

УДК 544.3.01 : 544.3.032.1 : 544.3.032.4 : 541.64

ТРЕТ БУТИЛКАЛИКС-8-АРЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИУНДЕКАНОИЛ-2-ОКСАЗОЛИН- ω -ПИПЕРАЗИНОМ, ДЛЯ СИНТЕЗА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Т.Н. Некрасова, В.Д. Паутов, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
г. Санкт-Петербург

Обнаружено, что трет-бутилкаликс-8-арены, модифицированные по нижнему ободу восьмью лучами сополимера полиундеканоил-2-оксазолин- ω -пиперазина, обладающие НКТР, способны восстанавливать ионы серебра с образованием наночастиц нуль-валентного серебра. Дисперсии стабилизированных сополимером наночастиц серебра сохраняют термочувствительность. Анализ спектров поверхностного плазмонного резонанса, характеризующих присутствие наночастиц серебра в растворе, полученных в процессе нагревание-охлаждение водных дисперсий серебра показал, что наночастицы серебра оказываются более плотно упакованными

Ключевые слова: амфифильные звездообразные сополимеры, оксазолины, водные дисперсии наночастиц серебра

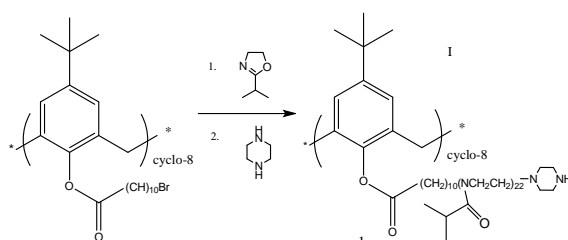
DOI: 10.26456/vtchem16

Каликсарены широко используются в качестве прекурсора для создания различных супрамолекулярных систем, а также «умных» материалов. Эти супрамолекулярные структуры обычно стабилизированы нековалентными взаимодействиями, такими как водородные связи, электростатическое взаимодействие, силы Ван-дер-Ваальса и т.д. Модификация каликсаренов по нижнему или верхнему ободу (rim) цепями поли-2-изопропил-2-полиоксазолина позволяет получать водорастворимые звездообразные сополимеры, обладающие рН и термочувствительностью, при этом способность к комплексообразованию не пропадает. Поли-2-изопропил-2-оксазолин является структурным аналогом полипептидов, биосовместим, биodeградируем, малотоксичен и стабилен в биологических средах. Использование таких сополимеров для биомедицинских приложений требует проведения исследований их комплексообразующих свойств с низкомолекулярными соединениями, биогенными элементами (серебром, медью), температурной обратимости комплексообразования и ассоциативных явлений.[1-3]

В данной работе исследовано взаимодействие ионов серебра с трет-бутилкаликс-8-ареном, модифицированным по нижнему ободу полиундеканоил-2-оксазолин- ω -пиперазином, в воде. Было установлено, что концевые группы ω -пиперазина способны восстанавливать ионы серебра с образованием устойчивых водных дисперсий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод синтеза и характеристика используемых сополимеров полиундеканоил-2-оксазолин- ω -пиперазина с трет-бутилкаликс-8-ареновым ядром (КА-8) описаны в работе [4- 6]. Структурная формула приведена на схеме:



Наночастицы серебра (НЧС) получали смешением водных растворов сополимера ($c_{\text{пол}} = 2$ масс. %) и 0.3М AgNO_3 . Содержание AgNO_3 в смеси составляло 12 масс. %. Раствор оставляли при комнатной температуре и следили за изменением окраски раствора, которая с течением времени менялась от бесцветной к красно-коричневой, одновременно регистрировали УВИ-спектры поглощения растворов. Спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-256 УВИ (ООО "ЛОМО Фототоника"). Измерения проводили в 1 см кварцевой кювете. Концентрацию водной дисперсии, содержащей НЧС, варьировали в пределах $(0.05 - 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После смешения бесцветных водных растворов сополимера и AgNO_3 через сутки появлялось слабое красно-коричневое окрашивание, постепенно усиливающееся со временем. Одновременно в УВИ спектрах (рис. 1) появлялась полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР), характерная для водных дисперсий наночастиц серебра [7]. На рис. 2 приведено изменение оптической плотности во времени. Видно, что процесс формирования наночастиц протекает в несколько стадий. После индукционного периода (~ 20 часов) наблюдается рост оптической плотности. Следующая стадия продолжается в растворе в течение длительного времени. На начальной стадии формирования наночастиц (~ 4 суток) положение максимума полосы поглощения $\lambda_{\text{макс}}$ менялось от 421 нм до 416, а интенсивность

полосы возрастала. На этом этапе завершается процесс восстановления ионов Ag^+ , о чем свидетельствовало отсутствие осадка при добавлении в реакцию смесь соляной кислоты. Дальнейшее увеличение интенсивности полосы ППР связано с процессом созревания «наночастиц». При длительном хранении раствора значение $\lambda_{\text{макс}}$ возросло до 424 нм, раствор оставался гомогенным.

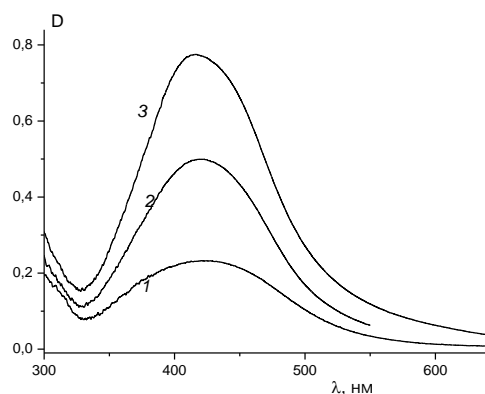


Рис. 1. Изменение спектров ППР от времени протекания реакции при 22°C. 48 ч (1), 144 ч (2), 268ч (3)

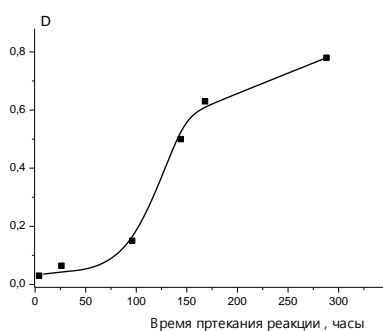


Рис. 2. Зависимость оптической плотности водных дисперсий, содержащих наночастицы серебра от времени протекания реакции

Влияние конформации макромолекул на стабильность дисперсий наночастиц серебра. В работе [5] было показано, что конформационное состояние КА-8 зависит от природы растворителя. В водном растворе он находится в виде агрегатов, состоящих из 3-5 макромолекул, в то время как в метаноле — в виде индивидуальных мономолекулярных мицелл. В связи с этим было исследовано влияние природы растворителя на свойства водной дисперсии наночастиц серебра. На рис. 3 приведены УВИ спектры дисперсий серебра в воде (1), метаноле (2) и ДМФА (3) (растворы 7 суток). Для получения растворов в

метаноле и ДМФА к 0.1мл водной дисперсии серебра добавляли 2 мл органического растворителя, и, таким образом, содержание воды в растворах в метаноле и ДМФА не превышало 5 об. %. Из рис. 3 видно, что форма полосы ППР сохраняется, но ее положение в метаноле смещается в коротковолновую область ($\lambda_{\text{макс}} = 414$ нм), а в ДМФА — в длинноволновую ($\lambda_{\text{макс}} = 429$ нм). Наблюдаемое в метаноле смещение максимума полосы ППР в коротковолновую область и одновременное ее сужение связаны, по-видимому, с уменьшением полидисперсности системы в результате частичного разрушения агрегатов. В ДМФА смещение полосы в длинноволновую область при сохранении полуширины полосы ППР (ширина полосы на $D_{1/2}$ в воде – 112, в ДМФА - 114 нм соответственно), связано с изменением показателя преломления раствора (для воды $n_D = 1,333$, для ДМФА $n_D = 1,4269$).

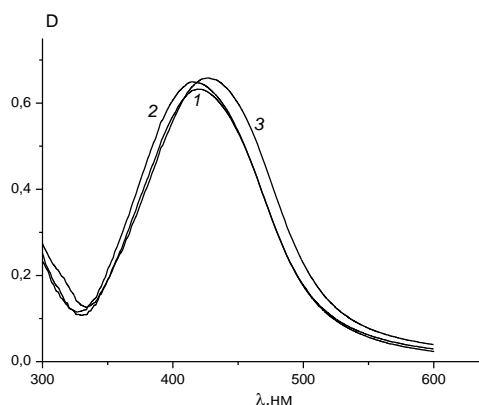


Рис. 3. УВИ-спектры ППР водных дисперсий наночастиц серебра, стабилизированных КА-8 в воде (1), метаноле(2). ДМФА(3)

Влияние нагревания на свойства серебросодержащих дисперсий.

Свойства исходных растворов сополимеров КА-8 при нагревании исследованы достаточно подробно [8]. Установлено, что температура помутнения снижается от 39°C до 35°C с увеличением концентрации полимера от 0.1 до 1 вес.% [9]. Фазовый переход обратим, если раствор не подвергался воздействию температуры выше 50°C. При модификации КА-8 ω-пиперазином термочувствительность сохраняется в том же интервале. На рис. 4 приведены спектры ППР водных дисперсий серебра для 4-х циклов нагревание-охлаждение. Раствор нагревали при 45°C, затем оставляли при комнатной температуре до исчезновения опалесценции (~ 1 час). В 4-ом цикле раствор прогревали при 90°C в течение 20 мин и также оставляли при комнатной температуре до исчезновения опалесценции. Для последнего раствора спектр регистрировали и через 24 часа. Из рис. 4 видно, что после 1-го цикла максимум полосы ППР $\lambda_{\text{макс}}$ смещается от 424 до 421 нм и полоса

сужается. При дальнейшем проведении циклов нагревание-охлаждение положение $\lambda_{\text{макс}}$ не менялось, но изменялась полуширина полосы поглощения $\Delta\lambda_{1/2}$. При этом длинноволновой край полосы поглощения смещался в коротковолновую область на 44 нм, а положение коротковолнового края полосы поглощения в процессе нагревания менялось незначительно (~ 4 нм). В табл.1 приведены результаты, показывающие изменение в спектрах ППР, после 4-х циклов нагревание-охлаждение.

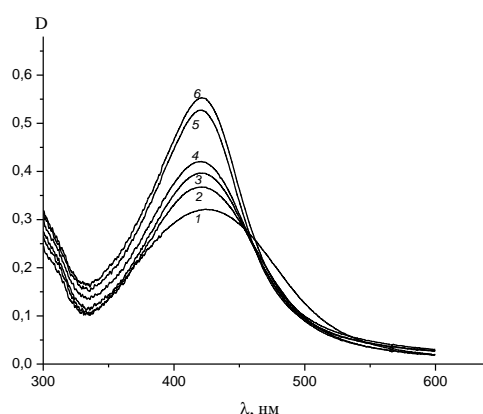


Рис. 4. Изменение УВИ-спектров ППР водных дисперсий серебра в процессе нагревание – охлаждение (цикл 45-22°C спектры 2-4) или 80-22°C, спектры 5-6), спектр исходной дисперсии (1).

Таблица. Параметры, характеризующие изменение УВИ-спектров водных дисперсий серебра, в процессе нагревание – охлаждение (цикл 45-22°C или 80-22°C).

Условия поведения эксперимента	$\lambda_{\text{макс}}$	Положение коротковолнового края полосы при $D_{1/2}$, нм	Положение длинноволнового края полосы при $D_{1/2}$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм
исходная дисперсия	424	357	489	132
1-ый цикл 45-22	421	365	474	109
2-ой цикл 45-22	421	365	468	103
3-ий цикл 45-22	421	363	467	104
4-ый 1 цикл 80-22	421	369	458	89
4-ый 1 цикл 80-22	421	369	458	89

Аналогичные изменения в спектрах ППР (уменьшение протяженности длинноволнового крыла спектра плазмонного поглощения) наблюдали авторы работы [8] при дегидратации желатиновой матрицы, в которую были внедрены наночастицы серебра. На основании проведенных расчетов сделано предположение, что изменение локальной анизотропии окружения агрегатов наночастиц за счет образования более плотных упаковок наночастиц по сравнению с рыхлыми агрегатами может привести к сужению полосы поглощения в длинноволновой области спектров ППР [9-11]. Можно предположить, что наблюдаемые нами изменения в спектрах ППР водных дисперсий серебра, стабилизированных КА-8, обусловлены компактизацией макромолекул при нагревании выше НКТР [6]. Компактизация макромолекул способствует более плотной упаковке наночастиц, которая сохраняется после охлаждения раствора (при температурах ниже НКТР). Образование в процессе «нагревание – охлаждение» квазиупорядоченных структур наночастиц серебра приводит к уменьшению локальной анизотропии окружения и соответствующим изменениям электронных свойств.

Таким образом, использование термочувствительных полимеров, обладающих НКТР, для получения и стабилизации водных дисперсий наночастиц серебра, позволяет получать системы с «управляемыми» спектральными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-04934_a

Список литературы

1. Vicens, J., Harrowfield, J. (Eds) //Calixarenes в Nanoworld; Springer: London, 2007, 1-19
2. Jan Sýkora, M. Himl, I. Stibor, I. Císařová and P. Lhoták// Tetrahedron 63 (2007) 2244–2248 //Unique self-assembly patterns based on thiacalix[4]arene–silver interactions
3. Шарафутдинова Д.Р., Базанова О.Б., Муравьев А.А., Соловьева С.Е., Антипин И.С., Коновалов А.И. //Известия Академии наук. серия химическая 2015.№ 8, с.1823
4. Ten'kovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I. // Polymer Science, Ser. B. 2012. V. 54. № 3. P. 471
5. Nekrasova.T.N., Pautov V.D., Anan'eva T.D., Imanbaev R.T., Smyslov R.Yu., Ten'kovtsev A.V. //Polymer Science, Ser. A, 2015. V. 57. № 1. P. 6.
6. Filippov A.P, Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2013. V. 18. № 8. P. 567.

7. Yu. A. Krutyakov, A. A. Kudrinskiy, A. Yu. Olenin, and G. V. Lisichkin, // Russ. Chem. Rev. 2008.V. 77 (3), 233
8. С.В.Карпов, В.С. Герасимов, А.С. Грачев, И.Л. Исаев, О.П. Подавалова, В.В. Слабко //Коллоидный журнал. 2007 Т.69. № 2. С. 190
9. С.В.Карпов, В.С. Герасимов, И.Л. Исаев, О.П. Подавалова, В.В. Слабко //Коллоидный журнал. 2007 Т.69. № 2. С. 178
10. Taleb A., Petit C., Pileni M.P. //J. Phys. Chem. B. 1998. V.102.P.2214.
11. Markel V.A., Shalaev V.M., Stechel E.V., Stechel E. B., Kim W., Armstrong R. L. //Phys Rev. (1996) B53. P. 2425.

**tert-BUTYLKALIX-[8]-ARENE, MODIFIED BY
POLYUNDECANOYL-2-OXAZOLINE- ω -PYPERAZINE FOR THE
SYNTHESIS OF THERMO-SENSITIVE DISPERSION OF SILVER
NANOPARTICLES**

T.N. Nekrasova, V.D. Pautov, M.M. Dudkina, A.V. Ten'kovtsev

Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Bolshoi pr. 31, 199004 St. Petersburg, Russia

It has been found that copolymer of tert-butylkalix-[8]-arenes, modified on the low rim by eight arms of polyundecanoyl-2-oxazoline- ω -piperazine, possessing LCST, are able to reduce silver ions to form zero-valent silver nanoparticles. Aqueous dispersions of silver nanoparticles retain thermal sensitivity. Analysis of the surface plasmon resonance spectra characterizing the presence of silver nanoparticles in solution obtained in the process of heating-cooling of aqueous silver dispersions showed that the silver nanoparticles included in the aggregates are more densely packed.

Keywords: amphiphilic star copolymers, oxazoline, aqueous dispersions of silver nanoparticles

Об авторах:

НЕКРАСОВА Татьяна Николаевна, старший научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: polar@mail.macro.ru

ПАУТОВ Владимир Дмитриевич, зав. лаб. ИВС РАН, e-mail: ya.pauto@yandex.ru

Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. № 2.

ДУДКИНА Марина Михайловна, научный сотрудник, ИВС РАН e-mail:
15lab@hq.macro.ru

ТЕНЬКОВЦЕВ Андрей Витальевич зав. лаб. ИВС РАН, avt@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года