

УДК 541.64:539.2

## ВОЗМОЖНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS

© 2022 г. О. Н. Карпов<sup>а</sup>, Д. С. Бондаренко<sup>а</sup>, Я. И. Дериков<sup>а</sup>, А. В. Финько<sup>а,б</sup>,  
Г. А. Шандрюк<sup>а</sup>, Р. В. Тальрозе<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

<sup>б</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

\*e-mail: rtalroze@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 22.04.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Методом полимеризации по механизму обратимой передачи цепи осуществлен синтез жидкокристаллического полимера поли[4-(ω-акрилоилоксигексилокси)]бензойной кислоты. В результате реакции лигандного обмена квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро–оболочка с градиентным составом составляющих элементов, стабилизированных олеиновой кислотой (в сочетании с триоктилфосфином), на поверхности появляются лиганды на основе 4-(ω-акрилоилоксигексил-окси)бензойной кислоты, связь которых обеспечивается взаимодействием карбоксильных групп с поверхностью квантовых точек за счет ионного связывания. В условиях полимеризации с обратимой передачей цепи 4-(ω-акрилоилоксигексил-окси)бензойной кислоты в растворе в смеси с исходными квантовыми точками происходит образование полимера, в котором часть фрагментов бензойной кислоты связываются с квантовыми точками, а часть из них сохраняют способность к образованию циклических димеров. Полученный продукт полимеризации становится не растворимым в органических растворителях, что, скорее всего, указывает на то, что процесс полимеризации сопровождается сшиванием. Прямое смешение квантовых точек с поли[4-(ω-акрилоилоксигексилокси)]бензойной кислотой в растворе приводит к частичному замещению олеиновой кислоты на звенья макромолекул при сохранении жидкокристаллического состояния системы в целом при содержании квантовых точек до 50 мас. % в составе композита.

DOI: 10.31857/S2308113922700061

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых композиционных материалов на основе квантовых точек, внедренных в полимерную матрицу, является важным элементом современных нанотехнологий. В материалах такого типа необходимо, чтобы квантовые точки не только не теряли своей способности к фотолюминесценции, а в некоторых случаях даже усиливали ее за счет взаимодействия с полимерными лигандами определенного строения. Это обеспечивает возможность создания фотолюминесцирующих тонкопленочных сред и покрытий. Существенным шагом вперед являются квантовые точки, помещенные в полимерные матрицы в условиях химического связывания. С точки зрения полимеризации мономера с поверхности квантовых точек был опубликован целый ряд работ, в которых шла речь об использовании нано-

частиц, поверхность которых модифицирована инициатором полимеризации. Такая наночастица может выступать в качестве комбинированного инициатора, способствующего росту макромолекул “с поверхности”. Критическое условие для прохождения такой полимеризации — соответствие состояния поверхности наночастиц и условий полимеризации. Отметим также, что поверхность наночастиц выгодно отличается от плоской поверхности в связи с тем, что кривизна поверхности может стерически препятствовать плотной упаковке центров полимеризации на поверхности и тем самым приводить к большей эффективности процесса. Методы, использовавшиеся для инициирования полимеризации с поверхности, включают контролируемую радикальную полимеризацию с переносом атома [1–4], “живую” катионную и анионную полимеризацию [5, 6], реак-

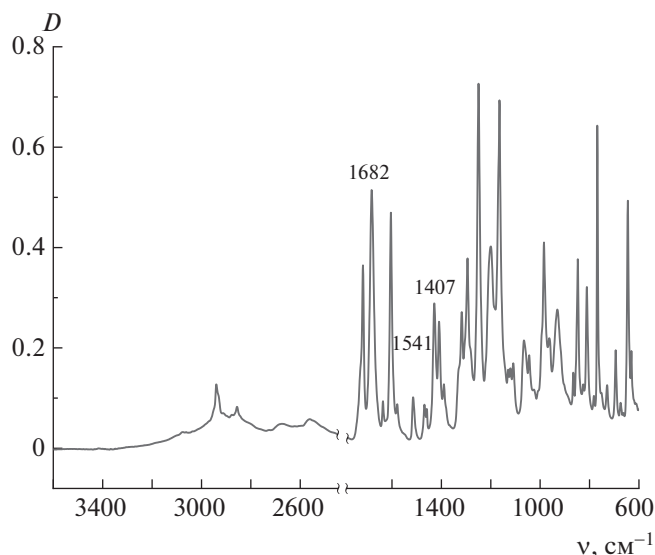


Рис. 1. ИК-спектр БК-6А. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

цию метатезисной полимеризации с раскрытием норборненового цикла [7], а также радикальную полимеризацию, индуцированную нитроксильными радикалами с поверхности квантовых точек [8, 9]. Следует особо отметить работы Т. Emrick с сотрудниками [7, 10, 11], которые окончательно подтвердили работоспособность метода полимеризации с поверхности с участием квантовых точек полупроводников и тем самым продемонстрировали возможность химического связывания неорганических наночастиц с полимерной матрицей, когда речь идет о гибридных материалах.

Возникает вопрос, возможно ли осуществить получение такого композита в условиях, когда молекулы мономера выступают в качестве лигандов, стабилизирующих квантовые точки, и вступают в реакцию полимеризации или сополимеризации, будучи помещенными в соответствующий золь-образующий растворитель для квантовых точек.

Цель настоящей работы — получение ответа на этот вопрос и сравнение термических и оптических свойств материалов со свойствами гибридного нанокompозита, синтезируемого в условиях лигандного обмена, когда полимер замещает низкомолекулярный лиганд на поверхности в результате химического связывания с поверхностью наночастиц.

В качестве основного объекта исследования был выбран акриловый мономер, 4-(ω-акрилоилоксигексилокси)бензойная кислота (**БК-6А**), синтез и структура которого была исследована ранее [12, 13]. Сам по себе этот мономер, как и полимер на его основе, образует жидкокристаллическую фазу за счет водородного связывания карбоксильных групп, формирующих мезогеноподобные фрагменты.

ческую фазу за счет водородного связывания карбоксильных групп, формирующих мезогеноподобные фрагменты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

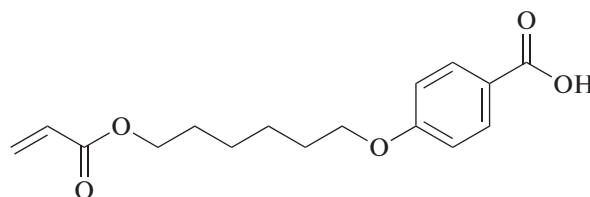
### Реагенты и растворители

В работе использовали оксид кадмия (“Fluka”), олеиновую кислоту (“Strem Chemicals”), 1-октадецен (“Merck”, ≥99%), селен (“Riedel-de Haën”), триоктил-фосфин (“Fluka”, 90%), оксид цинка (“Alfa Aesar”), серу, диоксан (“Fluka”, ≥99%), 2-циано-2-пропил-додецилтретиокарбонат, 2-(додецил-тиокарбонотиолтио) пропановую кислоту, 2-(додецил-тиокарбонотиолтио)-2-метилпропановую кислоту, 2М раствор триметилсилилдиазометана в гексане.

Растворители: этиловый спирт, толуол, гексан, ацетон, диоксан, тетрагидрофуран. Все использованные в синтезах растворители предварительно перегоняли.

### Синтез мономера

Синтез 4-(ω-акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты (мономер БК-6А)



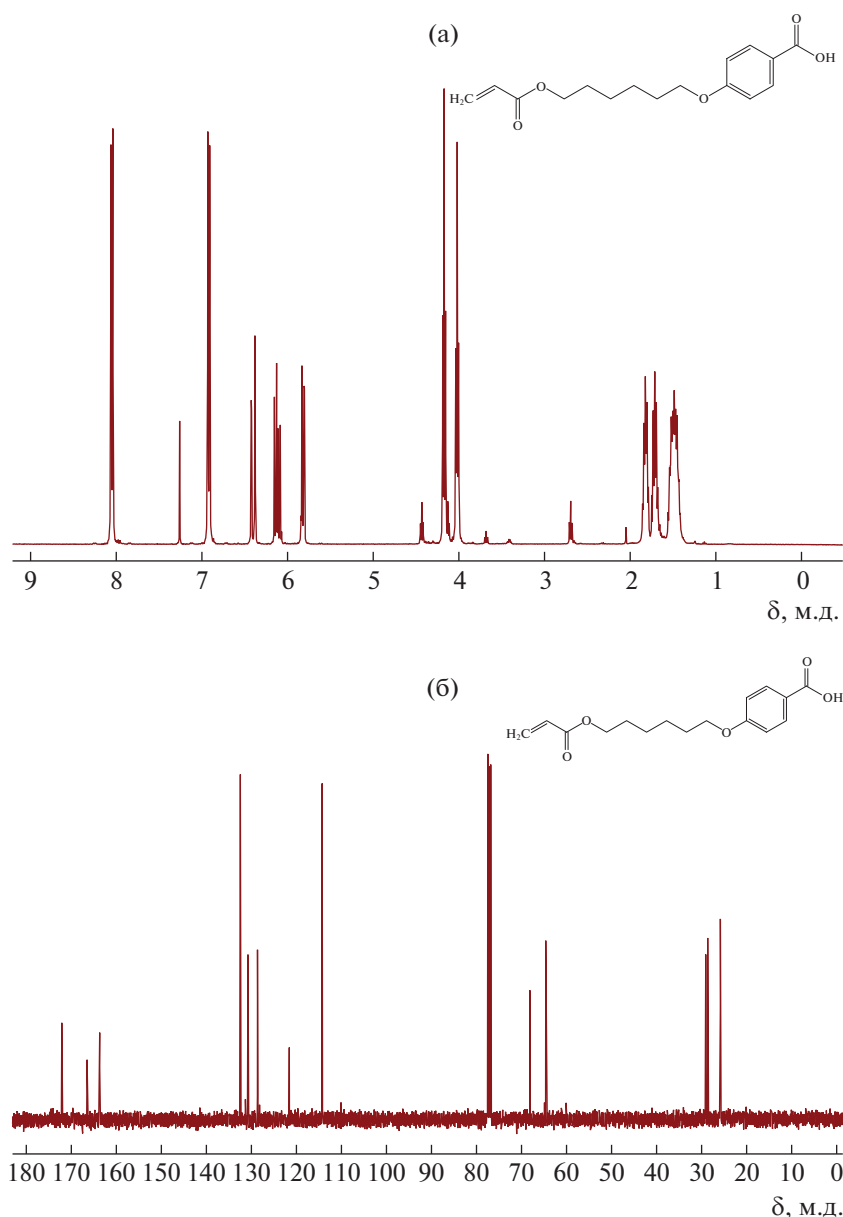


Рис. 2. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (а) и ЯМР <sup>13</sup>C (б) мономера БК-6А.

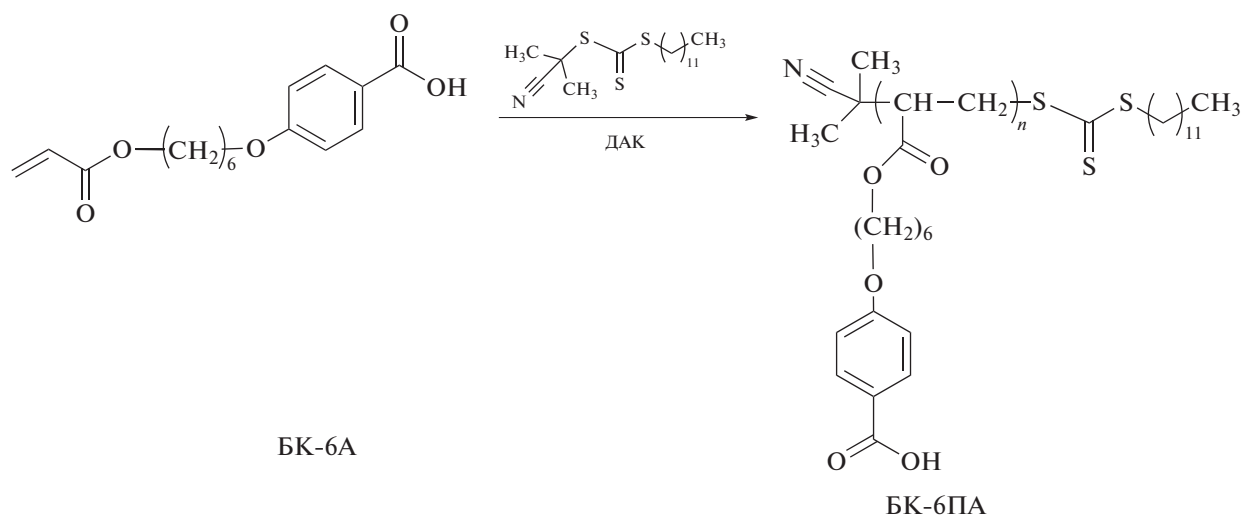
осуществляли в две стадии по методике, детально описанной в работе [12]. На рис. 1 и 2 представлены ИК- и ЯМР-спектры мономера.

ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.42–1.56 (м, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 1.68–1.75 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.79–1.86 (м, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (т, *J* = 6.4 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.17 (т, *J* = 6.6 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.82 (дд, *J* = 10.4, 1.4 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 6.12 (дд, *J* = 17.3, 10.4 Гц, 1H, CH), 6.40 (дд, *J* = 17.3, 1.4 Гц, 1H, CH<sub>2</sub>), 6.92 (д, *J* = 8.9 Гц, 2H, H<sub>Ar</sub>), 8.05 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H, H<sub>Ar</sub>).

ЯМР <sup>13</sup>C (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 25.81, 25.83, 28.6, 29.1, 64.6, 68.1, 114.3 (2C), 121.6, 128.6, 130.8, 132.5 (2C), 163.7, 166.5, 172.1.

#### Синтез полимера

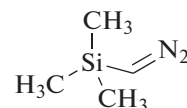
Полимеризацию БК-6А проводили методом контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ). В результате был получен поли[4-(ω-акрилоилоксигексилокси)]бензойная кислота (БК-6ПА):



Полимеризацию осуществляли с тремя различными ОПЦ-агентами, представленными в табл. 1.

Все синтезы вели при одних и тех же условиях. Различие заключалось только в строении ОПЦ-агента. Реакцию проводили по следующей методике: 0.5 г (1.7 ммоль) мономера БК-6А растворяли в 1 мл диоксана, к нему добавляли 1.4 мл раствора (диоксана), содержащего 0.0048 г ОПЦ-агента и 0.0002 г (0.0014 ммоль) инициатора. Полученный раствор переносили в ампулу для полимеризации, дегазировали трехкратным перемораживанием под вакуумом и запаивали. Смесь нагревали на масляной бане при температуре 80°C в течение 48 ч. Полимер очищали переосаждением в этиловом спирте (10 мл): при перемешивании по каплям добавляли раствор полимера, синтезированного путем растворения реакционной смеси в 5 мл ТГФ, после чего центрифугировали в течение 30 мин (6000 об/мин). Для более полной очистки переосаждение проводили 3 раза. Продукты полимеризации БК-6А, полученные с раз-

ным ОПЦ-агентом, анализировали методом ГПХ. Наличие карбоксильной группы на концах боковых цепей полимеров не позволило провести процесс хроматографии напрямую в связи с необратимой адсорбцией макромолекул в колонке. В этой связи для выполнения ГПХ было необходимо осуществить метилирование карбоксильных групп полимера. Метилирование вели по следующей методике: 2.5 мг полимера БК-6ПА растворяли в 1 мл ТГФ, продували аргоном и не прекращая подавать аргон вводили 0.2 мл 2М раствора триметилсилилдиазометана в гексане:



Полученную смесь оставляли на 1 сутки при комнатной температуре, после чего без дополнительной очистки проводили анализ ГПХ. В качестве примера на рис. 3 представлена гель-хроматограмма продукта полимеризации с участием

**Таблица 1.** Структурная формула и молекулярная масса ОПЦ-агентов, используемых для полимеризации БК-6А

| ОПЦ-агент                                                      | Структурная формула | ММ  |
|----------------------------------------------------------------|---------------------|-----|
| 2-циано-2-пропил-додecilтритиокарбонат (CPDC)                  |                     | 346 |
| 2-(додecilтиокарбонотиолтио)пропановая кислота (DTPA)          |                     | 351 |
| 2-(додecilтиокарбонотиолтио)-2-метилпропановая кислота (DTMPA) |                     | 365 |

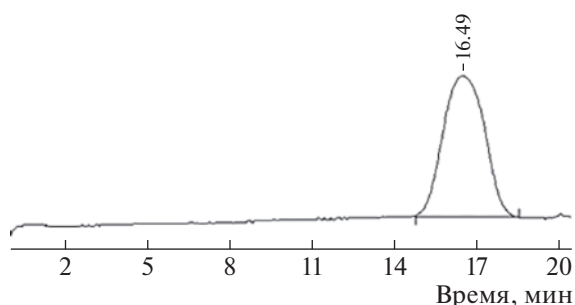


Рис. 3. Гель-хроматограмма полимера БК-6ПА, полученного с ОПЦ-агентом CPDC.

ОПЦ-агента CPDC, а в табл. 2 — значения выхода процесса полимеризации и молекулярно-массовое распределение.

Совокупность результатов показывает, что практически независимо от ОПЦ-агента образующиеся полимеры БК-6ПА имеют достаточно близкие молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение, а также практически совпадающие температуры фазовых переходов.

В этой связи для дальнейших экспериментов был выбран один из синтезированных гомополимеров, характеризующий наиболее узкой дисперсией, а именно CPDC.

#### *Синтез квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро—оболочка*

Синтез наночастиц проводили по следующей методике: оксид кадмия (0.4 ммоль), ацетат цинка (4 ммоль) и олеиновую кислоту (17.6 ммоль) смешивали в 20 мл 1-октодецена и переливали в круглодонную колбу объемом 50 мл. Смесь постепенно нагревали, перемешивая, откачивая и продувая аргоном для удаления побочных продуктов реакции, до полного растворения (170°C). Затем температуру увеличивали до 280°C и в раствор вводили 0.4 ммоль порошка Se и 4 ммоль порошка серы, растворенных в 3 мл триоктилфосфина. Далее, выдержав реакционную смесь в течение 5 мин, ее быстро охлаждали до комнатной температуры, чтобы остановить рост наночастиц. Полученные квантовые точки очищали переосаждением в ацетон из золя в 1-октадецене. Осадок рас-

Таблица 2. Выход реакции и основные молекулярно-массовые характеристики БК-6ПА, а также температуры стеклования и изотропного перехода в зависимости от ОПЦ-агента

| ОПЦ-агент | Выход, % | $M_w$ | $M_w/M_n$ | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $T_{из}, ^\circ\text{C}$ |
|-----------|----------|-------|-----------|-----------------------|--------------------------|
| CPDC      | 65       | 16300 | 1.3       | 90                    | 176.0                    |
| DTPA      | 55       | 17900 | 1.4       | 91                    | 175.9                    |
| DTMPA     | 72       | 19300 | 1.5       | 92                    | 176.5                    |

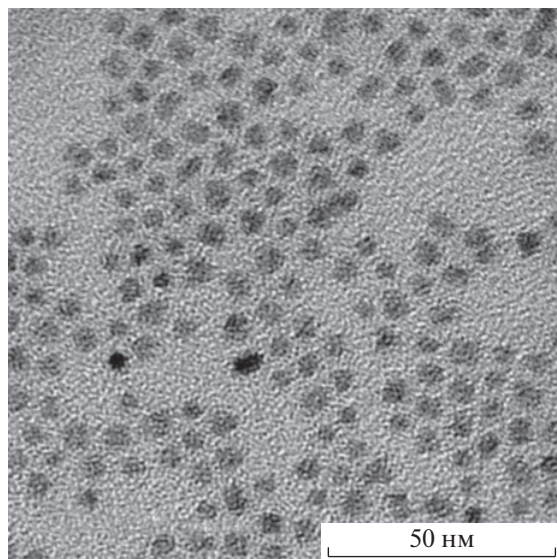


Рис. 4. Оптическая микрофотография квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой и триоктилфосфином.

творяли в ТГФ и высаживали ацетоном (2 раза). После очистки квантовые точки растворяли в ТГФ и определяли их концентрацию в золе путем сушки известного объема до постоянной массы. В результате были получены квантовые точки CdSe/ZnS, стабилизированные олеиновой кислотой и триоктилфосфином. Средний размер получаемых квантовых точек CdSe/ZnS составляет 4.5 нм (рис. 4) [14].

Спектры фотолюминесценции и поглощения квантовых точек CdSe/ZnS представлены на рис. 5. Спектр фотолюминесценции снимали при возбуждении лазером с длиной волны 520 нм (рис. 5).

#### *Синтез квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных БК-6А*

Синтез проводили путем замены олеиновой кислоты на поверхности квантовых точек мономером БК-6А. Поскольку реакция обмена лигандами является равновесной, для смещения равновесия в сторону образования квантовых точек, стабилизированных БК-6А, в реакционную смесь вводили мономер в пятикратном избытке по массе.

Композиты были получены с использованием золя квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных олеиновой кислотой с известной концентрацией (0.0067 г/мл) в ТГФ. Для синтеза наночастиц, стабилизированных мономером, золь квантовых точек объемом 1.5 мл, содержащий 0.01 г квантовых точек, по каплям добавляли в раствор ТГФ объемом 1 мл, в котором растворено 0.05 г

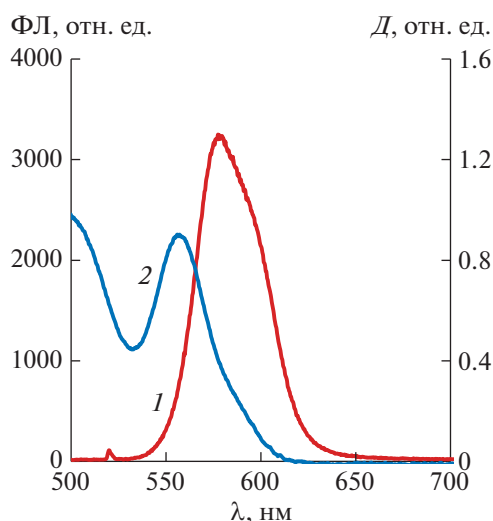


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) (1) и поглощения (2) квантовых точек CdSe/ZnS в ТГФ.

мономера БК-6А при перемешивании, продували аргоном и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 суток. Для удаления избытка мономера, который не прореагировал с поверхностью наночастиц, было подобрано соотношение растворитель—осадитель (ТГФ—гексан), при котором более тяжелые квантовые точки с мономером на поверхности выпадали в осадок при центрифугировании (6000 об/мин, 5 мин), а несвязанный мономер оставался в растворе. В результате получали в осадке целевой продукт красного цвета. При этом раствор не имел никакой окраски, что свидетельствует об отсутствии квантовых точек, не прореагировавших с мономером. После сушки композита до постоянной массы он был проанализирован методом ИК-спектроскопии.

#### *Синтез БК-6ПА в присутствии квантовых точек CdSe/ZnS*

ОПЦ-полимеризацию мономера БК-6А осуществляли в присутствии квантовых точек CdSe/ZnS с олеиновой кислотой на поверхности. В качестве ОПЦ-агента использовали CDPC. Полимеризацию проводили по следующей методике: 0.08 г (0.27 ммоль) мономера БК-6А растворяли в 1.2 мл ТГФ, к нему добавляли 0.25 мл раствора, содержащего 0.78 мг (0.0023 ммоль) ОПЦ-агента CDPC, 0.35 мл раствора инициатора ДАК (0.037 мг, 0.00023 ммоль) и 0.004 г квантовых точек, растворенных в 0.6 мл ТГФ (суммарный объем смеси 2.4 мл). Количество квантовых точек по отношению к мономеру составило 5 мас. %. Раствор переносили в ампулу для полимеризации, дегазировали трехкратным перемораживанием под вакуумом и запаивали. Смесь нагревали на

масляной бане при температуре 80°C на 48 ч. После 48 ч в реакционной смеси наблюдали красный осадок и бесцветный раствор. Ампулу вскрывали и заливали в нее 3 мл ТГФ. Смесь держали на ультразвуковой ванне и получили красную мелкодисперсную взвесь, которую извлекли из ампулы. Очистку проводили высаживанием гексаном и центрифугировали 4000 об/мин в течение 5 мин. В результате образовывался целевой продукт в виде красного осадка.

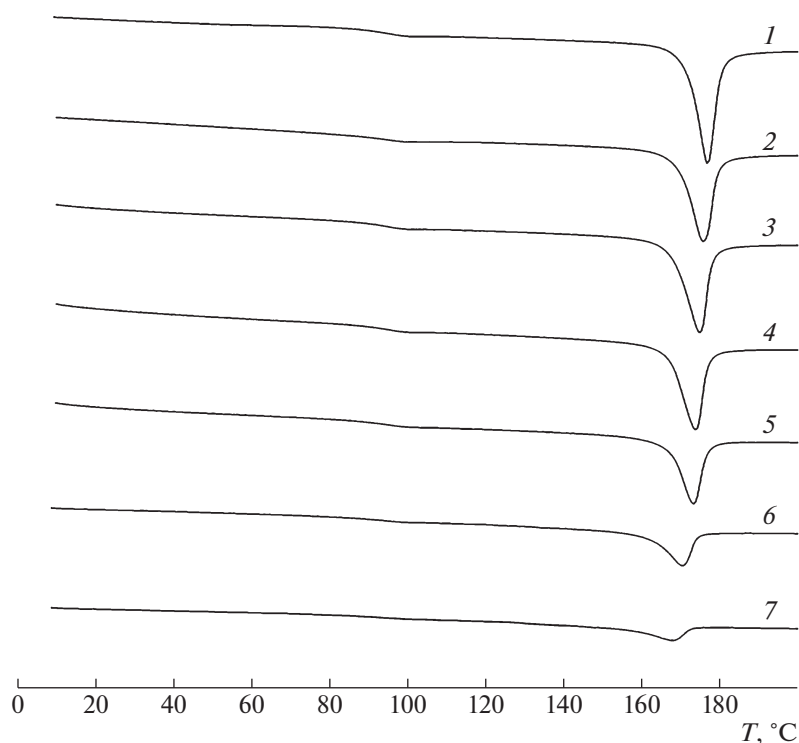
#### *Синтез смешанных композиций БК-6ПА с квантовыми точками*

Для получения композитов с содержанием квантовых точек 1, 5, 10, 20 и 30 мас. % к растворам объемом 1 мл, содержащим 0.04 г полимера (в ТГФ) по каплям при перемешивании добавляли золи квантовых точек в ТГФ объемом 1 мл, содержащие 0.0004, 0.002, 0.004, 0.01 и 0.017 г соответственно. После этого реакционную смесь продували аргоном в течение 10 мин и оставляли на 1 сутки при комнатной температуре. Для очистки целевого продукта от образующейся в процессе реакции олеиновой кислоты реакционную смесь высаживали гексаном. Раствор при переосаждении был бесцветным, что указывает на отсутствие квантовых точек, стабилизированных олеиновой кислотой, и полноту прохождения реакции замены лигандов на поверхности наночастицы. Полученные смеси анализировали методом ДСК (рис. 6).

#### *Приборы и методы исследования*

**ДСК анализ.** ДСК-анализ проводили на калориметре DSC823° фирмы “Mettler Toledo” с сенсором FSR 5 и блоком охлаждения на жидком азоте. Масса навесок исследуемых образцов составила около 25 мг. Образцы помещали в алюминиевые тигли объемом 40 мкл и закрывали перфорированной крышкой. Перфорация крышки тигля обеспечивает свободный обмен с атмосферой печи прибора и получение результатов при постоянном давлении. Нагревание образцов осуществляли в атмосфере аргона. Скорость подачи аргона 70 мл/мин. Результаты измерения обрабатывали с помощью сервисной программы STARe. Точность измерения составляла  $\pm 0.3$  К для определения температуры и  $\pm 1$  Дж/г для определения энтальпии.

**Гель-проникающая хроматография.** Молекулярно-массовые характеристики полимера получали методом гель-проникающей хроматографии на модульном жидкостном хроматографе высокого давления, оснащенный насосом Lab Alliance Series 1500 Constant Flow Pump (“Scientific Systems”) и детектором “Refractive Index Detector 2142” (LKB, Bromma). Использовали последовательно



**Рис. 6.** ДСК БК-6ПА (1) и его смесей с квантовыми точками CdSe/ZnS (2–7). Содержание квантовых точек 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 (6) и 50 мас. % (7).

подключенные колонки Waters WAT054460 и TOSOH Biosep G3000HHR со сшитым полистиролом в качестве наполнителя. Элюентом служил ТГФ. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного пакета МультиХром. Молекулярную массу рассчитывали относительно полистирольных стандартов.

#### Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Основные характеристики синтезированного мономера получали на спектрометре “MSL-300” (“Bruker”, Германия) на частоте 300 МГц. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимеров регистрировали на спектрометре “Avance™ 600” (“Bruker”, Германия). Рабочая частота по протонам и ядрам  $^{13}\text{C}$  составляет 600.22 и 150.925 МГц соответственно. Химические сдвиги протонов и ядер  $^{13}\text{C}$  определяли относительно остаточного сигнала хлороформа (7.27 м.д.) или сигнала  $\text{CDCl}_3$  (77 м.д.) и пересчитывали к тетраметилсилану. Точность была не хуже химических сдвигов не хуже 0.001 м.д. и 0.03 м.д. соответственно.

**Инфракрасная спектроскопия.** ИК-спектры регистрировали в режиме отражения на ИК-фурье-спектрометре IFS-66v/s (“Bruker”) с приставкой НПВО (скан 50, кристалл ZnSe, разрешение  $2\text{ см}^{-1}$ , диапазон  $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ). Спектры обрабатывали в программном пакете OPUS-7.

**Фотолюминесцентная спектроскопия.** Спектры фотолюминесценции растворов регистрировали

с помощью спектрометра “USB 2000” (“Ocean Optics”, США) в геометрии, близкой к  $90^\circ$ , с использованием герметичных стеклянных оптических кювет. Управляющее программное обеспечение — программный пакет SpectraSuite (Ocean Optics, США). Все компоненты измерительной системы были изолированы от попадания света.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор мономера БК-6А предполагал возможность его использования в качестве стабилизатора квантовых точек CdSe/ZnS. В этом случае карбоксильные группы отвечали за связывание молекул мономера с поверхностью квантовой точки, а наличие акрилатной группы могло бы обеспечить эффект раскрытия двойной связи в условиях протекания процесса полимеризации.

В ИК-спектре мономера БК-6А (рис. 7) имеются все спектральные полосы, характеризующие его структуру: цепочке из 6 метиленовых групп соответствуют полосы  $2880\text{--}2960\text{ см}^{-1}$  от валентных колебаний C—H, полосы в области  $1460\text{--}1380\text{ см}^{-1}$  и  $720\text{ см}^{-1}$  относятся к соответствующим деформационным колебаниям, 1,4-замещенное ароматическое кольцо проявляется в виде слабых полос в области  $3100\text{ см}^{-1}$  от валентных колебаний связей C—H,  $1608$ ,  $1513\text{ см}^{-1}$  — от валентных колебаний связей C=C,  $775\text{ см}^{-1}$  — от

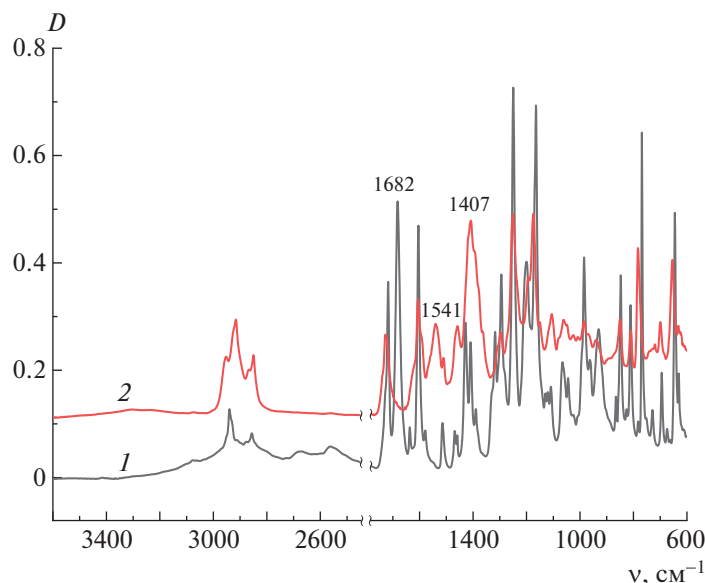
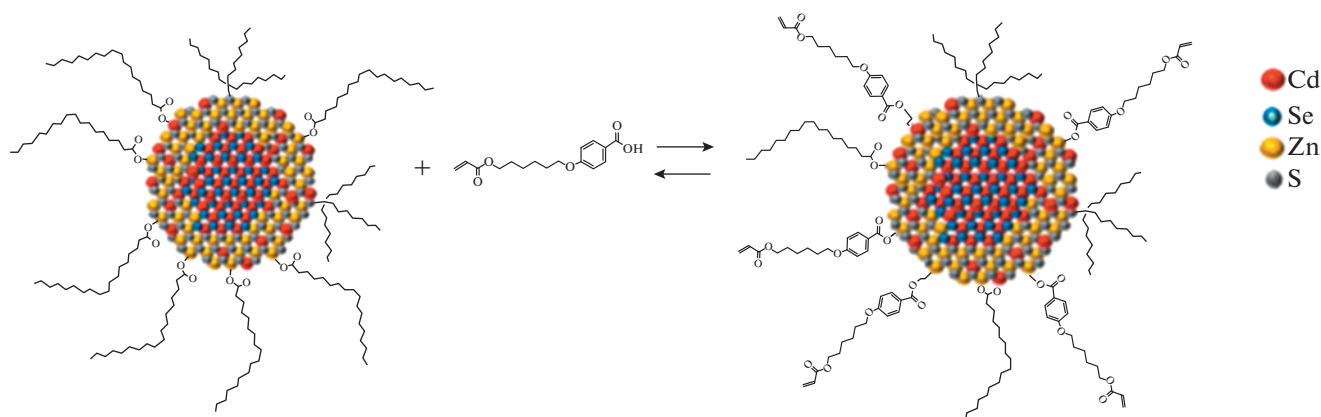


Рис. 7. ИК-спектры БК-6А (1) и квантовых точек CdSe/ZnS, стабилизированных мономером БК-6А (2).

деформационных колебаний C—C—H, связи Ph—O—Alk, дают очень интенсивные полосы в области 1250–1000  $\text{cm}^{-1}$ . Наконец, присутствие интенсивной полосы при 1682  $\text{cm}^{-1}$  отражает наличие связи C=O в карбоксильной группе, но участвующей в водородном связывании, что также подтверждается полосами в области 2500–2700  $\text{cm}^{-1}$ .

Поскольку реакция замещения кислоты на поверхности является равновесным процессом, как и отмечалось ранее, мономер для замещения был взят в избытке для смещения реакции в сторону необходимого продукта. Ниже представлена схема реакции замещения олеиновой кислоты на мономер БК-6А на поверхности квантовых точек.



Для подтверждения факта замещения стабилизатора на поверхности квантовых точек на мономер был проведен анализ полученного продукта после очистки от олеиновой кислоты. При сравнении ИК-спектров мономера и квантовых точек с мономером на поверхности (рис. 7) видно, что при переходе от мономера в свободной форме к мономеру на поверхности наночастиц полностью исчезают все признаки димера (полосы в области 2600  $\text{cm}^{-1}$ ), исчезает и интенсивная

полоса 1682  $\text{cm}^{-1}$  от карбоксильной группы. Вместо нее возникают две новые широкие и интенсивные полосы от карбоксилат-иона: 1541 и 1407  $\text{cm}^{-1}$ .

Более детально указанные различия можно увидеть на рис. 8. Что касается акрилатной двойной связи, то она явно сохраняется в смеси мономера с квантовыми точками, поскольку полосы от деформационных колебаний C=C—H (полосы 810 и 983  $\text{cm}^{-1}$ ) сохраняются, но резко падают по интенсивности.

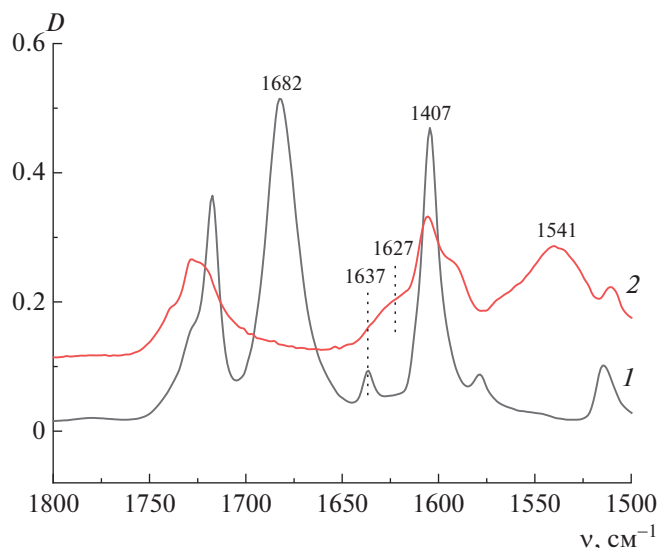


Рис. 8. ИК-спектры БК-6А (1) и его смеси с квантовыми точками CdSe/ZnS в области поглощения связей C=O и C=C (2).

Полоса от валентных колебаний самой двойной связи  $1637\text{ см}^{-1}$  сильно уширяется и расщепляется. Все это признаки того, что акрилатная группа скоординирована к металлу на поверхности квантовых точек, образуя комплекс с переносом заряда.

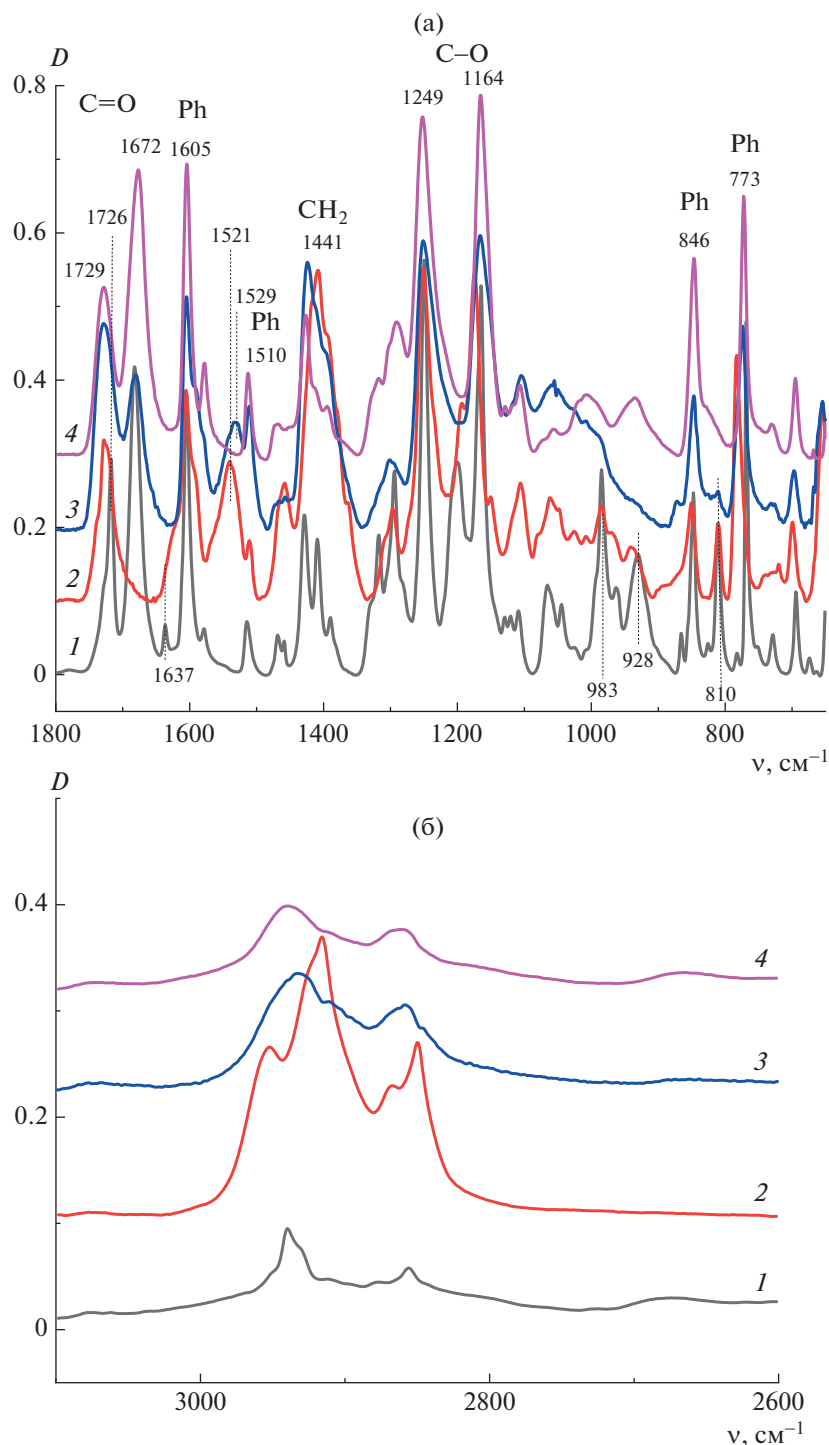
Из результатов анализа методом ИК-спектроскопии следует, что мономер в явном виде присутствует на поверхности квантовых точек, что свидетельствует о прохождении реакции замещения. Однако наряду с образованием солевой связи мономера БК-6А с поверхностью квантовых точек идет формирование комплекса с переносом заряда, когда акрилатная группа также координирует с поверхностью за счет d-орбиталей. Одновременно с этим продукт замещения лигандов на поверхности квантовых точек, очищенный от избытка мономера и квантовых точек, прекращает растворяться. Можно предположить, что координация двойных связей на металл не позволяет осуществить процесс инициирования и роста цепи, а координация может осуществляться двойными связями молекул лигандов, размещенных на поверхности соседних квантовых точек, приводя к образованию «сшитого» продукта, теряющего растворимость. Не исключено, что количество лигандов мономера БК-6А оказалось слишком велико для того, чтобы сохранить растворимость продукта замещения после очистки. В связи с этим на следующем этапе был реализован процесс ОПЦ-полимеризации мономера БК-6А в присутствии квантовых точек CdSe/ZnS. В качестве ОПЦ-агента был использован 2-циано-2-пропил-додецилтретиокарбонат. На рис. 9 при-

веден спектр продукта полимеризации после его выделения и очистки.

В продукте ОПЦ-полимеризации БК-6А в присутствии квантовых точек (рис. 9а, спектр 3) полностью отсутствуют признаки двойной связи в акрилатной группе: исчезли полосы  $1637\text{ (C=C)}$ ,  $983$ ,  $928$ ,  $810\text{ см}^{-1}$ , т.е. полимеризация мономера прошла. При этом все спектральные признаки структуры БК-6ПА (спектр 4) сохраняются: цепочка из 6 метиленовых групп дает достаточно интенсивные полосы  $2936$  и  $2860\text{ см}^{-1}$  от валентных колебаний связей C—H (рис. 9б) и слабую широкую полосу  $1460\text{ см}^{-1}$  от деформационных колебаний CSH, *para*-замещенное ароматическое кольцо характеризуется интенсивными полосами  $1605$  и  $1510\text{ см}^{-1}$  от валентных колебаний C=C и полосами средней интенсивности  $846$  и  $773\text{ см}^{-1}$  от неплоских деформационных колебаний CSH, две очень интенсивные полосы  $1249$  и  $1164\text{ см}^{-1}$  относятся соответственно к связям и O—Ph и —CH<sub>2</sub>—O. Интенсивная полоса от валентных колебаний связей C=O акрилатной группы в спектре полимера (рис. 9а, спектр 4) лежит при  $1729\text{ см}^{-1}$ , в спектре мономера с CdSe/ZnS — при  $1726\text{ см}^{-1}$ , а в спектре чистого мономера — при  $1717\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $1678\text{ см}^{-1}$  от связи C=O в карбоксильной группе мономера (спектр 1) полностью исчезает в спектре смеси мономера с квантовыми точками (спектр 2), при этом возникают две новые полосы  $1537$  и  $1411\text{ см}^{-1}$  от карбоксилат иона —C(O)O<sup>−</sup>, т.е. все карбоксильные группы связаны с квантовыми точками ионной связью. В спектре продукта (спектр 3) полоса  $1672\text{ см}^{-1}$  проявляется, но интенсивность ее стала значительно ниже, чем в спектре БК-6ПА (спектр 4).

Анализ полученного композита с помощью ДСК и поляризационной оптической микроскопии показал, что в образце, полученном при данных условиях, наблюдается разрушение ЖК-порядка и происходит сшивание в результате химического взаимодействия кислотных групп полимера с квантовыми точками. Чтобы найти условия, при которых в конечном продукте квантовые точки CdSe/ZnS сосуществовали с ЖК-фазой полимера и даже организовывались им, на последнем этапе работы был осуществлен процесс замещения исходных лигандов на синтезированных квантовых точках при смешении их с раствором полимера в различных соотношениях, а именно 1, 10, 20, 30, 40 и 50 мас. % CdSe/ZnS.

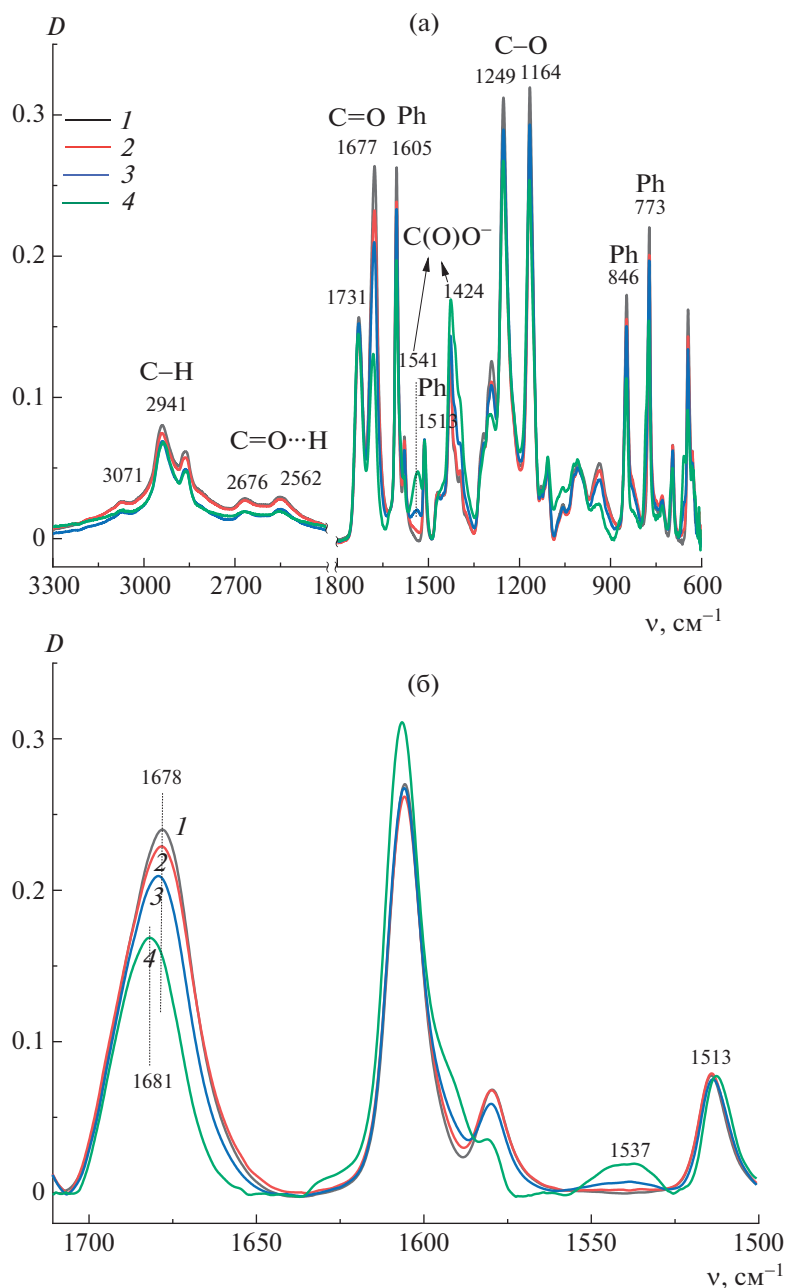
На рис. 10 в качестве примера представлено сравнение ИК-спектров смесей БК-6ПА—CdSe—ZnS, в которых содержание квантовых точек составляло 1, 10, 30 и 50 мас. %. Все полосы, характеризующие структуру полимера БК-6ПА сохраняются в спектрах всех четырех композитов:



**Рис. 9.** ИК-спектры БК-6А (1), БК-6А–CdSe/ZnS (2), продукта, образовавшегося после ОПЦ-полимеризации смеси квантовых точек и мономера (3) и БК-6ПА (4). Пояснения в тексте.

цепочка из 6 метиленовых групп характеризуется полосами 2880–2960  $\text{cm}^{-1}$  от валентных колебаний C–H (рис. 10а), полосы в области 1460–1380  $\text{cm}^{-1}$  и 720  $\text{cm}^{-1}$  относятся к соответствующим деформационным колебаниям, 1,4-замещенное ароматическое кольцо характеризуется слабыми полосами в области 3071  $\text{cm}^{-1}$  от валентных коле-

баний связей C–H, 1605, 1510  $\text{cm}^{-1}$  – от валентных колебаний связей C=C, 846 и 773  $\text{cm}^{-1}$  – от деформационных колебаний C–C–H, связи Ph–O–Alk дают очень интенсивные полосы в области 1250–1000  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса от связи C=O в *n*-акрилатной группе дает в спектре сильную полосу 1731  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 10б). Все перечисленные полосы практиче-



**Рис. 10.** ИК-спектры смесей БК-6ПА с квантовыми точками CdSe/ZnS (2–4). Содержание квантовых точек 1 (1), 10 (2), 30 (3) и 50 мас. % (4). Пояснения в тексте.

ски не меняют интенсивность при увеличении количества CdSe-ZnS в составе полимера.

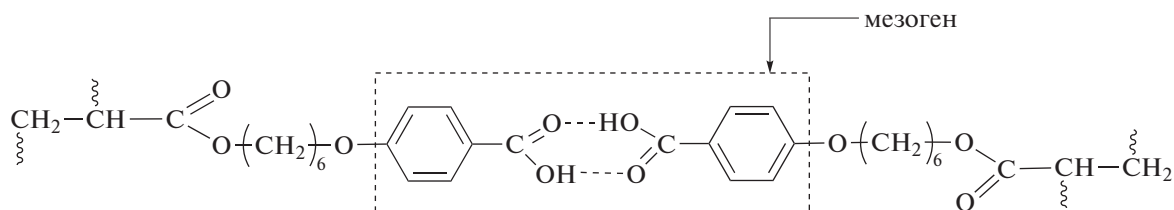
Присутствие в составе полимера БК-6ПА квантовых точек CdSe/ZnS подтверждается появлением в спектре полос 1537 и 1424  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям ( $n_{as}$  и  $n_s$ ) связи C=O в карбоксилат-ионе. Первая из указанных полос имеет большую полуширину и невысокую интенсивность, а вторая накладывается на полосу деформационных колебаний в метиленовых группах полимера, поэтому в смесях с 1 и 10%

CdSe/ZnS данные полосы практически не фиксируются (рис. 10). При этом интенсивная полоса 1677  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям C=O в димере карбоксильной группы, связанной с ароматическим кольцом, заметно теряет свою интенсивность и смещается в область коротких волн при переходе от спектра БК-6ПА с 1 мас. % к спектру композита с 50 мас. % CdSe/ZnS (рис. 10).

Из приведенных данных следует, что по мере увеличения содержания CdSe/ZnS в составе композита ЖК-фаза, возникающая в БК-6ПА за счет

димеризации боковых карбоксильных групп, частично разрушается, и карбоксильная группа связывается с квантовыми точками, образуя солевую форму  $\text{COO}^-$ . На уменьшение содержания димер-

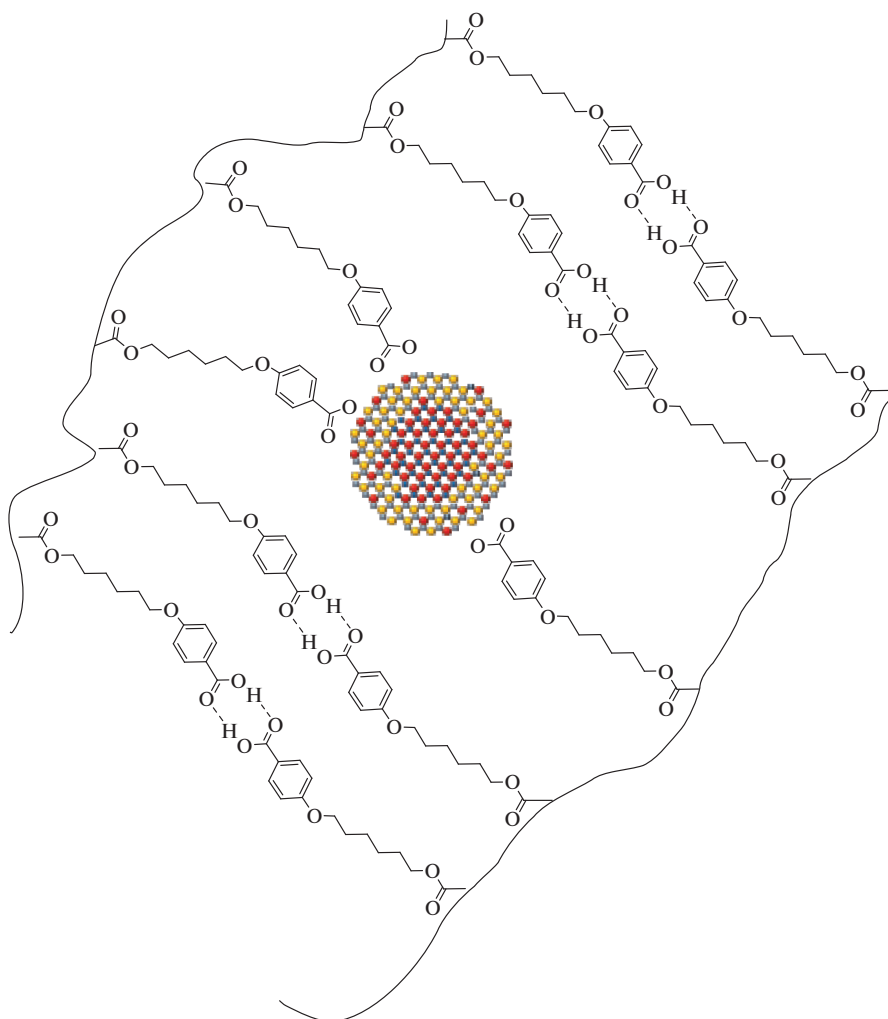
ных карбоксильных групп в составе композита указывает и падение интенсивности двух слабых полос  $2676$  и  $2562\text{ см}^{-1}$ , характерных для ассоциированных связей в димере:



Изменения относительной интенсивности полос от карбоксилат-иона ( $1537\text{ см}^{-1}$ ) и от димера карбоксильной группы ( $1678\text{ см}^{-1}$ ) представлена в табл. 3. В качестве внутреннего стандарта использовалась полоса  $1513\text{ см}^{-1}$  ( $n_s\text{ C}=\text{C Ph}$ ), которая имеет практически одинаковую интенсивность во всех четырех спектрах композитов. Все спектры были приведены к одинаковым базовым линиям и отнормированы по полосе  $1513\text{ см}^{-1}$ .

Данные таблицы хорошо показывают близкие величины по возникновению карбоксилат-ионов и исчезновению димеров карбоксильных групп.

По совокупности данных ИК-спектроскопии можно предполагать, что в процессе полимеризации смеси или внедрения квантовых точек в ЖК-матрицу полимера при смешении БК-6ПА с квантовыми точками CdSe/ZnS образуется сополимер, структура которого приведена ниже.



**Таблица 3.** Относительная интенсивность полос  $1678\text{ см}^{-1}$  от валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксильной группе при фенильном кольце  $1537\text{ см}^{-1}$  от валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксилат-ионе

| CdSe+ZnS в смеси,<br>мас. % | Полоса $1678\text{ см}^{-1}$ |                                              | Полоса $1537\text{ см}^{-1}$ |                                        |
|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|
|                             | $D_{1678}/D_{1513}$          | падение<br>относительной<br>интенсивности, % | $D_{1537}/D_{1513}$          | рост относительной<br>интенсивности, % |
| 1                           | 3.17                         | —                                            | 0.008                        | —                                      |
| 10                          | 3.02                         | 5                                            | 0.032                        | 4                                      |
| 30                          | 2.72                         | 14                                           | 0.108                        | 13.5                                   |
| 50                          | 2.22                         | 30                                           | 0.240                        | 30                                     |

Доля карбоксильных групп, находящихся в димерной и солевой форме, разная в зависимости от доли квантовых точек в смеси и способа получения композита. Для выявления влияния квантовых точек в смеси на температуру фазовых переходов был проведен анализ полимера БК-6ПА (CPDC) с различным содержанием наночастиц в количестве до 50 мас. % методом ДСК. На основании полученных данных построена фазовая диаграмма, показывающая зависимость температуры изотропизации смеси в зависимости от массовой доли КТ (рис. 11).

Как видно из зависимости температуры перехода от состава образца, при добавлении и увеличении содержания квантовых точек в ЖК-полимер наблюдается падение температуры перехода ЖК—изотропный расплав. Такой характер изменения температуры перехода нематик—изотропная фаза был продемонстрирован в теоретической работе [15] и объяснен так называемым эффектом разбавления. В нашем случае речь идет о переходе типа Sm C—изотропная фаза, но не исключено, что и здесь проявляется эффект разбавления. Следует отметить, что ЖК-состояние полимера сохраняется даже при увеличении кон-

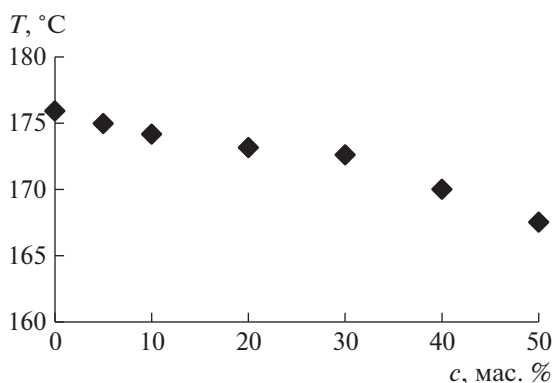
центрации наночастиц до соотношения 1 : 1 по массе.

На рис. 12 показано сравнение спектров фотолюминесценции и поглощения для квантовых точек до и после добавления в полимерную матрицу. В качестве примера приведены спектры смеси, содержащей 10 мас. % CdSe/ZnS. При замене олеиновой кислоты на поверхности наночастиц на полимер не происходит существенных изменений в положении максимумов пиков поглощения и фотолюминесценции квантовых точек.

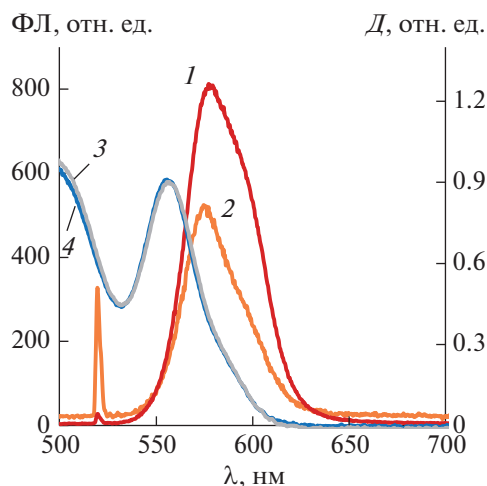
Таким образом, полимер БК-6ПА может служить как средой, так и стабилизатором для наночастиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ОПЦ-полимеризации осуществлен синтез жидкокристаллического полимера поли[4-( $\omega$ -акрилоилоксигексил-окси)]бензойной кислоты. На основании сравнения молекулярно-массовых характеристик синтезированных поли-



**Рис. 11.** Зависимость температуры изотропизации БК-6ПА от содержания с квантовых точек в смеси БК-6ПА—CdS/ZnS.



**Рис. 12.** Спектры ФЛ (1, 2) и поглощения (3, 4) квантовых точек CdSe/ZnS (1, 3) и БК-6ПА—CdS/ZnS (10 мас. %) (2, 4) в ТГФ.

меров с участием различных ОПЦ-агентов сделан выбор в пользу 2-циано-2-пропил-додецилтри-тиокарбоната (CPDC), обеспечившего узкое молекулярно-массовое распределение, равное 1.3 для полимера с  $M_w = 16 \times 10^3$ . В результате реакции лигандного обмена квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро–оболочка с градиентным составом составляющих элементов, стабилизированных олеиновой кислотой (в сочетании с триоктилфосфином), на поверхности квантовых точек появляются лиганды на основе БК-6А, связь которых обеспечивается взаимодействием карбоксильных групп с поверхностью квантовых точек за счет ионного связывания. В этом случае квантовые точки теряют способность к перерастовлению. Обнаружено, что в условиях ОПЦ-полимеризации БК-6А в растворе в смеси с исходными квантовыми точками происходит образование полимера, в котором часть фрагментов бензойной кислоты связываются с квантовыми точками, а часть из них сохраняют способность к образованию в циклических димерах. Полученный продукт полимеризации становится не растворимым в органических растворителях, что, скорее всего, указывает на то, что процесс полимеризации сопровождается сшиванием. Прямое смещение квантовых точек с полимером БК-6ПА в растворе приводит к частичному замещению олеиновой кислоты на звенья макромолекул при сохранении ЖК-состояния системы в целом при содержании квантовых точек до 50 мас. % в составе композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-13-00341).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farmer S.C., Patten T.E. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 3920.
2. Von Werne T., Patten T.E. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 32. P. 7409.
3. Gravano S.M., Dumas R., Liu K., Patten T.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 16. P. 3675.
4. Jordan R., West N., Ulman A., Chou Y.M., Nuyken O. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 6. P. 1606.
5. Zhou Q., Wang S., Fan X., Advincula R., Mays J. // Langmuir. 2002. V. 18. № 8. P. 3324.
6. Watson K.J., Zhu J., Nguyen S.T., Mirkin C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 462.
7. Skaff H., Ilker M.F., Coughlin E.B., Emrick T. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 5729.
8. Matsuno R., Yamamoto K., Otsuka H., Takahara A. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 3.
9. Matsuno R., Yamamoto K., Otsuka H., Takahara A. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2203.
10. Misner M.J., Skaff H., Emrick T., Russell T.P. // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 3. P. 221.
11. Zhang Q., Xu T., Butterfield D., Misner M.J., Ryu D.Y., Emrick T., Russell T.P. // Nano. Lett. 2005. V. 5. № 2. P. 357.
12. Portugall M., Ringsdorf H., Zentel R. // Makromol. Chem. 1982. V. 183. № 10. P. 2311.
13. Shatalova A.M., Shandryuk G.A., Bondarenko G.N., Kuptsov S.A., Talroze R.V., Platé N.A. // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 2. P. 135.
14. Karpov O.N., Bondarenko G.N., Merekalov A.S., Shandryuk G.A., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Skryleva E.A., Golovan L.A., Talroze R.V. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 30. P. 36190.
15. Gorkunov M.V., Shandryuk G.A., Shatalova A.M., Kutergina I.Y., Merekalov A.S., Kudryavtsev Y.V., Talroze R.V., Osipov M.A. // Soft Matter. 2013. V. 9. № 13. P. 3578.