

Диациетиленовые металлоорганические каркасы как основа для получения нанокompозитов металл/углерод

Полозов М.А.

Химический факультет, кафедра: «Экология и химическая технология»,
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Проект предусматривает синтез новых типов металлоорганических каркасов (Metal Organic Framework, MOF), в которых органические бидентантные анионы (линкеры) содержат диациетиленовые группы. Данные группы известны способностью к полимеризации в кристалле с образованием трехмерно сшитых сеток.

В ходе выполнения проекта будут синтезированы и охарактеризованы соли 5,5'(1,4-диациетилен)бис(салициловой кислоты) и 5-(фенилдиациетилен)салициловой кислоты с Na, K, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, их термолиз и исследование продуктов термолиза – композитов металл/углерод или оксид металла/углерод. Термическая обработка полученных нанокompозитов металл/углерод позволит сформировать новые кристаллические углеродные композиты и материалы. Полученные углеродные материалы будут исследованы комплексом современных методов с целью описания их структуры, морфологии, оптических, электрических и электротранспортных свойств.

Салициловая кислота известна как сильный хелатирующий лиганд, который образует прочные комплексные соединения с большинством катионов металлов. Это особенно привлекательно для синтеза MOF. Введение в молекулу салициловой кислоты диациетиленовой группировки позволит добавить новым соединениям возможность полимеризации в кристалле, поскольку большинство известных диациетиленовых ароматических соединений известны такой особенностью.

Кроме ряда MOF, образованных указанными катионами металлов и бидентантным линкером (5,5'(1,4-диациетилен)бис(салициловой кислотой)), представляет интерес исследование близких по строению солей тех же металлов с 5-(фенилдиациетилен)салициловой кислотой. В обоих случаях наличие диациетиленовых группировок предоставляет возможность для полимеризации в кристалле.

Полученные новые соединения и композиты могут применяться в электрохимических устройствах - электродах гальванических источников тока, топливных элементов, электролитических конденсаторов, в сенсорах. В фундаментальном отношении проект способен положить начало новому классу неизвестных до сих пор кристаллических углеродных материалов, отличающихся по строению от графита и алмаза и наследующих пористую

структуру MOF.

Схемы получения диацетиленовых производных органических соединений.

На схеме 1 представлена цепочка превращений синтеза 5,5'-(1,4-диацетилен)бис(салициловой кислоты) (**1**). Из исходной салициловой кислоты сначала будет получен метиловый эфир салициловой кислоты, который в дальнейшем будет пробромирован в 5-положение для получения 5-бромметилсалицилата. Далее будет проведена реакция кросс-сочетания с присоединением триметилсилилацетилена ($\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{H}$). Затем омылением триметилсилильной группы получаем 5-этинилметилсалициловый эфир (**1a**). Соединение **1a** будет использоваться как исходное для получения диацетиленов. В первом случае (схема 1) реакцией сочетания по Глейзеру подуктом реакции будет 5,5'-(1,4-диацетилен)бис(салициловая кислота). Во втором (схема 2) присоединением по Соногашире к **1a** (бромэтинил)бензола с получением 5-(фенилдиацетилен)салициловой кислоты (**2**)

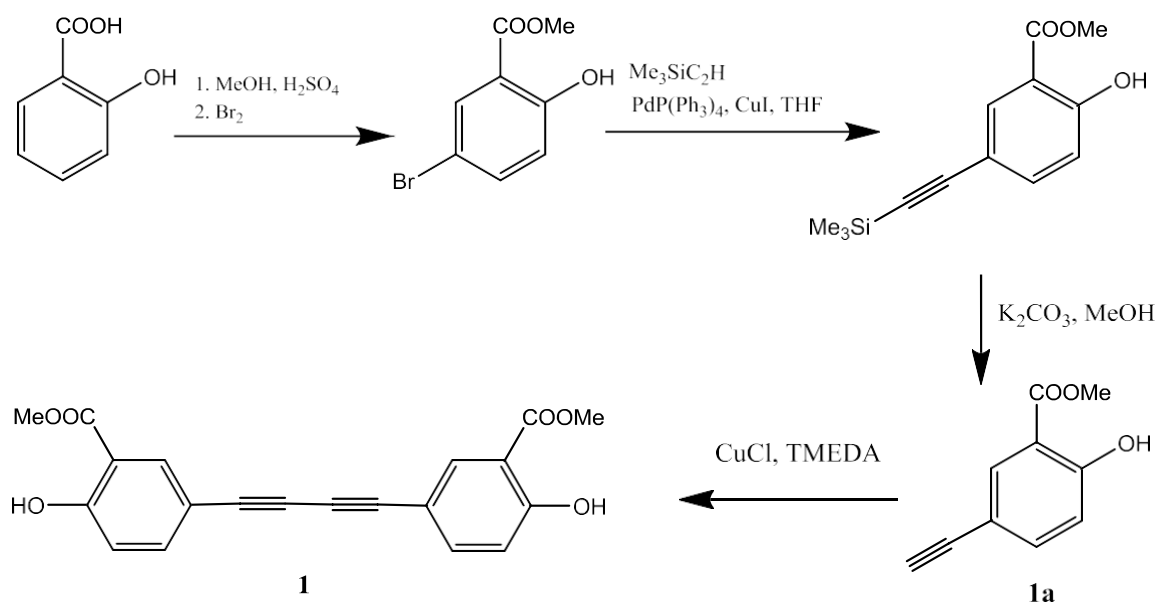


Схема 1 – Синтез 5,5'-(1,4-диацетилен)бис(салициловой кислоты)

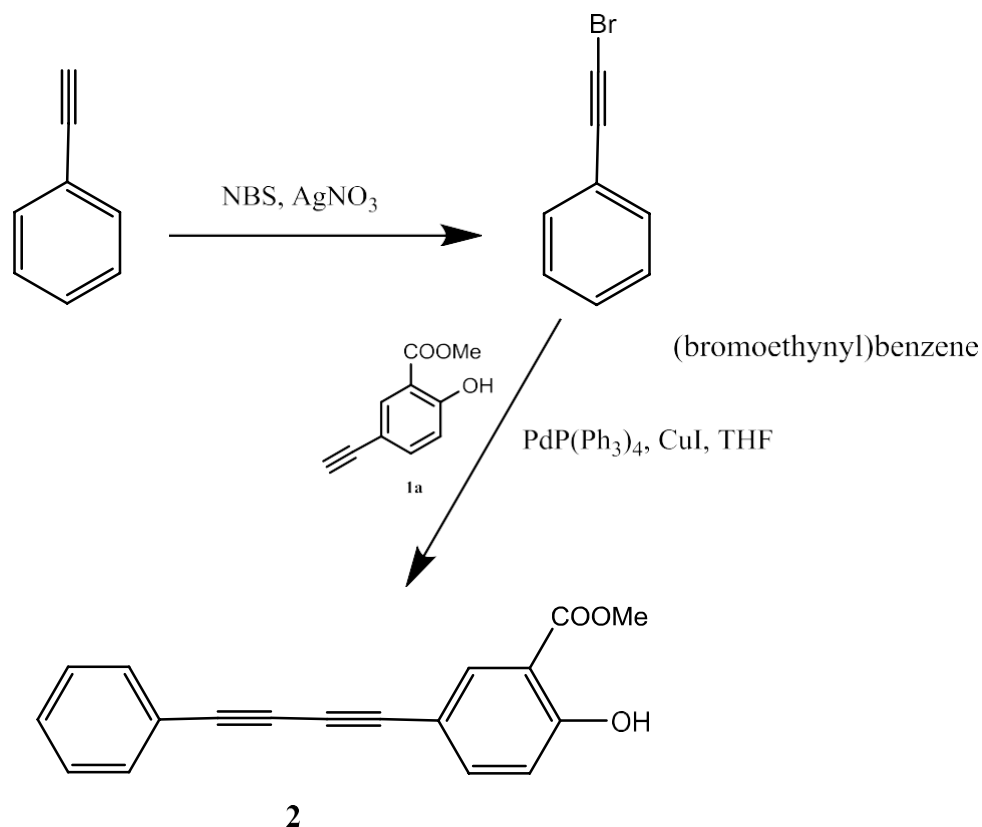


Схема 2 – Синтез 5-(фенилдиацетилен)салициловой кислоты

Анализ современного состояния исследований в данной области

Соли карбоновых кислот широко используются в органическом синтезе, при получении катализаторов и в других областях [1–5]. Ряд работ был посвящен получению нанокомпозитов металлов (Zn, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Nd, Ce) в углеродной матрице, полученных путем термоллиза малеатов, акрилатов или ацетилендикарбоксилатов этих металлов [6–10], однако исследования процесса термодеструкции подобных соединений отрывочны. В результате термоллиза солей карбоновых кислот возможно получить продукты органического синтеза (кетоны, альдегиды, фенолы). Кроме того, катализаторы, полученные термоллизом карбоксилатов, применяются для металлокомплексного катализа [11–16]. Известно, что термическая устойчивость ароматических карбоксильных солей и состав продуктов их разложения определяются природой катиона и аниона, но особенности термоллиза карбоксилатов изучены сравнительно слабо [17–21].

Хорошо известным классом кристаллических полимеров являются производные дифенилдиацетиленов, которые могут быть получены при УФ облучении кристаллов мономеров [24,25]. Применение дифенилдиацетиленовых производных позволило вначале при УФ облучении полимеризовать диацетиленовые группировки в кристалле, а затем при нагревании до 400-600 °С достичь их конденсации в графеновые наноленты

[26]. Эти ленты упакованы в кристалле таким образом, что они образуют графитоподобные стопки. Можно предположить, что при более высокой температуре (1000 °C) ленты будут терять терминальные атомы водорода, ограничивающие их края, и материал превратится в графит.

Полидиацетилены - это класс сопряженных полимеров, обладающих уникальными свойствами цвета и флуоресценции и используемых в качестве полезных сенсорных носителей.

Так полидиацетилены могут быть использованы для зондирования паров благодаря своим диэлектрическим свойствам. В частности, электроды, покрытые полидиацетиленами, встроенные в пористую поливинилпирролидоновую матрицу, проявляют значительные изменения емкости при воздействии различных паров. Это исследование открывает новые возможности для применения полидиацетиленовых систем, в частности указывая на их диэлектрические свойства как мощные чувствительные детерминанты [27].

Широко изучаются гибридные системы содержащие полидиацеталены. К примеру система содержащая полидиацетилен и хроматический сопряженный полимер, внедренный в поры аэрогеля претерпевал резкие изменения цвета в присутствии летучих органических соединений. Данная система демонстрировала быструю цветовую / флуоресцентную реакцию и усиленные сигналы при воздействии низких концентраций летучих органических соединений [28].

В настоящее время широко изучаются датчики, сенсоры на основе полидиацетиленов, которые могут выполнять чувствительный и селективный мониторинг целевых аналитов в режиме реального времени [29].

Изучается использование метода 3D печати для получения фотокомпозитных материалов на основе полидиацетилена, которые продемонстрируют огромную перспективу применения во многих областях [30].

Наиболее широко применяемыми методами получения диацетиленовых производных тяжелых полициклических ароматических соединений являются реакции кросс-сочетания исходя из соответствующих ароматических бромидов или ароматических бороновых кислот, в том числе Соногаширы, Сузуки, Негиши, Мизороки-Хека, Кадио-Ходкевича. Кросс-сочетание по реакции Соногаширы – катализируемое палладием и медью кросс-сочетание винил- и арилгалогенидов с терминальными алкинами. В ходе данной реакции образуется углерод-углеродная связь между sp^2 -атомом галогенида и sp -атомом алкина. Её отличие от других реакций кросс-сочетания заключается в том, что один из субстратов реакции (алкин) не

нужно предварительно активировать, переводя его в какое-либо металлоорганическое соединение. Реакция Соногаширы может протекать в присутствии широкого спектра других функциональных групп, что особенно важно в синтезе сложных молекул, где реакция и нашла своё широкое применение.

Для решения кристаллической структуры новых MOF и солей будут выращены их монокристаллы, которые будут исследованы с помощью монокристалльного рентгеновского дифрактометра.

Аналогично известным подходам, будет проведена фотополимеризация диацетиленовых группировок в кристалле под воздействием ультрафиолетового излучения при комнатной температуре для получения полимерных кристаллов.

В отличие от известных подходов, термолиз и термическая дегидрогенизация кристаллических полимеров будет проведена при медленном ступенчатом нагревании в инертной атмосфере до 200, 400, 600, 800 и 1000 °C с исследованием после каждого этапа структуры, ближнего и дальнего порядка расположения атомов и свойств продуктов методами рентгенофазового анализа, ИК и Рамановской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа, измерения электрического импеданса, определения удельной площади поверхности и характерного диаметра пор. Общий характер термолиза при непрерывном нагревании в атмосфере аргона будет исследован методом синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов.

Ожидаемые результаты и их научная значимость

Как для нанокompозитов металл/углерод и оксид металла/углерод, так и для синтезированных предварительно солей ненасыщенных ароматических кислот (мономеров), содержащих диацетиленовые группировки, будет получена новая фундаментальная информация с помощью соответствующих методов:

- Решение кристаллической структуры мономеров с помощью монокристалльной рентгеновской дифракции (после того, как будет выращен монокристалл) и порошковой рентгеновской дифракции (для уточнения параметров кристаллической ячейки),
- Результаты исследования термической устойчивости мономеров методом синхронного термического анализа (ДСК-ТГ) с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов.

- Результаты исследования характерных колебаний групп в молекулах с помощью ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии.
- Результаты исследования электронных переходов в мономерах с помощью спектроскопии УФ и видимого диапазона света.
- Результаты исследования морфологии мономеров методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии.
- Результаты исследования элементного состава (С, Н) мономеров методом сжигания.

Далее все мономеры будут полимеризоваться в кристалле с помощью УФ-облучения. При необходимости для достижения более полной степени полимеризации будет применена последующая термическая активация при температурах ниже температуры плавления мономера.

Все полимеры будут подробно исследованы соответствующими методами:

- Результаты исследования структуры с использованием рентгенофазового анализа,
- Результаты исследования процесса термолиза методом синхронного термического анализа (ДСК-ТГ) с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов.
- Результаты исследования характерных колебаний групп с помощью ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии.
- Результаты исследования электронных переходов с помощью спектроскопии УФ и видимого диапазона света.
- Результаты исследования морфологии методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии.
- Результаты исследования элементного состава (С, Н) полимеров методом сжигания.
- Результаты исследования транспорта электронов методом измерения электрического импеданса в диапазоне частот 1 мГц-20 МГц.
- Результаты исследования удельной площади поверхности и характерного диаметра пор по изотерме адсорбции азота.

Все полимеры далее будут преобразованы в углеродные материалы при медленном ступенчатом нагревании в инертной атмосфере до 200, 400, 600, 800 и 1000 °С с исследованием после каждого этапа структуры, ближнего и дальнего порядка расположения атомов и свойств продуктов. Все углеродные материалы, полученные из полимеров на каждом этапе, будут исследованы с помощью соответствующих методов:

- Результаты исследования структуры углеродных материалов, полученных термолизом полимеров, с использованием методов рентгенофазового анализа,
- Результаты исследования процесса термолиза методом синхронного термического анализа (ДСК-ТГ) с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов.
- Результаты исследования характерных колебаний групп углеродных материалов, полученных термолизом полимеров, с помощью ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии.
- Результаты исследования морфологии методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии.
- Результаты исследования структуры и морфологии методом просвечивающей электронной микроскопии.
- Результаты исследования элементного состава (С, Н) продуктов методом сжигания.
- Результаты исследования транспорта электронов методом измерения электрического импеданса в диапазоне частот 1 мГц-20 МГц.
- Результаты исследования удельной площади поверхности и характерного диаметра пор по изотерме адсорбции азота.
- Обобщающие выводы о структуре мономеров, полимеров и продуктов их термолиза, ближнего и дальнего порядка расположения атомов и свойств продуктов термолиза.
- Обобщающие выводы о перспективах развития данного направления синтеза кристаллических углеродных материалов.

Общий план исследований на весь срок реализации проекта

Как для нанокompозитов металл/углерод и оксид металла/углерод, так и для синтезированных предварительно солей ненасыщенных ароматических кислот (мономеров), содержащих диацетиленовые группировки, будет проведен подробный анализ с помощью соответствующих методов:

- Анализ кристаллической структуры мономеров с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции (после того, как будет выращен монокристалл) и порошковой рентгеновской дифракции (для уточнения параметров кристаллической ячейки),
- Анализ термической устойчивости мономеров методом синхронного термического анализа (ДСК-ТГ) с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов.
- Анализ характерных колебаний групп в молекулах с помощью ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии.
- Анализ электронных переходов в мономерах с помощью спектроскопии УФ и видимого диапазона света.
- Анализ морфологии мономеров методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии.
- Анализ элементного состава (С, Н) мономеров методом сжигания.

Далее все мономеры будут полимеризоваться в кристалле с помощью УФ-облучения. При необходимости для достижения более полной степени полимеризации будет применена последующая термическая активация при температурах ниже температуры плавления мономера.

Все полимеры будут подробно исследованы соответствующими методами:

- Анализ структуры с использованием рентгенофазового анализа,
- Анализ процесса термолиза методом синхронного термического анализа (ДСК-ТГ) с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов.
- Анализ характерных колебаний групп с помощью ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии.
- Анализ электронных переходов с помощью спектроскопии УФ и видимого диапазона света.

- Анализ морфологии методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии.
- Анализ элементного состава (С, Н) полимеров методом сжигания.
- Анализ транспорта электронов методом измерения электрического импеданса в диапазоне частот 1 мГц-20 МГц.
- Анализ удельной площади поверхности и характерного диаметра пор по изотерме адсорбции азота.

Все полимеры далее будут преобразованы в углеродные материалы при медленном ступенчатом нагревании в инертной атмосфере до 200, 400, 600, 800 и 1000 °С с исследованием после каждого этапа структуры, ближнего и дальнего порядка расположения атомов и свойств продуктов. Все углеродные материалы, полученные из полимеров на каждом этапе, будут исследованы с помощью соответствующих методов:

- Анализ структуры углеродных материалов, полученных термолизом полимеров, с использованием методов рентгенофазового анализа,
- Анализ процесса термолиза методом синхронного термического анализа (ДСК-ТГ) с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов.
- Анализ характерных колебаний групп углеродных материалов, полученных термолизом полимеров, с помощью ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии.
- Анализ морфологии методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии.
- Анализ структуры и морфологии методом просвечивающей электронной микроскопии.
- Анализ элементного состава (С, Н) продуктов методом сжигания.
- Анализ транспорта электронов методом измерения электрического импеданса в диапазоне частот 1 мГц-20 МГц.
- Анализ удельной площади поверхности и характерного диаметра пор по изотерме адсорбции азота.

- Обобщение результатов исследования структуры мономеров, полимеров и продуктов их термоллиза, ближнего и дальнего порядка расположения атомов и свойств продуктов термоллиза.

Список литературы

1. Хлесткин, Р.Н. Термическое превращение кадмиевых и цинковых солей ароматических и алифатических карбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, В. Л. Хлесткина. – Хим. пром. – 1980.– №5. – С. 271.
2. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. / Н.Н. Лебедев. – М. – 1971. – С. 581.
3. Кетонизация уксусной кислоты на карбонатах щелочных металлов и разложение их оксалатов и ацетатов / А.М. Рубинштейн, В.И. Якерсон // Кинетика и катализ. – 1961. Т. 2. Вып. 1. – С. 118–126.
4. Хлесткин, Р.Н. Термодеструкция солей карбоновых кислот / Р.Н. Хлесткин, Т.Р. Просочкина. – М.: Химия. 2006. – С. 222.
5. Хлесткин, Р.Н. Термолиз солей карбоновых кислот. / Р.Н. Хлесткин, В.Л. Хлесткина, Н.Г. Усанов, В.М. Гареев. – Хим. пром. – 1982.– №7.– С. 391.
6. Reactivity of metal-containing monomers. Preparation and magnetic properties of metal-containing nanocomposites / A. D. Pomogailo, G. I. Dzhardimalieva, A. S. Rozenberg, V. A. Shershnev // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – V. 60, no. 7. – P. 1476–1487.
7. Особенности термического разложения в системах кислых малеатов Zn(II), Co(II), Ni(II) с образованием металлических наночастиц / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, И.В. Корольков и др. // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 11. – С. 1753–1759. DOI: 10.1134/s004445371811047x.
8. Соли малеиновой кислоты Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) – прекурсоры для синтеза композитов металл–полимер / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, Л.А. Шелудякова и др. // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 10. – С. 1420–1426. DOI: 10.7868/S0044457X14100237.
9. Термолиз солей малеиновой кислоты Cu(II). Синтез композитов металл–полимер / Л.И. Юданова, В.А. Логвиненко, Н.Ф. Юданов и др. // Координационная химия. – 2013. – Т. 39, № 5. – С. 309–314. DOI: 10.7868/S0132344X13050101.
10. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, Г. И. Джардималиева // Усп. хим. – 2011 – Т. 80. – С. 272–307.
11. Гауптман, З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Греффе, Х. Реманс. – М.: Мир. – 1979. – С. 832.

12. Мищенко, Г.Л. Синтетические методы органической химии / Г.Л. Мищенко, К.В. Вацуро. – М.: Химия. – 1982. – С. 440.
13. Райд, К. Курс физической органической химии / К. Райд. – М.: Мир. – 1972. – С. 576.
14. Окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот / Ю.А. Сергучев, И.П. Белецкая // М.: Успехи химии. – 1980. – №49(12). – С. 2257–2285.
15. Чичибабин, А.Б. Основные начала органической химии / А.Б. Чичибабин – М.: Хим. – 1963. – С. 912.
16. Кинетика и механизм термического разложения ацетатов лития, натрия, бария / В.И. Якерсон, А.М. Рубинштейн // Кинетика и катализ. – 1961. Т. 2. Вып. 2. – С. 172–178.
17. Механизм термического разложения солей карбоновых кислот / В.И. Якерсон // Изв. АН СССР. – 1963. – №6. – С. 1003 – 1011.
18. Механизм метанного разложения ацетата натрия / В.И. Якерсон, А.М. Рубинштейн // Изв. АН СССР. – 1966. – №7. С. 1278 – 1281.
19. Петров, А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Троценво // М.: Высшая школа. – 1985. – С. 490.
20. Реутов, О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – М.: МГУ. – 1999. – С. 624.
21. Смит, В. Органический синтез: наука и искусство / В. Смит, А. Бочков. – М.: Мир. – 2001. С. – 573.
22. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1. – 631 с.
23. Особенности термолитиза гидратов гидроксокарбонатов никеля (II), меди (II), цинка (II) / С.В. Добрыднєв, Г.И. Капаев, О.В. Замуруев, В.С. Бесков // Изв. вузов. Сер. химия и химическая технология. – 2009. – Вып. 52(6). – С. 25–28.
24. D. Bloor Polydiacetylenes: Synthesis, Structure and Electronic Properties / D. Bloor, R.R. Chance / Springer-Science. 1985. P. 409.
25. D. Kim Topochemical polymerization of dumbbell-shaped diacetylene monomers: relationship between chemical structure, molecular packing structure, and gelation property / D. Kim, S. Lee, D. Jung, J. Koo, J. Kim, Y. Yu, C. Lee, K. / Jeong. Soft. Matter. 13. 2017. P. 5759-5766.
26. R.S. Jordan Synthesis of N = 8 Armchair Graphene Nanoribbons from Four Distinct Polydiacetylenes / R.S. Jordan, Y.L. Li, C.-W. Lin, R.D. McCurdy, J.B. Lin, J.L. Brosmer, K.L. Marsh, S.I. Khan, K.N. Houk, R.B. Kaner, Y. Rubin / J. Am. Chem. Soc. 139(44). 2017. P. 15878-15890.

27. V. Kesava Rao Polydiacetylene Capacitive Artificial Nose / V. Kesava Rao, Nagappa L. Teradal, R. Jelinek / ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (4). 2019. P. 4470–4479.
28. S. Dolai Colorimetric Polydiacetylene–Aerogel Detector for Volatile Organic Compounds (VOCs) / S. Dolai, S.K. Bhunia, S.S. Beglaryan, S. Kolusheva, L. Zeiri, R. Jelinek / ACS Appl. Mater. Interfaces. 9(3). 2017. P. 2891–2898.
29. T.H. Kim Selective and Sensitive TNT Sensors Using Biomimetic Polydiacetylene-Coated CNT-FETs / T.H. Kim, B.Y. Lee, J. Jaworski, K. Yokoyama, W-J. Chung, E. Wang, S. Hong, A. Majumdar, S-W. Lee/ ACS Nano. 5(4). 2011. P. 2824–2830.
30. Yang-Yang X 3D Printing of Polydiacetylene Photocomposite Materials: Two Wavelengths for Two Orthogonal Chemistries / Yang-Yang X, Zhao-Fu Ding, Fei-Yang Liu, Ke Sun, Céline Dietlin, Jacques Lalevée, Pu Xiao / ACS Appl. Mater. Interfaces. 12(1). 2020. P. 1658–1664.