

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Доклад об основных результатах научно-исследовательской работы

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

1.4.3. – Органическая химия

Автор:

Ким Э. Е.

Научные руководители:

акад., д.х.н., Музафаров А.М.

к.фарм.н. Кононевич Ю.Н.

Москва 2023

Содержание

1. Введение.....	3
2. Основная часть	5
2.1 Мономерные комплексы	5
2.2 Циклические комплексы	9
2.3 Макроциклы.....	11
2.4 Координационно-сшитые полимеры.....	13
2.4.1 Полимеры, сшитые ионами Ni ²⁺	14
2.4.2 Полимеры, сшитые ионами других металлов	18
2.4.3 Полимеры, сшитые дикетонатами бора.....	21
2.4.4 Полимеры, сшитые органометаллосилоксанами.....	23
2.4.5 Термические свойства полимеров.....	26
2.5 Потенциальное применение.....	28
3. Выводы	32
4. Список использованной литературы.....	34

1. Введение

В настоящее время взаимодействие между металлами и лигандами не только применяется в сферах неорганической и металлоорганической химии, но также широко используется для получения соединений с разнообразной архитектурой – от простых комплексов до сложных супрамолекулярных систем. Строение и природа исходных металлов и лигандов обуславливают их свойства и области применения.

Например, комплексные соединения широко применяются в катализе, проявляют люминесцентные, магнитные, фотоактивные свойства [1]. Металлоорганические каркасы могут быть использованы для хранения газов, в ионообменных процессах, в процессах разделения и адсорбции [2] (рис. 1.).

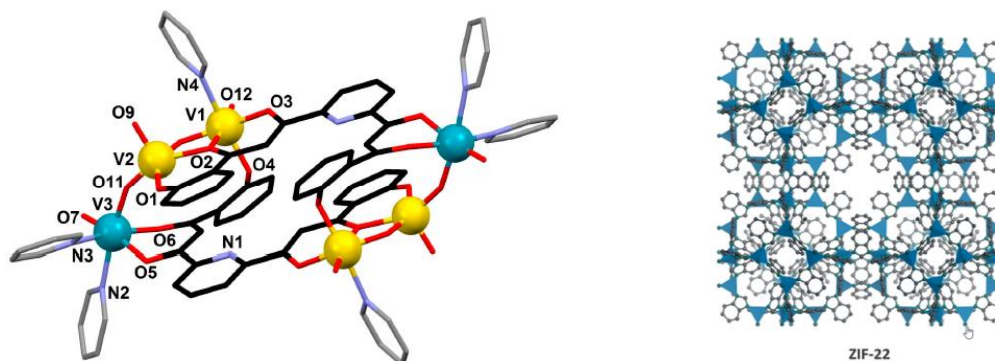


Рисунок 1. Разнообразие структур координационных соединений

Особую роль координационная химия играет в сферах разработки новых «умных» материалов, которые могут обладать такими свойствами, как способность к самозалечиванию, памятью формы, сенсорными свойствами, улучшенными механическими характеристиками и многими другими [3].



Рисунок 2. Координационный полимер, проявляющий «умные» свойства

Среди органических лигандов, используемых для получения координационных соединений, особое место занимают β -дикетоны. Они хорошо изучены, активны в реакциях комплексообразования, стабильны, а также обладают широким разнообразием структур. Возможность функционализации в широких пределах и простота синтеза делают их очень популярными лигандами для получения новых и изучения существующих соединений.

Химия кремнийорганических соединений, в свою очередь, открывает широкие возможности для модификации различных структур. Доступность исходных соединений, отработанные методики синтеза и функциональность позволяют применять кремнийорганические соединения для получения веществ с уникальными свойствами.

Одними из самых распространенных кремнийорганических соединений являются полисилоксаны, которые обладают целым рядом ценных физико-химических свойств, таких как эластичность, гибкость, низкая токсичность и биосовместимость, а также гидрофобность, термическая стабильность и низкая температура стеклования.

Сочетание свойств полисилоксанов со свойствами координационных соединений позволяет получать гибридные материалы, обладающие уникальными характеристиками [4–6].

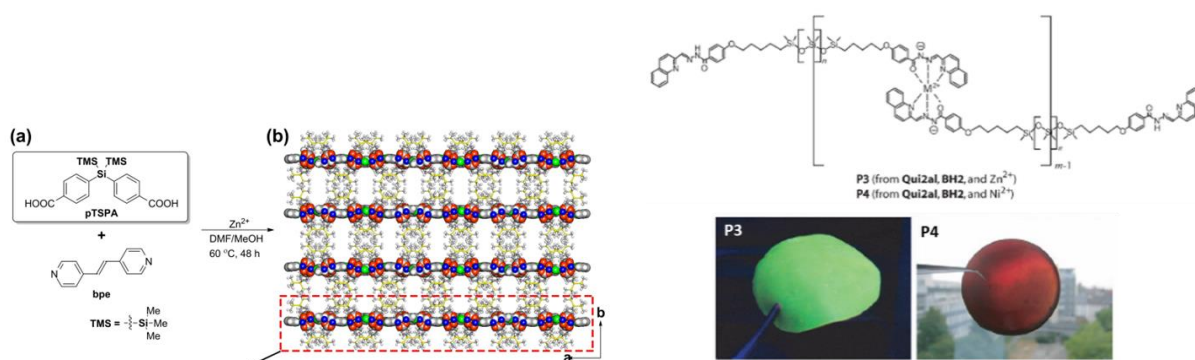


Рисунок 3. Координационные структуры, полученные на основе кремнийорганических прекурсоров

В настоящее время данное направление развивается очень активно, однако среди большого количества работ примеры использования таких удобных,

доступных и распространенных лигандов, как β -дикетоны, практически отсутствуют. В целях расширения синтетических подходов мы решили получить координационные системы на основе кремнийорганических β -дикетонов и изучить влияние их строения на структуру и свойства итоговых соединений.

Таким образом, целью данного исследования является разработка методов получения координационных соединений различной архитектуры на основе кремнийорганических производных дибензоилметана различного строения, изучение влияния строения лиганда и природы комплексообразователя на структуру и свойства итоговых структур.

2. Основная часть

2.1 Мономерные комплексы

Первым этапом работы было получение мономерных комплексов, которые можно было бы использовать в качестве модельных соединений при синтезе более сложных систем.

Исходные лиганды для синтеза комплексов были синтезированы следующим образом: сначала было получено аллил-производное дибензоилметана из исходного пара-бромацетофенона (рис. 4).

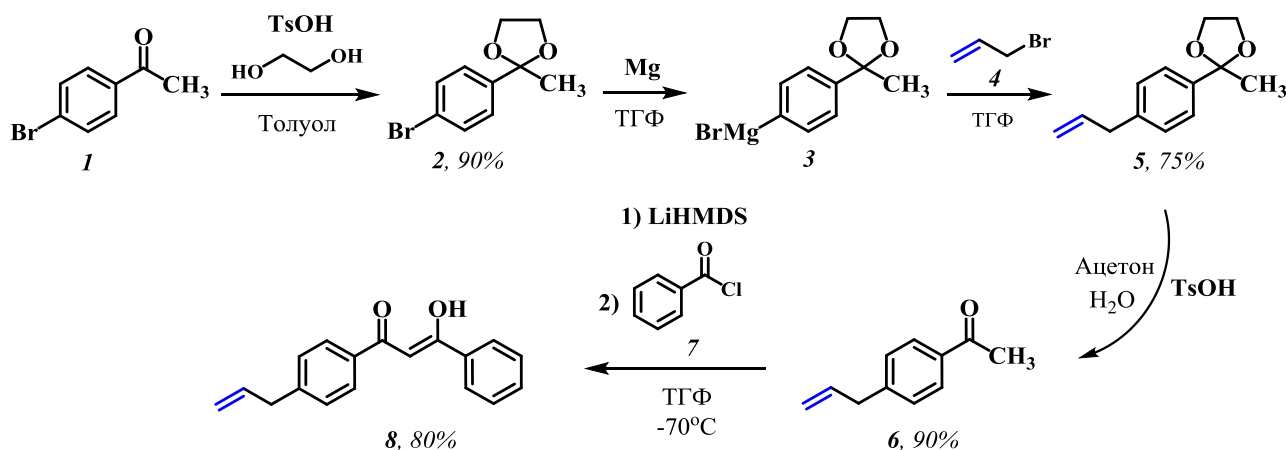


Рисунок 4. Синтез аллил-производного дибензоилметана

Затем соединение **8** было введено в реакцию гидросилилирования с гептаметилтрисилоксаном и с олигосилоксаном для получения кремнийорганических производных (рис. 5).

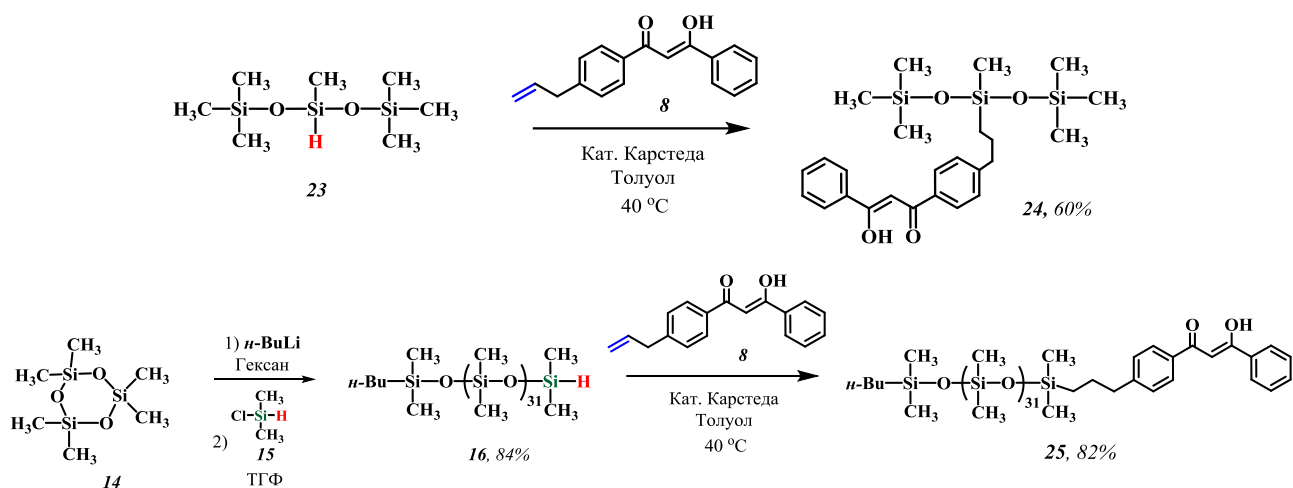


Рисунок 5. Схема синтеза кремнийорганических производных дибензоилметана

На основе соединения **24** были получены мономерные комплексные соединения различных металлов (рис. 6). Для комплексов магния и цинка были получены ЯМР-спектры, которые позволили определить химические сдвиги для дальнейшей идентификации более сложных структур.

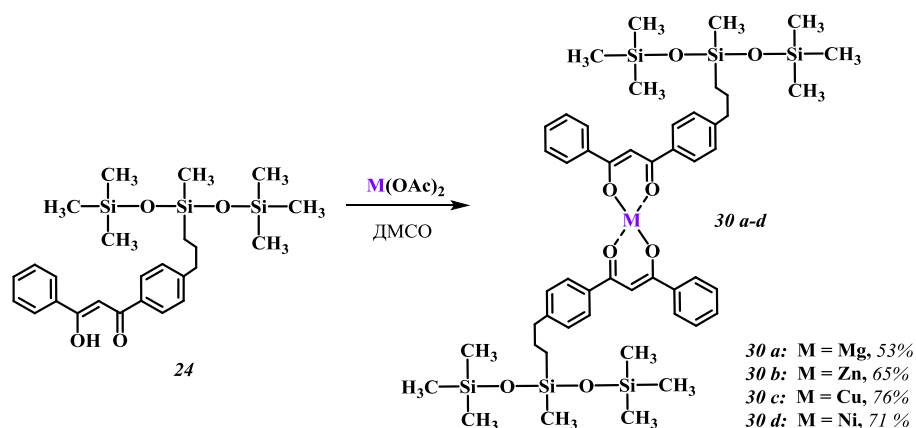


Рисунок 6. Схема синтеза мономерных комплексов **30 a-d**

Также были проанализированы термические и оптические свойства комплексов (рис. 7). Наиболее термически стабильным оказался комплекс дибензоилметаната меди, его температура начала деструкции составила 278 °С. Остальные соединения начинали терять массу в диапазоне температур 230-240 °С (табл. 1). Спектры поглощения соединений схожи со спектрами поглощения исходного лиганда и состоят из широких полос с максимумами поглощения, находящимися в диапазоне 340-360 нм (табл. 2), связанными с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами.

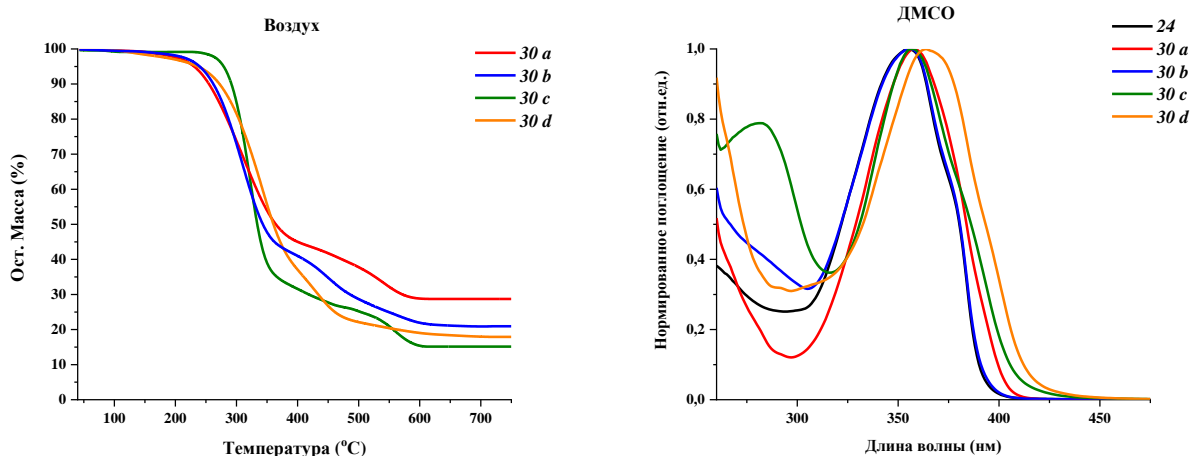


Рисунок 7. Кривые ТГА (слева) и нормированные спектры поглощения (справа) соединений **30 a-d**

Таблица 1. Термическая стабильность соединений **30 a-d**

Соед.	$T_d^{5\%}$, °C	Ост. масса, % _{масс}
30 a	230	29
30 b	239	21
30 c	278	15
30 d	236	18

Таблица 2. Максимумы поглощения соединений **24, 30 a-d** в ДМСО

Соединение	24	30 a	30 b	30 c	30 d
λ_{max} (ДМСО)	355	358	356	282, 357	364

На основе олигомерного лиганда **25** был получен комплекс с ионами Ni^{2+} (рис. 8).

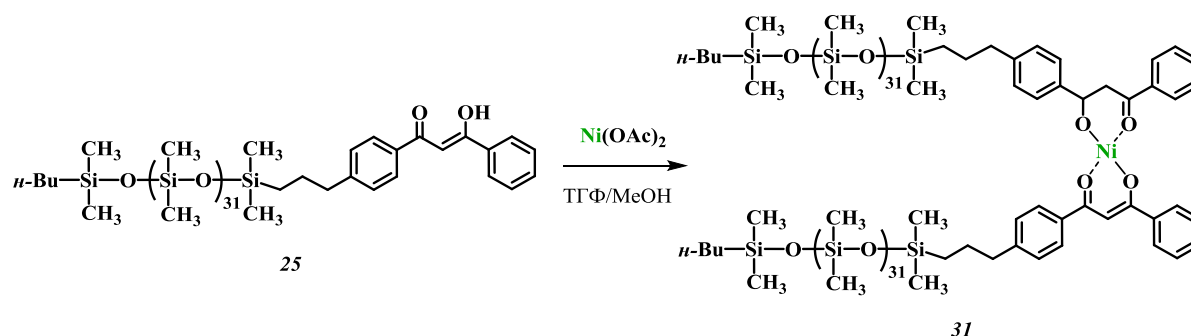


Рисунок 8. Схема получения комплекса **31** на основе олигомерного лиганда

Для данного комплекса был проведен анализ методом динамического светорассеяния, который продемонстрировал, что в растворе соединение образует агрегаты со средним диаметром около 160 нм (рис. 9).

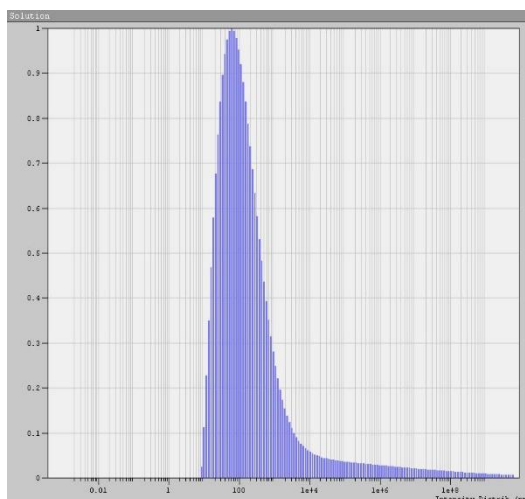


Рисунок 9. Распределение по гидродинамическому радиусу соединения **31** в гексане

Метод АСМ подтверждает наличие агрегатов (рис. 10, справа), и поскольку в исходном лиганде их не наблюдалось (рис. 10, слева), был сделан вывод о том, что агрегируют полярные плоские фрагменты дикетонатов никеля. Образованием агрегатов также обусловлены свойства других, более сложных объектов, о которых будет рассказано далее.

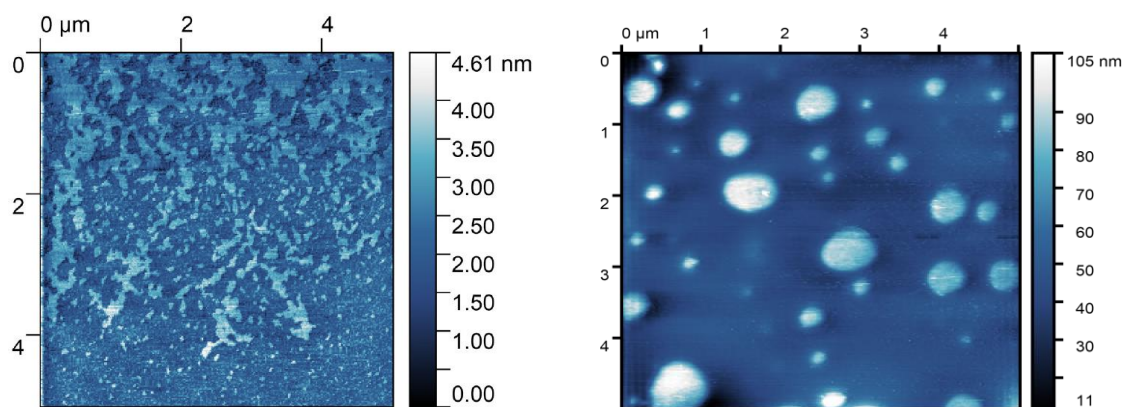


Рисунок 10. АСМ-изображения соединений **25** (слева) и **31** (справа), нанесенных на слюдяную подложку из раствора гексана с помощью спин-коутера

2.2 Циклические комплексы

Следующим шагом данной работы было получение циклических комплексов. Для этого был синтезирован бис- β -дикетонный лиганд, содержащий два фрагмента дибензоилметана (рис. 11).

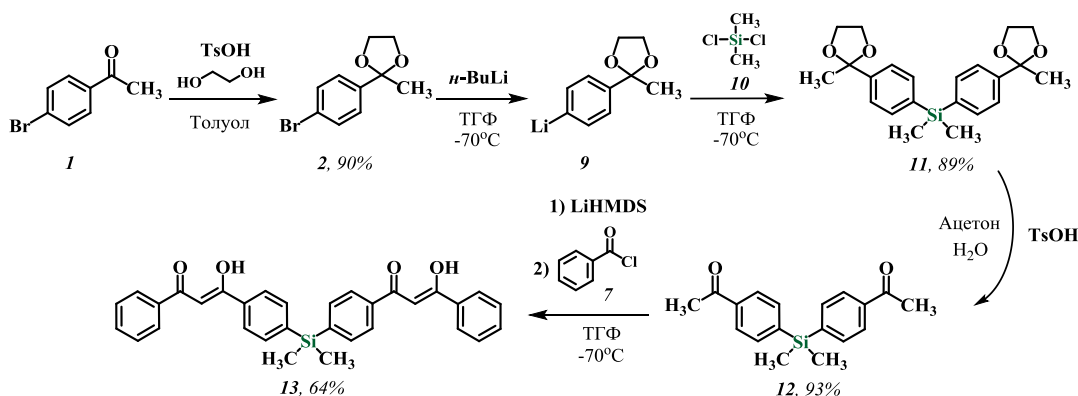


Рисунок 11. Синтез бис- β -дикетона

На основе данного лиганда и ацетатов двух и трехвалентных металлов были получены комплексы (рис. 12), строение которых было подтверждено рентгеноструктурным анализом.

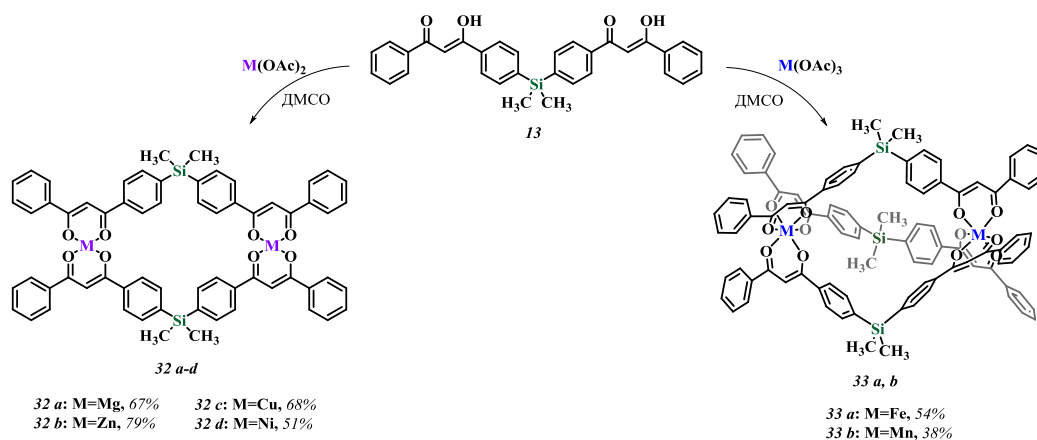


Рисунок 12. Получение координационных соединений на основе лиганда **13**

На рис. 13 приведены молекулярные структуры комплексов меди, никеля, цинка и магния. Это циклические соединения.

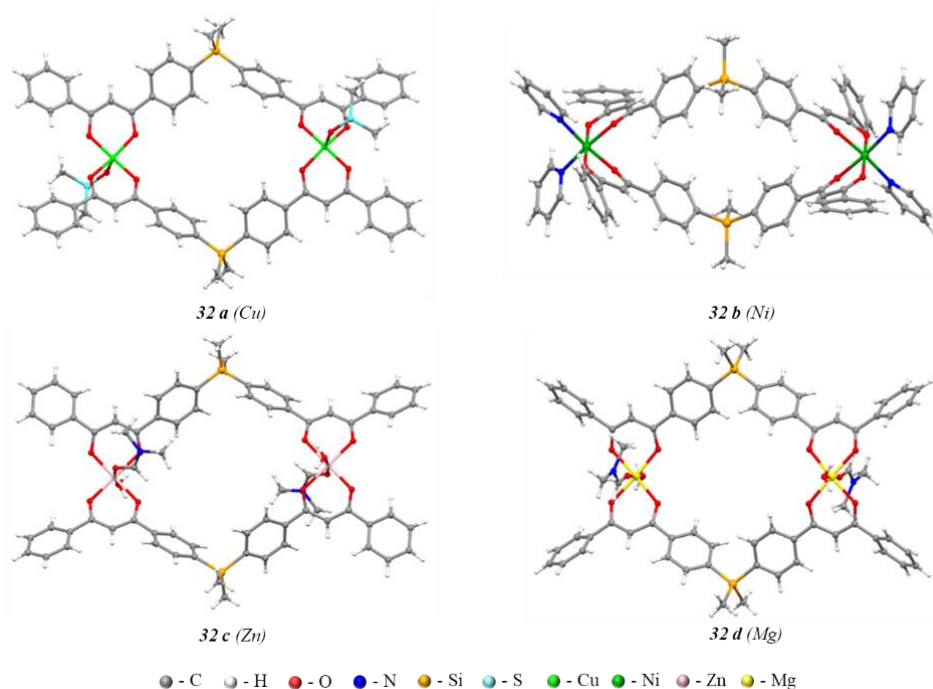


Рисунок 13. Молекулярные структуры комплексов **32 a-d**

Структуры же комплексов на основе трехвалентных железа и марганца представляют собой так называемые металлогеликаты, состоящие из трех молекул лиганда, переплетенных вокруг двух ионов металлов (рис. 14).

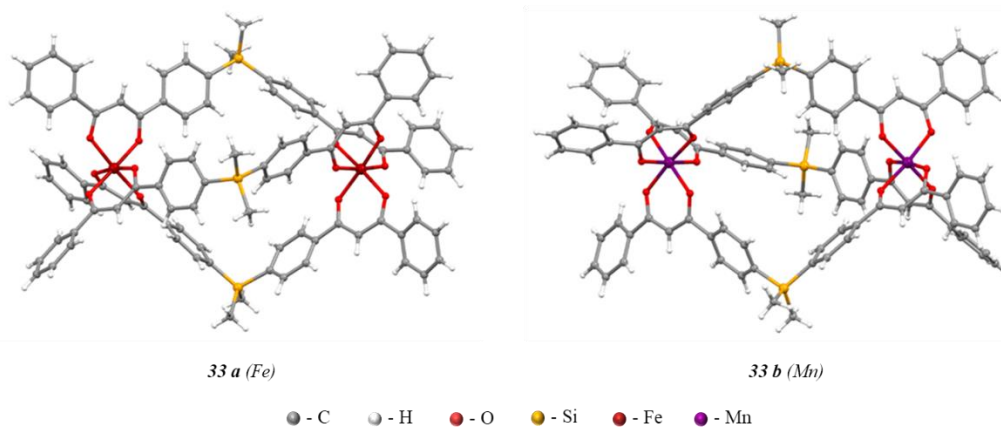


Рисунок 14. Молекулярные структуры комплексов **33 a-c**

Для данных соединений также были изучены термические и оптические свойства. Все полученные комплексы являются стабильными в диапазоне температур от комнатной до 200-300 градусов в зависимости от иона металла, причем наиболее термически стабильным, как и в случае модельных соединений, является комплекс, содержащий ионы меди (табл. 3). Спектры поглощения характерны для комплексов данных металлов с дибензоилметанами и сходны со спектрами соединений **30 a-d** (табл. 4).

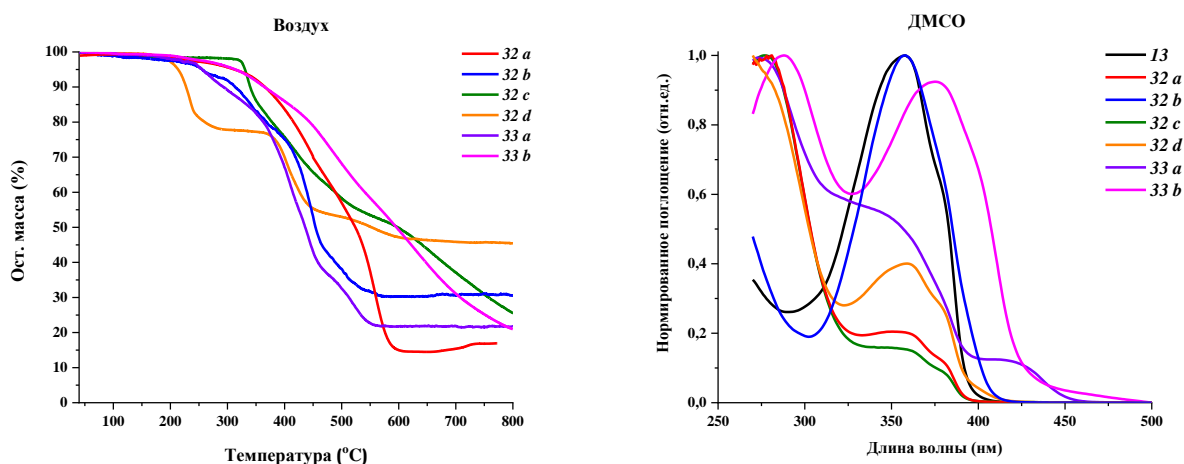


Рисунок 15. Кривые ТГА (слева) и нормированные спектры поглощения (справа) соединений **32-33**

Таблица 3. Термическая стабильность соединений **30 a-d**

Соединение	$T_d^{5\%}$, °C	Ост. масса, % _{масс}
20 a	330	22
20 b	213	45
20 c	256	30
20 d	312	17
21 a	255	22
21 b	313	19

Таблица 4. Максимумы поглощения соединений **13, 32-33** в ДМСО

Соединение	13	32 a	32 b	32 c	32 d	33 a	33 b
λ_{\max} (ДМСО)	358	281, 351	358	277, 350	270, 359	273, 345, 417	288, 375

Циклические комплексы, подобные полученным в данном разделе, обладают широким потенциалом для применения. Они могут применяться в областях катализа, фотохимии, и проявлять магнитные свойства

2.3 Макроциклы

На следующем этапе работы мы хотели изучить влияние длины кремнийорганического спейсера между дикетоновыми лигандами на строение координационных соединений.

Для этого путем реакции гидросилилирования нами были получены олигомерные лиганды на основе дибензоилметана со спейсерами из 5 и 10 силоксановых звеньев (рис. 16).

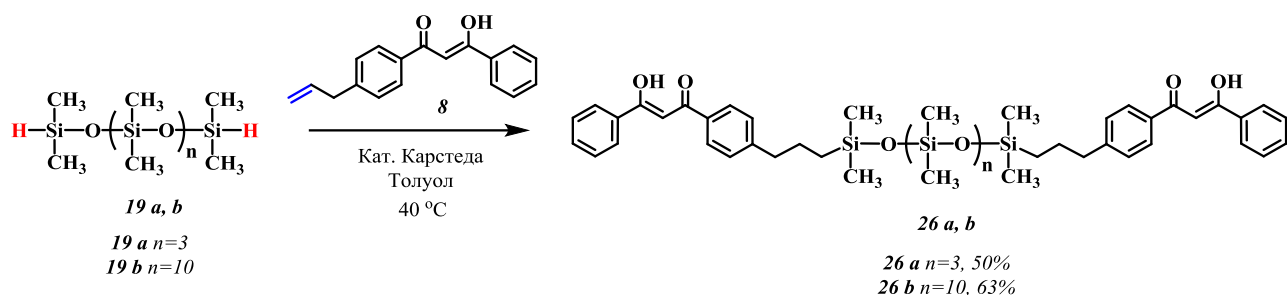


Рисунок 16. Синтез олигомерных лигандов **26 a, b**

Затем полученные соединения были введены в реакцию с ацетатом никеля. Продукты реакций были проанализированы с помощью гель-проникающей хроматографии, в ходе которой нами было обнаружено увеличение времени выхода соединений. Мы предположили, что поскольку гидродинамический радиус образцов при взаимодействии с ионами никеля уменьшается, наиболее вероятными структурами являются макроциклические соединения. Масс-спектрометрия подтвердила наши предположения: на спектрах комплексов были обнаружены мажорные пики от ионов с молекулярными массами, соответствующими именно макроциклическим продуктам.

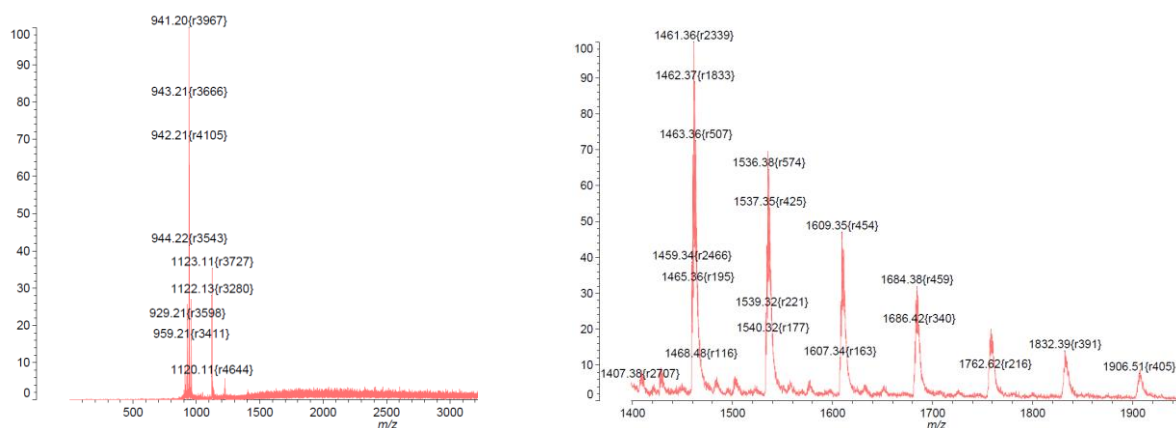


Рисунок 17. Масс-спектры соединений **34 a** (справа) и **34 b** (слева), полученные методом МАЛДИ

Стоит отметить, что получение макроциклических соединений – нетривиальная задача, которую часто решают за счет координации. Отработка подхода к синтезу кремнийорганических макроциклов может открыть

возможность для получения сложных супрамолекулярных структур на их основе, таких как, например, широко известные ротаксаны и катенаны.

2.4 Координационно-сшитые полимеры

Самый обширный раздел данного исследования посвящен полимерам, сшитым за счет координационных взаимодействий.

Для их получения реакцией гидросилилирования нами был синтезирован ряд полисилоксанов, содержащих фрагменты дибензоилметана с различным распределением по цепи (рис. 18). Целевой полимер представляет собой коричневую вязкую жидкость.

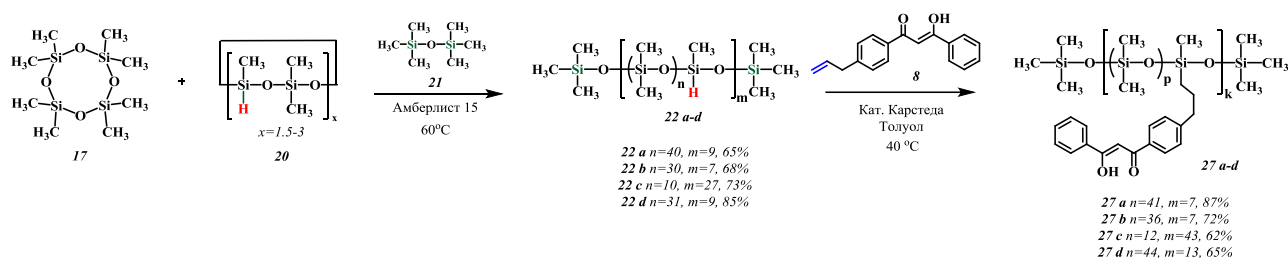


Рисунок 18. Схема синтеза полисилоксанов, содержащих распределенные фрагменты дибензоилметана

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров представлены в табл. 5.

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики полимеров 22, 27

Образец	n, m	p, k	M _n , кДа	M _w , кДа	PDI	Выход, %
22 a	40, 9		27.8	41.0	1.5	65
22 b	30, 7		17.1	29.1	1.7	68
22 c	10, 27		20.5	82.7	4.0	73
22 d	31, 9		22.15	38.58	1.7	85
27 a		41, 7	24.7	127.4	5.2	87
27 b		36, 7	20.4	62.5	3.1	72
27 c		12, 43	52.8	191.1	3.6	62
27 d		44, 13	48.8	255.6	5.2	65

Нами была изучена реология полисилоксанов, содержащих силилгидридные и дибензоилметановые группы. На рис. 19 приведены кривые

течения, из которых можно заключить, что обе жидкости проявляют ньютоновский характер течения. Из температурных зависимостей вязкости были определены энергии активации вязкого течения, которые составили 15.0 кДж/моль для полимера **22 а** и 19.6 кДж/моль для полимера **27 а**.

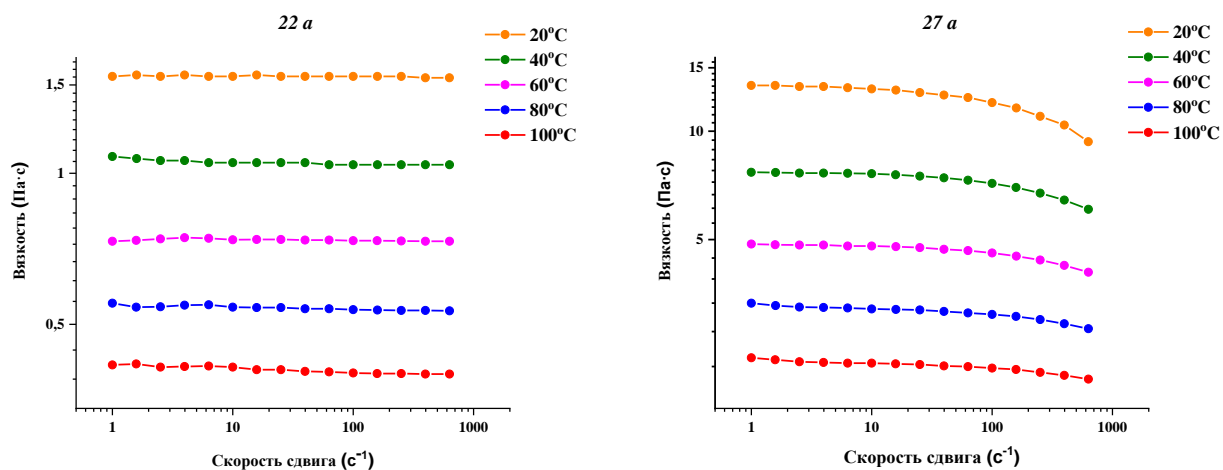


Рисунок. 19. Кривые вязкости соединений **22 а** (справа) и **27 а** (слева)

Более высокое значение энергии активации вязкого течения у полимера **27 а**, судя по всему, связано с наличием объемных дикетонных фрагментов и возникновению взаимодействия между ними.

2.4.1 Полимеры, сшитые ионами Ni²⁺

Далее нами были получены материалы, сшитые ионами никеля. Это гидрофобные, желто-зеленые пленки (рис. 20). Для того, чтобы проследить влияние количества ионов металла на свойства соединений, нами были получены образцы со стехиометрическим соотношением металл-лиганд, а также с двух- и трехкратным избытком ионов металла (рис. 21).

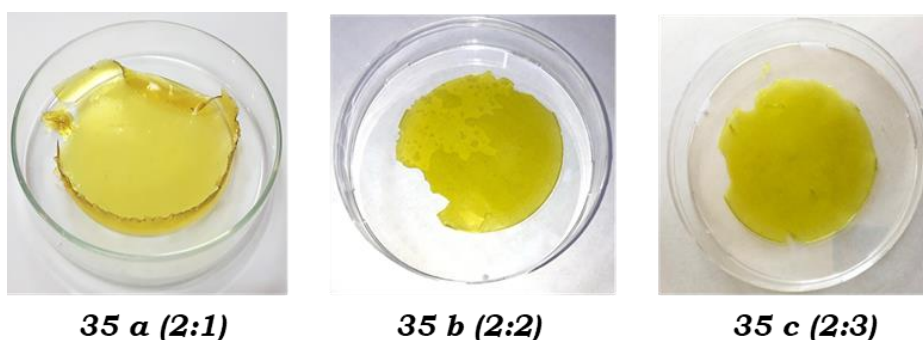
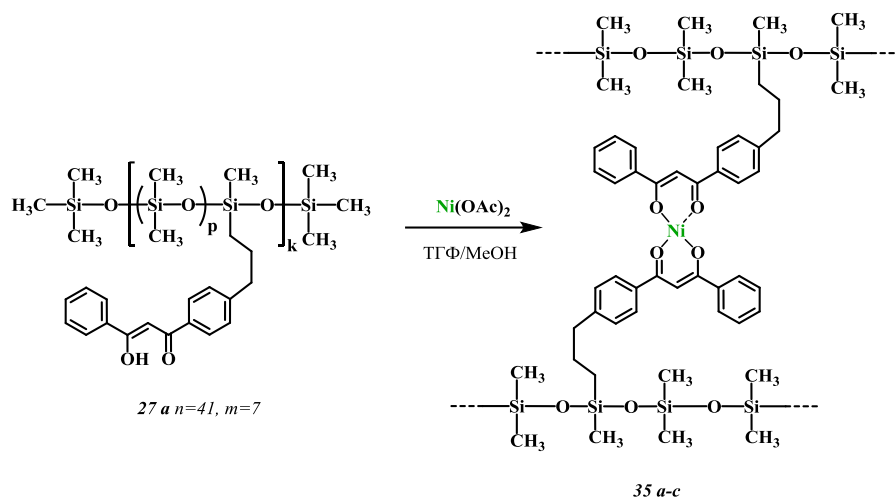


Рисунок 20. Фотографии материалов, полученных на основе полимеров **35 а-с**



35 a: мол.соотношение лиганда в соед. *27 a* к $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ - 1 : 0.5
35 b: мол.соотношение лиганда в соед. *27 a* к $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ - 1 : 1
35 c: мол.соотношение лиганда в соед. *27 a* к $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ - 1 : 1.5

Рисунок 21. Схема синтеза координационных полимеров, сшитых ионами Ni^{2+}

Анализ гель-фракции образцов показал, что соединения а и б не образуют прочную пространственную сетку, и существенный процент нерастворимой части наблюдается только в образце с трехкратным избытком ионов металла (41 %). Однако, растворив пленку с нулевым процентом гель-фракции, ее можно отлить заново, и получить такой же материал, как и до растворения.

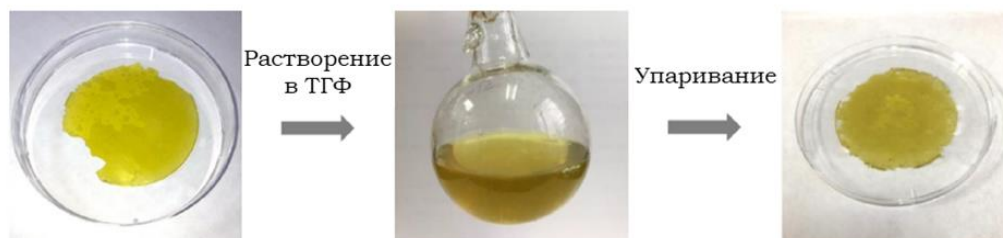


Рисунок 22. Эксперимент с растворением и повторным получением пленки полимера **35 b**

Кинетика гелеобразования была изучена путем реологических испытаний. На рис. 23 показано изменение вязкости после добавления к раствору полимера **27 a** раствора ацетата никеля в количестве от 5 до 300% от стехиометрически необходимого. По кривым видно, что при добавлении 5 и 20 % металла, вязкость постепенно уменьшается и через 100 секунд достигает постоянного значения. Это может быть связано с невозможностью формирования достаточно прочной сетчатой структуры, которая разрушается под действием приложенного напряжения. При добавлении к раствору полимера 50 % ацетата и более, вязкость

резко возрастает и уже через 60-100 секунд стационарное течение становится невозможным, вследствие образования геля и его последующего разрушения под действием механического поля.

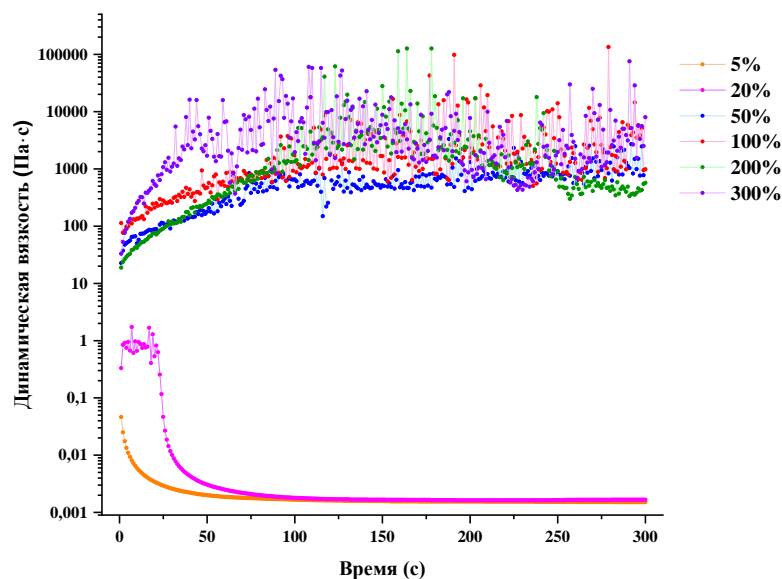


Рисунок 23. Изменение динамической вязкости во времени при добавлении $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ к полимеру **27 а** в режиме постоянного напряжения сдвига ($\tau = 1$ Па)

Для анализа механических свойств нами была получена модельная сшитая пленка с такими же параметрами сетки, как и у исследуемых образцов, но не содержащая координационных узлов (рис. 24).

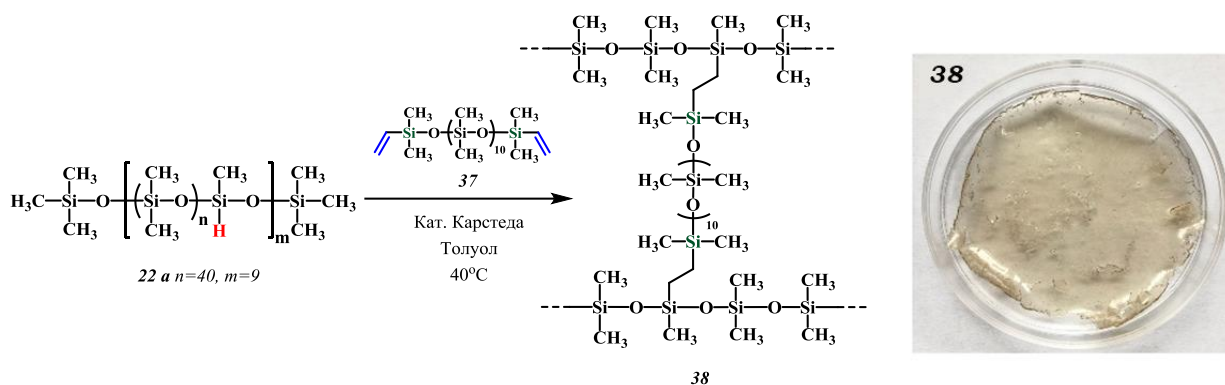


Рисунок 24. Схема синтеза модельного полимера **38** (справа) и фотография пленки, полученной на его основе (слева)

Изучение механических свойств полученных материалов позволяет сделать вывод о том, что увеличение ионов никеля в системе улучшает деформационно-прочностные свойства образцов и приводит к увеличению модуля Юнга (рис. 25 справа). По сравнению с модельным образцом, координационные полимеры являются более эластичными, а в случае повышенного содержания ионов никеля

демонстрируют более высокую прочность (табл.6). Динамический механический анализ демонстрирует, что при повышении температуры до 90°C полимер переходит из высокоэластичного в вязко-текучее состояние (рис. 25, слева).

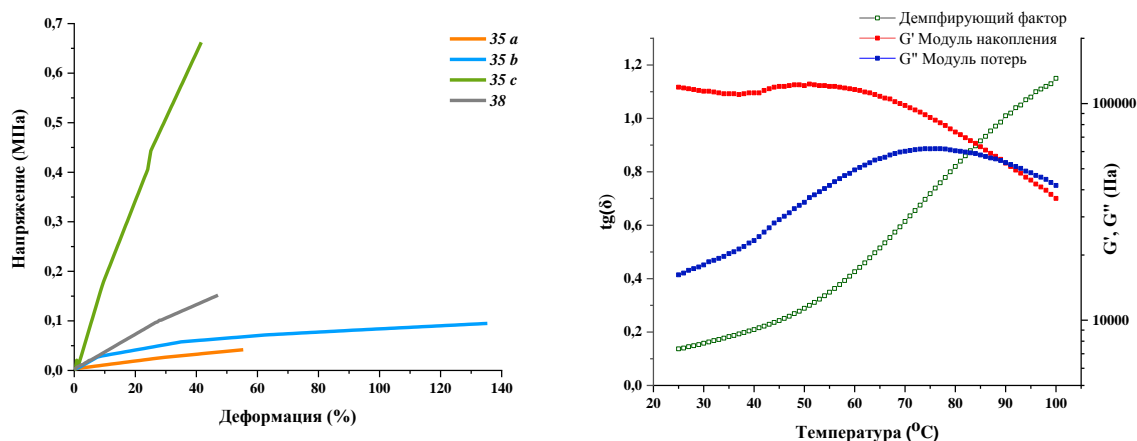


Рисунок 25. Кривые напряжение-деформация образцов **35**, **38** (справа) и динамический механический анализ полимера **35 b** (справа)

Таблица 6. Механические свойства полимеров **35 а-с**, **38**

Соединение	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа
<i>35 a (2:1)</i>	0.04	55	0.08
<i>35 b (2:2)</i>	0.09	135	0.35
<i>35 c (2:3)</i>	0.66	42	2.10
<i>38 (мод.)</i>	0.15	47	0.34

Количество ионов никеля в структуре оказывает влияние и на термические свойства образцов. Как видно из кривых ТГА (рис 26), увеличение ионов металла приводит к снижению термической и термоокислительной стабильности.

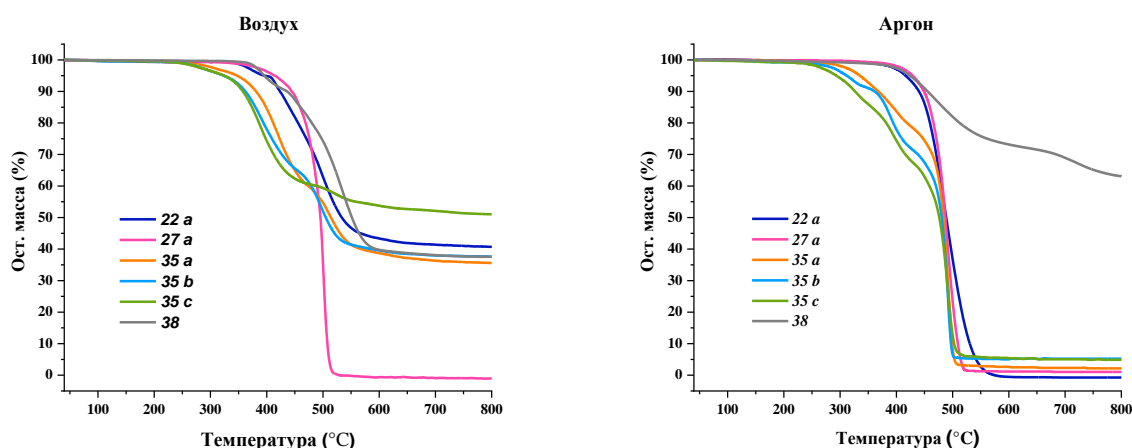


Рисунок 26. Кривые ТГА полимеров **22 а**, **27 а**, **35 а-с**, **38**

На кривых ДСК для исходного полимера и сшитых структур не наблюдается никаких эффектов, кроме стеклования, находящегося в диапазоне, характерном для полисилоксанов (рис. 27). Термические свойства полученных полимеров приведены в табл. 7.

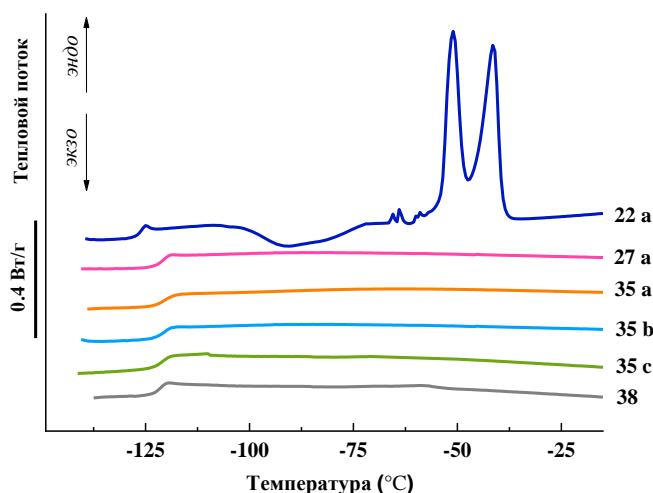


Рисунок 26. Кривые ДСК полимеров **22 а**, **27 а**, **35 а-с**, **38**

Таблица 7. Термические свойства полимеров **22 а**, **27 а**, **35 а-с**, **38**

Полимер	$T_d^{5\%}, ^\circ\text{C}$		Ост. масс, %		$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{cc}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}, \text{Дж/г}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$
	Воздух	Аргон	Воздух	Аргон					
22 а	396	417	41	0	-126	-90	9.5	-51 (-42)	32.8
27 а	415	429	0	1	-121	-	-	-	-
35 а	347	335	36	2	-121	-	-	-	-
35 б	324	312	38	5	-121	-	-	-	-
35 с	324	294	51	3	-121	-	-	-	-
38	396	425	38	63	-121	-	-	-58	1.1

2.4.2 Полимеры, сшитые ионами других металлов

После подробного изучения и отработки подхода к получению материалов на основе ионов никеля, мы перешли к получению сшитых структур на основе ионов других металлов. Нами был получен ряд материалов на основе ацетатов двухвалентных магния, цинка, меди, и трехвалентных марганца, железа и европия (рис. 27). Состав полимеров приведен в табл. 8.

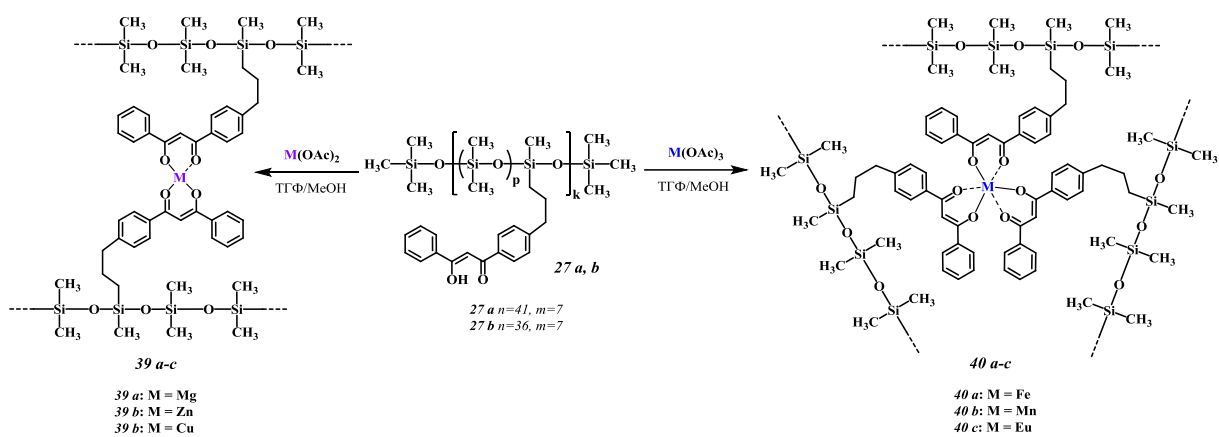


Рисунок 27. Схема синтеза координационно-сшитых полимеров

Таблица 8. Состав полимеров 39-40

Образец	39 a	39 b	39 c	40 a	40 b	40 c
Металл	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Mn ³⁺	Eu ³⁺
Соотношение лиганд : металл	2 : 1	2 : 1	2 : 1	3 : 1	3 : 1	3 : 1
Гель-фракция, %	88	86	10	51	64	87
Исходный полимер (p,k)	27 a (41, 7)	27 a (41, 7)	27 a (41, 7)	27 b (36, 7)	27 b (36, 7)	27 b (36, 7)

Образцы на основе магния и цинка – вязкие и липкие субстанции, на основе остальных металлов – тонкие пленки (рис. 28).

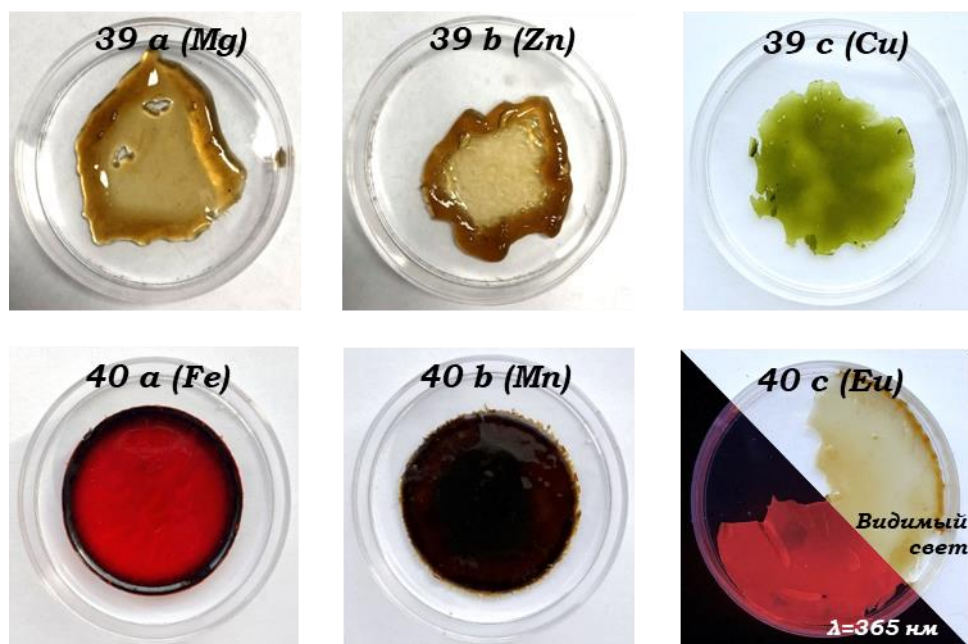


Рисунок 28. Фотографии материалов, полученных на основе полимеров 39-40

Анализ гель-фракции образцов показал, что наименее стабильную сетку образует материал с ионами меди, в остальных случаях наблюдался высокий процент нерастворимой части. Стоит отметить, что в данном случае, в отличие от материалов на основе никеля, стехиометрического количества металла достаточно для образования прочной сшитой структуры.

Анализируя механические свойства образцов, можно сделать два вывода. Во-первых, механика координационно-сшитых полимеров лучше, чем у модельного, ковалентно-сшитого материала (рис. 29), что может быть связано с наличием агрегатов комплексов, существование которых было доказано ранее. Во-вторых, механические характеристики материалов, сшитых трехвалентными металлами, выше, чем в случае двухвалентных (табл. 9). Таким образом, свойства получаемых полимеров можно настраивать, варьируя тип металла.

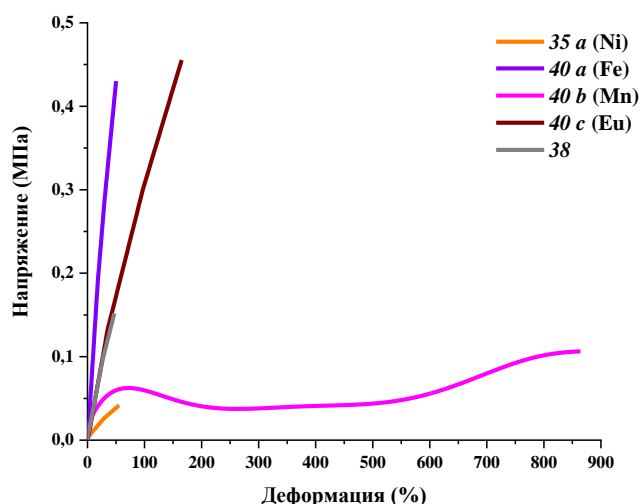


Рисунок 29. Кривые напряжение-деформация образцов **35 а**, **38**, **40 а-с**

Таблица 9. Механические свойства полимеров **35 а**, **38**, **40 а-с**

Образец	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа
<i>35 а (Ni)</i>	0.04	55	0.08
<i>40 а (Fe)</i>	0.43	50	1.07
<i>40 б (Mn)</i>	0.11	863	0.48
<i>40 с (Eu)</i>	0.5	165	0.40
<i>38 (Mod.)</i>	0.15	47	0.34

2.4.3 Полимеры, сшитые дикетонатами бора

Далее мы хотели продемонстрировать применимость подхода, разработанного нами, для синтеза других систем. Нами были получены материалы, сшитые дикетонатами бора (рис. 30). Известно, что дибензоилметанаты бора проявляют целый набор уникальных оптических свойств и изучение их в полимерных системах является актуальной и интересной задачей.

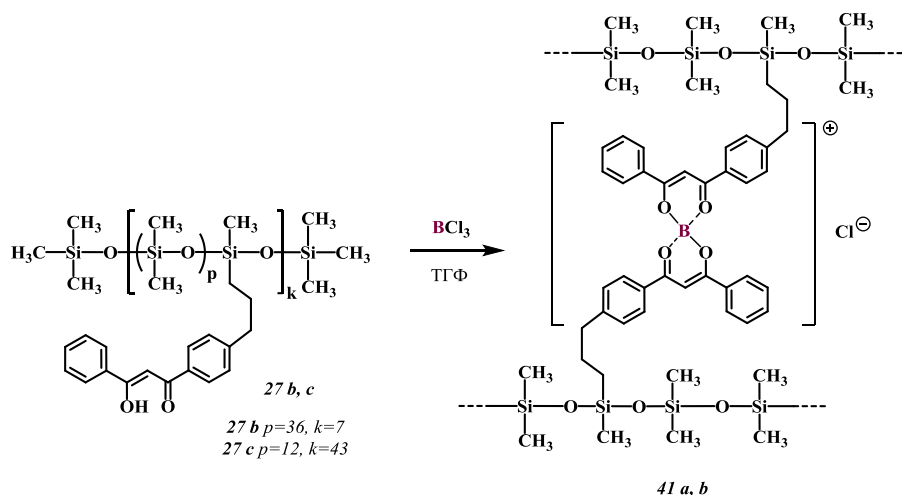


Рисунок 30. Синтез полисилоксанов, сшитых дибензоилметанатами бора

Нами было получено два полимера с различной плотностью сшивки на основе прекурсоров, содержащих различное количество дикетонных фрагментов в силоксановой цепи. Фотографии полученных материалов приведены на рис. 31.

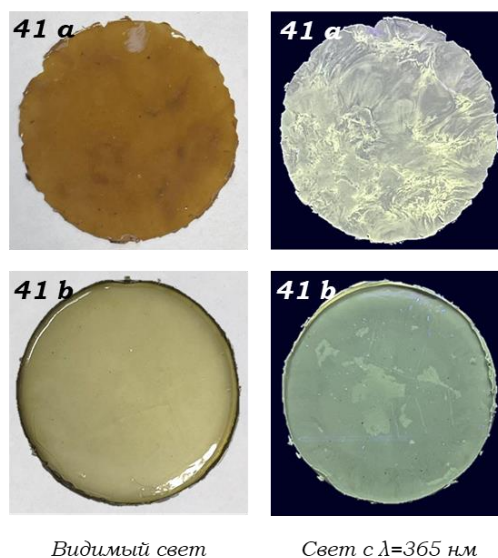


Рисунок 31. Фотографии материалов, полученных на основе полимеров **41 a, b**

Интересной особенностью данных материалов является то, что в образце, содержащем меньшее количество борных комплексов, в спектре испускания наблюдается флуоресценция как от мономерных комплексов, так и от агрегатов (рис. 32). В случае же образца с высокой концентрацией комплексов, доля мономерной флуоресценции очень мала, и преобладает флуоресценция агрегатов. Широкие спектры, содержащие вклад и мономерного, и эксимерного испускания, занимающие практически всю видимую область, обеспечивают материалам флуоресценцию, близкую к белой.

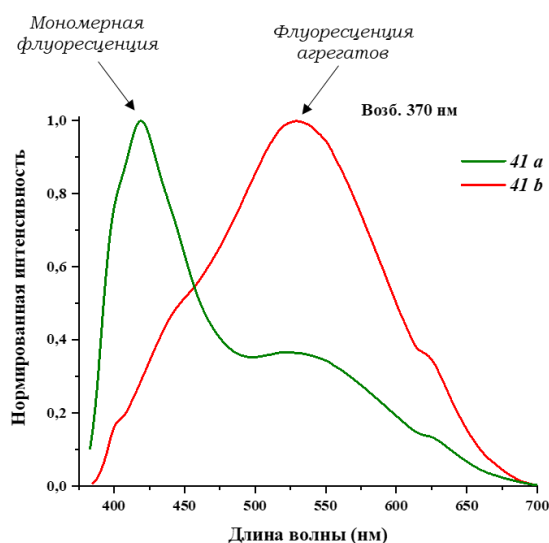


Рисунок 32. Нормированные спектры флуоресценции полимеров **41 а, б**, полученные в твердом виде

Механические свойства образцов в целом сходны со свойствами материалов, полученных на основе ионов металлов (рис. 33).

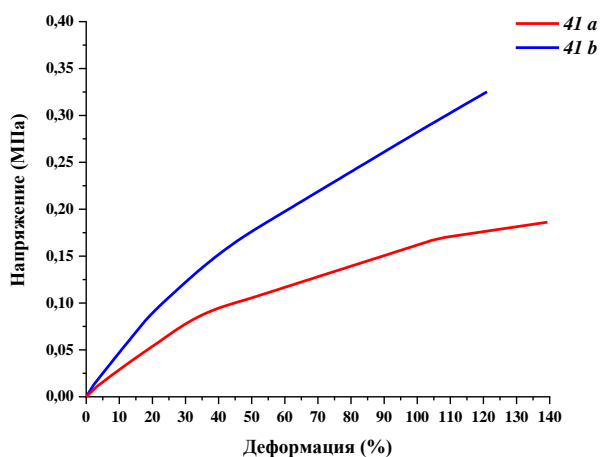


Рисунок 33. Кривые напряжение-деформация полимеров **41 а, б**

2.4.4 Полимеры, сшитые органометаллосилоксанами

Используя в качестве источников ионов металлов неорганические соли, мы столкнулись с такими сложностями, как плохая растворимость некоторых солей, и выкристаллизовыванием их на поверхности материалов в некоторых случаях. Поэтому мы попробовали заменить источник ионов металлов на органометаллосилоксаны, которые обладают такими особенностями, как растворимость в органических растворителях за счет наличия органических радикалов и совместимость с полимерными матрицами в силу сходного строения. Олигомерные органометаллосилоксаны, содержащие различные органические заместители и различные ионы металлов, были синтезированы согласно схеме, приведенной на рис. 34.

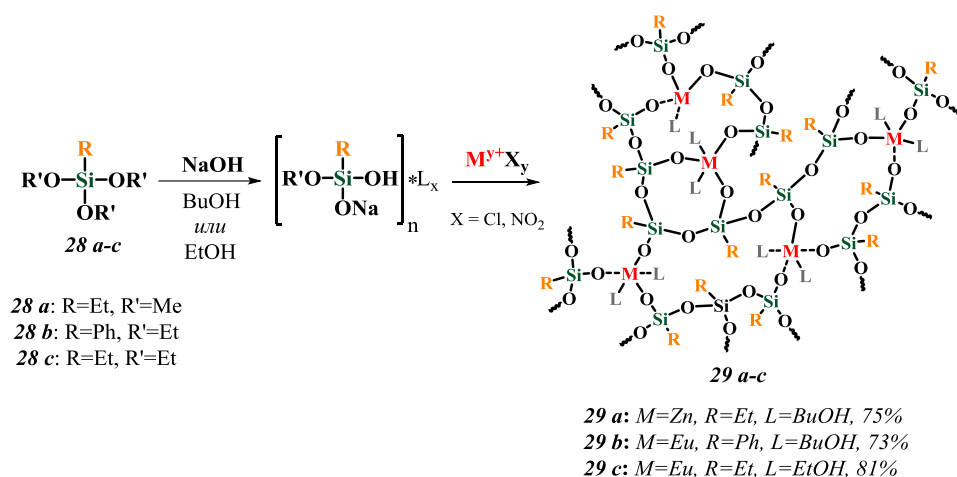


Рисунок 34. Схема синтеза олигоорганометаллосилоксанов

Чтобы сравнить свойства полимеров с различными сшивающими агентами, мы получили материал на основе олигоэтилцинксилосана и сравнили его характеристики с образцом, полученным ранее на основе ацетата цинка (рис. 35).

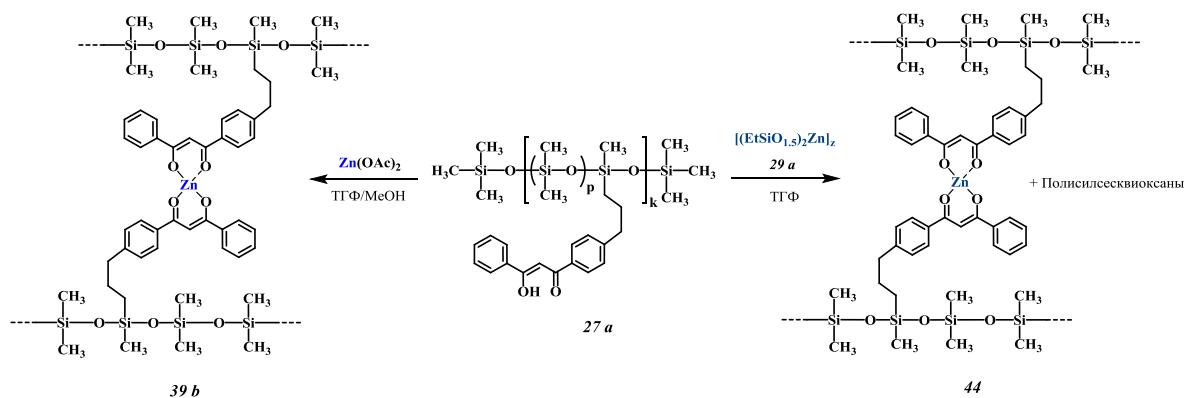


Рисунок 35. Схема получения материалов, сшитых ионами Zn^{2+}

Материал на основе ацетата, как уже было сказано ранее, вязкий. Материал же на основе органометаллосилоксана – тонкая эластичная пленка с пределом прочности 1 МПа и модулем упругости 1.4 МПа. Предполагается, что такое различие в свойствах материалов связано с тем, что полисилсесквиоксаны, остающиеся в образце после реакции, выступают в качестве армирующего наполнителя, улучшающего механические характеристики итоговых систем

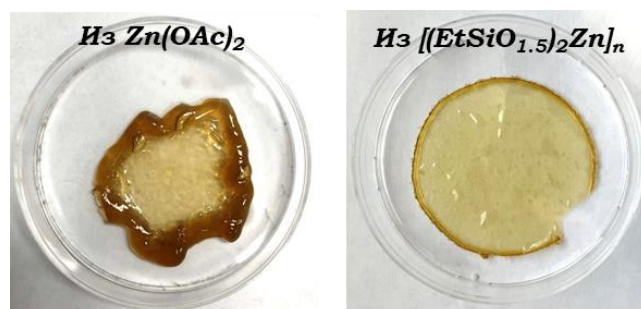


Рисунок 36. Фотографии материалов, полученных на основе полимеров **39b** и **44**

Далее нами были получены люминесцентные материалы, сшитые органоευропейсилосиланами. Для детального изучения влияния металлосилоксанов на свойства полимеров, были варьированы органические заместители в олигомерах, а также количество ионов европия, вводимого в реакцию (рис. 37).

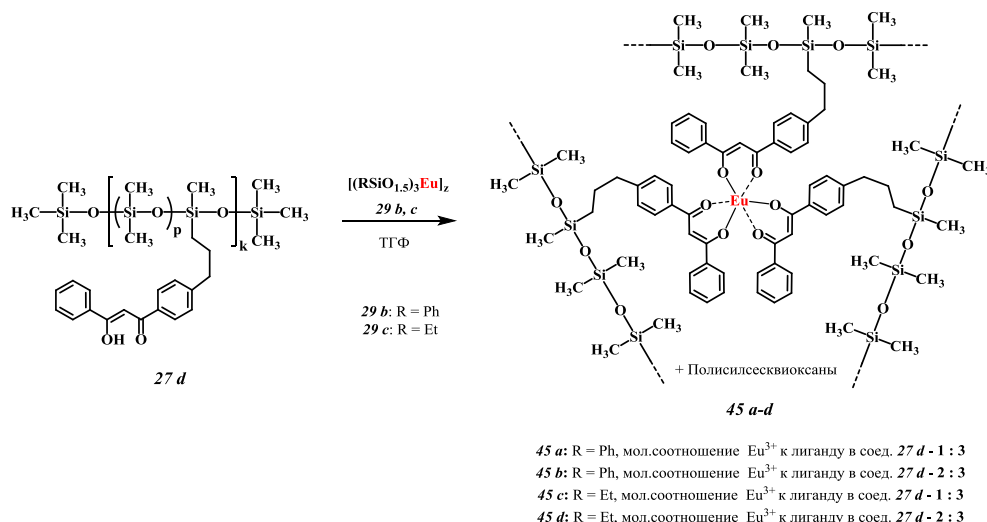


Рисунок 37. Схема получения материалов, сшитых органоευропейсилосиланами

Фотографии полученных материалов приведены на рис. 38. Пленки, полученные на основе фенильного металлосилоксана – опалесцирующие, а на основе этильного – прозрачные. Также материалы, содержащие избыток

металла, являются бесцветными, что может быть связано с отсутствием свободных лигандов, придающих желтый цвет остальным материалам

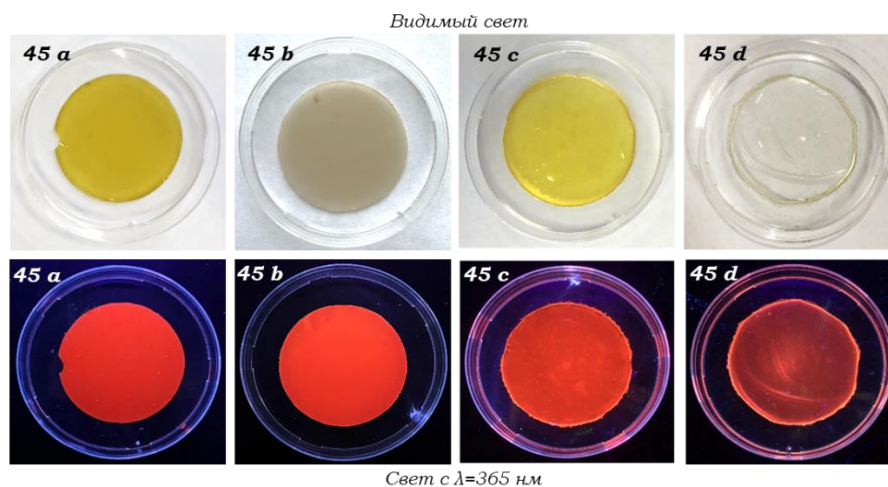


Рисунок 38. Фотографии материалов, полученных на основе полимеров 45 a-d, при дневном свете (сверху) и при УФ-облучении (снизу)

Полученные образцы являются эластичными материалами с деформацией от 160 до 520% (рис. 39). Как и в случае полимеров, содержащих ионы Ni^{2+} , увеличение количества ионов металла в материалах приводит к увеличению их прочности. Сравнивая свойства образцов с пленкой, полученной на основе ацетата европия, можно снова убедиться в том, что металлосилоксаны оказывают существенное влияние на механические свойства полимеров (табл. 10).

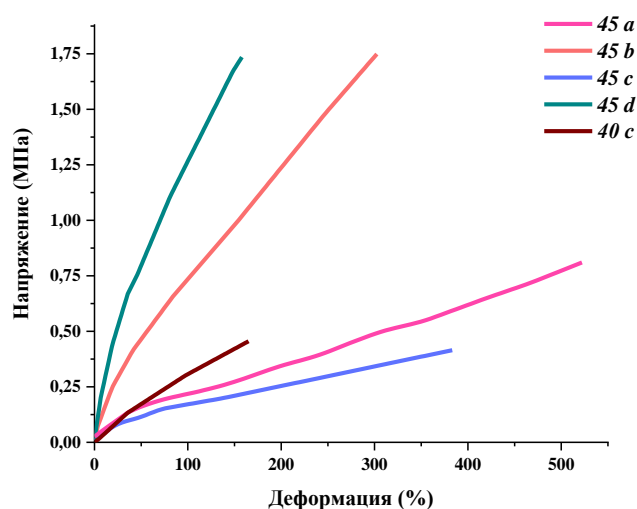


Рисунок 39. Кривые напряжение-деформация полимеров 40 c, 45 a-c

Таблица 10. Механические свойства полимеров **40 с**, **45 а-с**

Образец	Соотношение лиганд : металл	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа
45 a (R=Ph)	3 : 1	0.8	520	0.5
45 b (R=Ph)	3 : 2	1.8	300	1.1
45 c (R=Et)	3 : 1	0.4	380	0.2
45 d (R=Et)	3 : 1	1.7	160	1.8
40 с (Eu(OAc) ₃)	3 : 1	0.5	165	0.4

2.4.5 Термические свойства полимеров

Для всех полимеров, полученных в данной работе, были изучены термические свойства. Все материалы проявляют сходную термическую и термоокислительную стабильность с температурой начала деструкции в районе 300 °С. Как и в случае мономерных и циклических комплексов, наиболее термически стабильным образцом оказался полимер, сшитый ионами Cu^{2+} . Термические свойства полимеров приведены в рисунках 40-41 и таблицах 11-12.

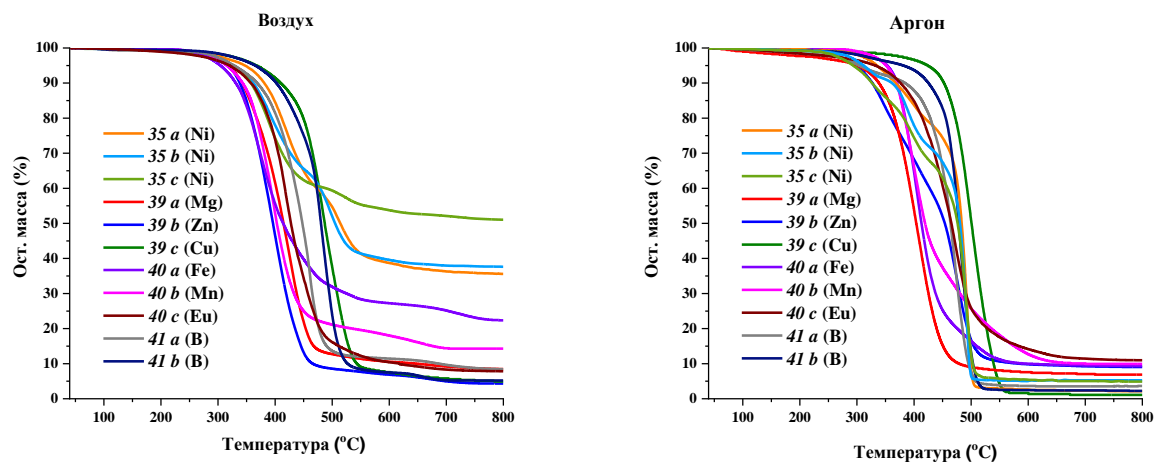


Рисунок 40. Кривые ТГА полимеров, сшитых ацетатами металлов и трихлоридом бора

Таблица 11. Термические свойства полимеров, сшитых ацетатами металлов и трихлоридом бора

Образец	T _d ^{5%} , °C		Ост. масса, % _{масс}	
	Воздух	Аргон	Воздух	Аргон
<i>35 a (Ni)</i>	347	335	36	2
<i>35 b (Ni)</i>	324	312	38	5
<i>35 c (Ni)</i>	324	294	51	3
<i>39 a (Mg)</i>	317	301	8	7
<i>39 b (Zn)</i>	316	297	4	9
<i>39 c (Cu)</i>	367	424	5	1
<i>40 a (Fe)</i>	303	353	22	9
<i>40 b (Mn)</i>	315	351	14	9
<i>40 c (Eu)</i>	332	320	11	8
<i>41 a (B)</i>	365	381	5	2
<i>41 b (B)</i>	328	304	8	4

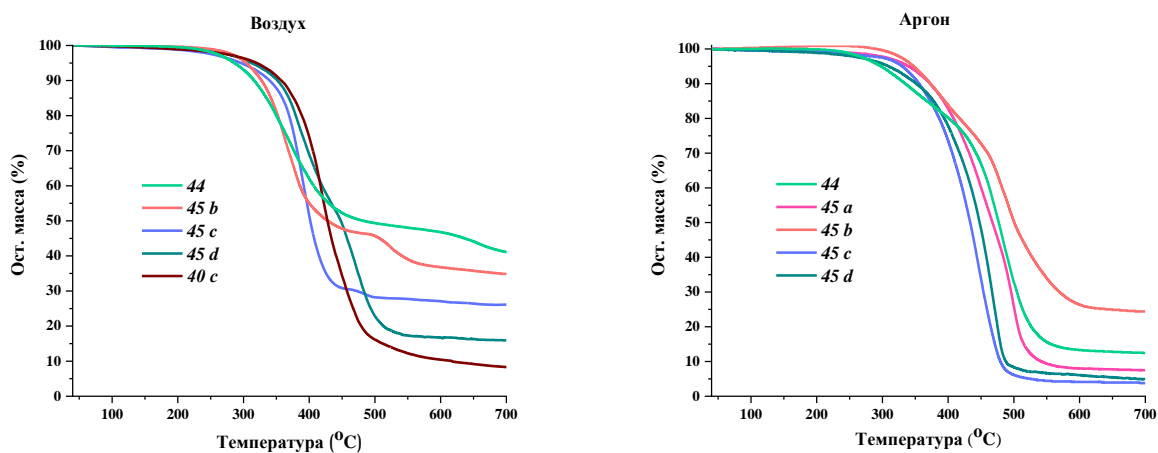


Рисунок 41. Кривые ТГА полимеров, сшитых органометаллосилоксанами

Таблица 12. Термические свойства полимеров, сшитых органометаллосилоксанами

Образец	T _d ^{5%} , °C		Ост. масса, % _{масс}	
	Воздух	Аргон	Воздух	Аргон
<i>44</i>	286	298	40	12
<i>45 a (R=Ph)</i>	313	340	18	8
<i>45 b (R=Ph)</i>	304	347	34	24
<i>45 c (R=Et)</i>	297	330	26	4
<i>45 d (R=Et)</i>	312	309	16	5

2.5 Потенциальное применение

Полученные в данной работе соединения проявляют свойства, которые могут обеспечить их потенциальное применение в различных областях

Например, кремнийорганические производные дибензоилметана были использованы в качестве лигандов для получения люминесцентных композиционных материалов, разрабатываемых в нашей лаборатории. Известно, что для увеличения интенсивности люминесценции ионов европия и других лантанидов используют эффект антенны органического лиганда, в то же время, силоксановый фрагмент β -дикетонов, полученных нами, обеспечивает повышенную совместимость с матрицей за счет сходного строения, и в результате становится возможным получение гомогенных композитов с интенсивной люминесценцией, наблюдающейся при различных длинах волн возбуждения

Так, лестничные полифенилсилсесквиоксаны, допированные фенилeuropийсилоксаном **29 b** (рис. 42) проявляли люминесценцию в красной области при возбуждении светом с длиной волны 254 нм (образец **L1**), а при введении лиганда **24** люминесцировали как при 254 нм, так и при 365 (образец **L2**) (рис. 43).

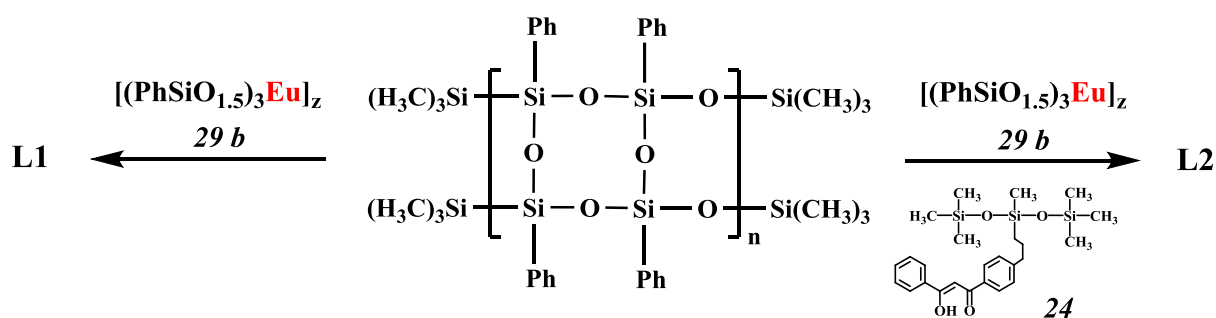


Рисунок 42. Схема синтеза композиционных материалов на основе лестничного полифенилсилсесквиоксана

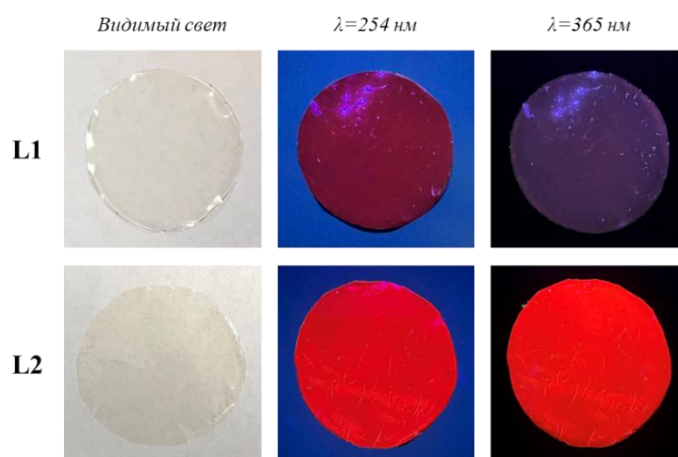


Рисунок 43. Фотографии композитов **L1**, **L2** при дневном свете и при облучении светом с длиной волны 254 и 365 нм

На спектрах испускания, полученных для образцов **L1**, **L2** в твердом виде, нормированных по максимуму испускания полимерной матрицы, видно, что интенсивность люминесценции образца **L2** значительно превышает интенсивность люминесценции образца **L1** (рис. 44).

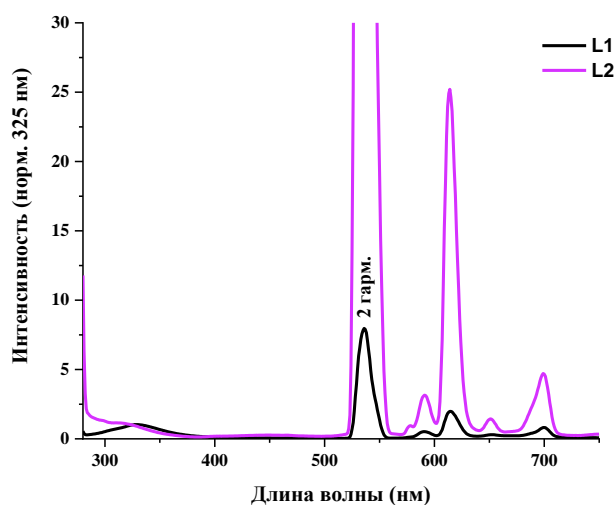


Рисунок 44. Спектры испускания образцов **L1**, **L2**, нормированные на 325 нм

В качестве полимерной матрицы также был использован поли(силоксан-уретан), образующий сшитую структуру при гидролизе этокси-групп (рис. 45). Так же, как и в случае образцов **L1**, **L2**, введение лиганда **24** приводит к усилению люминесценции и возникновению испускания при возбуждении светом с длиной волны 365 нм (рис. 46).

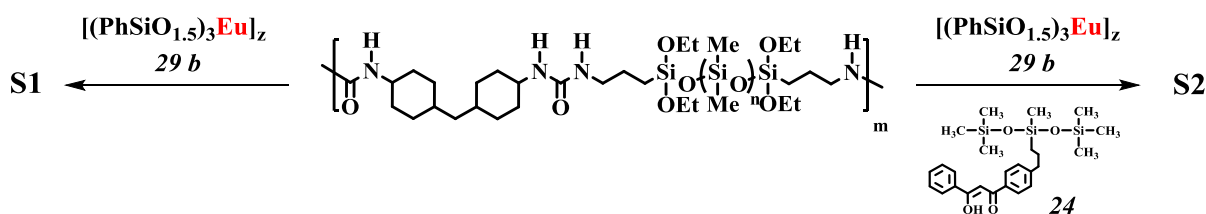


Рисунок 45. Схема синтеза композиционных материалов на основе поли(силоксан-уретановой) матрицы и олигофенилeuropийсилоксана

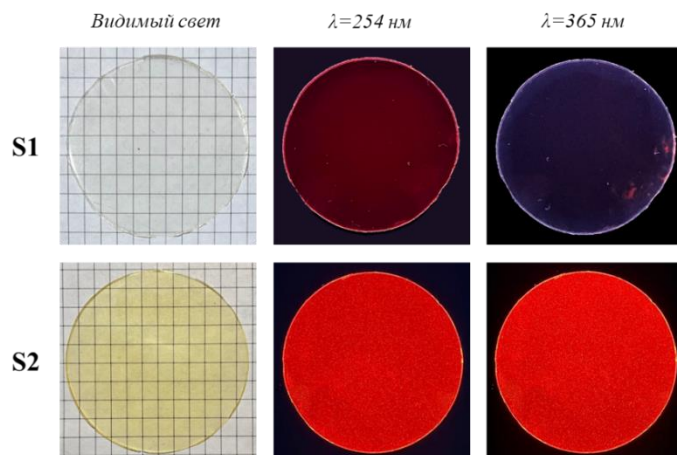


Рисунок 46. Фотографии композитов **S1**, **S2**, при дневном свете и при облучении светом с длиной волны 254 и 365 нм

Спектры испускания композитов с поли(силоксан-уретановой) матрицей нормированы по 425 нм. По спектрам видно, что интенсивность люминесценции образца **S2** возросла во много раз по сравнению с образцом **S1** (рис. 47).

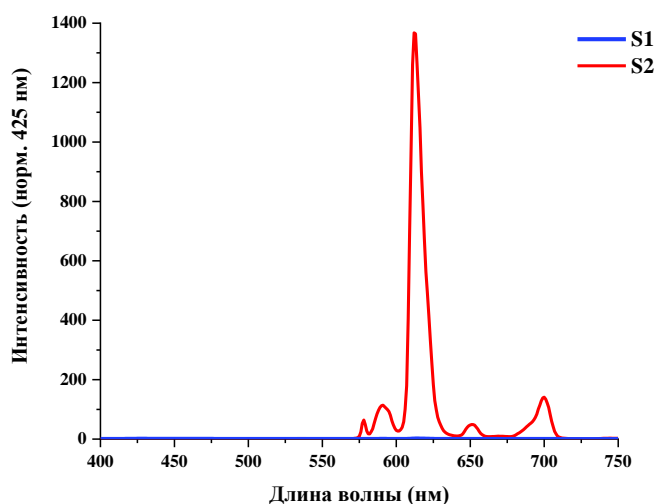


Рисунок 47. Спектры испускания образцов **S1**, **S2**, нормированные на 425 нм

Материалы, полученные на основе органоeuropийсилоксанов проявляют чувствительность к аммиаку. На слайде приведен спектр люминесценции одного

из полученных образцов. При экспонировании в парах аммиака, интенсивность люминесценции увеличивается в 12 раз, достигая максимума через 45 минут. После удаления аммиака люминесценция возвращается к первоначальному уровню интенсивности (рис. 48).

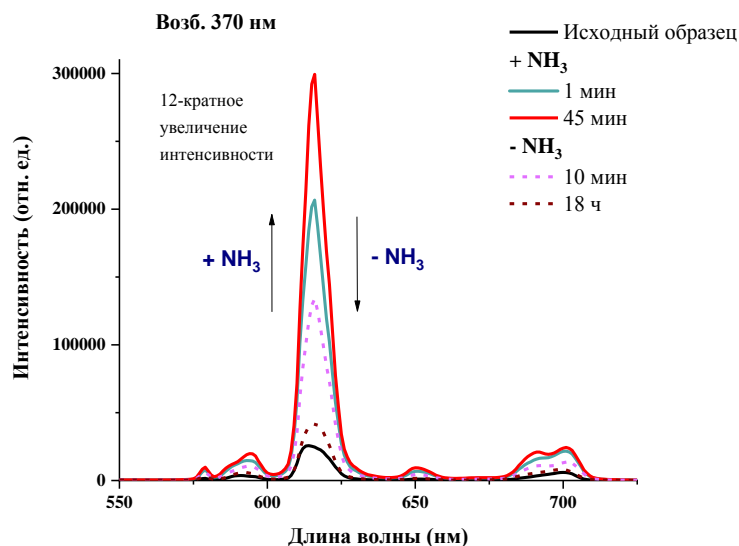


Рисунок 48. Спектры люминесценции полимера **45 а** в присутствии и при удалении паров NH₃

Также данные материалы обладают способностью к заживлению нанесенного пореза при термической обработке (рис. 49). Стоит отметить, что процесс самозаживления происходит и при комнатной температуре, однако с гораздо более низкой скоростью.

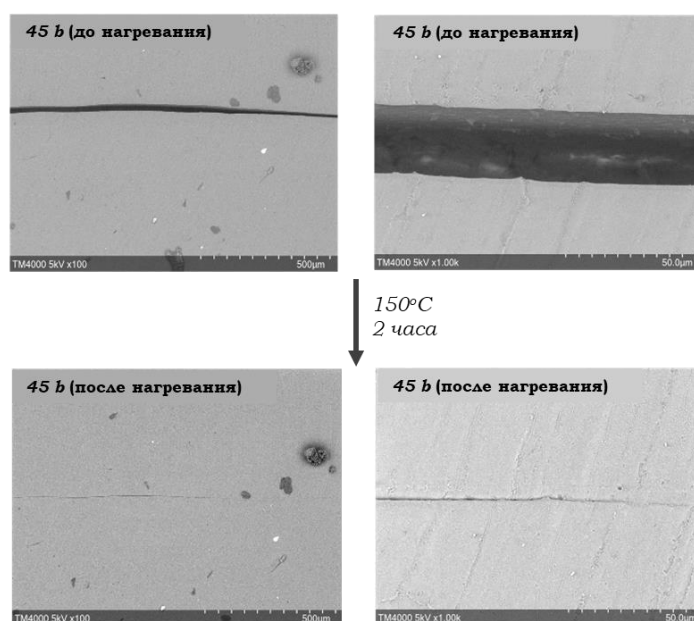


Рисунок 49. СЭМ-микрофотографии образца **45 b** до и после нагревания

3. Выводы

1. Разработан синтетический подход для получения координационных соединений различной архитектуры на основе кремнийорганических производных дибензоилметана. Показано, что при увеличении кремнийорганического спейсера между фрагментами дибензоилметана строение полученных координационных соединений варьируется от циклических до макроциклических комплексов, а при введении дибензоилметана в боковую цепь полисилоксанов возможно получение координационно-сшитых структур.

2. Получены модельные комплексы на основе ионов Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ; циклические и геликатные структуры на основе ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} ; макроциклические комплексы на основе ионов Ni^{2+} ; координационные полимеры на основе ацетатов Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Eu^{3+} , хлорида бора, этилцинксилосана, олигомерных фенил- и этилeuropийсилосанов.

3. Строение полученных соединений подтверждено методами 1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР–спектроскопии, ИК–спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI, MALDI), элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния. Морфология образцов изучена методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии.

4. Изучены термические свойства методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Температуры начала деструкции для циклических комплексов находятся в интервале 213-330 °С, для сшитых полимеров – в диапазоне 297-367 °С. Среди всех полученных структур наиболее термически стабильными являются дибензоилметанаты меди. Сшитые полимеры не проявляют кристаллизацию и плавление, стеклование образцов наблюдается при температурах от -127 до -112 °С.

5. Показано, что механические свойства сшитых материалов можно настраивать, варьируя такие параметры, как количество сшивающего агента,

валентность вводимого металла и его источник. Наиболее эластичным является материал, полученный на основе дибензоилметаната марганца (III), демонстрирующий деформацию до 863%. Использование металлосилоксанов улучшает прочностные характеристики материалов: при использовании органоευропейсилосанов модуль юнга увеличивается в 1.25 – 4.5 раз, в зависимости от их количества и строения, по сравнению с аналогом, полученным на основе ацетата европия. Все полученные образцы обладают лучшими деформационно-прочностными свойствами, чем модельный полимер, не содержащий координационных узлов.

6. Полученные соединения и материалы могут найти применение в качестве наполнителей для композиционных материалов, лигандов-антенн для люминесцентных комплексов, самозалечивающихся, флуоресцентных, люминесцентных покрытий, и сенсоров.

4. Список использованной литературы

1. Luminescent properties of complexes based on scandium (III) β -diketonates / A. G. Vitukhnovsky, S. A. Ambrozevich, V. M. Korshunov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 201. – P. 509-519.
2. MOF-Based Membranes for Gas Separations / Q. Qian, P. A. Asinger, M. J. Lee [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120. – № 16. – P. 8161-8266.
3. New insights into the mechanical and self-healing properties of polymers cross-linked by Fe-2,6-pyridinedicarboxamide coordination complexes / S.-R. Mo, J.-C. Lai, K.-Y. Zeng [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2019. – Vol. 10. – № 3. – P. 362-371.
4. Structural Features of Polymer Ligand Environments Dramatically Affect the Mechanical and Room-Temperature Self-Healing Properties of Cobalt(II)-Incorporating Polysiloxanes / K. V. Deriabin, N. A. Ignatova, S. O. Kirichenko [et al.] // *Organometallics*. – 2021. – Vol. 40. – № 15. – P. 2750-2760.
5. Luminescent oxygen probes based on Tb(III) complexes chemically bonded to polydimethylsiloxane / R. D. L. Gaspar, S. M. M. Ferraz, P. C. Padovani [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – Vol. 287. – P. 557-568.
6. Chow C. F. Metallodynamers: Neutral dynamic metallosupramolecular polymers displaying transformation of mechanical and optical properties on constitutional exchange / C. F. Chow, S. Fujii, J. M. Lehn // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2007. – Vol. 46. – № 26. – P. 5007-5010.