

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541(127+14):547.245

КИНЕТИКА ПРЯМОГО ФОТОИНИЦИИРОВАННОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ КАРБОСИЛАНОВЫХ ТИОЛОВ С ОБЪЕМНЫМИ ГРУППАМИ К ПОЛИАЛЛИЛКАРБОСИЛАНУ

© 2019 г. Е. А. Свидченко^{а,*}, А. Н. Тарасенков^а, Н. М. Сурин^а, Р. Р. Айсин^б,
Н. В. Демченко^а, Г. В. Черкаев^а, А. М. Музафаров^{а,б}

^аИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

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

* e-mail: evgensv@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 15.12.2018 г.

Принята к публикации 29.12.2018 г.

Исследована кинетика присоединения карбосилановых тиолов различного строения к сверхразветвленной полиаллилкарбосилановой матрице в растворе *n*-гексана при прямом фотоиницировании. Предложена кинетическая схема, позволяющая на количественном уровне описать протекание реакции фотоприсоединения. Определены константы скорости реакции, получена зависимость дифференциального квантового выхода фотохимической реакции от кинетических параметров и концентрации аллильных групп в полиаллилкарбосилановой матрице. Отнесение полос поглощения к соответствующим компонентам реакционной системы подтверждено квантово-химическими расчетами энергии переходов и сил осцилляторов хромофорных групп тиолов и образующихся тиоэфиров. Установлено, что наименьшая скорость тиол-ен присоединения наблюдается для тиола с наименьшей длиной полиметиленового спейсера между атомами серы и кремния.

DOI: 10.1134/S2308113919030148

ВВЕДЕНИЕ

Присоединение тиол-ен (гидротиолирование) является одним из наиболее удобных способов формирования структуры макромолекул, а также придания им специфических свойств. Наличие гетероатома серы в образующихся продуктах позволяет, в частности, применять их для связывания ионов металлов посредством комплексообразования [1] и получения наноразмерных нульвалентных кластеров переходных металлов, что нашло свое отражение в различных областях науки и техники, в том числе в катализе [2–5]. Относительно кремнийорганических соединений, гидротиолирование используется для синтеза полимеров различной структуры: линейных [6], сверхразветвленных [1, 7] и дендримеров [8, 9] на основе полиненасыщенных предшественников.

Наибольшее распространение получил процесс тиол-ен присоединения по радикальному механизму, позволяющий иметь высокий выход целевого продукта с минимумом побочных эффектов [10]. Для реализации радикального меха-

низма реакции обычно применяется фотооблучение – либо в присутствии фотосенсибилизатора (например, бензофенона), либо в условиях прямого фотоиницирования тиолов. Фотосенсибилизаторы дают возможность использовать доступные источники излучения и стеклянную аппаратуру, способствуют ускорению процесса, хорошо отработанны и широко известны.

Прямое фотоиницирование требует, как правило, более коротковолнового УФ-облучения и, соответственно, кварцевой аппаратуры, поэтому применяется достаточно редко. Исключения составляют случаи с повышенной реакционной активностью тиолов [11], т.е. там, где по ряду причин затруднено использование фотосенсибилизатора, например в синтезе полимерных сеток [12], в том числе в водных средах [13], и при модификации поверхностей [14, 15]. В перечисленных случаях имеют место повышенные требования к чистоте и свойствам конечного продукта и(или) очистка продукта от фотосенсибилизатора затруднена, поэтому здесь целесообразно проведение именно прямого фотоиницирования.

Ранее [16, 17] была продемонстрирована возможность получения тиоэфирных производных сверхразветвленных полиаллилкарбосиланов, синтез которых хорошо отработан, путем их гидротиолирования в присутствии фотосенсибилизатора – бензофенона – в эфирной среде как низкомолекулярными, так и объемными тиолами [18–21].

В настоящей работе сверхразветвленные поликарбосиланы, содержащие тиоэфирные группы (**RS-ПКС**), получены в условиях прямого фотоинициирования объемных карбосилановых тиолов (**RSH**) в виде монодендронов первой и второй генераций по кремнию в присутствии сверхразветвленной полиаллилкарбосилановой матрицы (**All-ПКС**) в среде *n*-гексана. Исследованы кинетические закономерности присоединения радикалов **RS[•]**, образующихся при поглощении света тиолами, к сверхразветвленному полиаллилкарбосилану.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофуран перед применением сушили длительным кипячением и перегонкой над CaH₂ в токе аргона. Коммерческие реактивы 1-декантиол (96%, “Sigma-Aldrich”), *n*-гексан (“Sigma-Aldrich”, for HPLC, ≥97.0% (GC)) использовали без дополнительной очистки. Полиаллилкарбосилановый полимер получали по методике [16]. Синтез тиолов рассмотрен в предыдущем исследовании [21].

Тиол-ен присоединение проводили в гексане при начальной концентрации тиола 0.02 моль/л и мольном соотношении “аллильная группа : тиол” [–CH₂CH=CH₂] : [HS–] = 1 : 1.5. Реакционную смесь {All-ПКС + RSH + *n*-гексан} помещали в фотореактор из нержавеющей стали с плоскопараллельными кварцевыми окнами, снабженный магнитным мешальником и предварительно продутый аргоном в течение нескольких минут. Объем фотореактора 6.1 мл, площадь окна фотореактора 9.4 см², толщина поглощающего слоя 6.5 мм. Реактор полностью заполняли через отверстие в боковой части, после чего отверстие герметически закрывали фторопластовой заглушкой. Далее весь объем реакционной смеси подвергали облучению дуговой ксеноновой лампой ДКсШ-150 при перемешивании. Для отсекаания теплового излучения использовали водяной фильтр.

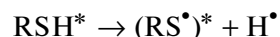
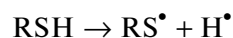
По окончании процесса реакционную смесь упаривали в вакууме (1 Торр) и анализировали. Образцы для анализа методом ГПХ переосаждали из раствора в *n*-гексане этанолом, затем дважды промывали этанолом и сушили в вакууме (1 Торр) до постоянной массы.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре “Shimadzu UV-2501 PC” (Япония) непосредственно в фотореакторе. При изучении абсорбционных свойств индивидуальных компонентов реакционной смеси применяли стандартные кварцевые кюветы с длиной оптического пути 2 и 10 мм.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре “Bruker WP-250 SY” (250.13 МГц). Образцы растворяли в CDCl₃, внутренний стандарт – CHCl₃ (δ = 7.25 м.д.). Обработку спектров проводили в программе “ACDLABS”.

Анализ методом ГПХ осуществляли на хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления “СТАЙЕР”, серия 2 (“Аквилон”, Россия), рефрактометрического детектора “RIDK-102” (Чехия) и термостата колоннок “JETSTREAM-2 PLUS” (“KNAUER”, Германия). Температура термостатирования составляла 40°C, элюентом служил ТГФ, скорость потока 1 мл/мин. Использовали колонку 300 × 7.8 мм, заполненную сорбентом Phenogel (“Phenomenex”, США). Размер пор 104 Å. Паспортный диапазон разделения 5–500000.

Оптимизацию геометрии для молекул HS-Dec, HS-Si-Dec и HS-D(Si²) выполняли на уровне теории DFT в программе Gaussian09 [22 C1] при использовании функционала PBE0 [23 C2] и базисного набора 6-31+G(d) [24, 25 C3,4]. Расчеты TD (time-dependent) DFT для первых пяти возбужденных состояний проводили на том же уровне теории. При этом для длинных алкильных заместителей выбрали конформацию all-trans как наиболее выгодную. Для дендримера HS-D(Si²) с *n*-гексильными заместителями при атоме Si уравнение SCF не сходилось, поэтому *n*-гексил заменили на метил. Значения энергии диссоциации связи S–H рассчитаны для невозбужденного RSH и возбужденного тиола RSH[•] по реакциям:

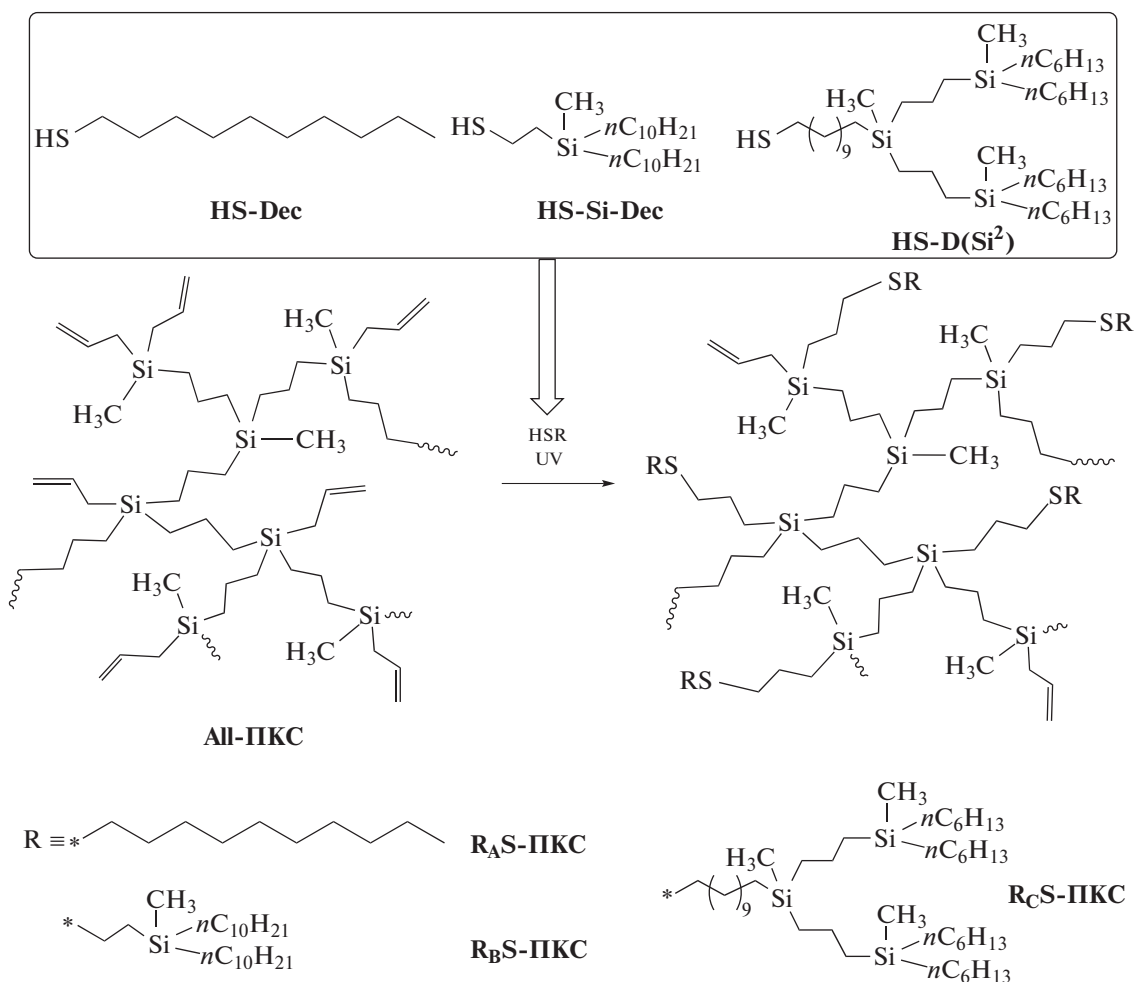


Поправка на энергию нулевых колебаний (ZPVE) для HS-Dec составила не больше 0.2 ккал/моль, поэтому для разветвленных молекул HS-Si-Dec и HS-D(Si²) ZPVE не вводили.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

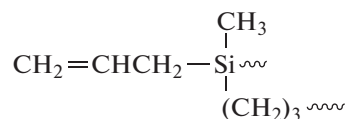
Кинетическая схема реакции

Для исследования были выбраны три тиола, различающихся между собой объемом заместителя R: коммерчески доступный 1-декантиол (HS-Dec) и ранее полученные [21] два монодендрона первой и второй генерации по кремнию HS-Si-Dec и HS-D(Si²) соответственно:



Такая выборка позволила оценить влияние объема заместителя и длины углеводородного спейсера, расположенного между атомами серы и кремния, на скорость тиол-ен присоединения. В качестве модифицируемой матрицы использовали полиаллилкарбосилан сверхразветвленного строения, синтез которого ранее был предложен и подробно изучен в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН [16]. Для данного исследования была взята фракция полимера с молекулярной массой $M_w = 4.3 \times 10^3$ (определена методом светорассеяния; анализ по полистирольным стандартам дает $M_w = 8.25 \times 10^3$) и полидисперсностью $D = 1.71$. Структуру матрицы формируют три типа звеньев: разветвляющее звено, линейное звено и концевое

звено, а усредненное звено полимера представляет собой линейный фрагмент, содержащий одну аллильную группу (All):



Кинетическая схема реакции тиол-ен присоединения, где I_{abs}^{RSH} — интенсивность света, поглощенного тиолом, моль/(л с); k_{DA} — константа деактивации возбужденного состояния тиола (рекомбинации), с^{-1} ; k_p — константа взаимодействия тиольного радикала с аллильными группами All-ПКС, л/моль с; All — усредненное звено All-ПКС:

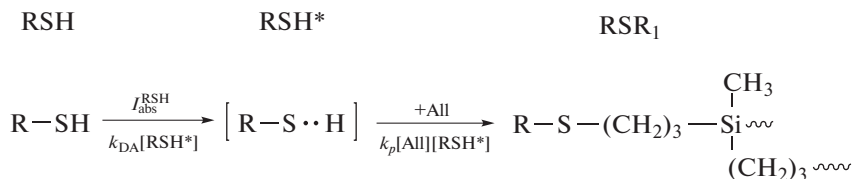


Схема 2

Известно, что при поглощении фотона с энергией 5.4 эВ (230 нм) молекула тиола переходит в первое возбужденное синглетное $n\sigma^*$ состояние, что сопровождается ее диссоциацией на радикалы [26]. Образовавшиеся радикалы находятся в клетке растворителя. Они способны рекомбинировать с восстановлением исходной молекулы тиола, или прореагировать с одной из аллильных групп полимера с образованием тиоэфирной группы (схема 2).

Используя принцип Боденштейна, можно получить дифференциальное уравнение, описывающее процесс протекания реакции фотоприсоединения в рассматриваемой реакционной системе:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RSR}_1]}{dt} &= -\frac{d[\text{RSH}]}{dt} = \frac{k_p[\text{All}]}{k_{DA} + k_p[\text{All}]} \times I_{abs}^{\text{RSH}} = \\ &= \frac{[\text{All}]}{\frac{k_{DA}}{k_p} + [\text{All}]} \times I_{abs}^{\text{RSH}} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $[\text{RSR}_1]$, $[\text{RSH}]$ и $[\text{All}]$ – концентрация тиоэфира, тиола и аллильных групп All-ПКС соответственно, моль/л.

Хромофорные группы All-ПКС не участвуют в поглощении иницирующего излучения, поскольку его спектр поглощения простирается только до 200 нм. Если иницирующее излучение поглощают не только хромофорные группы тиола, но и образующиеся тиоэфирные группы RSR_1 , то интенсивность света, поглощенного RSH , будет определяться из выражения:

$$I_{abs}^{\text{RSH}} = \int_{\lambda} \frac{\varepsilon_{\text{RSH}}(\lambda)[\text{RSH}]}{\varepsilon_{\text{RSH}}(\lambda)[\text{RSH}] + \varepsilon_{\text{RSR}_1}(\lambda)[\text{RSR}_1]} \times I_0(\lambda)(1 - 10^{-D_{\Sigma}})d\lambda, \quad (2)$$

где $I_0(\lambda)$ – спектр интенсивности иницирующего излучения, моль/(лс нм); $\varepsilon_{\text{RSH}}(\lambda)$ и $\varepsilon_{\text{RSR}_1}(\lambda)$ – спектры коэффициентов экстинкции тиола и тиоэфира соответственно, л/(моль см нм), λ – длина волны, нм; D_{Σ} – суммарная оптическая плотность реакционной смеси.

Для выбранных условий проведения реакции в области поглощения иницирующего излучения $D_{\Sigma} \gg 1$. Если предположить что в диапазоне поглощения света тиолом $\varepsilon_{\text{RSR}_1}(\lambda)/\varepsilon_{\text{RSH}}(\lambda) \sim 1$, то выражение (2) преобразуется к виду $I_{abs}^{\text{RSH}} = I_0 \frac{[\text{RSH}]}{[\text{RSH}] + [\text{RSR}_1]}$, где $I_0 = \int_{\lambda} I_0(\lambda)(1 - 10^{-D_{\Sigma}})d\lambda$ – интегральная интенсивность иницирующего излучения.

В этом случае дифференциальное уравнение (1), описывающее процесс протекания реакции

фотоприсоединения в рассматриваемой реакционной системе, будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RSR}_1]}{dt} &= -\frac{d[\text{RSH}]}{dt} = \\ &= \frac{[\text{All}]}{k_{DA}/k_p + [\text{All}]} \times \frac{d[\text{RSH}]}{[\text{RSH}] + [\text{RSR}_1]} \times I_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Введя обозначение $k_1 = \frac{[\text{All}]_0}{[\text{RSH}]_0}$, учитывая материальный баланс процесса $[\text{RSR}_1] + [\text{RSH}] = [\text{RSH}]_0 = \frac{[\text{All}]_0}{k_1}$ и переходя к относительной концентрации $x = \frac{k_1[\text{RSR}_1]}{[\text{All}]_0}$, преобразуем уравнение (3) к виду:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(k_1 - x)}{\frac{k_{DA}}{k_p} + \frac{[\text{All}]_0}{k_1}(k_1 - x)} \times I_0(1 - x) \quad (4)$$

Это уравнение имеет аналитическое решение, которое дает зависимость концентрации тиоэфирных групп от времени облучения:

$$\frac{1}{B} \ln \frac{k_1^{2\alpha+1} (1-x)^\alpha}{(k_1 - x)^\alpha [x^2 - (1+k_1)x + k_1]^{\frac{1}{2}}} = t, \quad (5)$$

где $B = \frac{k_1 I_0}{[\text{All}]_0}$, $\alpha = \frac{2A - (1+k_1)}{2(1-k_1)}$, $A = k_1 \left(\frac{k_{DA} + [\text{All}]_0}{k_p [\text{All}]_0} \right)$

Облучение реакционной смеси и экспериментальное определение зависимости концентрации образующихся тиоэфирных групп от времени облучения

Для всех трех тиолов была проведена реакция присоединения к All-ПКС в условиях прямого фотоиницирования. Синтез осуществлялся в растворе гексана, при начальной концентрации тиола $[\text{RSH}]_0 = 0.02$ моль/л и соотношении $[\text{All}]_0 : [\text{RSH}]_0 = 1 : 1.5$.

За ходом фотохимической реакции наблюдение велось по изменению спектра поглощения реакционной системы. Спектр поглощения реакционной системы в процессе облучения представлял собой суперпозицию спектров поглощения исходного тиола и образующихся тиоэфирных групп. Следовательно, его изменение в ходе реакции отражает уменьшение концентрации ис-

ходного тиола [RSH] и увеличение концентрации образующихся тиоэфирных групп [RSR₁].

На рис. 1 приведены полученные спектральные распределения коэффициентов экстинкции растворов исходных тиолов HS-Dec, HS-Si-Dec и HS-D(Si²) в *n*-гексане. Во всех спектрах поглощения имеется слабая ($\lambda_{max} = 160\text{--}205$ л моль⁻¹ см⁻¹) длинноволновая полоса с максимумом в интервале 230–240 нм. Согласно литературным данным, электронное поглощение тиольной группы –SH обусловлено переходом $n \rightarrow \sigma^*$, которому соответствует полоса поглощения с $\lambda_{max} = 225\text{--}230$ нм, и коэффициентом экстинкции порядка 130–170 л моль⁻¹ см⁻¹ [27, 28]. С целью подтверждения правильности отнесения наблюдаемой длинноволновой полосы к синглетному переходу $n \rightarrow \sigma^*$ в тиольной группе был выполнен квантово-химический расчет энергии переходов $n \rightarrow \sigma^*$ и сил осцилляторов для перечисленных тиолов на уровне теории TD-PBE0/6-31 + G(d).

Для сопоставления расчетных и экспериментальных данных применялся подход, предложенный в монографии [29] и реализованный для идентификации продуктов фотодиссоциации винилацетата в присутствии комплексов кобальта [30]. Сила осциллятора вычислялась по формуле $f_{osc} = (n_D)^2 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$ (n_D – показатель преломления *n*-гексана; $\epsilon_{\tilde{\nu}}$ – мольный коэффициент экстинкции, взятый в шкале волновых чисел $\tilde{\nu}$, см⁻¹; интегрирование $\int \epsilon_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$ велось по аппроксимированной функцией Гаусса длинноволновой полосе в спектральном распределении коэффициентов экстинкции, приведенном на рис. 1.

Результаты квантово-химических расчетов и экспериментальные данные приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что имеет место очень хорошая сходимость результатов квантово-химического расчета и эксперимента, это подтверждает правильность отнесения длинноволновых полос в спектрах поглощения HS-Dec, HS-Si-Dec и HS-D(Si²) к переходу $n \rightarrow \sigma^*$ в группе –SH. Значения энергии диссоциации связи S–H в основном (RSH) и возбужденном (RSH*) состояниях, полученные в расчете, подтверждают ее диссоциацию при поглощении фотона молекулой тиола.

Изменения, происходящие в спектрах поглощения реакционной смеси {All-ПКС + R-SH + *n*-гексан} при облучении, показаны на рис. 2. Вследствие высокой оптической плотности полосы, относящейся к переходу $n \rightarrow \sigma^*$ исходных тиолов, в спектрах поглощения реакционной смеси наблюдается только ее длинноволновый край, простирающийся до 270–280 нм. На рисунке видно, что после начала облучения в спектрах

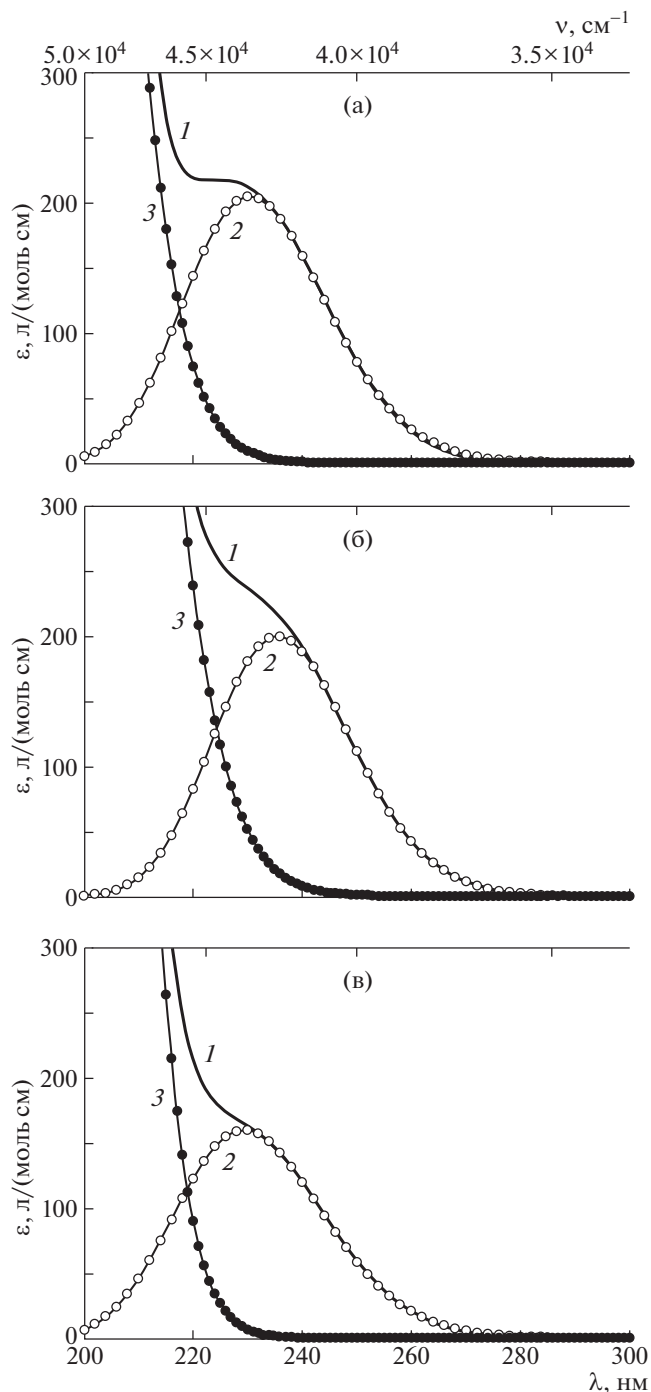


Рис. 1. Разложение на полосы спектра поглощения растворов тиолов в *n*-гексане для HS-Dec (а), HS-Si-Dec (б) и HS-D(Si²) (в): 1 – измеренный коэффициент экстинкции, 2 – длинноволновая полоса поглощения, 3 – коротковолновая полоса поглощения.

поглощения всех трех тиолов появляется длинноволновая полоса с максимумом 273–299 нм (рис. 2). При продолжении облучения оптическая плот-

Таблица 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных для тиолов

Тиол	$\tilde{\nu}_{\text{но}}^*$, см^{-1} (λ_{max} , нм)		f_{osc}		Длина связи S–H, Å	Энергия диссоциации связи S–H, ккал/мол	
	DFT	измерено	DFT	измерено		RSH	RSH*
HS-Dec	42920 (233)	43478 (230)	0.0055	0.0054	1.347	85.4	–33.6
HS-Si-Dec	42017 (238)	42373 (236)	0.0045	0.0049	1.348	85.8	–31.5
HS-D(Si ²)	42920 (233)	43668 (229)	0.0055	0.0044	1.347	85.4	–33.6

Таблица 2. Определение коэффициентов экстинкции тиоэфирных групп R–S–R₁

Тиол	Время облучения, мин	$\frac{[\text{All}]}{[\text{All}]_0} \times 100^*$, %	[RSR ₁], моль/л	$D_{\text{max}}(\lambda_{\text{max}}$, нм)	ϵ_{RSR_1} , л/(моль см)
HS-Dec	180	0	0.0133	1.07 (273)	124
HS-Si-Dec	300	65	0.0047	0.63 (299)	206
HS-D(Si ²)	360	24	0.0101	1.34 (275)	204

* Остаток аллильных групп All-ПКС от исходного, определенный по данным спектроскопии ЯМР ¹H.

ность в максимуме этой полосы возрастает. Рост ее прекращается только после израсходования аллильных групп, что указывает на возможную принадлежность данной полосы к поглощению образующихся в матрице ПКС тиоэфирных групп.

Литературные данные о положении максимума поглощения и величине коэффициента экстинкции тиоэфирной группы противоречивы. В некоторых работах отмечено, что поглощение изолированных тиоэфирных групп более длинноволновое, чем у тиольных [26]; на длине волны 230 нм почти у всех тиоэфиров прослеживается перегиб с коэффициентом экстинкции 74–188 л моль⁻¹ см⁻¹ [28]. Квантово-химический расчет энергии переходов и сил осцилляторов, выполненный для хромофорных групп R₁–S–R₂, показал, что превращение тиола в тиоэфир действительно сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения, однако наблюдаемая в спектре облученной реакционной смеси полоса имеет более выраженный длинноволновый максимум, чем полученная в расчете (до 5000 см⁻¹). Это объясняется тем, что расчет выполнен для изолированных тиоэфирных хромофоров, а в сверхразветвленном серосодержащем поликарбосилане, который является продуктом реакции (схема 1), соседние тиоэфирные группы расположены на незначительном расстоянии друг от друга (4–8 Å) и способны взаимодействовать. Вероятно, это и дает возможность наблюдать значительный батохромный сдвиг.

Сравнивая рис. 1 и 2, можно увидеть, что длинноволновые полосы поглощения, образующихся в матрице ПКС тиоэфирных групп, не перекры-

ваются с длинноволновыми полосами поглощения тиолов. Благодаря чему, для получения зависимости концентрации тиоэфирных групп от времени облучения достаточно определить величину коэффициента экстинкции этих групп на длине волны, соответствующей максимуму полосы.

Анализ образцов после облучения методом спектроскопии ЯМР ¹H показал, что во всех случаях наблюдается снижение интенсивности сигналов протонов аллильных групп (при $\delta \sim 4.8$ и 5.8 м.д.) и появление сигналов тиоэфирных групп при $\delta \sim 2.5$ м.д. (рис. 3). При этом видно, что практически полная конверсия аллильных групп наблюдается лишь в случае 1-декантиола, а наименьшая – в случае тиола HS-Si-Dec. Представленные спектры отнормированы по сигналу протонов метилсилильной группы $\equiv\text{SiCH}_3$ (при $\delta \sim 0$ м.д.), количество которых не изменяется в ходе синтеза.

Из полученных спектров ЯМР ¹H была рассчитана доля оставшихся после облучения аллильных групп как отношение интегральной интенсивности сигналов протонов аллильных групп после синтеза к исходному в All-ПКС. Определив из этих данных концентрацию тиоэфирных групп, вывели значения коэффициентов экстинкции. Данные приведены в табл. 2.

Полученные значения коэффициентов экстинкции были использованы для спектрофотометрического определения концентрации тиоэфирных групп в матрице All-ПКС в процессе облучения тиолов HS-Dec, HS-Si-Dec и HS-D(Si²) (точки на рис. 4).

Определение кинетических констант

Как было показано выше, зависимость концентрации тиоэфирных групп от времени облучения описывается выражением (5). Интегральная интенсивность иницирующего излучения I_0 , концентрации $[\text{RSH}]_0$ и $[\text{All}]_0$, входящие в выражение (5), известны. Неизвестное отношение констант скорости деактивации k_{DA} и взаимодействия тиольного радикала с аллильными группами k_p было получено в результате минимизации функционала $F = \{[\text{RSR}_1]_{(t,k_{DA}/k_p)}^{\text{experim}} - [\text{RSR}_1]_{(t,k_{DA}/k_p)}^{\text{calc}}\}^2$ путем подбора значений отношения $\frac{k_{DA}}{k_p}$. На рис. 4 сплошными линиями показаны рассчитанные зависимости концентрации тиоэфирных групп от времени облучения для оптимальных значений отношения $\frac{k_{DA}}{k_p}$.

Полученные ранее значения f_{osc} и \tilde{v} (табл. 1) позволили, используя выражение $k_{DA} = 0.6715 f_{osc} \tilde{v}_{нс}^2$ [31], оценить значения констант скорости деактивации k_{DA} и определить значения k_p .

В табл. 3 представлены условия проведения и значения кинетических констант реакции прямого фотоиницирования объемных карбосилановых тиолов HS-Dec, HS-Si-Dec и HS-D(Si²) в присутствии сверхразветвленной полиаллилкарбосилановой матрицы в среде *n*-гексана.

Все три исследуемых тиола имеют близкие величины константы деактивации возбужденного состояния k_{DA} , однако значения константы скорости взаимодействия тиольного радикала с аллильными группами для них различаются на порядок (табл. 3). По величине k_p тиолы располагаются в ряд HS-Dec > HS-D(Si²) > HS-Si-Dec. Наибольшая величина k_p для декантиола объясняется самым малым размером молекулы из всех тиолов. Увеличение объема заместителя при переходе от HS-Dec к HS-D(Si²), при сохранении длины полиметиленового спейсера между атомами S и Si ((CH₂)₁₁), ожидаемо сопровождается снижением величины k_p . Тиол HS-Si-Dec, имея средний объем заместителя из трех представленных, показывает самую низкую вероятность тиол-ен присоединения. Он характеризуется наименьшей длиной полиметиленового спейсера между атомами S и Si ((CH₂)₂).

Дифференциальный квантовый выход фотохимической реакции тиол-ен присоединения при прямом фотоиницировании тиолов ($Q_{\text{RSR}_1}^{\text{RSH}} = (I_{\text{abs}}^{\text{RSH}})^{-1} d[\text{RSR}_1]/dt$, как это следует из уравне-

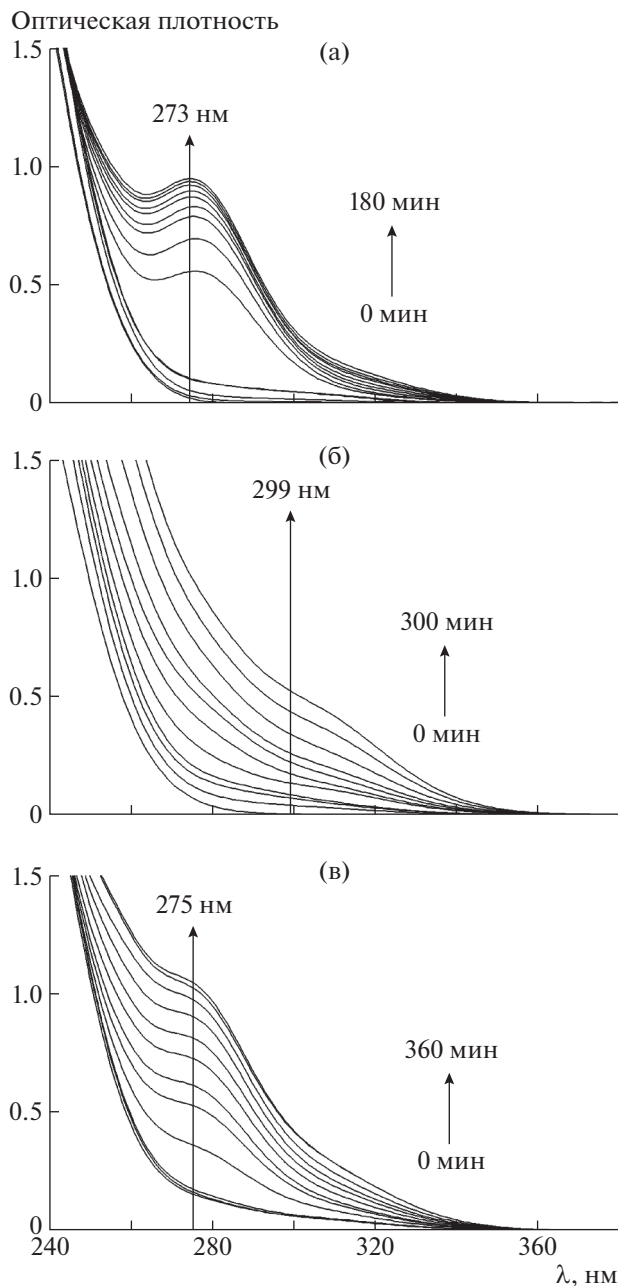


Рис. 2. Изменение спектра поглощения реакционной смеси при облучении для HS-Dec (а), HS-Si-Dec (б), HS-D(Si²) (в); $[\text{RSH}]_0 = 0.02$ моль/л, $[\text{All}]_0/[\text{RSH}]_0 = 1/1.5$, $I_0 = 7.5 \times 10^{-6}$ моль/л.

ния (1), зависит от концентрации аллильных групп ПКС $[\text{All}]$ и отношения $\frac{k_{DA}}{k_p}$:

$$Q_{\text{RSR}_1}^{\text{RSH}} = \frac{[\text{All}]}{k_{DA} + [\text{All}]} \quad (6)$$

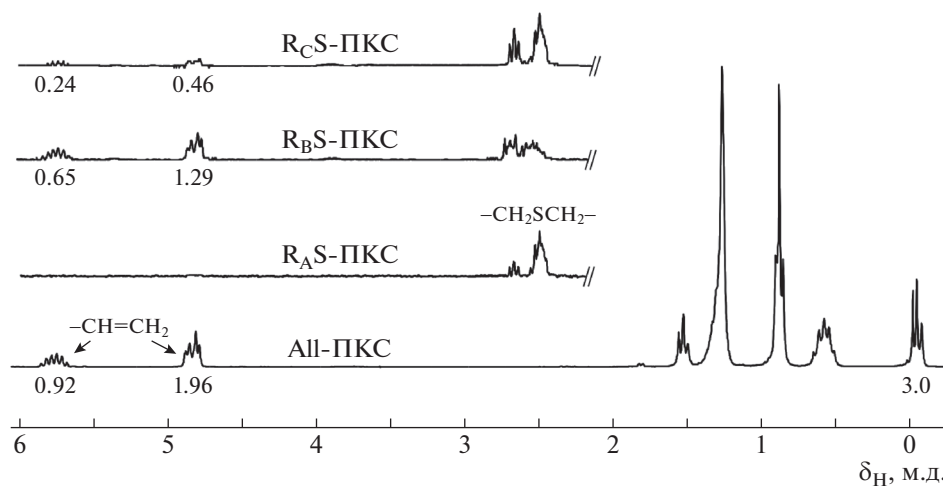


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H исходного полиаллилкарбосилана и реакционных смесей после облучения (растворитель CDCl_3).

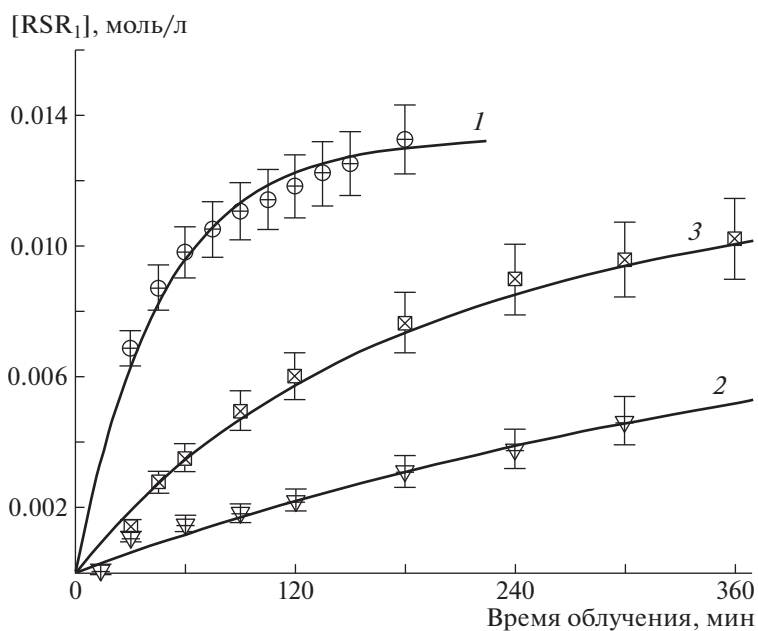


Рис. 4. Зависимость концентрации тиоэфирных групп HS-Dec (1), HS-Si-Dec (2) и HS-D(Si^2) (3) от времени облучения; точки – экспериментальные данные, линии – расчет.

На рис. 5 приведены рассчитанные по формуле (6) зависимости квантового выхода $Q_{\text{RSR}_1}^{\text{RSH}}$ от концентрации аллильных групп в матрице ПКС [All] для величин отношения $\frac{k_{DA}}{k_p}$, соответствующих HS-Dec, HS-Si-Dec и HS-D(Si^2). Хорошо видно, что для одной и той же начальной концентрации аллильных групп скорость реакции определяет соотношение констант. Повышение концентрации [All] $_0$ аллильных групп приводит к уве-

личению $Q_{\text{RSR}_1}^{\text{RSH}}$ и, следовательно, скорости реакции. Такой способ повышения скорости реакции целесообразно применять в системах с большим значением $\frac{k_{DA}}{k_p}$, поскольку для них эффект значительнее. Так, увеличение концентрации [All] $_0$ в 5 раз, по сравнению с использованным в представленных синтезах, способно увеличить дифференциальный квантовый выход $Q_{\text{RSR}_1}^{\text{RSH}}$ для тиолов HS-Si-Dec и HS-D(Si^2) в 2.5–3.0 раза,

Таблица 3. Условия проведения и кинетические константы реакции тиол-ен присоединения

Тиол	Условия проведения реакции			Кинетические константы реакции		
	$[\text{RSH}]_0$, моль/л	$[\text{All}]_0$, моль/л	I_0 , моль/(л с)	$\frac{k_{DA}}{k_p}$, моль/л	k_{DA} , с ⁻¹	k_p , л/(моль с)
HS-Dec	—	—	—	0.0075	6.8×10^6	9.0×10^8
HS-Si-Dec	0.02	0.0133	7.5×10^6	0.27	5.3×10^6	2.0×10^7
HS-D(Si ²)	—	—	—	0.07	6.8×10^6	9.6×10^7

а для HS-Dec — всего в 1.4 раза. Повышение квантового выхода $Q_{\text{RSR}_1}^{\text{RSH}}$ за счет увеличения концентрации All-ПКС ограничено его растворимостью.

Молекулярно-массовое распределение полимеров

Полученные тиоэфиры проанализированы методом ГПХ (рис. 6), характеристики полимеров после переосаждения представлены в табл. 4.

В ходе тиол-ен присоединения молекулярная масса продуктов увеличивается, о чем свидетельствует смещение профилей хроматограмм в сторону меньших времен выхода относительно исходного All-ПКС, при этом уширяется молекулярно-массовое распределение. Полидисперсность продуктов возрастает с увеличением глубины протекания реакции (табл. 4). Самое широкое молекулярно-массовое распределение наблюдается для образца R_AS-ПКС ($\bar{D} = 2.88$) с практиче-

ски полной конверсией аллильных групп. На хроматограмме этого образца появляется не только высокомолекулярная фракция продуктов, но и низкомолекулярная. По-видимому, это связано с побочными реакциями сшивки и разрушения молекул полимера под воздействием образующихся при облучении радикалов. Мономодальность хроматограмм всех трех тиоэфиров без четко выраженной высокомолекулярной моды указывает на отсутствие протекания побочных сшивок макромолекул по аллильным группам в условиях эксперимента.

При анализе реакционной смеси без переосаждения в низкомолекулярной области хроматограммы, наряду с непрореагировавшим тиолом, наблюдались пики, соответствующие дисульфидам. Образование дисульфидов является известной побочной реакцией при фотоинициированном тиол-ен присоединении [32].

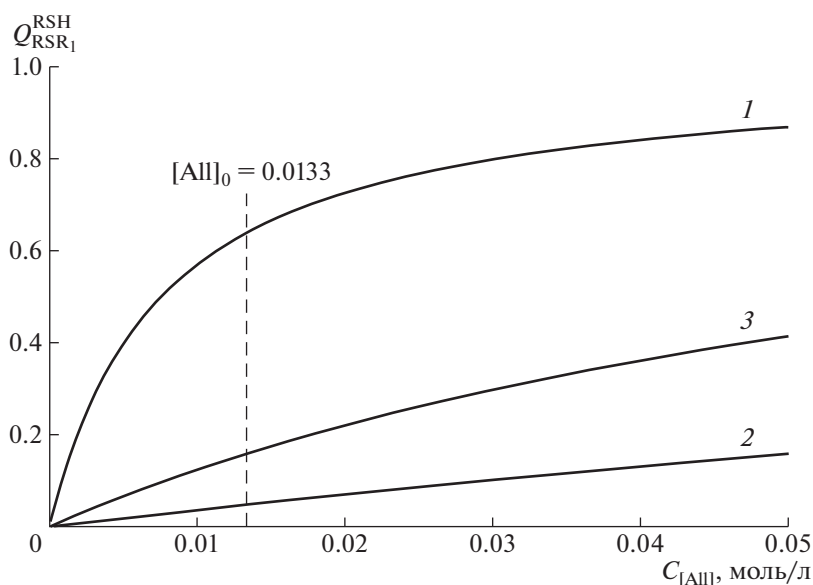


Рис. 5. Зависимость дифференциального квантового выхода от концентрации аллильных групп в ПКС-матрице при 3-х значениях k_{DA}/k_p , моль/л: 1 — 0.0075; 2 — 0.27; 3 — 0.07.

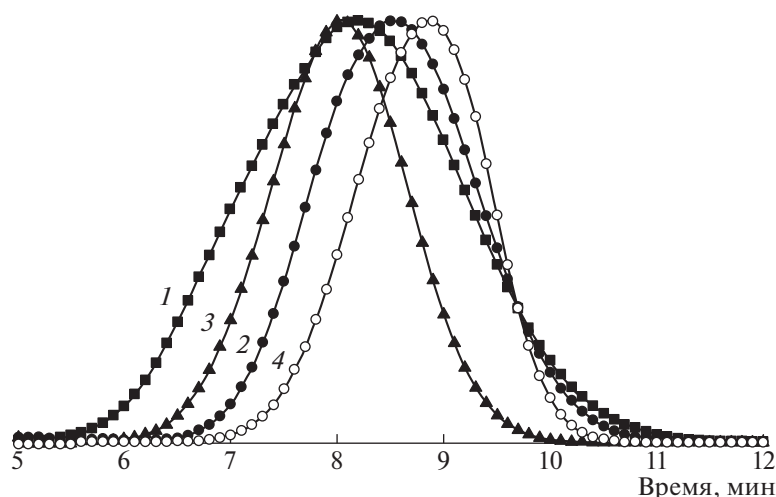


Рис. 6. Хроматограммы (ГПХ) ПКС с тиоэфирными группами R_A S-ПКС (1), R_B S-ПКС (2), R_C S-ПКС (3) и исходного AP-ПКС (4).

Дисульфидная связь фотонестойкая и диссоциирует с образованием тиольных радикалов [32]. Максимум полосы поглощения дисульфидов с алкильными заместителями находится на длине волны 248–254 нм [28]. Значит, в случае прямого фотоиницирования дисульфиды не являются конечным побочным продуктом до тех пор, пока в реакционной системе имеются аллильные группы. В этом и есть отличие прямого фотоиницирования от использования фотосенсибилизаторов, с которыми облучение происходит в более длинноволновой области спектра, чем поглощение дисульфидов.

Представленные соображения, наряду с хорошей сходимостью экспериментов и кинетических расчетов, показывают незначительное влияние реакции образования дисульфидов на описание процесса прямого фотоиницирования реакции тиол-ен присоединения.

Таблица 4. Характеристика полимеров с тиоэфирными группами

Полимер	Время облучения, мин	$M_n \times 10^{-3}$	D
AP-ПКС	–	8.25	1.71
R_A S-ПКС	180	28.3	2.88
R_B S-ПКС	300	12.0	1.93
R_C S-ПКС	360	22.9	1.76

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследован процесс присоединения объемных карбосилановых тиолов в виде монодендронов первой и второй генерации по кремнию к сверхразветвленному полиаллилкарбосилану в условиях прямого фотоиницирования в среде *n*-гексана. Прямое фотоиницирование исключает использование внешнего фотосенсибилизатора и, соответственно, удаление его остатков. На основании квантово-химических расчетов уточнено отнесение полос в спектрах поглощения исходных тиолов и серосодержащих поликарбосиланов, что позволяет контролировать процесс фотоприсоединения *in situ*. Предложена кинетическая схема, описывающая процесс тиол-ен присоединения при прямом фотоиницировании тиолов и определены кинетические константы процесса. Установлено, что определяющее влияние на скорость тиол-ен присоединения оказывает не объем заместителя, а длина полиметиленового спейсера между атомами S и Si.

Полученные соединения являются перспективными для эффективного связывания ионов металлов и синтеза и стабилизации металлических нульвалентных кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 18-73-00320).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xue L., Yang Z., Wang D., Wang Y., Zhang J., Feng S. // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 732. P. 1.
- Moreno-Manas M., Pleixats R. // *Acc. Chem. Res.* 2003. V. 36. № 8. P. 638.

3. Gross E., Krier J.M., Heinke L., Somorjai G.A. // Top. Catal. 2012. V. 55. № 1–2. P. 13.
4. Feng Z.V., Lyon J.L., Croley J.S., Crooks R.M., Vanden Bout D.A., Stevenson K.J. // J. Chem. Ed. 2009. V. 86. № 3. P. 368.
5. Lesniak W., Bielinska A.U., Sun K., Janczak K.W., Shi X., Baker J.R. jr., Balogh L.P. // Nano Lett. 2005. V. 5. № 11. P. 2123.
6. Xue L., Wang D., Yang Z., Liang Y., Zhang J., Feng S. // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. P. 1050.
7. Ding L., Hayakawa T., Kakimoto M. // Polym. J. 2007. V. 39. № 6. P. 551.
8. Galán M., Rodríguez J.S., Jiménez J.L., Relloso M., Mały M., de la Mata F.J., Muñoz-Fernández M.A., Gómez R. // Org. Biomol. Chem. 2014. V. 12. P. 3222.
9. Lorenz K., Frey H., Stuhn B., Mulhaupt R. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6860.
10. Lowe A.B. // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 17.
11. Rissing C., Son D.Y. // Organometallics. 2008. V. 27. № 20. P. 5394.
12. Cramer N.B., Scott J.P., Bowman C.N. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5361.
13. Chuanhui G., Shijian H., Di Z., Bo W., Chuanxing W., Yumin W., Yuetao L. // Progr. Org. Coat. 2018. V. 124. P. 232.
14. Kwon J.S., Park H.W., Kim D.H., Kwon Y.-J. // ACS Appl. Mater. Int. 2017. V. 9. № 6. P. 5366.
15. McKenas C.G., Fehr J.M., Liu B., Donley C.L., Lockett M.R. // J. Phys. Chem. C. 2018. Article ASAP. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04359
16. Drohmann C., Moller M., Gorbatshevich O.B., Muzafarov A.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. P. 741.
17. Tatarinova E.A., Rebrov E.A., Myakushev V.D., Meshkov I.B., Demchenko N.V., Bystrova A.V., Lebedeva O.V., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2004. V. 53. № 11. P. 2591.
18. Tarasenkova A.N., Getmanova E.V., Buzin M.I., Surin N.M., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2011. V. 60. № 12. P. 2544.
19. Tarasenkova A.N., Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Getmanova E.V., Pak G.G., Kramarenko E.Yu., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2016. V. 65. № 4. P. 1086.
20. Tarasenkova A., Getmanova E., Tatarinova E., Surin N., Muzafarov A. // Macromol. Symp. 2012. V. 317–318. P. 293.
21. Tarasenkova A.N., Getmanova E.V., Tatarinova E.A., Buzin M.I., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2017. V. 66. № 9. P. 1675.
22. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith R., Kobayashi J., Normand K., Raghavachari A., Rendell J.C., Burant S.S., Iyengar J., Tomasi T., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg S., Dapprich A.D., Daniels O., Farkas J.B., Foresman J.V., Ortiz J., Cioslowski D.J., Fox J.J. Gaussian 09. Revision D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT. 2013.
23. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
24. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. P. 213.
25. Francl M.M., Petro W.J., Hehre W.J., Binkley J.S., Gordon M.S., DeFrees D.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 3654.
26. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. / Пер. с нем. под ред. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1976.
27. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
28. Любопытова Н.С. Электронные спектры поглощения органических соединений серы. М.: Наука, 1977.
29. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.Е. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. Теоретические основы. М.: Едиториал УРСС, 2002.
30. Svidchenko E.A., Surin N.M., Sigan A.L., Safonov A.A. // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 6. P. 665.
31. Турро Н. Молекулярная фотохимия / Пер. с англ. под ред. Р.Ф. Васильева. М.: Мир, 1967.
32. Оаэ С. Химия органических соединений серы / Пер. с япон. под ред. Е.Н. Прилежаевой. М.: Химия, 1975.