
56. Lu, A.H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2007. - V. 46. - № 8. - P. 1222-1244.
57. Kainz, Q.M. Polymer-and dendrimer-coated magnetic nanoparticles as versatile supports for catalysts, scavengers, and reagents / Q.M. Kainz, O. Reiser // *Accounts of chemical research*. - 2014. - V. 47. - № 2. - P. 667-677.
58. Magnetic nanoparticles, synthesis, properties, and applications / J. Alonso, José Manuel Barandiarán, L. Fernández Barquín, A. García-Arribas // *Magnetic nanostructured materials*. - Exeter: Elsevier, 2018. - P. 1-40.
59. Nemati, Z. Enhanced magnetic hyperthermia in iron oxide nano-octopods: size and anisotropy effects / J. Alonso, L.M. Martinez, H. Khurshid, E. Garaio, J.A. Garcia, M.H. Phan, H. Srikanth // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2016. - V. 120. - № 15. - P. 8370-8379.
60. Inouye, K. Oxygenation of ferrous ions in reversed micelle and reversed microemulsion / K. Inouye, R. Endo, Y. Otsuka, K. Miyashiro, K. Kaneko, T. Ishikawa // *The Journal of Physical Chemistry*. - 1982. - V. 86. - № 8. - P. 1465-1469.
61. Iglesias-Silva, E. Synthesis of silver-coated magnetite nanoparticles / E. Iglesias-Silva, J. Rivas, L.M.L. Isidro, M.A. López-Quintela // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 2007. - V. 353. - № 8-10. - P. 829-831.
62. Wu, W. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications / W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W.-S. Kim // *Science and technology of advanced materials*. - 2015. - V. 16. - 023501.

63. Wu, W. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies / W. Wu, Q. He, C. Jiang // *Nanoscale research letters*. - 2008. - V. 3. - № 11. - P. 397-415.
64. Hao, Y. Continuous hydrothermal crystallization of α -Fe₂O₃ and Co₃O₄ nanoparticles / Y. Hao, A.S. Teja // *Journal of Materials Research*. - 2003. - V. 18. - № 2. - P. 415-422.
65. Borhade, S.R. Studies on Pd/NiFe₂O₄ catalyzed ligand-free Suzuki reaction in aqueous phase: synthesis of biaryls, terphenyls and polyaryls / S.R. Borhade, S.B. Waghmode // *Beilstein journal of organic chemistry*. - 2011. - V. 7. - № 1. - P. 310-319.
66. Cano, R. Impregnated palladium on magnetite, a new catalyst for the ligand-free cross-coupling Suzuki–Miyaura reaction / R. Cano, D.J. Ramon, M. Yus // *Tetrahedron*. - 2011. - V. 67. - № 30. - P. 5432-5436.
67. Pérez, J.M. Palladium (II) oxide impregnated on magnetite as a catalyst for the synthesis of 4-arylcoumarins via a Heck-arylation/cyclization process / J.M. Pérez, R. Cano, G.P. McGlacken, D.J. Ramón // *RSC advances*. - 2016. - V. 6. - № 43. - P. 36932-36941.
68. Singh, A.S. Palladium supported on zinc ferrite: A highly active, magnetically separable catalyst for ligand free Suzuki and Heck coupling / A.S. Singh, U.B. Patil, J.M. Nagarkar // *Catalysis Communications*. - 2013. - V. 35. - P. 11-16.
69. Zhou, S. Iron/iron oxide nanoparticles: a versatile support for catalytic metals and their application in Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions / S. Zhou, M. Johnson, J.G.C. Veinot // *Chemical communications*. - 2010. - V. 46. - № 14. - P. 2411-2413.
70. Gao, Z. Pd-loaded superparamagnetic mesoporous NiFe₂O₄ as a highly active and magnetically separable catalyst for Suzuki and Heck reactions / Z. Gao, Y. Feng, F. Cui, Z. Hua, J. Zhou, Y. Zhu, J. Shi // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2011. - V. 336. - № 1-2. - P. 51-57.

71. Kotani, M. Ruthenium hydroxide on magnetite as a magnetically separable heterogeneous catalyst for liquid-phase oxidation and reduction / M. Kotani, T. Koike, K. Yamaguchi, N. Mizuno // *Green Chemistry*. - 2006. - V. 8. - № 8. - P. 735-741.
72. Cano, R. Impregnated ruthenium on magnetite as a recyclable catalyst for the N-alkylation of amines, sulfonamides, sulfinamides, and nitroarenes using alcohols as electrophiles by a hydrogen autotransfer process / R. Cano, D.J. Ramon, M. Yus // *The Journal of organic chemistry*. - 2011. - V. 76. - № 14. - P. 5547-5557.
73. Laska, U. Rhodium containing magnetic nanoparticles: effective catalysts for hydrogenation and the 1,4-addition of boronic acids / U. Laska, C.G. Frost, P.K. Plucinski, G.J. Price // *Catalysis letters*. - 2008. - V. 122. - № 1. - P. 68-75.
74. Aronica, L.A. Solvated gold atoms in the preparation of efficient supported catalysts: Correlation between morphological features and catalytic activity in the hydrosilylation of 1-hexyne / L.A. Aronica, E. Schiavi, C. Evangelisti, A.M. Caporusso, P. Salvadori, G. Vitulli, L. Bertinetti, G. Martra // *Journal of Catalysis*. - 2009. - V. 266. - № 2. - P. 250-257.
75. Mizera, J. Au/FeO_x catalysts of different degree of iron oxide reduction / J. Mizera, N. Spiridis, R. Socha, R. Grabowski, K. Samson, J. Korecki, B. Grzybowska, J. Gurgul, L. Kępiński, M.A. Małecka // *Catalysis today*. - 2012. - V. 187. - № 1. - P. 20-29.
76. Najafshirtari, S. The effect of Au domain size on the CO oxidation catalytic activity of colloidal Au–FeO_x dumbbell-like heterodimers / S. Najafshirtari, P. Guardia, A. Scarpellini, M. Prato, S. Marras, L. Manna, M. Colombo // *Journal of Catalysis*. - 2016. - V. 338. - P. 115-123.
77. Gawande, M.B. A recyclable ferrite-Co magnetic nanocatalyst for the oxidation of alcohols to carbonyl compounds / M.B. Gawande, A. Rathi, N. Bundaleski // *ChemPlusChem*. - 2012. - V. 77. - № 10. - P. 865-871.

78. Gawande, M.B. Regio- and Chemoselective Reduction of Nitroarenes and Carbonyl Compounds over Recyclable Magnetic Ferrite–Nickel Nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{–Ni}$) by Using Glycerol as a Hydrogen Source / M.B. Gawande, A.K. Rathi, P.S. Branco, I.D. Nogueira, A. Velhinho, J.J. Shrikhande, U.U. Indulkar, R.V. Jayaram, C.A.A. Ghumman, N. Bundaleski, O.M.N.D. Teodoro // *Chemistry–A European Journal*. - 2012. - V. 18. - № 40. - P. 12628-12632.
79. Aliaga, M.J. Impregnated copper on magnetite: an efficient and green catalyst for the multicomponent preparation of propargylamines under solvent free conditions / M.J. Aliaga, D.J. Ramón, M. Yus // *Organic & biomolecular chemistry*. - 2010. - V. 8. - № 1. - P. 43-46.
80. Cano, R. Impregnated copper on magnetite as recyclable catalyst for the addition of alkoxy diboron reagents to C–C double bonds / R. Cano, D.J. Ramon, M. Yus // *The Journal of organic chemistry*. - 2010. - V. 75. - № 10. - P. 3458-3460.
81. Cano, R. Impregnated copper or palladium–copper on magnetite as catalysts for the domino and stepwise Sonogashira-cyclization processes: a straightforward synthesis of benzo[b]furans and indoles / R. Cano, M. Yus, D.J. Ramon // *Tetrahedron*. - 2012. - V. 68. - № 5. - P. 1393-1400.
82. Handa, S. Sustainable Fe–ppm Pd nanoparticle catalysis of Suzuki-Miyaura cross-couplings in water / S. Handa, Y. Wang, F. Gallou, B.H. Lipshutz // *Science*. - 2015. - V. 349. - № 6252. - P. 1087-1091.
83. Feng, J. Safe and selective nitro group reductions catalyzed by sustainable and recyclable Fe/ppm Pd nanoparticles in water at room temperature / J. Feng, S. Handa, F. Gallou, B.H. Lipshutz // *Angewandte Chemie*. - 2016. - V. 128. - № 31. - P. 9125-9129.
84. Adenot, A. Fe/ppm Cu nanoparticles as a recyclable catalyst for click reactions in water at room temperature / A. Adenot, E.B. Landstrom, F. Gallou, B.H. Lipshutz // *Green Chemistry*. - 2017. - V. 19. - № 11. - P. 2506-2509.

85. Handa, S. Sonogashira couplings catalyzed by Fe nanoparticles containing ppm levels of reusable Pd, under mild aqueous Micellar conditions / S. Handa, B. Jin, P.P. Bora, Y. Wang, X. Zhang, F. Gallou, J. Reilly, B.H. Lipshutz // *ACS Catalysis*. - 2019. - V. 9. - № 3. - P. 2423-2431.
86. Pang, H. Synergistic effects in Fe nanoparticles doped with ppm levels of (Pd+Ni). A new catalyst for sustainable nitro group reductions / H. Pang, F. Gallou, H. Sohn, J. Camacho-Bunquin, M. Delferro, B.H. Lipshutz // *Green Chemistry*. - 2018. - V. 20. - № 1. - P. 130-135.
87. Bhat, P.B. Magnetically retrievable nickel hydroxide functionalised AFe₂O₄ (A = Mn, Ni) spinel nanocatalyst for alcohol oxidation / P.B. Bhat, B.R. Bhat // *Applied Nanoscience*. - 2016. - V. 6. - № 3. - P. 425-435.
88. Li, Q. Tailoring a magnetically separable NiFe₂O₄ nanoparticle catalyst for Knoevenagel condensation / Q. Li, X. Wang, Y. Yu, Y. Chen, L. Dai // *Tetrahedron*. - 2016. - V. 72. - № 50. - P. 8358-8363.
89. Moghaddam, F.M. Application of nickel ferrite and cobalt ferrite magnetic nanoparticles in C–O bond formation: a comparative study between their catalytic activities / F.M. Moghaddam, G. Tavakoli, A. Aliabadi // *RSC advances*. - 2015. - V. 5. - № 73. - P. 59142-59153.
90. Satish, G. Direct C–H arylation of benzothiazoles by magnetically separable nano copper ferrite, a recyclable catalyst / G. Satish, K. Harsha Vardhan Reddy, B.S.P. Anil, K. Ramesh, R. Uday Kumar, Y.V.D. Nageswar // *Tetrahedron letters*. - 2015. - V. 56. - № 34. - P. 4950-4953.
91. Amiri, M. Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application / M. Amiri, K. Eskandari, M. Salavati-Niasari // *Advances in colloid and interface science*. - 2019. - V. 271. - P. 101982.
92. Antebi, S. Carbonylation reactions of iodoarenes with PAMAM dendrimer-palladium catalysts immobilized on silica / S. Antebi, P. Arya, L.E. Manzer, H.

- Alper // *The Journal of organic chemistry*. - 2002. - V. 67. - № 19. - P. 6623-6631.
93. Wang, D. Magnetic and dendritic catalysts / D. Wang, C. Deraedt, J. Ruiz, D. Astruc // *Accounts of chemical research*. - 2015. - V. 48. - № 7. - P. 1871-1880.
94. Beakley, L.W. Nanocomposite catalysts: Dendrimer encapsulated nanoparticles immobilized in sol-gel silica / L.W. Beakley, S.E. Yost, R. Cheng, B.D.Chandler // *Applied Catalysis A: General*. - 2005. - V. 292. - P. 124-129.
95. Huang, W. Dendrimer templated synthesis of one nanometer Rh and Pt particles supported on mesoporous silica: catalytic activity for ethylene and pyrrole hydrogenation / W. Huang, J.N. Kuhn, C.-K. Tsung, Y. Zhang, S.E. Habas, P.Yang, G.A. Somorjai // *Nano Letters*. - 2008. - V. 8. - № 7. - P. 2027-2034.
96. Jiang, Y. A novel nanoscale catalyst system composed of nanosized Pd catalysts immobilized on Fe₃O₄@SiO₂-PAMAM / Y. Jiang, J. Jiang, Q. Gao, M. Ruan, H. Yu L. Qi // *Nanotechnology*. - 2008. - V. 19. - № 7. - 075714.
97. Yi, D.K. Synthesis and applications of magnetic nanocomposite catalysts / D.K. Yi, S.S. Lee, J.Y. Ying // *Chemistry of materials*. - 2006. - V. 18. - № 10. - P. 2459-2461.
98. Jin, M.J. A practical heterogeneous catalyst for the Suzuki, Sonogashira, and Stille coupling reactions of unreactive aryl chlorides / M.J. Jin, D.H. Lee // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2010. - V. 49. - № 6. - P. 1119-1122.
99. Schaetz, A. Cu (II)-Azabis (oxazoline)-Complexes Immobilized on Superparamagnetic Magnetite@Silica-Nanoparticles: A Highly Selective and Recyclable Catalyst for the Kinetic Resolution of 1,2-Diols / A. Schaetz, M. Hager, O. Reiser // *Advanced Functional Materials*. - 2009. - V. 19. - № 13. - P. 2109-2115.

100. Lee, K.S. Synthesis of hybrid Fe₃O₄–silica–NiO superstructures and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts / K.S. Lee, M.H. Woo, H.S. Kim, E.Y. Lee, I.S. Lee // *Chemical communications*. - 2009. - № 25. - P. 3780-3782.
101. Wang, Y. Recyclable nano-size Pd catalyst generated in the multilayer polyelectrolyte films on the magnetic nanoparticle core / Y. Wang, J.-K. Lee // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2007. - V. 263. - № 1-2. - P. 163-168.
102. Xuan, S. Preparation, characterization, and catalytic activity of core/shell Fe₃O₄@polyaniline@Au nanocomposites / S. Xuan, Y.-X. J. Wang, J.C. Yu, K.C.-F. Leung // *Langmuir*. - 2009. - V. 25. - № 19. - P. 11835-11843.
103. Guo, W. Controllable synthesis of core–satellite Fe₃O₄@polypyrrole/Pd nanoarchitectures with aggregation-free Pd nanocrystals confined into polypyrrole satellites as magnetically recoverable and highly efficient heterogeneous catalysts / W. Guo, J. Jiao, K. Tian, Y. Tang, Y. Jia, R. Li, Z. Xu, H. Wang // *RSC advances*. - 2015. - V. 5. - № 124. - P. 102210-102218.
104. Zhang, H. Fe₃O₄/polypyrrole/Au nanocomposites with core/shell/shell structure: synthesis, characterization, and their electrochemical properties / H. Zhang, X. Zhong, J.-J. Xu, H.-Y. Chen // *Langmuir*. - 2008. - V. 24. - № 23. - P. 13748-13752.
105. Manna, J. Palladium (0) nanoparticles supported on polydopamine coated Fe₃O₄ as magnetically isolable, highly active and reusable catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane / J. Manna, S. Akbayrak, S. Özkar // *RSC advances*. - 2016. - V. 6. - № 104. - P. 102035-102042.
106. Parandhaman, T. Metal nanoparticle loaded magnetic-chitosan microsphere: water dispersible and easily separable hybrid metal nano-biomaterial for catalytic applications / T. Parandhaman, N. Pentela, B. Ramalingam, D. Samanta, S.K. Das // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. - 2017. - V. 5. - № 1. - P. 489-501.

107. Gholinejad, M. Green synthesis of carbon quantum dots from vanillin for modification of magnetite nanoparticles and formation of palladium nanoparticles: Efficient catalyst for Suzuki reaction / M. Gholinejad, C. Najera, F. Hamed, M. Seyedhamzeh, M. Bahrami, M. Kompany-Zareh // *Tetrahedron*. - 2017. - V. 73. - № 38. - P. 5585-5592.
108. Pourjavadi, A. Magnetic starch nanocomposite as a green heterogeneous support for immobilization of large amounts of copper ions: heterogeneous catalyst for click synthesis of 1,2,3-triazoles / A. Pourjavadi, A. Motamedi, S.H. Hosseini, M. Nazari // *RSC advances*. - 2016. - V. 6. - № 23. - P. 19128-19135.
109. Zeltner, M. Magneto-thermally responsive C/Co@PNIPAM-nanoparticles enable preparation of self-separating phase-switching palladium catalysts / M. Zeltner, A. Schätz, M.L. Hefti, W.J. Stark // *Journal of Materials Chemistry*. - 2011. - V. 21. - № 9. - P. 2991-2996.
110. Tomalia, D.A. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules / D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith // *Polymer journal*. - 1985. - V. 17. - № 1. - P. 117-132.
111. de Brabander-van den Berg, E.M.M. Poly(propyleneimine) dendrimers: large-scale synthesis by heterogeneously catalyzed hydrogenations / E.M.M. de Brabander-van den Berg, E.W. Meijer // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1993. - V. 32. - № 9. - P. 1308-1311.
112. Newkome, G. Building blocks for dendritic macromolecules / G. Newkome, C.N. Moorefield, G.R. Baker // *Aldrichimica Acta*. - 1992. - V. 25. - № 2. - P. 31-38.
113. Hawker, C. A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules / C. Hawker, J.M.J. Fréchet // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. - 1990. - № 15. - P. 1010-1013.
114. Keller, M. Pyrene-Tagged Dendritic Catalysts Noncovalently Grafted onto Magnetic Co/C Nanoparticles: An Efficient and Recyclable System for Drug Synthesis / M. Keller, V. Collière, O. Reiser, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, A.

- Ouali // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013. - V. 52. - № 13. - P. 3626-3629.
115. Wang, D. A tris(triazolate) ligand for a highly active and magnetically recoverable palladium catalyst of selective alcohol oxidation using air at atmospheric pressure / D. Wang, C. Deraedt, L. Salmon, C. Labrugère, L. Etienne, J. Ruiz, D. Astruc // *Chemistry—A European Journal*. - 2015. - V. 21. - № 17. - P. 6501-6510.
116. Deraedt, C. Robust, efficient, and recyclable catalysts from the impregnation of preformed dendrimers containing palladium nanoparticles on a magnetic support / C. Deraedt, D. Wang, L. Salmon, L. Etienne, C. Labrugère, J. Ruiz, D. Astruc // *ChemCatChem*. - 2015. - V. 7. - № 2. - P. 303-308.
117. Tang, W. Magnetically recyclable Fe@Pd/C as a highly active catalyst for Suzuki coupling reaction in aqueous solution / W. Tang, J. Li, X. Jin, J. Sun, J. Huang, R. Li // *Catalysis Communications*. - 2014. - V. 43. - P. 75-78.
118. Wang, D. Efficient and Magnetically Recoverable “Click” PEGylated γ -Fe₂O₃-Pd Nanoparticle Catalysts for Suzuki–Miyaura, Sonogashira, and Heck Reactions with Positive Dendritic Effects / D. Wang, C. Deraedt, L. Salmon, C. Labrugère, L. Etienne, J. Ruiz, D. Astruc // *Chemistry—A European Journal*. - 2015. - V. 21. - № 4. - P. 1508-1519.
119. Karimi, B. A highly water-dispersible/magnetically separable palladium catalyst based on a Fe₃O₄@SiO₂ anchored TEG-imidazolium ionic liquid for the Suzuki–Miyaura coupling reaction in water / B. Karimi, F. Mansouri, H. Vali // *Green Chemistry*. - 2014. - V. 16. - № 5. - P. 2587-2596.
120. Kuchkina, N.V. Hyperbranched pyridylphenylene polymers based on the first-generation dendrimer as a multifunctional monomer / N.V. Kuchkina, M.S. Zinatullina, E.S. Serkova, P.S. Vlasov, A.S. Peregudov, Z.B. Shifrina // *RSC Advances*. - 2015. - V. 5. - № 120. - P. 99510-99516.

121. Rusanov, A.L. New bis-tetraarylcyclopentadienones / A.L. Rusanov, M.L. Keshtov, S.V. Keshtova, P.V. Petrovskii, A.N. Shchegolikhin, A.A. Kirillov, V.V. Kireev // Russian chemical bulletin. - 1998. - V. 47. - № 2. - P. 318-320.
122. Fréchet, J.M.J. Dendrimers and other Dendritic Polymers / J.M.J. Fréchet, D.A. Tomalia. - West Sussex: John Wiley & Sons, 2001. – 688 p.
123. Fréchet, J.M.J. Dendrimers and hyperbranched polymers: two families of three-dimensional macromolecules with similar but clearly distinct properties / J.M.J. Fréchet, C.J. Hawker, I. Gitsov, J.W. Leon // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. - 1996. - V. 33. - № 10. - P. 1399-1425.
124. Gubarev, A.S. The Diels-Alder hyperbranched pyridylphenylene polymer fractions as alternative to dendrimers / A.S. Gubarev, A.A. Lezov, A.S. Senchukova, P.S. Vlasov, E.S. Serkova, N.V. Kuchkina, Z.B. Shifrina, N.V. Tsvetkov // Macromolecules. - 2019. - V. 52. - № 4. - P. 1882-1891.
125. Tsvetkov, V.N. Hydrodynamic invariant of polymer molecules / V.N. Tsvetkov, P.N. Lavrenko, S.V. Bushin // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. - 1984. - V. 22. - № 11. - P. 3447-3486.
126. Pavlov, G.M. The sedimentation parameter of linear polymer molecules in absence of excluded volume effects / G.M. Pavlov, S.Y. Frenkel // Acta polymerica. - 1988. - V. 39. - № 3. - P. 107-111.
127. Tsvetkov, N.V. Hydrodynamic properties of rigid pyridine-containing poly(phenylene) dendrimers in solutions / N.V. Tsvetkov, S.K. Filippov, T.M. Kudryavtseva, V.O. Ivanova, Z.B. Shifrina, M.S. Averina, N.V. Firsova, A.L. Rusanov // Polymer Science Series A. - 2006. - V. 48. - № 4. - P. 450-455.
128. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства сверхразветвленного пиридинсодержащего полифенилена в области от $T \rightarrow 0$ до 650 К / Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, С.С. Сологубов, Е.С. Серкова, Н.В. Кучкина, З.Б. Шифрина // Журнал физической химии. - 2020. - Т. 94. - № 2. - С. 195-203.

129. Polarz, S. On the role of oxygen defects in the catalytic performance of zinc oxide / S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M.W.E. van den Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, M. Driess // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2006. - V. 45. - № 18. - P. 2965-2969.
130. Kurtz, M. Active Sites on Oxide Surfaces: ZnO-Catalyzed Synthesis of Methanol from CO and H₂ / M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K. Fink, B. Meyer, C. Wöll // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2005. - V. 44. - № 18. - P. 2790-2794.
131. Strunk, J. The surface chemistry of ZnO nanoparticles applied as heterogeneous catalysts in methanol synthesis / J. Strunk, K. Kähler, X. Xia, M. Muhler // *Surface Science*. - 2009. - V. 603. - № 10-12. - P. 1776-1783.
132. Shtykova, E.V. Hydrophilic monodisperse magnetic nanoparticles protected by an amphiphilic alternating copolymer / E.V. Shtykova, X. Huang, X. Gao, J.C. Dyke, A.L. Schmucker, B. Dragnea, N. Remmes, D.V. Baxter, B. Stein, P.V. Konarev, D.I. Svergun, L.M. Bronstein // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2008. - V. 112. - № 43. - P. 16809-16817.
133. Park, J. Silica encapsulation of ferrimagnetic zinc ferrite nanocubes enabled by layer-by-layer polyelectrolyte deposition / J. Park, M.D. Porter, M.C. Granger // *Langmuir*. - 2015. - V. 31. - № 11. - P. 3537-3545.
134. Sorescu, M. Sequence of phases in the hydrothermal synthesis of zinc-doped magnetite system / M. Sorescu, L. Diamandescu, D. Tarabasanu-Mihaila, V. Teodorescu // *Materials Chemistry and Physics*. - 2007. - V. 106. - № 2-3. - P. 273-278.
135. Solano, E. Neutron and X-ray diffraction study of ferrite nanocrystals obtained by microwave-assisted growth. A structural comparison with the thermal synthetic route / E. Solano, C. Frontera, T. Puig, X. Obradors, S. Ricart, J. Ros // *Journal of applied crystallography*. - 2014. - V. 47. - № 1. - P. 414-420.

136. Chang, C.-J. Synthesis and characterization of Cr-doped ZnO nanorod-array photocatalysts with improved activity / C.-J. Chang, T.-L. Yang, Y.-C. Weng // *Journal of Solid State Chemistry*. - 2014. - V. 214. - P. 101-107.
137. Huang, X. Influence of Fe and Co and Cr doped amount on the photoactivating property of nanometer ZnO powder / X. Huang, C. Gao, Z. Chen // *Applied Mechanics and Materials*. - 2012. - V. 182-183. - P. 130-134.
138. Baird, N. Enhancing the catalytic activity of Zn-containing magnetic oxides in a methanol synthesis: Identifying the key factors / N. Baird, Y.B. Losovyj, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, O.L. Lependina, M.G. Sulman, Z.B. Shifrina, L.M. Bronstein // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2017. - V. 9. - № 3. - P. 2285-2294.
139. Cybulski, A. Liquid-phase methanol synthesis: catalysts, mechanism, kinetics, chemical equilibria, vapor-liquid equilibria, and modeling – A Review / A. Cybulski // *Catalysis Reviews – Science and Engineering*. - 1994. - V. 36. - № 4. - P. 557-615.
140. Sliem, M.A. Preparation, microstructure characterization and catalytic performance of Cu/ZnO and ZnO/Cu composite nanoparticles for liquid phase methanol synthesis / M.A. Sliem, S. Turner, D. Heeskens, S.B. Kalidindi, G.V. Tendeloo, M. Muhler, R.A. Fischer // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2012. - V. 14. - № 22. - P. 8170-8178.
141. Li, B. Low-temperature and low-pressure methanol synthesis in the liquid phase catalyzed by copper alkoxide systems / B. Li, K.-J. Jens // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2014. - V. 53. - № 5. - P. 1735-1740.
142. Bozzano, G. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies / G. Bozzano, F. Manenti // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2016. - V. 56. - P. 71-105.
143. Roode-Gutzmer, Q.I. Renewable methanol synthesis / Q.I. Roode-Gutzmer, D. Kaiser, M. Bertau // *ChemBioEng Reviews*. - 2019. - V. 6. - № 6. - P. 209-236.

144. Yang, R. A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from CO/CO₂/H₂ / R. Yang, X. Yu, Y. Zhang, W. Li, N. Tsubaki // *Fuel*. - 2008. - V. 87. - № 4-5. - P. 443-450.
145. Pin, J.-M. Valorization of biorefinery side-stream products: Combination of humins with polyfurfuryl alcohol for composite elaboration / J.-M. Pin, N. Guigo, A. Mija, L. Vincent, N. Sbirrazzuoli, J.C. van der Waal, E. de Jong // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. - 2014. - V. 2. - № 9. - P. 2182-2190.
146. Chen, H. Optical bistability in a nonlinear-shell-coated metallic nanoparticle / H. Chen, Y. Zhang, B. Zhang, L. Gao // *Scientific reports*. - 2016. - V. 6. - № 1. - P. 1-10.
147. Li, F. Performance of Cu/TiO₂-SiO₂ catalysts in hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / F. Li, B. Cao, R. Ma, J. Liang, H. Song, H. Song // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. - 2016. - V. 94. - № 7. - P. 1368-1374.
148. Maligal-Ganesh, R.V. A ship-in-a-bottle strategy to synthesize encapsulated intermetallic nanoparticle catalysts: exemplified for furfural hydrogenation / R.V. Maligal-Ganesh, C. Xiao, T.W. Goh, L.-L. Wang, J. Gustafson, Y. Pei, Z. Qi, D.D. Johnson, S. Zhang, F. Tao, W. Huang // *ACS Catalysis*. - 2016. - V. 6. - № 3. - P. 1754-1763.
149. Aldosari, O.F. Pd–Ru/TiO₂ catalyst—an active and selective catalyst for furfural hydrogenation / O.F. Aldosari, S. Iqbal, P.J. Miedziak, G.L. Brett, D. R. Jones, X. Liu, J.K. Edwards, D.J. Morgan, D.K. Knight, G. J. Hutchings // *Catalysis Science & Technology*. - 2016. - V. 6. - № 1. - P. 234-242.
150. Taylor, M.J. Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt nanoparticles under mild conditions / M.J. Taylor, L.J. Durndell, M.A. Isaacs, C.M.A. Parlett, K. Wilson, A.F. Lee, G. Kyriakou // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2016. - V. 180. - P. 580-585.

151. Gong, W. Efficient synthesis of furfuryl alcohol from H₂-hydrogenation/transfer hydrogenation of furfural using sulfonate group modified Cu catalyst / W. Gong, C. Chen, Y. Zhang, H. Zhou, H. Wang, H. Zhang, Y. Zhang, G. Wang, H. Zhao // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. - 2017. - V. 5. - № 3. - P. 2172-2180.
152. Halilu, A. Highly selective hydrogenation of biomass-derived furfural into furfuryl alcohol using a novel magnetic nanoparticles catalyst / A. Halilu, T.H. Ali, A.Y. Atta, P. Sudarsanam, S.K. Bhargava, S.B.A. Hamid // Energy & Fuels. - 2016. - V. 30. - № 3. - P. 2216-2226.
153. Alibegovic, K. Efficient furfuryl alcohol synthesis from furfural over magnetically recoverable catalysts: Does the catalyst stabilizing medium matter? / K. Alibegovic, Y.B. Losovyj, M. Pink, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, Z.B. Shifrina, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // ChemistrySelect. - 2017. - V. 2. - № 20. - P. 5485-5491.
154. Bhogeswararao, S. Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts / S. Bhogeswararao, D. Srinivas // Journal of Catalysis. - 2015. - V. 327. - P. 65-77.
155. Fuente-Hernández, A. Reduction of furfural to furfuryl alcohol in liquid phase over a biochar-supported platinum catalyst / A. Fuente-Hernández, R. Lee, N. Béland, I. Zamboni, J.-M. Lavoie // Energies. - 2017. - V. 10. - № 3. - P. 286.
156. Merlo, A.B. Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase / A.B. Merlo, V. Vetere, J.F. Ruggera, M.L. Casella // Catalysis Communications. - 2009. - V. 10. - № 13. - P. 1665-1669.
157. Shifrina, Z.B. Poly(phenylene-pyridyl) dendrimers: synthesis and templating of metal nanoparticles / Z.B. Shifrina, M.S. Rajadurai, N.V. Firsova, L.M. Bronstein, X. Huang, A.L. Rusanov, K. Muellen // Macromolecules. - 2005. - V. 38. - № 24. - P. 9920-9932.

158. Kratky, O. The determination of the partial specific volume of proteins by the mechanical oscillator technique / O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger // *Methods in enzymology*. - Academic Press, 1973. – V. 27. – P. 98-110.
159. Schuck, P. Size-distribution analysis of macromolecules by sedimentation velocity ultracentrifugation and Lamm equation modeling / P. Schuck // *Biophysical journal*. - 2000. - V. 78. - № 3. - P. 1606-1619.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ЧАМКИНОЙ (СЕРКОВОЙ) ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

1. Kuchkina, N.V. Hyperbranched pyridylphenylene polymers based on the first-generation dendrimer as a multifunctional monomer / N.V. Kuchkina, M.S. Zinatullina, E.S. Serkova, P.S. Vlasov, A.S. Peregudov, Z.B. Shifrina // RSC Advances. - 2015. - V. 5. - № 120. - P. 99510-99516.
2. Baird, N. Enhancing the catalytic activity of Zn-containing magnetic oxides in a methanol synthesis: Identifying the key factors / N. Baird, Y.B. Losovyj, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, O.L. Lependina, M.G. Sulman, Z.B. Shifrina, L.M. Bronstein // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2017. - V. 9. - № 3. - P. 2285-2294.
3. Alibegovic, K. Efficient furfuryl alcohol synthesis from furfural over magnetically recoverable catalysts: Does the catalyst stabilizing medium matter? / K. Alibegovic, Y.B. Losovyj, M. Pink, N.V. Kuchkina, E.S. Serkova, Z.B. Shifrina, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // ChemistrySelect. - 2017. - V. 2. - № 20. - P. 5485-5491.
4. Gubarev, A.S. The Diels-Alder hyperbranched pyridylphenylene polymer fractions as alternative to dendrimers / A.S. Gubarev, A.A. Lezov, A.S. Senchukova, P.S. Vlasov, E.S. Serkova, N.V. Kuchkina, Z.B. Shifrina, N.V. Tsvetkov // Macromolecules. - 2019. - V. 52. - № 4. - P. 1882-1891.
5. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства сверхразветвленного пиридинсодержащего полифенилена в области от $T \rightarrow 0$ до 650 К / Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, С.С. Сологубов, Е.С. Серкова, Н.В. Кучкина, З.Б. Шифрина // Журнал физической химии. - 2020. - Т. 94. - № 2. - С. 195-203.
6. Серкова Е.С., Кучкина Н.В., Юзык-Климова Е.Ю., Сорокина С.А., Бронштейн Л.М., Шифрина З.Б. Магнитоотделяемые наноккомпозиты на основе сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров // V Всероссийская с международным участием конференция и школа для молодых ученых

«Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», Московская область, Россия, 2015, С. 109.

7. Kuchkina N.V., Serkova E.S., Krasnova I.Yu, Bronstein L.M., Shifrina Z.B. Hyperbranched polypyridylphenylenes: synthesis and templating of metal nanoparticles // 11-th International Symposium «Polycondensation-2016», Moscow/St. Petersburg, Russia, 2016, P. 142.

8. Tsvetkov N.V., Gubarev A.S., Lebedeva E.V., Lesov A.A., Mikhailova M.E., Akhmadeeva L.I., Kuchkina N.V., Serkova E.S., Shifrina Z.B. The hydrodynamic properties of hyperbranched pyridylphenylene polymer solutions // 11-th International Symposium «Polycondensation-2016», Moscow/St. Petersburg, Russia, 2016, P. 131.

9. Kuchkina N.V., Serkova E.S., Sidorov A.I., Bronstein L.M., Shifrina Z.B. Catalytic activity of Zn-containing magnetic oxides in the methanol synthesis // VI Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», Химки, Россия, 2016, С. 131.

10. Bronstein L.M., Baird N., Dittmar J., Losovyj Y.B., Pink M., Firsova N.V., Serkova E.S., Grigoriev M.E., Sidorov A.I., Sulman M.G., Shifrina Z.B. Doped Zn-containing magnetic oxides in methanol synthesis: Does the capping polymer matter? // 253rd ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, USA, 2017.

11. Kuchkina N.V., Serkova E.S., Krasnova I.Yu, Boldyrev K.L., Vlasov P.S., Peregudov A.S., Shifrina Z.B. The first-generation dendrimer as a multifunctional monomer for synthesis of hyperbranched pyridylphenylene polymers // International conference «Modern trends in dendrimer chemistry and applications», Moscow, Russia, 2017, P. 67.

12. Mikhailova M.E., Gubarev A.S., Lezov A.A., Senchukova A.S., Tsvetkov N.V., Serkova E.S., Shifrina Z.B. The Hyperbranched Pyridylphenylene polymers as stabilizers for Iron oxide nanoparticles in solutions // International conference «Modern trends in dendrimer chemistry and applications», Moscow, Russia, 2017, P. 76.