

УДК 541.182.021

БЕСТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОТОРОИДОВ: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРЕКУРСОРА

© 2019 г. М. Е. Карцева¹, *, О. В. Дементьева¹, **, А. В. Зайцева¹,
Т. Б. Румянцева¹, Н. А. Салаватов¹, В. М. Рудой¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: maryakar@mail.ru

**e-mail: dema_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 31.05.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 13.06.2019 г.

Исследованы особенности гидролитической конденсации γ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС) в щелочных водных растворах. Определена взаимосвязь между временем процесса, концентрацией МПТМС и структурно-морфологическими характеристиками получаемых органо-кремнеземных (силсекквиоксановых) частиц. Показано, что при низкой концентрации прекурсора в растворе (≤ 2.5 мМ) образуются, в основном, частицы тороидальной формы. Проанализирована кинетика формирования таких нанотороидов, и получены предварительные данные о механизме этого процесса. Проведено обсуждение этих данных с учетом имеющейся в литературе информации о структуре силсекквиоксанов и о роли дисульфидных связей в образовании такими соединениями анизотропных частиц.

DOI: 10.1134/S0023291219060065

ВВЕДЕНИЕ

Широкие перспективы использования наночастиц (НЧ) кремнезема для решения различных практических задач (в том числе, в фотонике и биомедицине) обуславливают неугасающий интерес к проблемам синтеза таких НЧ и управления их структурно-морфологическими характеристиками и химией поверхности. При этом в последние годы появляется все больше работ, посвященных изучению возможности частичной или полной замены “классического” прекурсора – тетраэтоксисилана (ТЭОС) – на функционализированные триалкоксисиланы (см. обзоры [1, 2] и приведенные в них ссылки). Такая замена позволяет в широких пределах варьировать не только химию поверхности и гидролитическую стабильность получаемых НЧ [2], но и их морфологию [1, 3]. Последняя возможность – следствие способности силсекквиоксанов¹, образующихся в результате гидролитической конденсации функционализированных триалкоксисиланов, формировать упорядоченные структуры (например, каркасного или лестничного типа [3, 4]).

На наш взгляд, наибольший интерес представляет синтез НЧ с использованием в качестве прекурсора γ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС) [1, 5–7]. Во-первых, его более высокая по сравнению с ТЭОС растворимость в воде позволяет получать НЧ в водных, а не в спиртовых средах. При этом в процессе синтеза в органо-кремнеземную матрицу могут быть включены молекулы тех или иных соединений (например, красителей) [5]. Во-вторых, тиольные группы МПТМС достаточно легко вступают в реакцию нитрозирования [7]. Как следствие, получаемые из него НЧ могут служить своеобразными контейнерами для NO, что существенно для их применения в медицине.

Впервые возможность формирования органо-кремнеземных НЧ при гидролитической конденсации МПТМС в водной среде продемонстрировали Трау с соавт. [8–11]. При этом была использована достаточно сложная двухстадийная схема синтеза, подразумевающая гидролиз и первичную конденсацию МПТМС в кислой среде и завершение его конденсации в щелочной среде. Согласно полученным данным, эта схема позволяет получать сферические частицы в достаточно широком диапазоне концентрации (С) МПТМС (0.25–250 мМ). Размер частиц увеличивается от 50 нм до 3 мкм с ростом С, причем их укрупнение

¹ Соединения общей формулы $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, где R – та или иная функциональная группа, а n – степень полимеризации.

идет по коагуляционному механизму, т.е. за счет сборки из более мелких “первичных” НЧ [8–11].

Несколько позже Накамура с соавт. [12–14] предложили альтернативный механизм формирования органокремнеземных НЧ, проводя аналогию с эмульсионной полимеризацией, и показали, что в щелочных водных средах этот процесс может проходить и в одну стадию. К аналогичному выводу пришли и авторы [15–18]. Мы полагаем, что противоречия в трактовке механизма образования частиц обусловлены, в первую очередь, сложным характером гидролитической конденсации МПТМС в водной среде.

Отметим, что во всех процитированных работах основным продуктом реакции являлись органокремнеземные сферы того или иного размера.

В то же время результаты наших экспериментов свидетельствуют о том, что гидролитическая конденсация МПТМС в водной среде может в определенных условиях приводить и к образованию НЧ тороидальной формы [19].

Следует подчеркнуть, что, хотя тороидальные частицы представляют значительный интерес для различных областей науки и технологии (в частности, для оптоэлектроники, наноплазмоники и медицины), примеры их получения коллоидно-химическими способами сравнительно редки. При этом в подавляющем большинстве статей, посвященных этой проблеме, рассматривается формирование органических тороидов в результате самосборки молекул дифильных блоксополимеров, ДНК, белков и пептидов [20–26]. Лишь относительно недавно появились работы, в которых упоминается о возможности получения тороидальных НЧ из кремнезема или органокремнезема [7, 27, 28]. В основном речь в них идет о золь–гель синтезе таких частиц на “мягких” темплатах, т.е. с использованием мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других структурообразующих агентов [27, 28]. Отметим, что темплатный золь–гель синтез – сложный многостадийный процесс, подразумевающий удаление темплата по его окончании. Эта необходимость обусловлена, в частности, токсичностью молекул ПАВ, что делает невозможным использование получаемых НЧ в медицине.

На наш взгляд, разработка бестемплатного метода получения тороидальных НЧ на основе кремнезема является весьма актуальной задачей как с научной, так и с практической точки зрения. Именно ее решению и посвящена данная работа. При этом мы преследовали две основные цели: определить условия гидролитической поликонденсации МПТМС в щелочном водном растворе, обеспечивающие высокий (близкий к 100%) выход тороидальных частиц, и получить первичную информацию об их структуре и механизме формирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез органокремнеземных частиц проводили следующим образом. В пластиковую пробирку, содержащую 10 мл деионизированной воды, вносили 2.5–40 мкл МПТМС и 400–800 мкл 28%-ного раствора NH_4OH (оба реактива марки ACS Reagent, Sigma-Aldrich). Реакционную смесь выдерживали в течение 30 мин в ультразвуковой ванне, затем перемешивали в течение 1 сут на шейкере Ротамикс (Россия) и оставляли в покое. Спустя разные промежутки времени (5 или 24 ч, 3, 8 или 23 сут) реакцию останавливали, отбирая пробы и осаждая частицы с помощью центрифуги Universal 320R (Hettich, Германия). Затем частицы редиспергировали в деионизированной воде, которую получали на установке Arium 611 (Sartorius AG, Германия).

Морфологию органокремнеземных частиц на разных стадиях формирования, а также их характерные размеры определяли с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Multimode V (Veeco, США). Измерения проводили в режиме прерывистого контакта. Использовали зонды HA_NC (Tipsnano, Россия) с резонансной частотой 140 или 235 кГц (жесткость 3.5 и 12 Н/м соответственно). Обработку изображений проводили с помощью программы FemtoScan Online (“Центр перспективных технологий”, Россия). Образцы для микроскопии готовили, высушивая каплю дисперсии НЧ, помещенную на стеклянную пластинку, на воздухе при комнатной температуре.

Инфракрасные спектры синтезированных частиц регистрировали с помощью прибора Nicolet 380 (Thermo Electron Corp., США) в режиме диффузного отражения в диапазоне 400–4000 cm^{-1} , число сканирований составляло от 384 до 3264. Для подготовки образцов частицы осаждали центрифугированием, осадки высушивали в вакуумном шкафу (Binder, Германия) и тщательно смешивали с порошком КВг. Полученные спектры были преобразованы с помощью функции Кубелки–Мунка.

Для сравнения были измерены в аналогичных условиях ИК-спектры сферических НЧ кремнезема, полученных методом Штобера с использованием в качестве прекурсора ТЭОС, а также сферических частиц из МПТМС, синтезированных по протоколу, описанному в [5].

Значения pH коллоидных растворов определяли с помощью pH-метра-иономера И-500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атомно-силовая микроскопия

Для получения органокремнеземных НЧ использовали реакционные смеси с разной концентрацией МПТМС: 1.25, 2.5, 5, 10 и 20 мМ. При

этом для каждой концентрации на качественном уровне изучали кинетику формирования и роста частиц путем анализа серии последовательных АСМ-изображений.

На рис. 1 представлены характерные АСМ-изображения и соответствующие “сечения” частиц, синтезированных в течение 8 сут, для всех значений концентрации МПТМС. Анализируя эти изображения, можно заключить, что при концентрации прекурсора $C \leq 10$ мМ в образцах присутствует довольно большое количество НЧ тороидальной формы. При понижении C МПТМС до 2.5 мМ и, далее, до 1.25 мМ выход таких НЧ увеличивается и приближается к 100%. Что касается концентрации МПТМС, равной 20 мМ, то в этом случае тороиды практически не образуются. Таким образом, явно прослеживается обратная зависимость выхода тороидов от концентрации МПТМС.

Результаты АСМ-исследования свидетельствуют также (рис. 1), что латеральный размер тороидов (расстояние от центра образующей окружности до оси вращения) варьируется в широких пределах. При этом чем больше тороиды, тем легче они деформируются, очевидно, вследствие недостаточной жесткости. В то же время при заданной концентрации прекурсора диаметр сечения нанотороидов (d) практически не зависит от их размера: отклонение от среднего его значения составляет не более 10%. С уменьшением концентрации МПТМС значение d сначала уменьшается, а затем остается практически неизменным: для образца с $C = 10$ мМ средний диаметр сечения тороидов равен 50 ± 5 нм, тогда как для образцов с $C = 1.25$ –5 мМ значения d составляют 15–20 (± 2) нм. Такой характер зависимости $d = f(C)$ может быть связан как с разной скоростью формирования нанотороидов в растворах с разной C МПТМС, так и с разной числовой концентрацией НЧ. Отметим, что для сферических НЧ, формирующихся в реакционной системе с максимальной концентрацией МПТМС ($C = 20$ мМ), распределение по размеру заметно шире: их средний диаметр составляет 70 ± 20 нм.

Следует подчеркнуть, что временная точка 8 сут для сравнения размеров и морфологии органо-кремнеземных частиц была выбрана не случайно. На рис. 2 и 3 представлены АСМ-изображения, отражающие стадии формирования частиц в системах с высокой (20 мМ) и низкой (2.5 мМ) концентрацией прекурсора, анализ которых объясняет наш выбор.

Видно (рис. 2), что при $C = 20$ мМ в системе достаточно быстро образуются сферические НЧ органокремнезема, диаметр которых уже спустя 24 ч достигает примерно 70 нм, т.е. можно считать, что за сутки процесс синтеза практически завершается.

В системе с $C = 2.5$ мМ гидролитическая конденсация МПТМС, по-видимому, протекает с меньшей скоростью. На начальном этапе (спустя 5 ч после начала синтеза) в системе присутствуют частицы только двух типов: сферы диаметром до 5 нм и “пластинки” неопределенной формы, толщина которых составляет около 4 нм, тогда как их латеральные размеры могут достигать нескольких микрометров (рис. 3а). При этом достаточно часто имеет место формирование такими пластинками многослойных структур. Спустя примерно трое суток в системе появляются и тороидальные НЧ (рис. 3б). Со временем их количество возрастает, тогда как частицы другой формы практически полностью исчезают (рис. 3в и 3г). На наш взгляд, такое поведение системы свидетельствует о том, что образование нанотороидов происходит в результате самоорганизации и/или трансформации структуры первичных частиц, однако подробное исследование особенностей этого процесса выходит за рамки данной работы.

Из приведенных на рис. 3 данных следует также, что с течением времени увеличивается не только количество нанотороидов, но и средний диаметр их сечения. Так, на начальном этапе это достаточно тонкие ($d \leq 10$ нм) и мягкие структуры, которые легко деформируются. Спустя 23 сут после начала синтеза значение d достигает примерно 40 нм, что (наряду с совершенствованием сетки силоксановых связей) приводит к значительному увеличению жесткости частиц. Как следствие, большинство из них на АСМ-изображениях имеют правильную кольцеобразную форму.

Таким образом, очевидно, что формирование тороидальных частиц — достаточно длительный процесс, занимающий несколько суток. Отметим, что в системах с большей концентрацией МПТМС нанотороиды начинают образовываться несколько раньше, однако при этом увеличивается и доля сферических НЧ.

Предварительные эксперименты показали, что скорости формирования и роста тороидов сильно зависят от концентрации катализатора (а, значит, и рН среды). В частности, удвоение содержания аммиачной воды в системе с C прекурсора, равной 5 мМ, привело к заметному увеличению скорости обоих процессов: уже спустя 2 сут $d = 35$ –40 нм, тогда как при стандартной концентрации катализатора такое же значение d тороидов достигается только на восьмые сутки.

Нами также было оценено влияние температуры на скорость формирования органокремнеземных НЧ в ходе гидролитической конденсации МПТМС и их морфологию. Для этого реакционную систему, содержащую 5 мМ МПТМС, прогревали в течение 6 ч при 80°C спустя разные промежутки времени после начала синтеза.

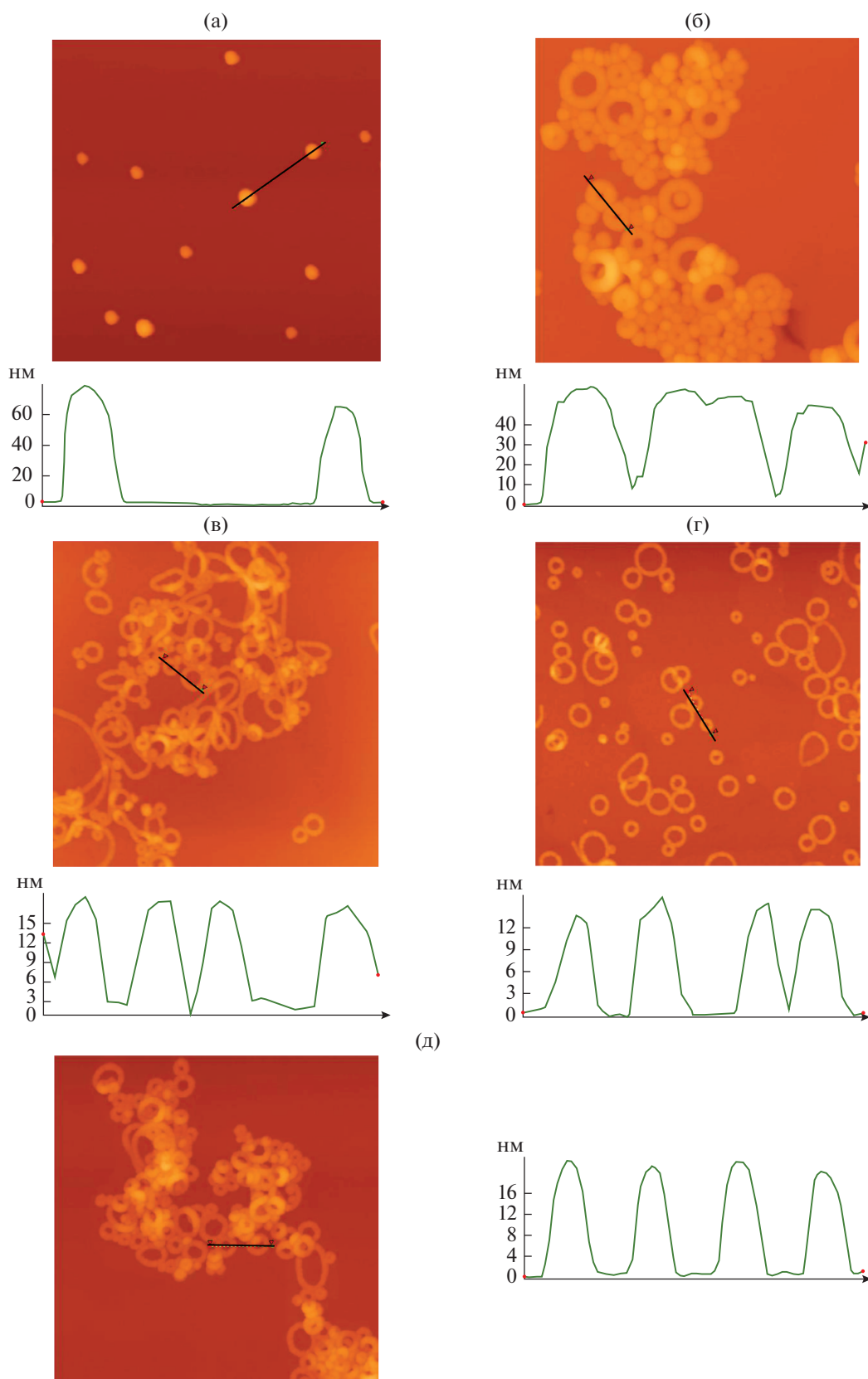


Рис. 1. АСМ-изображения (и соответствующие сечения) нанесенных на подложку органокремнеземных частиц, полученных в водных растворах МПТМС с концентрацией 20 (а), 10 (б), 5 (в), 2.5 (г) и 1.25 мМ (д); время синтеза – 8 сут. Площадь сканирования $2 \times 2 \text{ мкм}^2$.

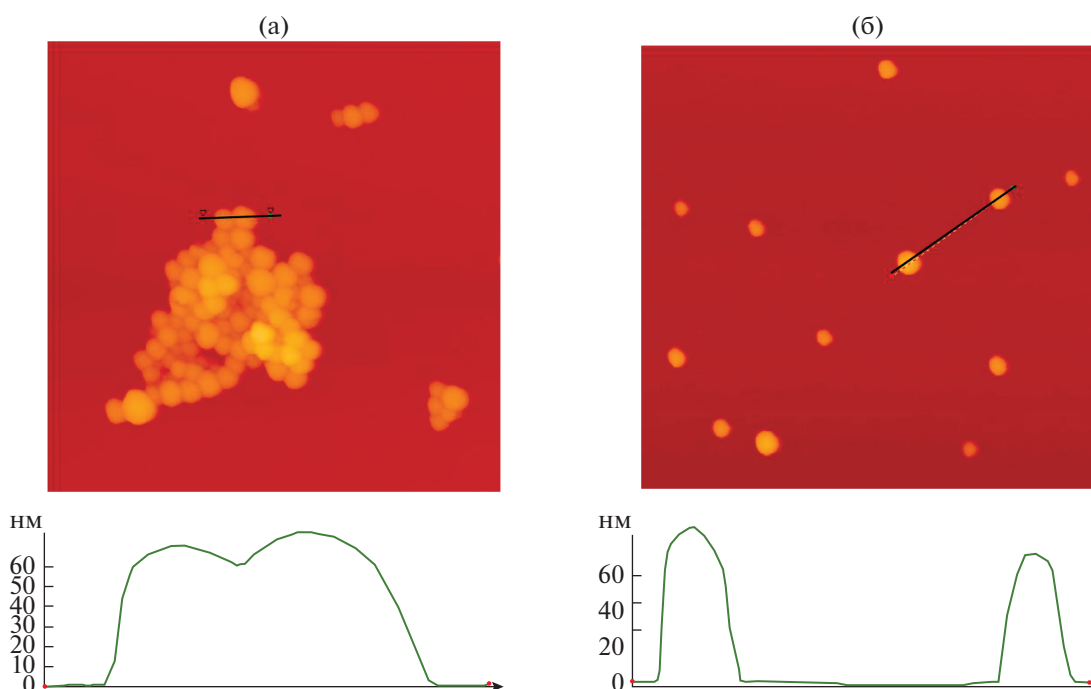


Рис. 2. АСМ-изображения (и соответствующие сечения) нанесенных на подложку органокремнеземных частиц, полученных в растворах с концентрацией МПТМС, равной 20 мМ; время синтеза 24 ч (а) и 8 сут (б). Площадь сканирования $2 \times 2 \text{ мкм}^2$.

Оказалось, что на начальной стадии (спустя 18 ч), когда в системе присутствуют, в основном, сферические и пластинчатые частицы, эта процедура приводит к разрушению пластинок и росту сферических частиц, тогда как формирования тороидов не происходит. Прогрев золя спустя 42 ч после начала синтеза, т.е. на стадии существования “мягких” тороидов, способствует их разрушению и образованию более крупных сфер, а прогрев спустя 8 сут – ускорению роста d тороидов.

Таким образом, представленные выше данные свидетельствуют о возможности управлять процессом формирования тороидальных структур путем варьирования концентрации прекурсора, температурно-временных условий синтеза и рН реакционной системы. Именно оптимизация набора этих параметров должна обеспечить высокоэффективный синтез нанотороидов заданного размера на следующем этапе исследований.

ИК-спектроскопия

С целью получения информации о структуре полученных частиц была использована ИК-спектроскопия диффузного отражения. Было проведено сравнение спектров порошкообразных образцов, содержащих полностью сформировавшиеся частицы трех типов: сферические НЧ на основе ТЭОС и МПТМС, а также органокремнеземные

нанотороиды. На рис. 4 приведены нормированные спектры этих образцов.

В диапазоне частот $400\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4а) наиболее заметные различия в спектрах частиц на основе МПТМС и ТЭОС относятся к полосам, соответствующим валентным колебаниям Si–O и Si–O–Si. Для частиц из ТЭОС характерна одна полоса в области 1100 см^{-1} с плечом, а для частиц из МПТМС – две отдельные полосы с максимумами при 1030 и 1130 см^{-1} . Для сферических и тороидальных частиц из МПТМС разница лишь в соотношении интенсивностей этих полос. В диапазоне $2400\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4б) для частиц из ТЭОС, что естественно, отсутствуют полосы, характерные для SH-группы (2560 см^{-1}), а также для CH_2 - и CH_3 -групп (2850 , 2925 и 2960 см^{-1}). Особо отметим, что для тороидальных частиц из МПТМС, в отличие от сферических, в спектре не наблюдается полоса, характерная для SH-группы.

На следующем рис. 5 приведены спектры, соответствующие частицам из органокремнезема, синтезированным при минимальной (1.25 мМ) и максимальной (20 мМ) концентрации прекурсора. В первом случае это тороидальные, во втором – сферические частицы. В целом, их спектры похожи и различаются только интенсивностью некоторых полос. Однако полоса, характерная для SH-группы, отчетливо видна только в спектре сферических частиц.

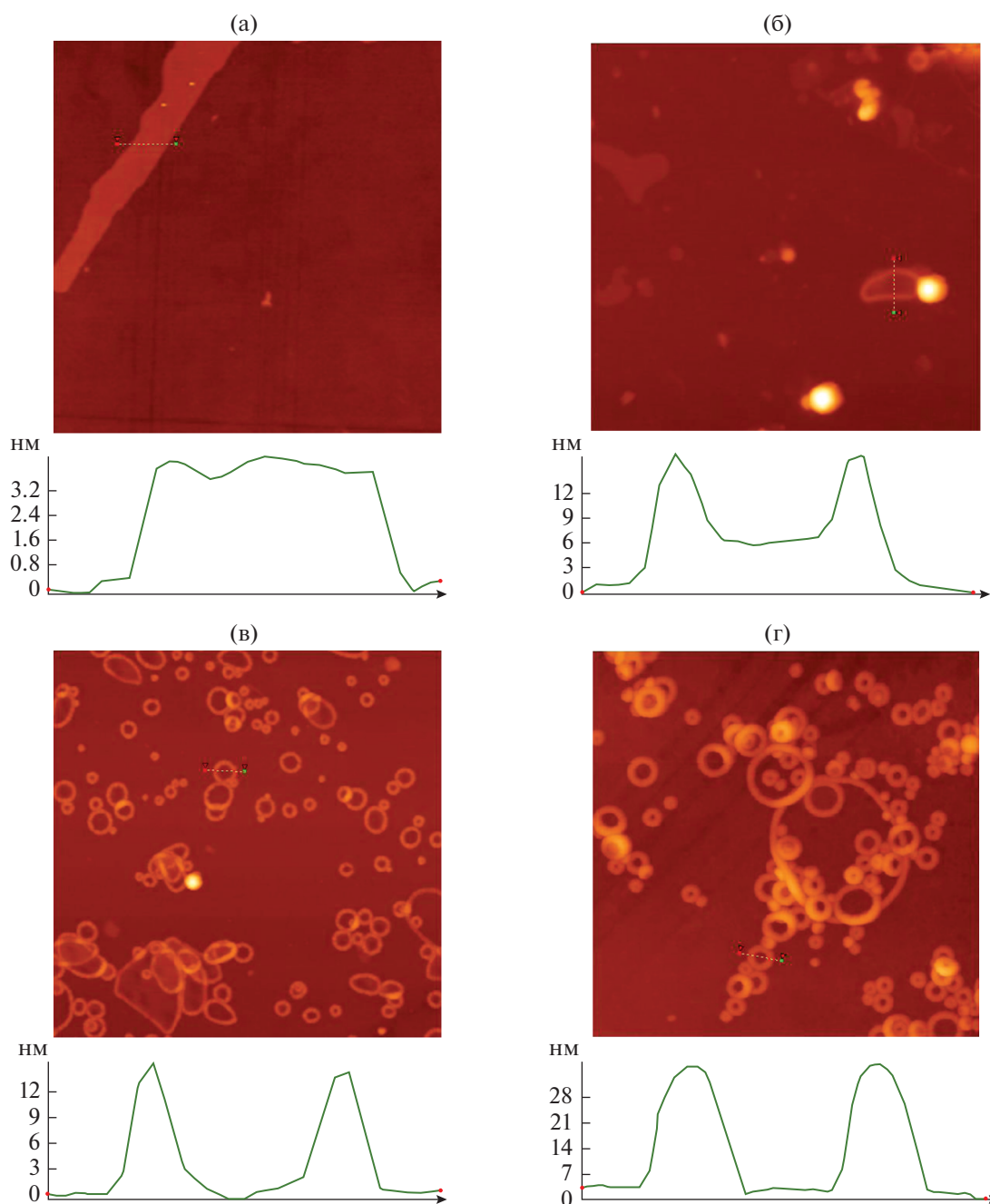


Рис. 3. АСМ-изображения (и соответствующие сечения) нанесенных на подложку органокремнеземных частиц, полученных при концентрации прекурсора 2.5 мМ; время синтеза 5 ч (а), 3 (б), 8 (в) и 23 сут (г). Площадь сканирования 2.5×2.5 мкм².

Таким образом, при анализе ИК-спектров тороидальных частиц на рис. 4 и 5 обращают на себя внимание две особенности. Во-первых, отсутствие характеристической полосы SH-группы, во-вторых, наличие двух выраженных полос при 1030 и 1130 см⁻¹. Предположительно, исчезновение SH-групп можно объяснить образованием связей S–S. Однако согласно литературным данным [29], полоса поглощения, соответствующая

этой связи, обычно имеет низкую интенсивность и лежит в области частот 500–400 см⁻¹, где ее невозможно выделить среди множества других полос.

Для подтверждения наличия связей S–S в структуре тороидов необходимо, конечно, проведение дополнительных экспериментов. Однако анализ литературных данных позволяет уже на данном этапе предположить, что именно образование дисульфидных связей способствует форми-

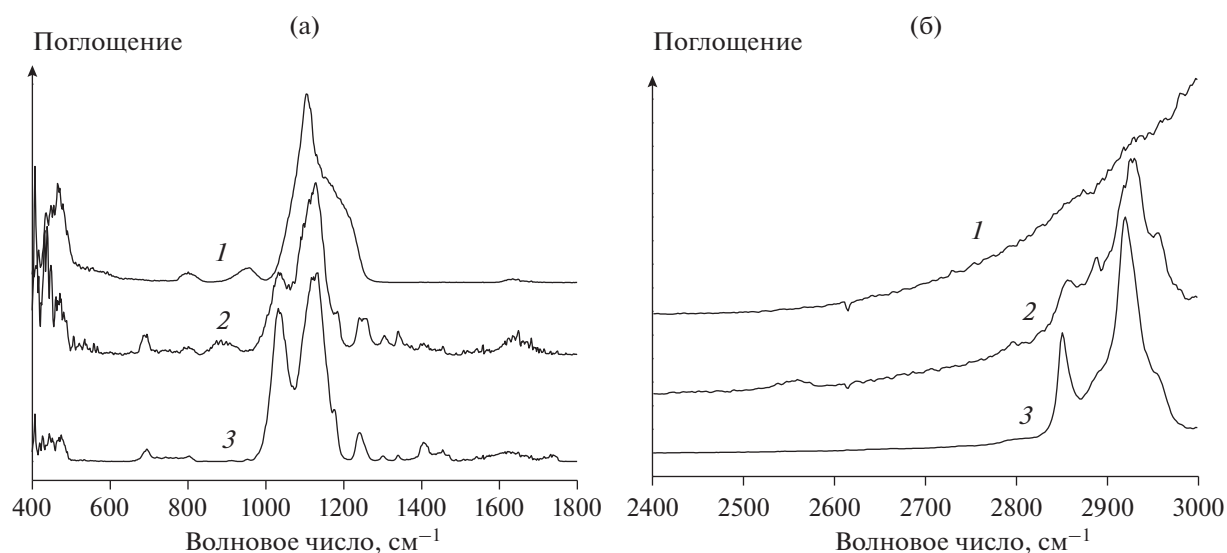


Рис. 4. Нормированные ИК-спектры образцов сферических НЧ на основе ТЭОС (1), а также сферических (2) и тороидальных (3) НЧ из МПТМС, зарегистрированные в диапазонах 400–1800 (а) и 2400–3000 см^{-1} (б).

рованию частиц тороидальной формы. Так, авторы работы [30] описывают механизм самосборки частиц различной морфологии (стержней, дисков и тороидов) из первичных наночастиц, представляющих собой полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны с привитой за счет дисульфидных связей оболочкой из полиэтиленгликоля (ПЭГ). Этот механизм основан на активации/деактивации реакции тиол-дисульфидного обмена в присутствии катализатора — короткоцепочечного аминотиола — при изменении pH реакционной системы от 12 до 7. При этом за счет депротонирования тиола и протонирования тиолятов в щелочной среде происходит отделение ПЭГ-оболочки и сшивка первичных частиц. Процесс агрегации частиц имеет иерархический характер, т.е. идет сборка по принципу “от простого к сложному” через морфологические трансформации с одновременным ростом частиц. В нашем случае ПЭГ-оболочка отсутствует, но поскольку реакция проводится при pH больше 11 в течение длительного времени, то вполне вероятно взаимодействие поверхностных меркаптопропильных групп соседних первичных частиц с образованием дисульфидных связей. Вероятно, в этом процессе важную роль играет кислород воздуха [31].

Что касается второй отмеченной нами особенности спектра тороидальных частиц, а именно, наличия двух хорошо разрешенных полос при 1030 и 1130 см^{-1} , то согласно работе Унно с соавт. [32] подобные полосы наблюдаются в спектрах лестничных силсесквиоксанов, содержащих более пяти циклов. При этом авторы отмечают, что наличие неэквивалентных связей Si—O у би- и трициклических лестничных силсесквиоксанов

приводит к появлению набора полос, сливающихся в одну широкую полосу. Для каркасных же силсесквиоксанов характерно наличие одной широкой полосы в области 1050–1100 см^{-1} . Поскольку в нашем случае в спектре присутствуют именно две полосы, то можно предположить, что первичные частицы, образующие тороиды, обладают структурой лестничных силсесквиоксанов.

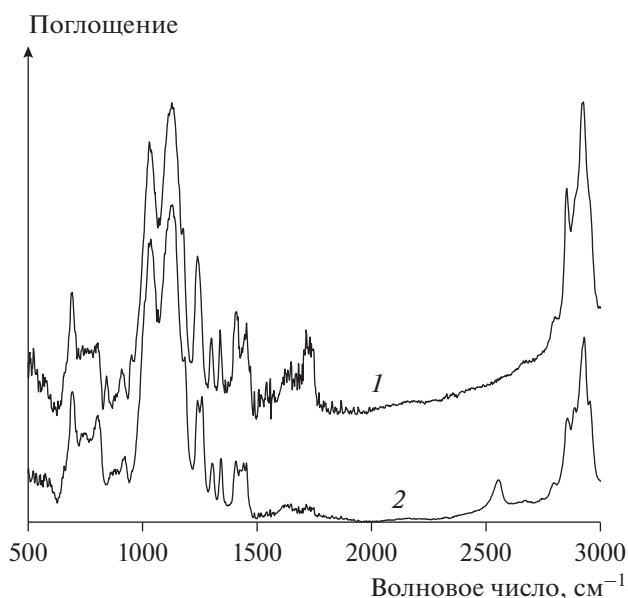


Рис. 5. Нормированные ИК-спектры тороидов (1) и сферических НЧ (2), синтезированных при концентрации МПТМС, равной 1.25 и 20 мМ соответственно.

Конечно, для окончательных выводов о структуре нанотороидов и механизме их формирования необходимы дополнительные исследования с привлечением и других экспериментальных методов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия получения органокремнеземных тороидов в процессе гидротермической конденсации γ -меркаптопропилтриметоксисилана в щелочных водных растворах. Показано, что в растворах с концентрацией МПТМС 2.5–1.25 мМ выход таких частиц близок к 100%.

Проанализирована кинетика формирования нанотороидов, и получены предварительные данные о механизме этого процесса, а также о влиянии концентрации катализатора и температуры на морфологию образующихся частиц и скорость их роста.

На основе анализа ИК-спектров и литературных данных высказано предположение о возможном влиянии дисульфидных связей, а также формирования силсесквиоксановой структуры на морфологические особенности полученных нанотороидов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Croissant J.G., Cattoën X., Durand J.-O., Man M.W.C., Khashab N.M. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. P. 19945.
2. Croissant J.G., Fatieiev Y., Khashab N.M. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1604634.
3. Kowalewska A. // *Curr. Org. Chem.* 2017. V. 21. P. 1243.
4. Issa A.A., Luyt A.S. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 537.
5. Shah K.W. // PhD Thesis. National University of Singapore. 2011.
6. Shah K.W., Sreethawong T., Liu S.-H., Zhang S.-Y., Tan L.S., Han M.-Y. // *Nanoscale*. 2014. V. 6. P. 11273.
7. Lo C.-H., Hu T.-M. // *Soft Matter*. 2017. V. 13. P. 5950.
8. Johnston A.P.R., Battersby B.J., Lawrie G.A., Trau M. // *Chem. Comm.* 2005. P. 848.
9. Miller C.R., Vogel R., Surawski P.P.T., Jack K.S., Corrie S.R., Trau M. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 9733.
10. Miller C.R., Vogel R., Surawski P.P.T., Corrie S.R., Ruhmann A., Trau M. // *Chem. Comm.* 2005. P. 4783.
11. Vogel R., Surawski P.P.T., Littleton B.N., Miller C.R., Lawrie G.A., Battersby B.J., Trau M. // *J. Colloid Interface. Sci.* 2007. V. 310. P. 144.
12. Nakamura M., Ishimura K. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 18892.
13. Nakamura M., Ishimura K. // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 5099.
14. Nakamura M., Ozaki S., Abe M., Doi H., Matsumoto T., Ishimura K. // *Colloids Surf. B*. 2010. V. 79. P. 19.
15. Lee Y.-G., Park J.-H., Oh C., Oh S.-G., Kim Y.C. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 10875.
16. Oh C., Shim S.-B., Lee Y.-G., Oh S.-G. // *Mater. Res. Bull.* 2011. V. 46. P. 2064.
17. Mangos D.N., Nakanishi T., Lewis D.A. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. V. 15. P. 1.
18. Lu Z., Sun L., Nguyen K., Gao C., Yin Y. // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 3372.
19. Карцева М.Е., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 357.
20. Holder S.J., Sommerdijk N.A.J.M. // *Polym. Chem.* 2011. V. 2. P. 1018.
21. Pochan D.J., Chen Z.Y., Cui H.G., Hales K., Qi K., Wooley K.L. // *Science*. 2004. V. 306. P. 94.
22. Jiang Y., Zhu J.T., Jiang W., Liang H.J. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 21549.
23. Kim Y., Li W., Shin S., Lee M. // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 2888.
24. Luo H., Santos J.L., Herrera-Alonso M. // *Chem. Comm.* 2014. V. 50. P. 536.
25. Wang Z., Sun F., Huang S., Yan C. // *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* 2016. V. 54. P. 1450.
26. Yang C., Gao L., Lin J., Wang L., Cai C., Wei Y., Li Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 5546.
27. Zhu W., Li B., Bi L., Wang S., Zhuang W., Li Y., Yang Y. // *Chin. J. Chem.* 2012. V. 30. P. 144.
28. Maggini L., Travaglini L., Cabrera I., Castro-Hartmann P., De Cola L. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 3697.
29. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Издательство иностранной литературы, 1963.
30. Wang X., Gao P., Yang Y., Guo H., Wu D. // *Nature Comm.* 2018. V. 9. P. 2772.
31. Коваль И.В. // *Журн. орг. химии*. 2007. Т. 43. С. 327.
32. Унно М., Суто А., Мацумото Т. // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. С. 289.