

УДК: 54-126:678.686

DOI: 10.20535/iwccmm2024302129

**РЕАКЦІЙНОЗДАТНІ ПРОТОННІ ІОННІ РІДИНИ НА ОСНОВІ СУМІШІ
ОЛІГОМЕРНИХ СИЛСЕСКВІОКСАНІВ, ЩО МІСТЯТЬ В
ОРГАНІЧНОМУ ОБРАМЛЕННІ ТРЕТИННІ АМІНОГРУПИ І
ГІДРОКСИЛЬНІ ГРУПИ**

Мар'яна Гуменна,
Д. х. н.,
ІХВС НАН України,
mgumenna@nas.gov.ua

Ігор Ткаченко,
Д. х. н., ст. дослідник,
ІХВС НАН України,
ttkachenkoim@gmail.com

Олександр Стрюцький,
К. х. н.,
ІХВС НАН України,
stryutsky@nas.gov.ua

Тетяна Самойленко,
К. х. н.,
ІХВС НАН України,
tetiana.chemistry@gmail.com

Валерій Шевченко,
Д. х. н., проф., член-кор. НАН України,
ІХВС НАН України,
valpshevchenko@gmail.com

Анотація. Розроблено метод синтезу реакційноздатних протонних олігомерних іонних рідин (ОІР) нейтралізацією суміші олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні третинні аміногрупи та первинні і вторинні гідроксильні групи (OSS(N+OH)) низькомолекулярними етан- або *n*-толуолсульфокислотою. Будова отриманих сполук досліджена методами ІЧ- та ¹H ЯМР спектроскопії. Згідно даних ДСК, обидві синтезовані ОІР є аморфними зі значеннями температури склування аморфної фази (T_g) нижче 0 °С. Величина провідності (σ_{ac}) ОІР досліджена методом діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС) в безводних умовах в області 20 – 100 °С неістотно підвищується при заміні ароматичного *n*-толуолсульфонат аніону на аліфатичний етансульфонат аніон і досягає 3,2·10⁻⁴ См/см за температури 100 °С. Наявність реакційноздатних гідроксильних груп в отриманих ОІР відкриває можливість їх використання як наноаповнювачів здатних ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею. Досягнуті величини протонної провідності

роблять синтезовані сполуки перспективними для створення протонообмінних мембран для паливних комірок з температурою експлуатації вище 100 °C в безводних умовах.

Ключові слова: олігомерні силсесквіоксани, олігомерні іонні рідини, органо-неорганічні наноккомпозити, провідність.

Abstract. A method for synthesizing of reactive protic oligomeric ionic liquids (OILs) by neutralizing a mixture of oligomeric silsesquioxanes containing tertiary amino groups and primary and secondary hydroxyl groups (OSS(N+OH)) in an organic shell with low molecular weight ethane- or *p*-toluenesulfonic acid was developed. The structure of the obtained compounds was characterized by FTIR and ¹H NMR spectroscopy. According to DSC data, both synthesized OILs are amorphous with values of the glass transition temperature of the amorphous phase (T_g) below 0 °C. The value of conductivity (σ_{dc}) of OILs investigated by the dielectric relaxation spectroscopy (DRS) method in anhydrous conditions in the region of 20-100 °C increases insignificantly when the aromatic *p*-toluenesulfonatoanion is replaced by the aliphatic ethanesulfonatoanion and reaches 3.2·10⁻⁴ S/cm at a temperature of 100 °C. The presence of reactive hydroxyl groups in the obtained OILs opens up the possibility of their use as nanofillers capable of covalently binding to the polymer matrix. Achieved value of proton conductivity makes the synthesized compounds promising for the development of proton exchange membranes for fuel cells with an operating temperature above 100 °C in anhydrous conditions.

Key words: oligomeric silsesquioxanes, oligomeric ionic liquids, organic-inorganic nanocomposites, conductivity.

Поліедральні олігомерні силсесквіоксани (POSS) є об'єктом чисельних досліджень завдяки їх унікальним будові та властивостям [1-3]. POSS являють собою тривимірні органо-неорганічні частинки загальної формули (RSiO_{1.5})_n, де n = 6, 8, 10..., що містять у своєму складі неорганічне нанорозмірне (0,53 нм для n = 8) силсесквіоксанове ядро (SiO_{1.5})_n ковалентно зв'язане з органічними замісниками R [1-3]. Більшість робіт щодо реалізації наведених унікальних можливостей даних сполук присвячена октаедральним POSS (n = 8) [1-3]. Разом з тим привертає інтерес і використання сумішей олігомерних силсесквіоксанів з неорганічними ядрами як поліедральної, так і розгалуженої, драбинчастої, лінійної будови (OSS), які характеризуються більш простим синтезом [4]. Природа органічних замісників визначає напрямок потенційного використання синтезованих силсесквіоксанових наночастинок. POSS, які містять в органічному обрамленні іонні групи і переходять у рідкий стан за температури нижче 100 °C розглядають як олігомерні іонні рідини (OIP), що є перспективними як електроліти для різних електрохімічних пристроїв [2, 5, 6]. POSS, які містять реакційноздатні групи, використовують як нанонаповнювачі

здатні ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею при отриманні композиційних матеріалів [3]. В той же час POSS, які поєднують в органічному обрамленні реакційноздатні та іонні групи на даний момент є практично не дослідженими. В даній роботі запропоновано метод синтезу реакційноздатних протонних катіонних ОІР нейтралізацією суміші олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні третинні аміногрупи та первинні і вторинні гідроксильні групи (OSS(N+OH)) низькомолекулярними сульфокислотами (Рис.1).

Вихідну суміш OSS(N+OH) синтезували згідно відомої методики [4]. Її характеристики співпадають з описаними у літературі. Отримані нейтралізацією OSS(N+OH) етан- або *n*-толуолсульфокислотою сполуки OSS[NH+OH]⁺_n n[EtSO₃]⁻ та OSS[NH+OH]⁺_n n[TsO]⁻ відповідно за кімнатної температури є в'язкими рідинами розчинними у воді, етанолі, ДМФА, ДМСО. Їх будова досліджена методами ІЧ- та ¹H ЯМР спектроскопії.

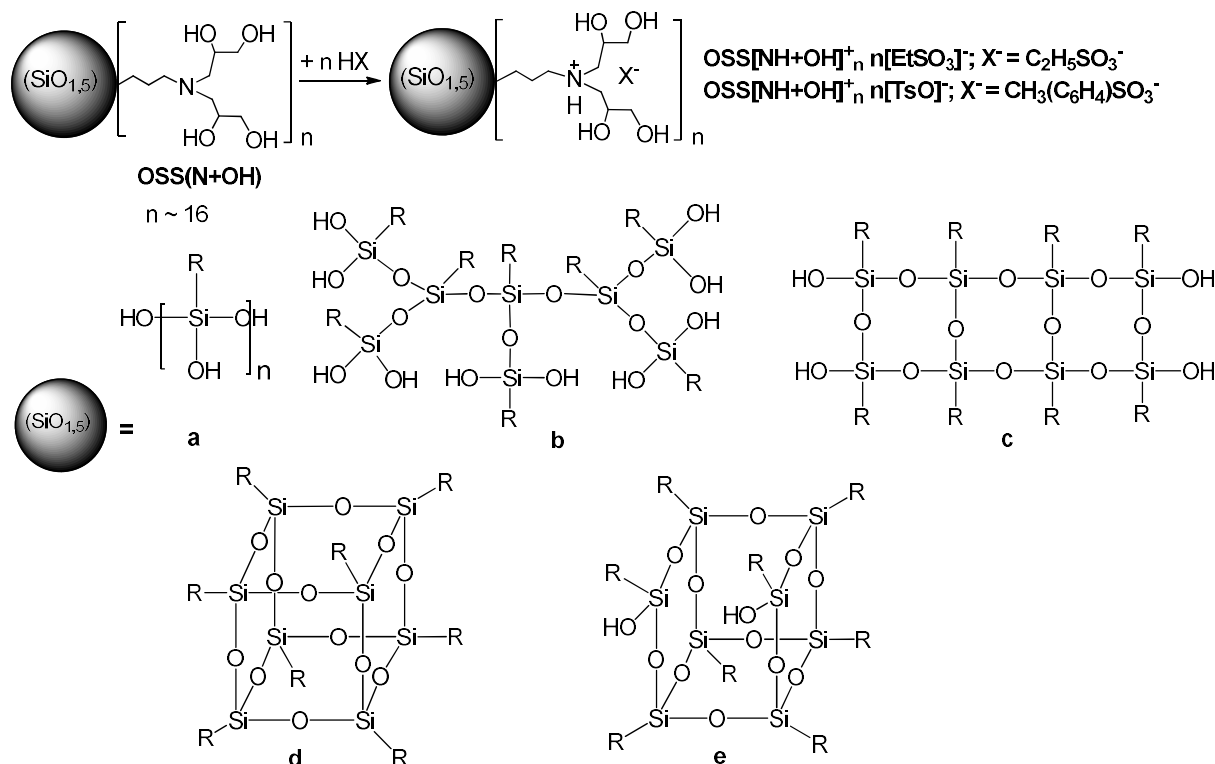


Рис. 1. Схема синтезу реакційноздатних протонних ОІР на основі OSS(N+OH) та будова силсесквіоксанового каркасу: а. лінійна, б. розгалужена, с. драбинчаста, д. повністю конденсована та е. неповністю конденсована (на прикладі октаедральних сполук)

Отримані ОІР містять у складі іонної групи різні за своєю природою аніони – аліфатичний етансульфонат аніон у випадку $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{n}[\text{EtSO}_3]^-$ та ароматичний *n*-толуолсульфонат аніон у випадку $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{n}[\text{TsO}]^-$. Згідно даних ДСК, обидві отримані сполуки є аморфними зі значеннями температури склування аморфної фази (T_g) нижче 0 °С. Значення T_g для $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{n}[\text{EtSO}_3]^-$ та $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{n}[\text{TsO}]^-$ становлять відповідно мінус 29,5 °С та мінус 8,7 °С. Очевидно, що енергія когезії системи суттєво підвищується при заміні аліфатичного аніону на ароматичний. Однак це не має істотного впливу на величину провідності (σ_{dc}) синтезованих ОІР, яку досліджували методом діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС) в безводних умовах в області 20 – 100 °С. Так, провідність $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{n}[\text{EtSO}_3]^-$ за температури 100 °С становить $3,2 \cdot 10^{-4}$ См/см, тоді як провідність $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{n}[\text{TsO}]^-$ за цієї ж температури дорівнює $2,1 \cdot 10^{-4}$ См/см. Методом ТГА показано, що початок термоокиснювальної деструкції синтезованих сполук, що відповідає 5% втрати маси ($T_{d5\%}$), спостерігається за температур 165 °С для $\text{OSS}[\text{NH}+\text{Et}_2]_n^+ \text{n}/2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$ та 172 °С для $\text{OSS}[\text{NH}+\text{OH}]_n^+ \text{n}/2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено метод синтезу реакційноздатних протонних катіонних OSS-ОІР нейтралізацією суміші олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні третинні аміногрупи та первинні і вторинні гідроксильні групи ($\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$) низькомолекулярними етан- або *n*-толуолсульфооксидами.

2. Отримані сполуки є аморфними. Їх енергія когезії підвищується при заміні аліфатичного аніону на ароматичний ($T_g = -29,5$ °С проти $T_g = -8,7$ °С при нейтралізації $\text{OSS}(\text{N}+\text{OH})$ етан- та *n*-толуолсульфооксидами).

3. Заміна протиіону у складі синтезованих ОІР не має істотного впливу на величину провідності (σ_{dc}) в безводних умовах, яка за температури

100 °C є дещо вищою у випадку сполуки з аліфатичним аніоном ($3,2 \cdot 10^{-4}$ См/см), ніж з ароматичним ($2,1 \cdot 10^{-4}$ См/см).

4. Наявність реакційноздатних гідроксильних груп в отриманих OSS-ОІР відкриває можливості їх використання як наноаповнювачів здатних ковалентно зв'язуватися з полімерною матрицею. Досягнута величина протонної провідності робить синтезовані сполуки перспективними для створення протонообмінних мембран для паливних комірок з температурою експлуатації вище 100 °C в безводних умовах.

Ця робота була виконана в рамках Гранту НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки 2024-2025 рр. (№ 28/02-2024(5)).

Список літератури:

1. Dong, F., Lu, L., Ha, C. (2019). Silsesquioxane-containing hybrid nanomaterials: fascinating platforms for advanced applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 220 (3), 1800324. <https://doi.org/10.1002/macp.201800324>
2. Ye, Q., Zhou, H., Xu, J. (2016). Cubic polyhedral oligomeric silsesquioxane based functional materials: synthesis, assembly, and applications. *Chemistry: An Asian Journal*, 11, 1322-1337. <https://doi.org/10.1002/asia.201501445>
3. Zhou, H., Ye, Q., Xu, J. (2017). Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications. *Materials chemistry frontiers*, 1 (2), 212-230. <https://doi.org/10.1039/C6QM00062B>
4. Mori, H., Lanzendörfer, M.G., Müller, A.H.E., Klee, J.E. (2004). Silsesquioxane-based nanoparticles formed via hydrolytic condensation of organotriethoxysilane containing hydroxy groups. *Macromolecules*, 37 (14), 5228-5238. <https://doi.org/10.1021/ma035482o>
5. Elumalai, V., Dharmalingam, S. (2019). Octa-imidazolium POSS / quaternized polysulfone composite anion exchange membrane for alkaline fuel cell. *Polymer Composites*, 40 (4), 1536-1544. <https://doi.org/10.1002/pc.24894>

6. Čolović, M., Volavšek, J., Stathatos, E., Čelan, Korošin, N., Šobak, M., Jerman, I. (2019). Amphiphilic POSS-based ionic liquid electrolyte additives as a boost for dye-sensitized solar cell performance. *Solar Energy*, 183, 619-631. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.070>