

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

---

На правах рукописи

Морозова Софья Михайловна

**«ИОННЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ»**

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

*Научный руководитель:*

доктор химических наук

доцент Шаплов А.С.

Москва 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	4
<b>1. Литературный обзор</b> .....	8
1.1. Определение и классификация ПИЖ.....	8
1.2. Методы получения ПИЖ.....	10
1.2.1. Модификация нейтральных полимерных прекурсоров.....	10
1.2.2. Поликонденсация ионных мономеров.....	14
1.2.3. Поликонденсация незаряженных соединений, которые в..... процессе взаимодействия образуют ионный фрагмент	22
1.3. Термические и механические свойства ПИЖ.....	24
1.4. Области практического применения ПИЖ.....	29
1.4.1. Газоразделительные мембраны и CO <sub>2</sub> сорбенты.....	29
1.4.1.1. Газоразделительные мембраны.....	31
1.4.1.2. CO <sub>2</sub> сорбенты.....	33
1.4.2. Литиевые батареи и искусственные мышцы.....	36
1.4.2.1. Катодные материалы для литиевых батарей.....	37
1.4.2.2. Полимерные электролиты для искусственных мышц.....	38
Заключение.....	40
<b>2. Обсуждение результатов</b> .....	42
2.1. Синтез мономеров.....	42
2.1.1. Синтез ионных диаминов.....	42
2.1.2. Синтез ионных диолов.....	46
2.2. Поли(ионные жидкости).....	50
2.2.1. Ионные полиимиды.....	50
2.2.1.1. Синтез полиимидов.....	50
2.2.1.2. Свойства полиимидов.....	60
2.2.1.3 Синтез гребнеобразных полиимидов.....	65
2.2.1.4. Свойства гребнеобразных полиимидов.....	69
2.2.2. Ионные полиамиды.....	73
2.2.2.1. Синтез полиамидов.....	73
2.2.2.2. Свойства полиамидов.....	76
2.2.3. Ионные полиуретаны.....	78

2.2.3.1. Синтез полиуретанов.....	78
2.2.3.2. Свойства полиуретанов.....	85
2.2.3.3. Синтез сополиуретанов.....	93
2.2.3.4. Свойства сополиуретанов.....	96
2.2.4. Ионные полимочевины.....	99
2.2.4.1. Синтез полимочевин.....	99
2.2.4.2. Свойства полимочевин.....	101
2.3. Области практического применения ионных полимеров.....	103
2.3.1 Гидрофобные покрытия.....	103
2.3.2. Газоразделительные мембраны.....	106
2.3.3. CO <sub>2</sub> сорбенты.....	113
2.3.4. Катодные материалы для литиевых батарей.....	121
2.3.5. Полимерные электролиты для искусственных мышц.....	124
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>126</b>
3.1. Исходные вещества.....	126
3.2. Синтез мономеров и полимеров.....	129
3.2.1. Синтез мономеров.....	129
3.2.1.1. Синтез ионных диаминов.....	129
3.2.1.2. Синтез ионных диолов.....	138
3.2.2. Синтез поли(ионных жидкостей).....	144
3.2.2.1. Синтез полиимидов.....	144
3.2.2.2. Синтез гребнеобразных полиимидов.....	151
3.2.2.3. Синтез полиамидов.....	152
3.2.2.4. Синтез полиуретанов.....	153
3.2.2.5. Синтез сополиуретанов.....	157
3.2.2.6. Синтез полимочевин.....	157
3.3. Методы исследования.....	158
<b>Выводы.....</b>	<b>164</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>165</b>
<b>Список сокращений.....</b>	<b>166</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>167</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>182</b>

## Введение.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность темы.** Современные технологии предъявляют все более высокие и разнообразные требования к полимерам. С учетом уникальных свойств ионных жидкостей (ИЖ) их введение в структуры макромолекул открывает пути к созданию новых полимеров, в которых способность к образованию покрытий, гелей, пленок и мембран сочетается с ионной проводимостью, высокими хемо- и термостойкостью. Это привело к активному развитию нового научного направления, связанного с синтезом, исследованием свойств и применением полимерных аналогов ионных жидкостей (ПИЖ) - высокомолекулярных соединений, содержащих в мономерных звеньях фрагменты, схожие с ионами распространенных ИЖ. Отличительная особенность ПИЖ состоит в том, что благодаря их ионному строению, появляется дополнительная возможность регулирования свойств полимера. Подбором ионных пар можно в широких пределах изменять растворимость полиэлектролита, его гидрофильность/гидрофобность, электрохимические свойства, термостойкость и др. В связи с этим новые полиэлектролиты нашли применение в таких областях науки и техники, как электрохимия, газоразделение, катализ, сорбция, водородная энергетика, био- и мембранные технологии.

*Проблема:* к настоящему времени конденсационные ПИЖ малоизучены. Существующие примеры не включают в себя такие важные классы полимеров, как полиамиды (ПА) и полимочевины (ПМ), а ранее полученные ионные полиимиды (ПИ), полиэфирсульфоны, полиуретаны (ПУ) содержат в своей структуре лишь ограниченный набор катионов (имидазолия, пирролидиния или аммония), в то время как, изменяя природу ионного фрагмента можно управлять свойствами полимера. Данное исследование направлено на синтез новых ПИЖ на основе различных классов азотсодержащих конденсационных полимеров, отличающихся природой катионов и анионов.

Актуальность работы состоит в разработке методов синтеза новых конденсационных ПИЖ, характеризующихся высокими газопроницаемостью,  $\text{CO}_2$  сорбцией, ионной проводимостью и другими ценными свойствами.

**Целью исследования** является разработка подходов к формированию нового типа полиэлектролитов, а именно, азотсодержащих конденсационных ПИЖ с заданным комплексом свойств: повышенной термостойкостью, улучшенной механической прочностью и высокой газопроницаемостью.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- Осуществлен синтез ряда новых ионных мономеров, содержащих amino- и гидроксигруппы.
- Оптимизированы условия поликонденсации ионных диолов с диизоцианатами, а также ионных диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот.
- Реакцией ионных мономеров с диизоцианатами, диангидами тетракарбоновых кислот и дихлорангидами дикарбоновых кислот, получены ПУ, ПИ, ПА и ПМ.
- Разработана схема синтеза, позволяющая модифицировать полиимиды, содержащие фрагменты вторичных или третичных аминов, превращая их в ПИЖ.
- Изучены термо-, термостойкость, молекулярно-массовые характеристики, гидролитическая устойчивость и механические свойства ионных полимеров. Установлена взаимосвязь между их химическим строением и свойствами.
- Исследована газопроницаемость и  $\text{CO}_2$  сорбция полученных полиамидных, полиимидных и полиуретановых ПИЖ.
- Показана возможность создания твердотельных искусственных мышц с электролитом на основе ионного гребнеобразного ПИ, а также литиевых батарей с катодом на основе ионного ПИ.

### **Научная новизна и практическая значимость работы:**

- Разработаны методы синтеза новых ионных диолов и диаминов. Синтезированы 9 новых ионных мономеров: 7 диолов и 2 диамина.
- Исследовано влияние различных факторов на молекулярную массу ПУ, полученных конденсацией аммониевого диола и алифатического диизоцианата. Подобраны условия модификации нейтральных ПИ реакцией N-алкилирования.
- Получены новые ПИЖ на основе различных классов конденсационных полимеров: ПА, ПИ, ПМ и ПУ.
- Установлено, что ионный ПУ с  $\text{BF}_4$  анионом, отличается от известных на данный момент ПИЖ самой высокой  $\text{CO}_2$  сорбцией.
- Продемонстрировано, что ионный ПИ обладает наиболее высокой проницаемостью по  $\text{CO}_2$  в ряду известных ПИЖ с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анионом.
- Впервые созданы искусственные твердотельные мышцы с электролитом на основе ионного гребнеобразного ПИ.
- Показано, что полиимидные ПИЖ могут быть применимы в качестве катодных материалов для литиевых батарей.

**Апробация работы.** Результаты диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях: ИНЭОС 60 (Москва, Россия, 2014), Polycondensation 2014 (Токио, Япония, 2014), 6th International Congress on Ionic Liquids “COIL-6” (Чеджу, Южная Корея, 2015), 1st French-Spanish Joint Congress for Young Researchers in Polymers (Сан Себастьян, 2015), Молодежный конкурс научных работ ИНЭОС-open (Москва, Россия, 2015), Ломоносов 2016 (Москва, Россия, 2016), 18th International congress on Li batteries, (Чикаго, США, 2016), Polycondensation 2016 (Москва и Санкт-Петербург, Россия, 2016), 7-я Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» (Москва, Россия, 2017).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых международных научных журналах, представлены 10 докладов на конференциях различного уровня.

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – в планировании и выполнении экспериментов, в том числе: в синтезе новых ионных мономеров, получении конденсационных полимеров на их основе, синтезе и модификации соответствующих ПИ, а также обсуждении результатов, их анализе и оформлении публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, списка сокращений, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, заключения и списка литературы (138 наименований). Работа изложена на 182 страницах, включая 52 рисунка и 18 таблиц.

Работа выполнена в ИНЭОС РАН в лаборатории высокомолекулярных соединений в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНЭОС РАН при финансовой поддержке грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ, №14-29-04039\_офи-м, 16-03-00768-а) и программы Европейской Комиссии по международному обмену ученых FP7-PEOPLE-2012-IRSES IONRUN (№318873).

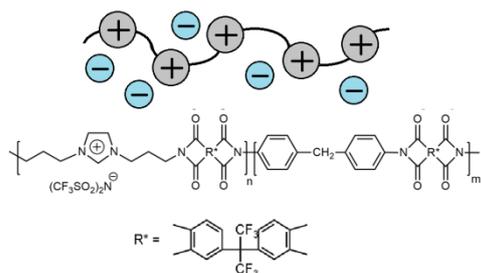
# 1. Литературный обзор.

## 1.1. Определение и классификация ПИЖ.

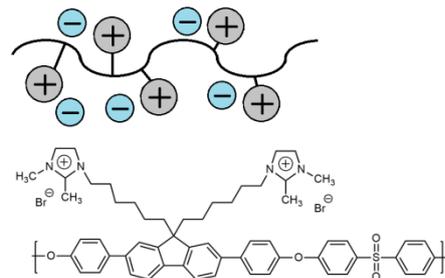
Поли(ионные жидкости) представляют собой высокомолекулярные соединения, содержащие ковалентно связанные с полимерной цепью фрагменты, схожие с ионами распространённых низкомолекулярных ионных жидкостей [1-4]. Классификация ПИЖ возможна различными способами [5]. Например, по расположению ионного фрагмента: в основной полимерной цепи или в боковой части (рис. 1, I. а, б). Также, как и другие полиэлектролиты, ПИЖ можно классифицировать по заряду основной цепи на анионные (рис. 1, II. а), катионные (рис. 1, II. б) и цвиттер-ионные (рис. 1, II. в).

### I. По расположению ионной части

а) в основной полимерной цепи

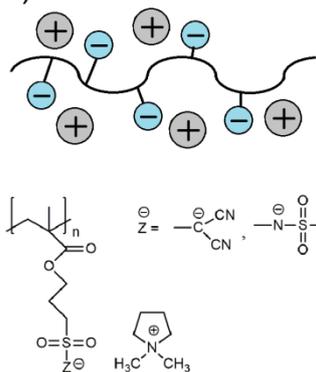


б) в боковом фрагменте

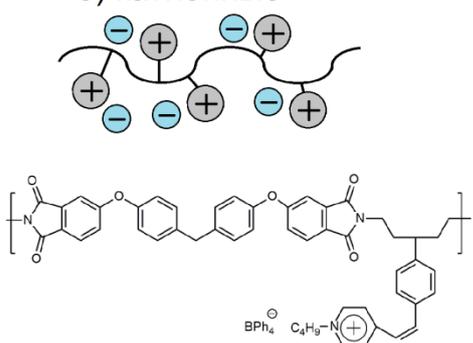


### II. По заряду основной полимерной цепи

а) анионные



б) катионные



в) цвиттер-ионные

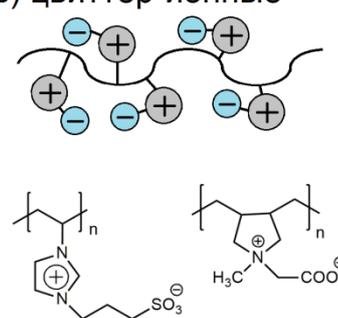


Рис.1. Классификация ПИЖ: I. по расположению ионной части, II. по заряду основной цепи.

По типу основной цепи ПИЖ можно разделить на полимеризационные и поликонденсационные. Первые из них, в основном, представлены карбоцепными полимерами, полученными полимеризацией различных

ионных мономеров: акриловых (рис. 2, I. а) [6-9], метакриловых (рис. 2, I. б) [10-14] или виниловых (рис. 2, I. в) [15-17], реже – гетероцепными, например, полидиаллилдиметиламмоний с различными противоионами, получаемый метатезисной полимеризацией (рис. 2, I. г) [18, 19]. Представителями второго из перечисленных типов ПИЖ являются гетероцепные полимеры, например, ионные полиимиды (рис. 2, II. а) [20, 21], полиуретаны (рис. 2, II. б) [22], полиэфирсульфоны (рис. 2, II. в) [23], полиэфиры (рис. 2, II. г) [24] и другие конденсационные полимеры, содержащие в своей структуре фрагменты ИЖ [27-29, 35-43, 47-54].

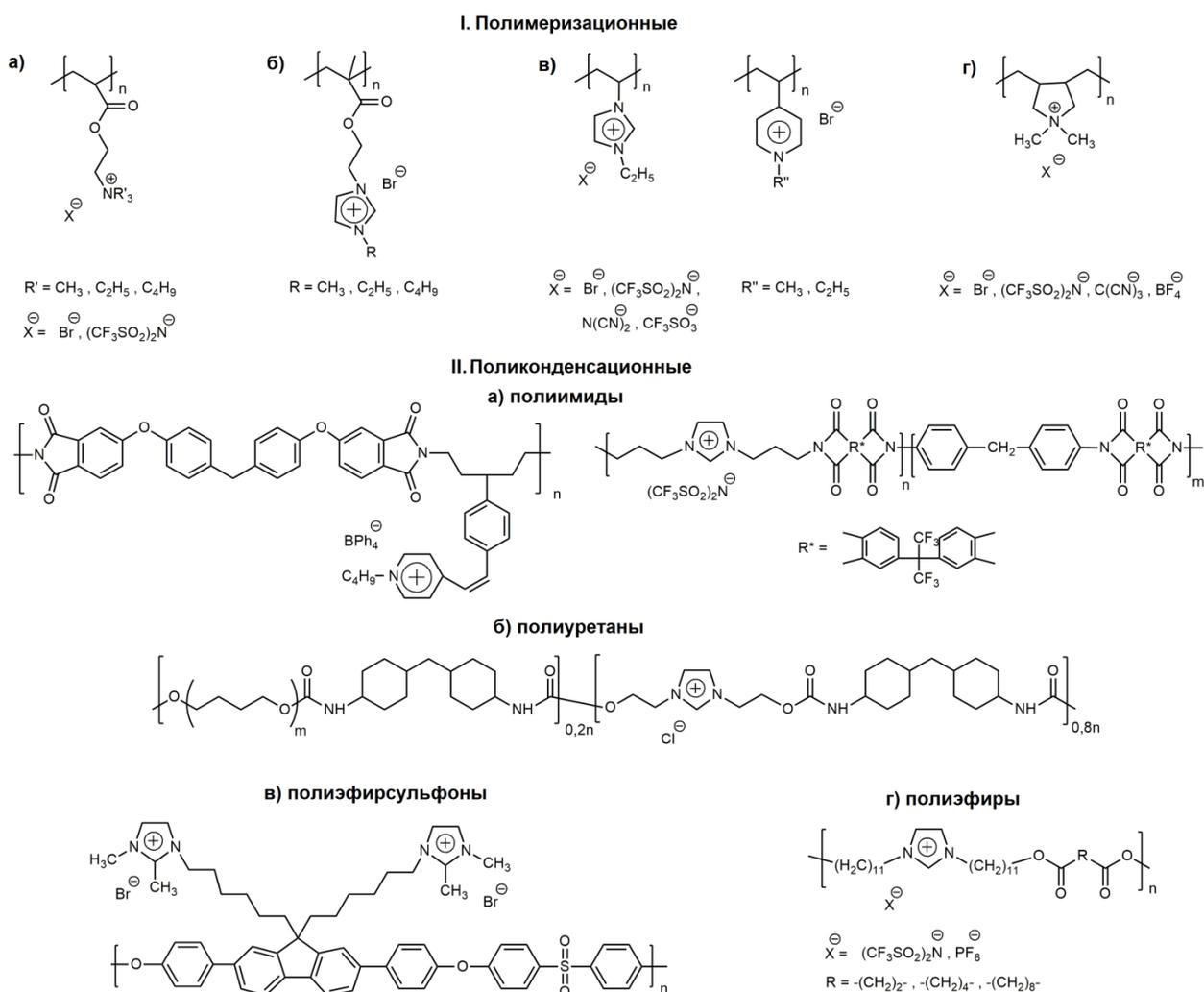


Рис.2. Примеры полимеризационных и поликонденсационных ПИЖ.

В данной работе, объектами исследования были выбраны именно конденсационные ПИЖ, поскольку для них возможно дополнительно регулировать свойства благодаря варьированию природы основной цепи. В

связи с этим, литературный обзор, выполненный в рамках диссертационного исследования, посвящен синтезу и свойствам конденсационных ПИЖ. Однако ввиду большего количества работ посвященных полимеризационным аналогам по сравнению с конденсационными, возможные применения ПИЖ рассмотрены на примере обоих классов.

## **1.2. Методы получения ПИЖ.**

Синтез новых ПИЖ возможен тремя принципиально различными способами: модификацией незаряженных полимерных прекурсоров [25-29], полимеризацией/поликонденсацией ионных мономеров [20, 21, 35-43, 47-54] и поликонденсацией незаряженных соединений, которые в процессе взаимодействия образуют ионный фрагмент [55-60]. Каждый из упомянутых методов имеет свои преимущества и недостатки. Рассмотрим их подробнее.

### **1.2.1. Получение ПИЖ модификацией нейтральных полимерных прекурсоров.**

Данный метод синтеза заключается в химической модификации незаряженных полимеров, позволяющий превратить их в ПИЖ. Полимеры с гетероциклами/третичными аминами в боковой или основной полимерной цепи могут быть преобразованы в ПИЖ взаимодействием с алкилгалогенидами [27-29] или N-метил бис-[(трифторметил)сульфонил]имидом [26]. Полимеры с атомами галоген или гидроксигруппой превращаются в ПИЖ реакцией с третичными аминами [25].

Достоинствами данного метода является возможность получать ПИЖ с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, определяемыми исходным полимером [30-32], а также синтез ПИЖ, получение которых поликонденсацией может быть затруднено трудоемким синтезом соответствующих ионных мономеров или их побочными реакциями в процессе поликонденсации [33]. Также такой способ позволяет производить модификацию поверхности готового изделия [34]. К недостаткам метода

относятся сложность достижения высокой степени модификации полимеров, вследствие возможных стерических затруднений для атаки на реакционные группы, электростатического отталкивания ионных фрагментов, влияния соседних функциональных групп и растворимости исходного полимера [4, 5]. Также такие требования к исходному полимерному прекурзору как наличие модифицируемых групп, растворимость и химическая устойчивость в условиях модификации, ограничивает возможные структуры желаемых ПИЖ. Рассмотрим известные на данный момент примеры синтеза ПИЖ методом модификации.

Авторами работы [25] были синтезированы гиперразветвленные ионные полиэфиры с катионом имидазолия. Исходный полимерный прекурсор был получен на основе глицидола и 3-этил-3-гидроксиметил оксетана и содержал концевые гидроксильные группы, которые были использованы для последующей модификации. На первой стадии гидроксильные группы переводили в тозилатную с образованием полимера Б (рис. 3).

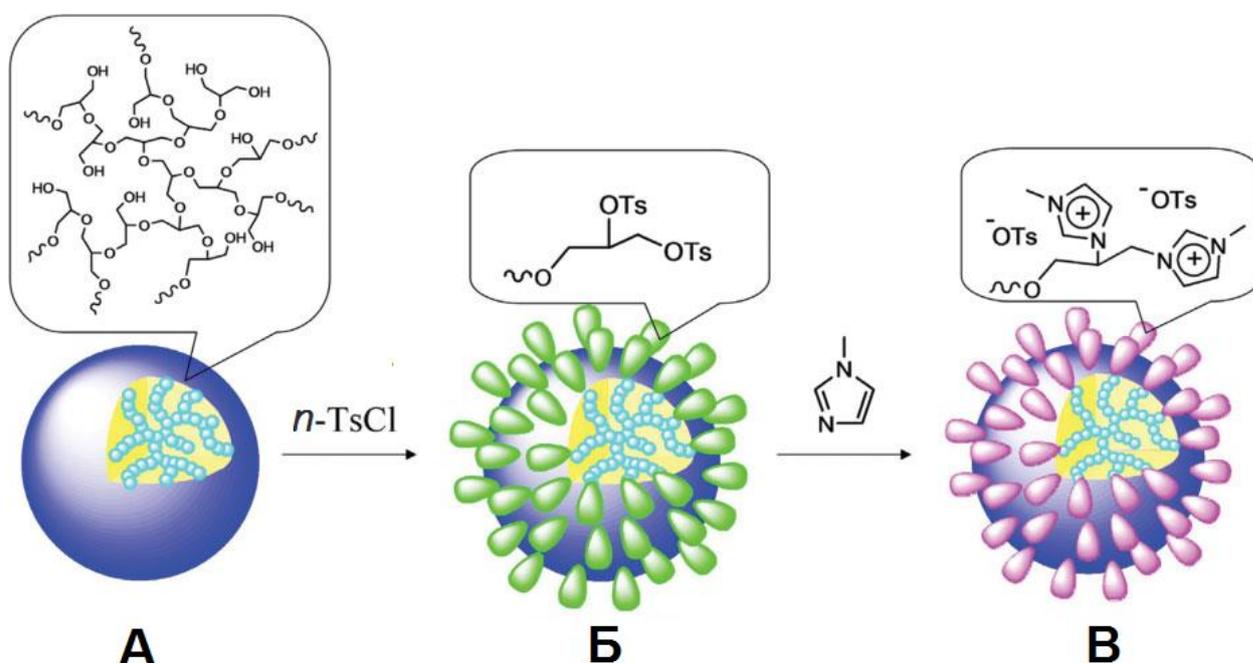


Рис.3. Схема получения гиперразветвленных ионных полиэфиры [25].

Вторая стадия заключалась в реакции N-алкилирования 1-метилимидазола –CHR-OTs и –CH<sub>2</sub>-OTs группами полимера Б. Согласно <sup>1</sup>H

ЯМР данным, степень замещения для полимера Б составила 85%, а для полимера В – 89%, что является довольно высокими значениями для реакций модификации высокомолекулярных соединений.

В работе [26] показан метод получения ионных триазолов, отличающихся природой аниона и заместителя в гетероцикле.

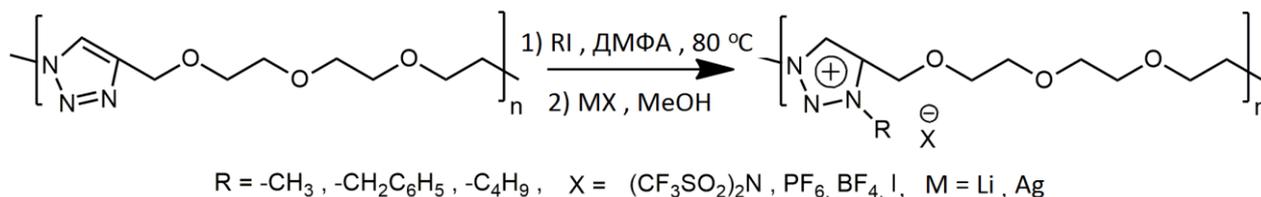


Рис.4. Схема синтеза ионных политриазолов.

Политриазол, полученный согласно реакции Хьюсгерда-Мельдаля-Шарплесса, алкилировали алкилгалогенидами различной длины, а затем проводили реакцию ионного обмена с солями лития в случае (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> и PF<sub>6</sub><sup>-</sup> анионов, с солью серебра для получения производного с BF<sub>4</sub><sup>-</sup> анионом. Синтезированные полимеры обладали относительно небольшой молекулярной массой M<sub>n</sub> = 17000 г/моль. Хотя согласно данным <sup>1</sup>H ЯМР количество модифицированных (ионных) звеньев составляло почти 100%, но сама реакция сопровождалась низким выходом продукта – 65%. Это может быть объяснено деградацией полимера в выбранных довольно жестких условиях реакции – 80 °C при 24ч.

Среди ионных конденсационных ПИЖ, полученных модификацией, есть несколько работ, посвященных модификации полибензимидазолов (ПБИ) [27-29]. Предложенные методики очень похожи и заключаются в следующем: алкилирование бензимидазольного кольца алкилгалогенидами в присутствии гидрида лития или натрия в качестве депротонирующего агента при 70°C, затем ионный обмен синтезированного полимера с соответствующими калиевыми или серебряными солями или гидроксидом калия для получения желаемого аниона (рис. 5).

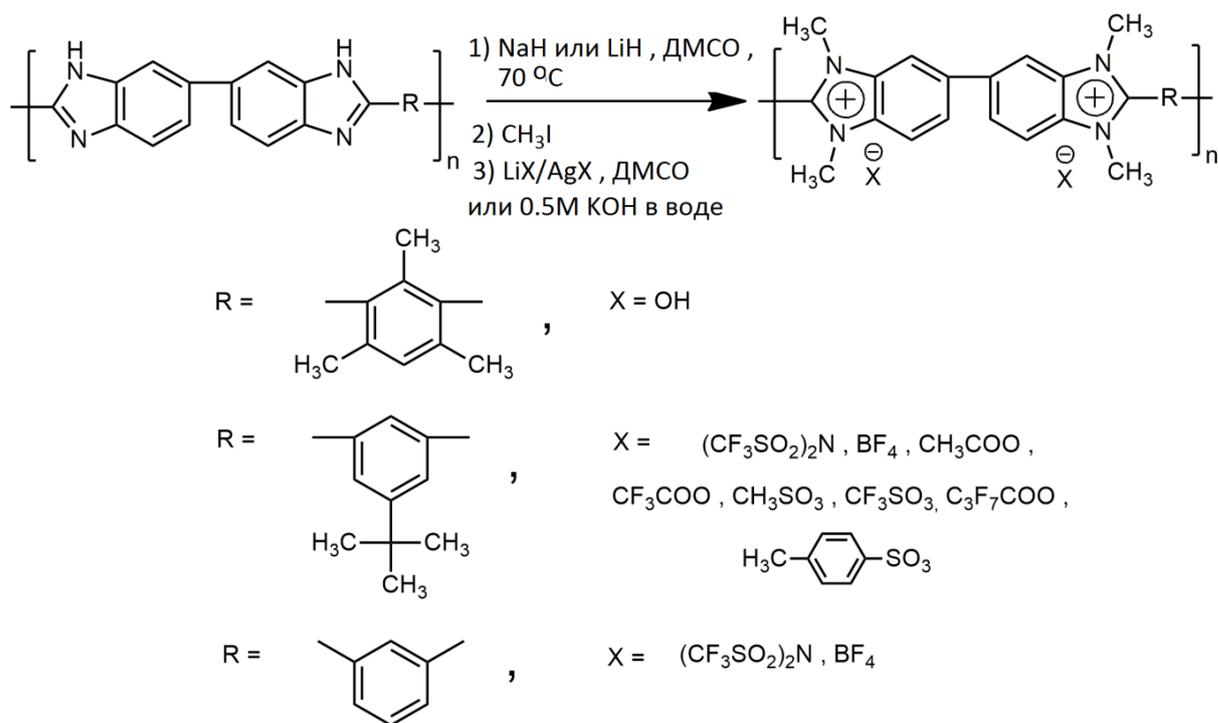


Рис. 5. Схема синтеза ионных полибензимидазолов.

Стоит отметить, что, в то время как, авторами работ [28, 29] были получены полимеры, содержащие такие часто используемые анионы как  $\text{BF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , в работе [27] был синтезирован ПБИ с  $\text{OH}^-$  анионом, которые ранее не были известны. Ионный обмен с  $\Gamma^-$  аниона на  $\text{OH}^-$  был осуществлен выдерживанием полимерной пленки в среде 0.5M KOH. Степень замещения для ионных полибензимидазолов варьировалась в пределах от 90 до 96%, однако, так же как и в случае с политриазолами, наблюдалось снижение выхода полимера при модификации до 70%.

Несмотря на тот факт, что во всех перечисленных случаях модификация проводилась известной реакцией N-алкилирования алкилгалогенидами соответствующих гетероциклов (бензимидазольных, имидазольных или триазольных), на данный момент в литературе известно немного примеров получения конденсационных ПИЖ таким методом, а именно ионных полиэфиров, политриазолов и полибензимидазолов. Тем не менее, ввиду доступности и разнообразия конденсационных полимеров, создание синтетических путей их модификации представляется актуальной задачей.

### 1.2.2. Поликонденсация ионных мономеров.

Данный метод получения ПИЖ основывается на синтезе новых ионных мономеров и их последующей поликонденсации. К достоинствам такого способа можно отнести возможность получать полимеры с заданной структурой и распределением ионных групп. Недостатками способа являются высокие требования к чистоте соответствующих ионных мономеров, а также трудоемкость их получения, связанная с побочными реакциями функциональных групп. Кроме того, реакционная способность ионных мономеров в реакциях полимеризации и поликонденсации может отличаться от их незаряженных аналогов, что также может повлиять на свойства синтезируемых ПИЖ.

На данный момент в литературе известны следующие ионные конденсационные полимеры: полифенилены [35-37], политиофены [38, 39], полиуретаны [22, 40], полиэферы [23, 24] полиимиды [20, 21, 41-43], полиамиды [42, 47, 48], кремнийорганические полимеры [49, 50] и полиэпоксиды [51-54]. Рассмотрим подробнее способы их получения.

Поликонденсация дигалогензамещенных ионных производных бензолов, пирролов и тиофенов позволяет получить их соответствующие полимерные аналоги. Синтез исходных мономеров, вследствие низкой реакционной способности галогенов, связанных с циклом/гетероциклом, осуществляется без защиты данной группы. Известны примеры как катионных, так и анионных ПИЖ. Схемы их получения представлены на рис. 6. В соответствующий цикл/гетероцикл, содержащий два атом галогена, вводят галогеналкильную группу и полученным соединением проводят кватернизацию третичных аминов (Рис. 6, I и III) [35, 36, 38, 39]. Методика, примененная авторами работы [37] несколько отличается: к 1,4-дибром-2,5-гидрокси бензолу присоединяли уже ионный амин, содержащий галогеналкильную группу (Рис. 6, II). Полимеры были получены в результате кросс-сочетания Сузуки [36] и реакции Соногаширы [37] в присутствии палладиевых катализаторов.

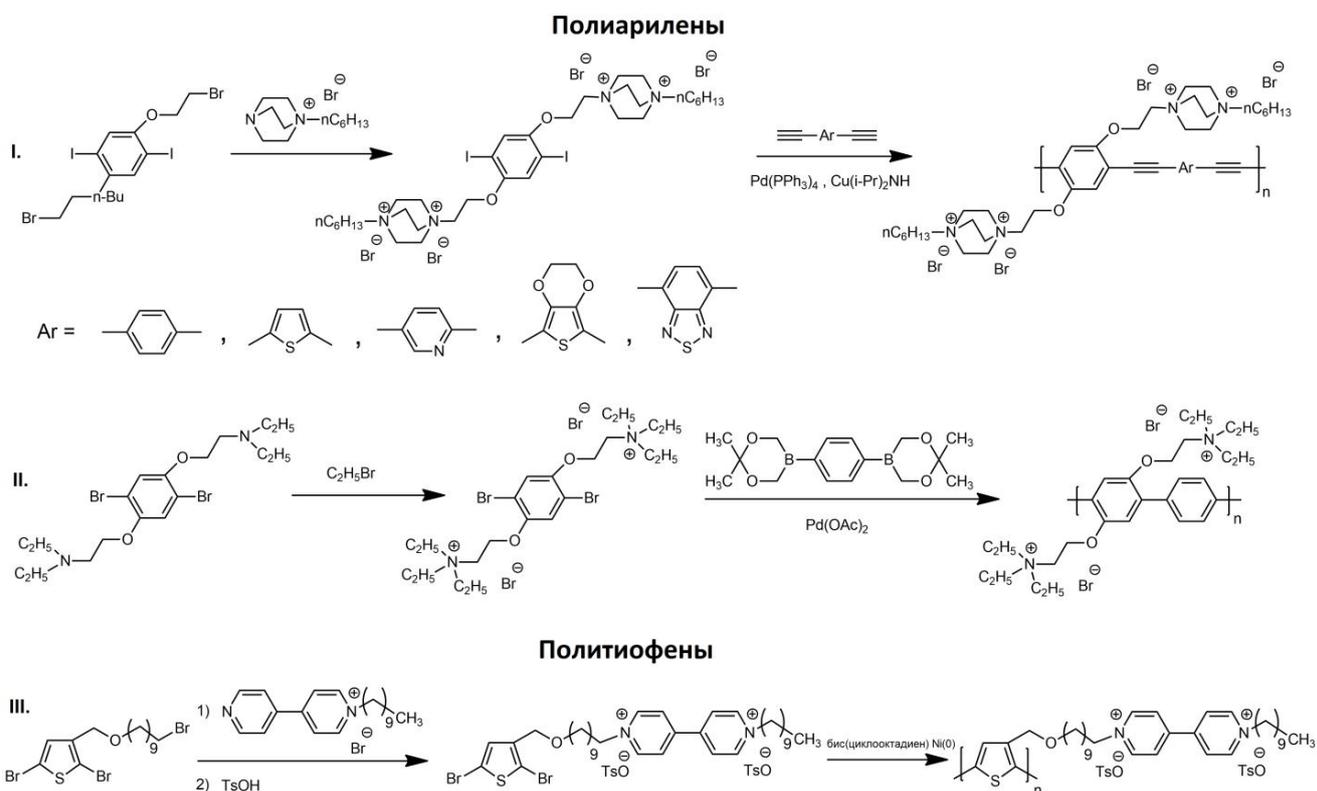


Рис.6 Схемы получения ионных дигалогенпроизводных бензолов и тиофенов.

Полимеры были получены в результате кросс-сочетания Сузуки [36] и реакции Соногаширы [37] в присутствии палладиевых катализаторов. Полученные полимеры характеризуются относительно высокими значениями логарифмических вязкостей ( $\eta_{\text{лог}}=0.38-1.17$  дл/г), что указывает на их высокомолекулярную природу.

В литературе известны примеры ионных полиэфигов и полиуретанов [22-24,40]. Оба класса полимеров получают поликонденсацией ионных диолов с соответствующими незаряженными мономерами: с хлорангидридами кислот или дихлорароматическими соединениями в случае полиэфигов, с диизоцианатами в случае полиуретанов (рис. 7).

Все ионные диолы были получены алкилированием галогеналкилами N-замещенных производных имидазола. Мономеры, у которых OH группа соединена с алифатическим фрагментом, получают на основе имидазола, при этом возможно два способа: одностадийный (рис. 7, диол 4) и двухстадийный (рис. 7, диол 1,2).

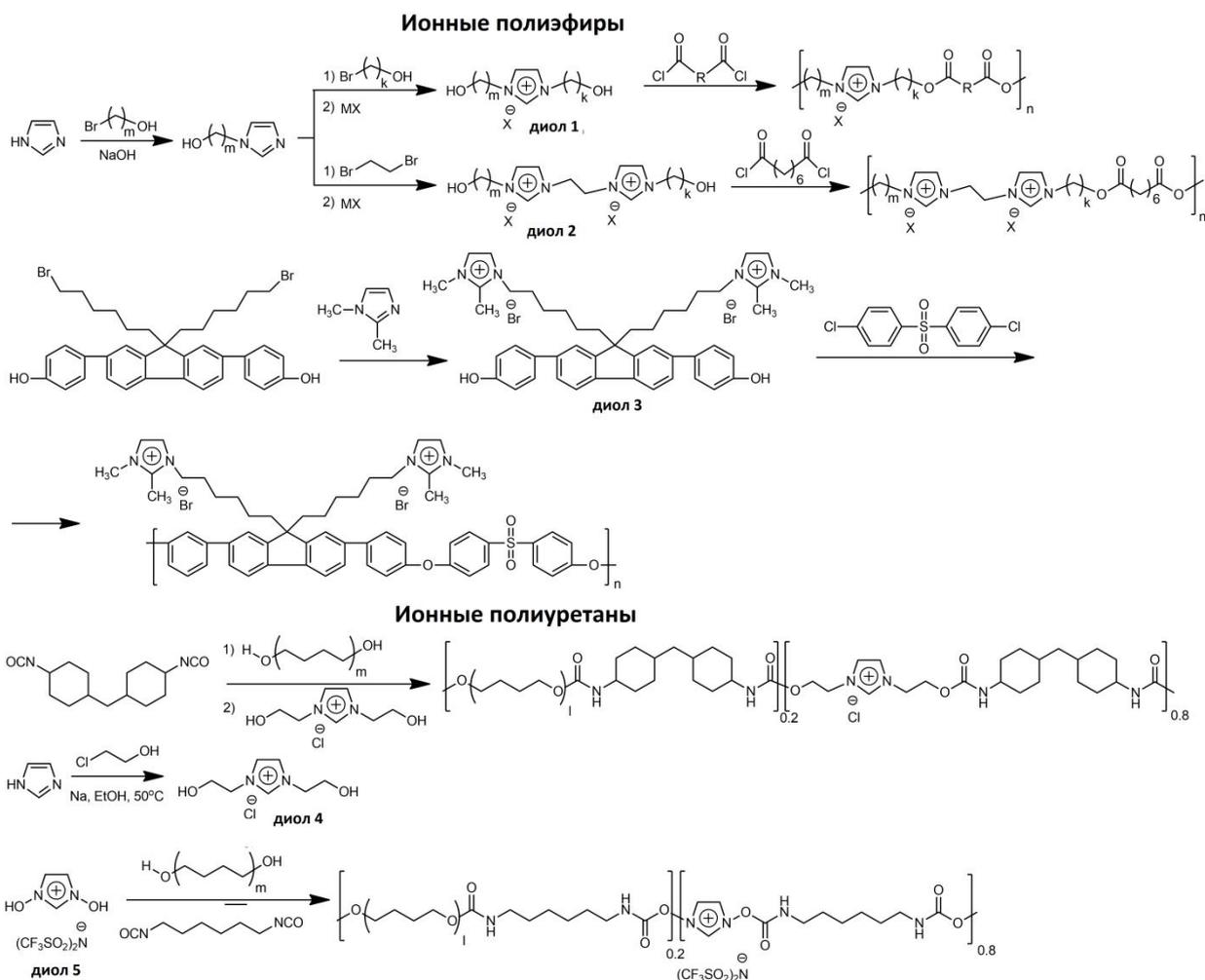


Рис. 7. Схема синтеза ионных полиэфиры и полиуретанов.

Одностадийный способ заключался в алкилирование имидазола  $\alpha$ -галоген- $\omega$ -спиртом в присутствии этилата натрия в качестве депротонирующего агента. Несмотря на простоту синтеза, метод обладает существенным недостатком – сложность очистки продукта и относительно небольшой выход. Авторам работы [22] не удалось получить гомополимер на основе такого диола, что может свидетельствовать о его недостаточной чистоте. Напротив, двухстадийный метод синтеза позволяет достичь высокой степени чистоты мономера, а также таким способом можно получать несимметричные диолы. Ионный мономер, с OH группой, соединенной с ароматическим фрагментом, был получен согласно следующей методике: к производному флуорена, содержащему галогеналкильные заместители и фенольный фрагмент добавляли моно-N-замещенное производное имидазола, получая тем самым дикатионный ароматический диол.

Полиэфиры были получены взаимодействием ионных диолов 1, 2 и дихлорангидридов алифатических карбоновых дикислот в диглиме при нагревании (150°C). Молекулярная масса полиэфиров колебалась в интервале от 6000 до 44000 кДа. Полиэфир на основе диола 3 были получены в присутствии Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в качестве депротонирующего агента. Полимеры обладали довольно высокой ионной проводимостью.

Сополиуретаны были получены поликонденсацией ионных диолов с тетраметиленгликолем и диизоцианатом в присутствии катализатора дибутилдилаурата олова (IV). Стоит также отметить, что сополиуретаны были получены различными методами проведения поликонденсации: одностадийно и двухстадийно. Двухстадийный метод позволяет получать блок-сополимеры, одностадийный способ приводит к образованию статистического сополиуретана.

Полимеры на основе ионных диолов (1, 2, 4, 5) содержат ионные фрагменты в основной цепи, в то время как в полимерах на основе мономера 3, ионная часть соединена с основной полимерной цепью гибким алифатическим спейсером. Также ионные полиэфир были получены в качестве гомополимеров, в то время как, ионные полиуретаны только в виде сополимеров с тетраметиленгликолем (M<sub>n</sub>=2000 г/моль), что может быть связано с недостаточной чистотой мономеров 4 и 5.

На основе ионных диаминов и диолов были получены полиимидные ПИЖ (Рис. 8). Большинство известных на данный момент ионных полиимидов было получено поликонденсацией ионных диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот. На данный момент известны ионные диамины, содержащие имидазолиевый [21], пиридиниевый [20, 41, 43] и хинуклидиниевый катионы [42]. Мономеры с имидазолиевым катионом получают согласно следующей методике: к производному имидазола, содержащему терминальную аминогруппу с третбутилкосикарбонильной защитой, алкилируют α-бромалканом, содержащим терминальную

аминогруппу с третбутилкосикарбонильной защитой, затем производят снятие защитной группы и ионный обмен.

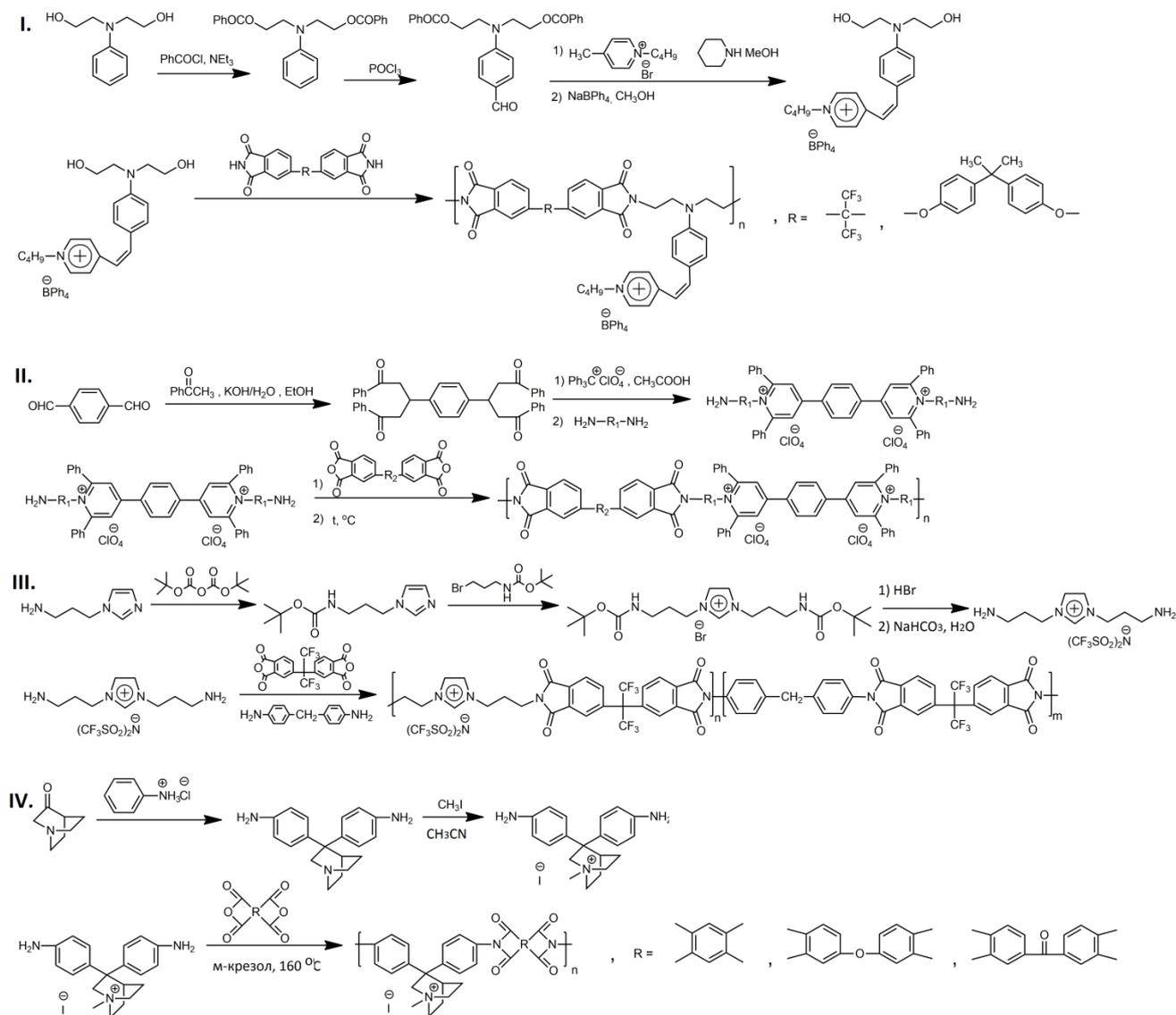


Рис.8. схема синтеза ионных полиимидов.

Получение диаминов с пирролидиниевым катионом заключается во взаимодействии 4-формилбензальдегида с ацетофеноном, конденсацией полученного производного с диамином, приводящей к образованию кватернизованного пиридинового цикла. Диамин с хинуклидиниевым катионом синтезируют из солянокислого анилина и хинуклидона-3, а затем кватернизуют метилйодидом. Поликонденсацией ионных диаминов с незаряженными диангидами тетракабовых кислот получают ионные полиимиды. Стоит отметить, что авторами работы [42] поликонденсация

была проведена одностадийно, в отличие от двухстадийных вариантов, предложенных в работах [21, 41, 43]. Полимеры, полученные одностадийным методом, отличаются более высокими вязкостями ( $\eta_{\text{лог}}$  до 1.17 дл/г [42]), чем полиимиды, полученные двухстадийным методом, включающим в себя термическую циклизацию промежуточной полиамидокислоты ( $\eta_{\text{лог}}$  до 0.49 [41] и 0.57 дл/г [43]).

Другой способ получения полиимидов описан в работе [20]. Упомянутый класс полимеров был получен взаимодействием ионного диола и низкомолекулярного имида. Ионный диол был получен в 4 стадии: защита гидроксильных групп бензоильной группой, формилирование бензольного кольца, конденсация полученного производного с 1-бутил-4-метилпирролидиний бромидом, снятие защиты и ионный обмен. Полученный на основе такого диамина ионный полиимид обладает нелинейными оптическими свойствами.

Несмотря на то, что, как было показано выше, в литературе известны примеры ионных диаминов, такие классы ПИЖ, как полиамиды и полимочевины практически неизвестны. Ионные полиамиды широко представлены в виде анионных полиэлектролитов, содержащих сульфатную группу [44-46], однако ввиду того, что противоионом в данных примерах является щелочной металл или водород, такие полимеры не попадают под определение ПИЖ. Одними из немногих примеров полиамидов, которые относятся к ПИЖ, являются образцы, полученные на основе ионной дикислоты [47, 48], а также на основе ионного диамина [42] (рис. 9). Ионная карбоновая дикислота было получена в несколько стадий. Взаимодействием между амидом 4-толуолсульфокислоты и хлорангидридом бензолсульфокислоты было получено производное, содержащее  $-\text{SO}_2\text{-NH-SO}_2\text{-}$  группу, которая легко переводится в ионную форму. После окисления метильной группы до карбоновой кислоты, к полученному соединению добавили 1,3-ацетилметокси-5-аминобезол, затем с помощью щелочи

удалили защитную группу с карбоновой кислоты и протон при азоте у сульфогрупп.

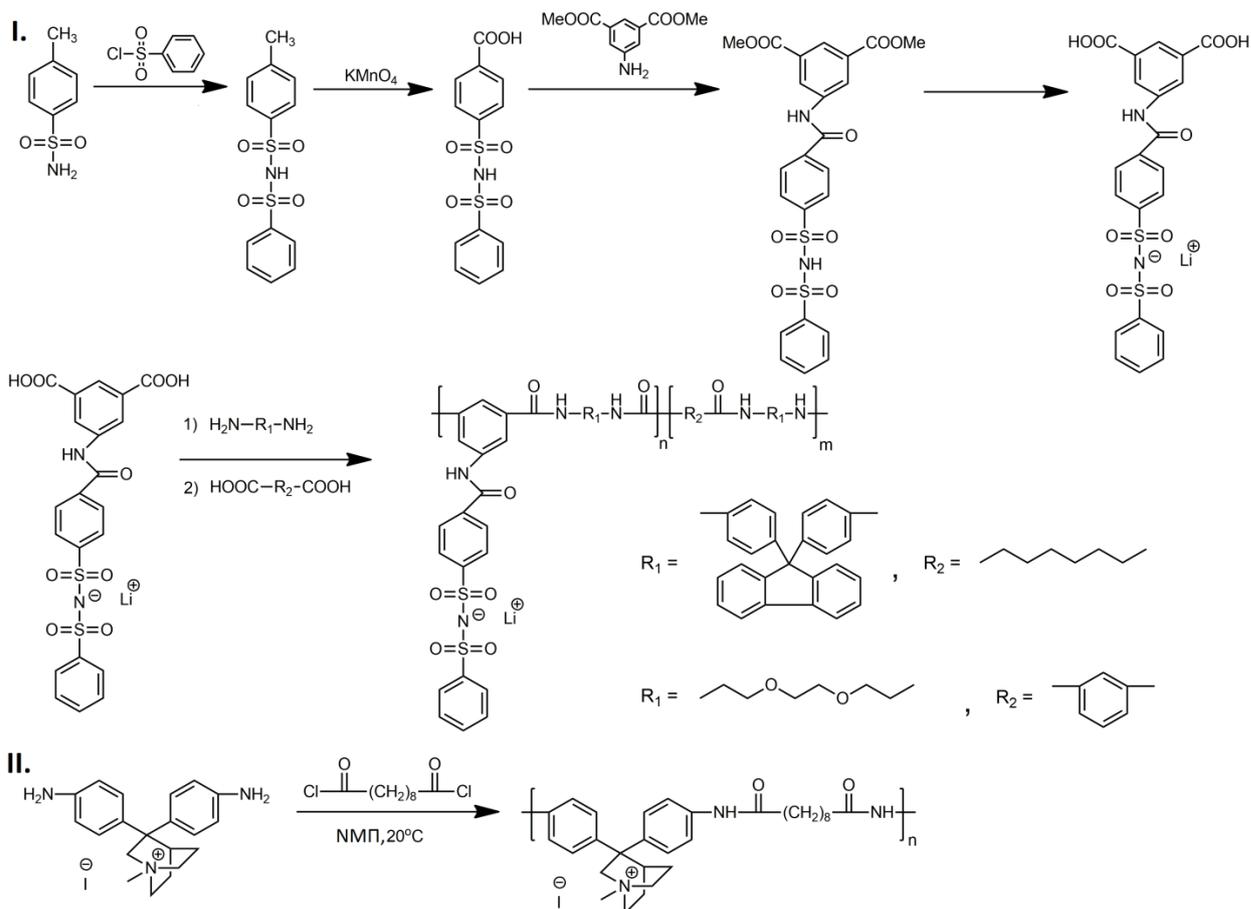


Рис. 9. Схема синтеза ионных полиамидов.

На основе полученной ионной дикислоты были синтезированы высокомолекулярные ионные сополиамиды. Синтез ионного диаминна описан выше. На его основе были синтезированы полиамиды, характеризующиеся вязкостью  $\eta_{\text{лог}} = 0.18\text{--}0.87$  дл/г (N-метилпирролидон, 25°C).

Среди анионных поликонденсационных ПИЖ также известны примеры полиэпоксидов (рис. 10) [51-54]. Мономеры получают в несколько стадий: к хлорангидриду 3-хлорпропансульфоновой кислоты добавляли амид трифторметансульфокислоты, взаимодействие полученного соединения с эпихлоргидрином в присутствии гидроксида лития приводило к присоединению эпоксидной функциональной группы и переводу мономера в ионную форму.

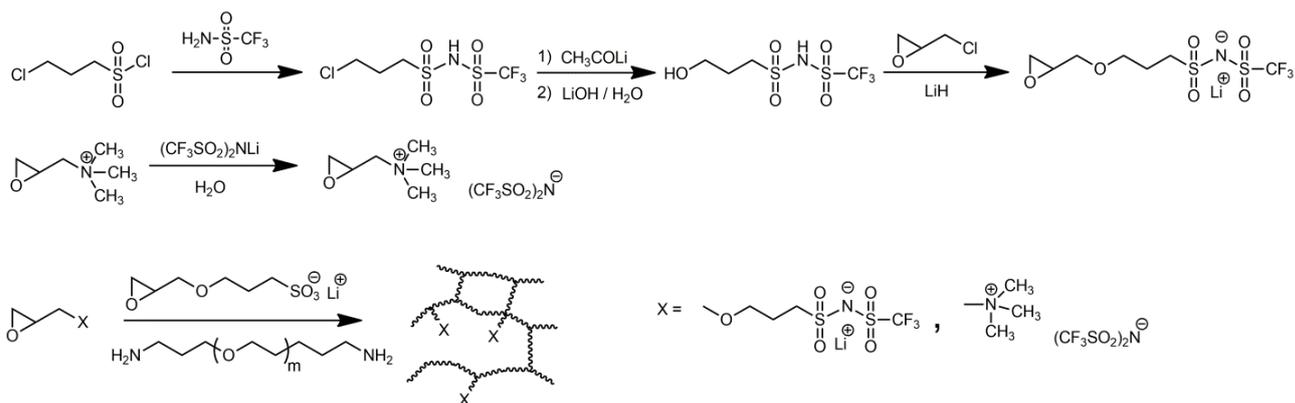


Рис. 10. Схема синтеза ионных полиэпоксидов.

Трехмерная поликонденсация такого мономера в присутствии диаминных отвердителей приводила к образованию сшитого ионного полиэпоксида, содержащего  $-\text{SO}_3^-$  и  $-\text{SO}_2-\text{N}^+-\text{SO}_2-\text{CF}_3$  анионы [51].

В литературе также известны примеры кремнийорганических ионных полимеров [49, 50].

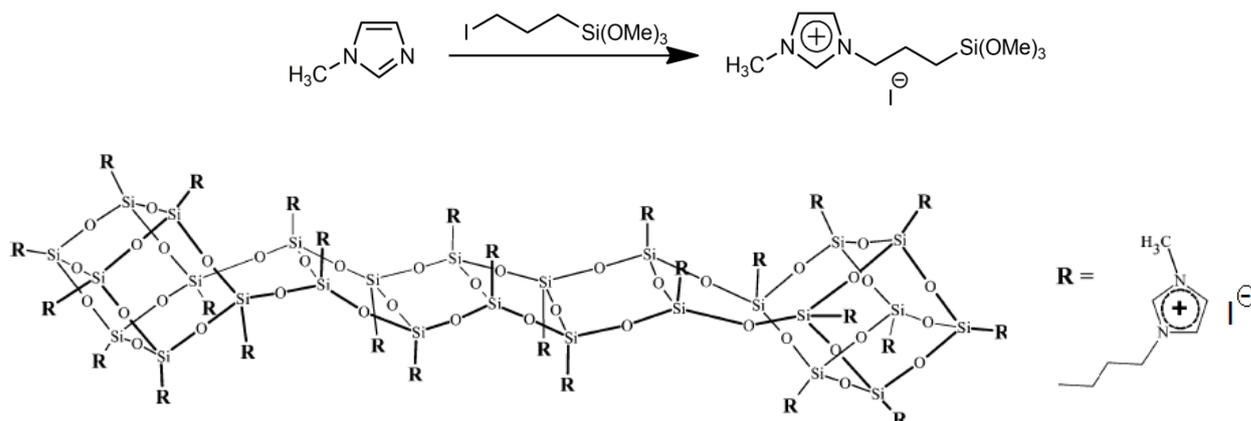


Рис. 11. Схема получения ионных кремнийорганических полимеров.

Мономеры получают алкилированием имидазола алкилгалогенидами, содержащими кремниевые фрагменты. Гидролитической поликонденсацией кремниевых ионных мономеров были получены сшитые полисилсесквиоксаны.

Таким образом, наиболее распространенный метод получения конденсационных аналогов ПИЖ – поликонденсация ионных мономеров. На данный момент, полученные таким способом полимеры не отличаются разнообразием используемых ионных пар.

### 1.2.3. Поликонденсация незаряженных соединений, которые в процессе взаимодействия образуют ионный фрагмент.

Также известен способ получения ПИЖ, когда ионный фрагмент образуется в процессе поликонденсации. Преимущества такого метода похожи со способом синтеза ПИЖ поликонденсацией ионных мономеров, а именно, возможность получать полимеры с заданной структурой и распределением ионных групп. Сходства для этих методов наблюдаются и в их недостатках (трудоемкость получения мономеров, связанная с побочными реакциями функциональных групп, а также влияние соседних групп на процесс поликонденсации). Однако, для поликонденсации незаряженных соединений, которые в процессе взаимодействия образуют ионный фрагмент, существует еще один недостаток, связанный с ограничениями возможных классов получаемых полимеров и возможных ионных групп.

Авторами работы [55] были синтезированы полиимидазолы (рис. 12).

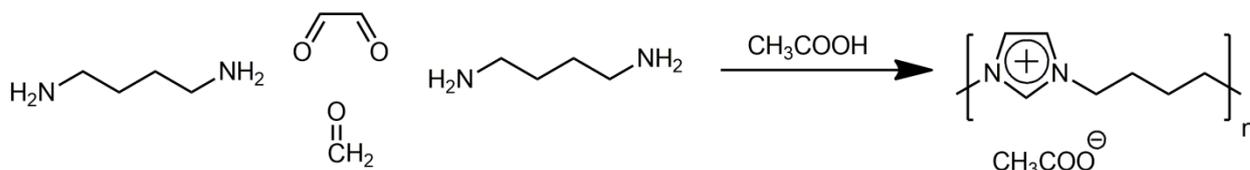


Рис. 12. Схема синтеза ионного полиимидазола.

Полимер был получен по реакции Раджишевского и характеризовался довольно высокими молекулярными массами ( $M_w$  до 44000).

Также известен пример получения ионного политриазола в присутствии метил-бис(трифторметилсульфонил)имида, выступающего в качестве катализатора реакции, растворителя и алкилирующего агента одновременно [56]:

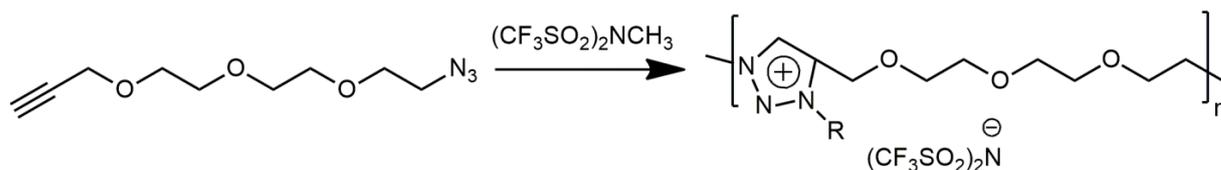


Рис. 13. Схема синтеза ионного политриазола.

Полимер был получен с выходом 70%, однако характеризовался невысокой молекулярной массой –  $M_n = 11000$  г/моль, что может

свидетельствовать о неполной конверсии мономера или наличии побочных реакций.

Другой путь был предложен авторами работы [57-60], заключающийся в кватернизации соединения, содержащего две терминальные третичные аминогруппы, при этом образуются полиаммониевые производные, называемые также «ионены».

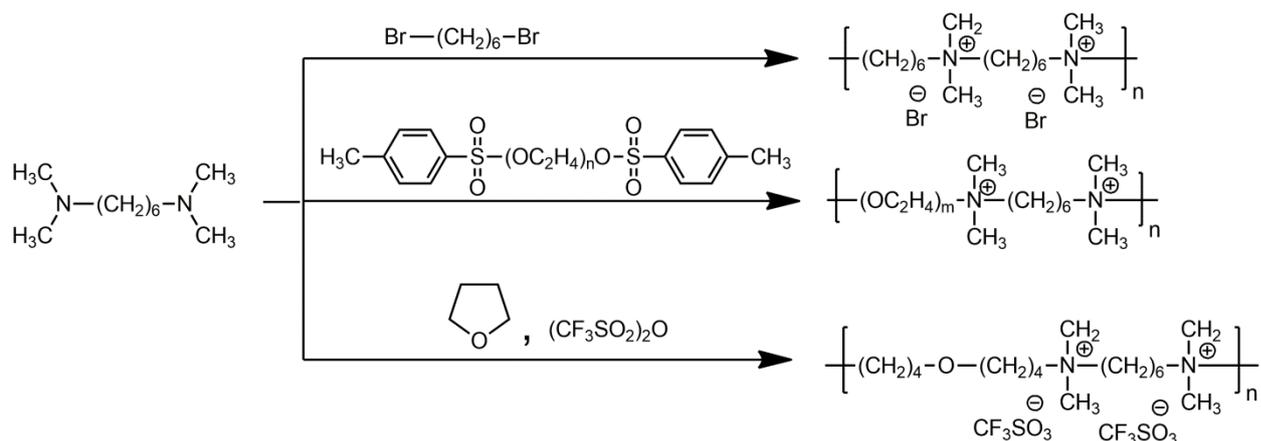


Рис.14. схема синтеза полиаммониевых производных.

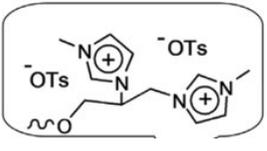
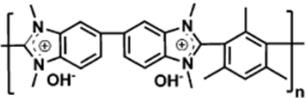
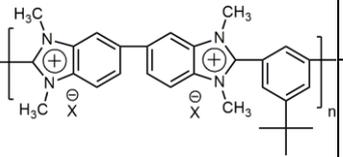
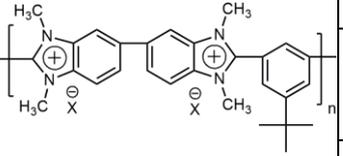
Процесс вели при температуре от 0 до 25°C, используя широкий круг растворителей, таких как метанол, бензол, ДМСО, ДМФА, ДМФА + Н2О и другие. Молекулярная масса полученных ПИЖ лежит в интервале  $(10-35) \times 10^3$ , а выход – обычно выше 90%. При замене  $\alpha,\omega$ -дибромалканов на  $\alpha,\omega$ -дихлор- или  $\alpha,\omega$ -дитозилалатканы необходимо увеличение температуры реакции до 50°C и выше [58]. Возможно получение ионенов из диаминов и по реакции с раскрытием цикла ТГФ под действием ангидрида трифторметансульфокислоты (рис. 14) [59].

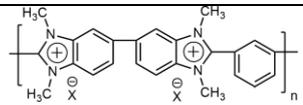
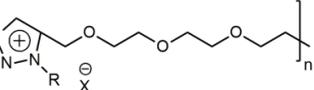
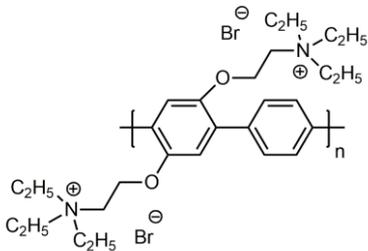
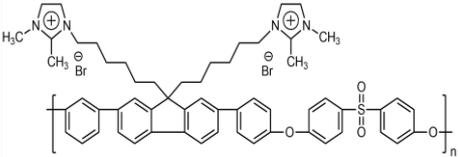
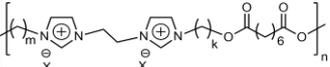
Таким образом, успешность протекания поликонденсации во многом определяются чистотой исходных ионных мономеров. Если реакция поликонденсации не затрагивает ионные группы мономеров, а также включение ионных фрагментов в мономеры не снижает их реакционную способность, то возможно образование линейных высокомолекулярных ПИЖ. В противном случае поликонденсация с участием ионных групп может привести к сшитым [60] или недостаточно высокомолекулярным полимерам [5, 56].

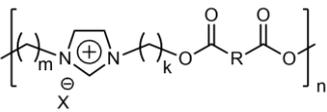
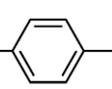
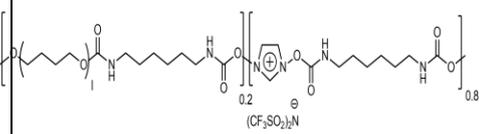
### 1.3. Термические и механические свойства ПИЖ.

Структуры некоторых известных на данный момент представителей класса ионных конденсационных полимеров, а также их термические свойства и возможные применения суммированы в таблице 1 для получения общего представления о свойствах ПИЖ.

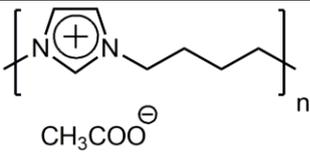
Таблица 1. Конденсационные ПИЖ: структуры, термические свойства и применения.

№	Формула, класс полимера	Мех.св- ва, $\sigma_p$ , МПа*	$T_{ст}$ , °C **	$T_{разл}$ , °C ***	Применение	****	
1	 сшитый ПЭ	-	-	274	термочувствительные разделительные агенты	[25]	
2		13	-	-	протонпроводящие мембраны	[27]	
3		X=BF <sub>4</sub>	>50	-	380	Газоразделительные мембраны	[28, 29]
4		X=CH <sub>3</sub> COO	-	-	150		
5		X=Tf <sub>2</sub> N	>50	-	465		
6		X=CF <sub>3</sub> COO	61	НО	215	Гидрофобные покрытия	[28]
7		X=CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	9	254	370		
8		X=CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	57	308	451		
9		X=тозилат-ион	40	НО	333		
10		X=C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COO	47	НО	150		

11		X= NO <sub>3</sub>	56	HO	136		
12		X= C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> COO	-	HO	236		
13		X=BF <sub>4</sub>	50	HO	349		
14		X=Tf <sub>2</sub> N	48	186	425		
15		X=I R=CH <sub>3</sub>	-	5	345		
16		X=Tf <sub>2</sub> N R=CH <sub>3</sub>	-	-35	340		
17		X=PF <sub>6</sub> R=CH <sub>3</sub>	-	-18	315	полимерные электролиты	[26, 56]
18		X=BF <sub>4</sub> R=CH <sub>3</sub>	-	-37	145		
19		X=BF <sub>4</sub> R=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	-48	210		
20			-	-	230		
21			50	-	>300	протонпрово дящие мембраны	[23]
22		X=PF <sub>6</sub> m,k=6	-	-2	275		
23		X=PF <sub>6</sub> m,k=11	-	-20	290	полимерные электролиты	[24]
24		X=Tf <sub>2</sub> N m,k=6	-	-37	365		
25		X=Tf <sub>2</sub> N m,k=11	-	-36	305		

26		X=PF <sub>6</sub> R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> - m,k=6	-	-45	305		
27		X= PF <sub>6</sub> R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> - m,k=11	-	HO	290		
28		X= PF <sub>6</sub> R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> - m=6,k=11	-	(14)	325		
29		X=Tf <sub>2</sub> N R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> - m,k=6	-	-50	380		
30		X=Tf <sub>2</sub> N R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> - m,k=11	-	-46	410		
31		X= Tf <sub>2</sub> N R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> - m=6,k=11	-	-63	405		
32		X= Tf <sub>2</sub> N R=  m=6,k=11	-	-28	335		
33		X=Tf <sub>2</sub> N R= -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - m,k=11	-	-57	340		
34			-	-19	249	CO <sub>2</sub> сорбенты	[40]

35		55	-77 и 107	>200	полимерные электролиты	[22]
36		-	175	(230)	материал для нелинейных оптических устройств	[20]
37		-	296	(509)	Газораздели тельные мембраны	[21]
38		84	-	(485)	-	[43]
39		27	-16	(220)	полимерные электролиты	[47]
40		1.1	-	(300)	полимерные электролиты	[51]
41		-	-	-	полимерные электролиты	[49]

42		-	-45	-	-	[55]
----	---	---	-----	---	---	------

\* механические свойства пленок,  $\sigma_p$  - прочность на разрыв,

\*\* - по ДСК,

\*\*\* - температура начала разложения (потеря веса 5%),

\*\*\*\* - литературные данные;

Tf<sub>2</sub>N = (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N,

НО – не обнаружено.

Согласно данным таблице 1 T<sub>ст</sub> ионных полимеров варьируются в широких пределах от -50 до 300 °С. Однако многие из конденсационных ПИЖ обладают T<sub>ст</sub> больше комнатной, что отличает их от полимеризационных аналогов, характеризующихся, как правило, низкими T<sub>ст</sub> < 25 °С [1, 5]. С одной стороны, это открывает для них возможность образовывать пленки, которые так востребованы для многих применений [3, 81], но с другой стороны, как было показано многими группами [2-5], повышение температуры стеклования приводит к снижению ионной проводимости.

Температурами разложения известных конденсационных ПИЖ находятся в пределах от 145 до 500 °С, что, в среднем, соответствует значениям для их полимеризационных аналогов [5].

Среди всех полученных поликонденсационных ПИЖ лишь немногие, в основном, полиимиды и полибензимидазолы, способны образовывать механически прочные пленки. Тем не менее, для многих применений пленкообразующие свойства представляют большой интерес (твердые полиэлектролиты для литиевых и натриевых батарей, газоразделительные мембраны, мембраны для солнечных батарей и др [5]).

Как видно из таблицы 1 на данный момент получены ионные конденсационные полимеры, относящиеся к различным классам: полиимиды, полиуретаны, полиэферы, полигетероарилены, полиэпоксиды и кремнийорганические полимеры. Тем не менее, большое количество возможных структур осталось неохваченным. Во-первых, среди катионных

ПИЖ отсутствуют примеры таких широкоизвестных классов полимеров, как полиамиды, полимочевины и полиэпоксиды, а среди анионных – полиимиды, полимочевины, полиуретаны и полиэферы. Во-вторых, большинство полученных катионных ПИЖ содержат ион аммония, имидазолия или пирролидиния. В связи с тем, что природа ионного центра несомненно влияет на свойства полимера, получение ПИЖ с другими катионами может расширить возможности их применения. В-третьих, большинство из конденсационных ПИЖ использовалось в качестве твердых полимерных электролитов, однако, такие возможные области применения как  $\text{CO}_2$  сорбция и газоразделение, экстракция и катализаторы остаются малоизученными. Таким образом, синтез ионных конденсационных полимеров несомненно является актуальной задачей.

#### **1.4. Области практического применения ПИЖ.**

Благодаря особенности ПИЖ сочетать в себе свойства ИЖ и полимеров они нашли применения в качестве газоразделительных мембран [29, 81-88].  $\text{CO}_2$  сорбентов [40, 89-98], экстракционных сред [61], катализаторов [62-64], а также полимерных электролитов для литиевых [65-71] и солнечных [72, 73], суперконденсаторов [74, 75], умных стекол [76, 77], топливных элементов [79, 80]. В данной работе мы не будем останавливаться на всех возможных областях, рассмотрим подробнее лишь те из них, которые непосредственно связаны с диссертационным исследованием, а именно - газоразделительные мембраны,  $\text{CO}_2$  сорбенты и искусственные мышцы, литиевые батареи.

##### **1.4.1. Газоразделительный мембраны и $\text{CO}_2$ сорбенты.**

Вследствие высокой растворяющей способности ионных жидкостей по отношению к углекислому газу, ПИЖ могут быть использованы в качестве  $\text{CO}_2$  сорбентов [40, 89-98] и газоразделительных мембран по отделению  $\text{CO}_2$  от легких газов [29, 81-88]. Данные применения являются востребованными в

современном мире. Промышленные процессы, требующие отделения  $\text{CO}_2$  от различных газов при определенных условиях перечислены в таблице 2:

Таблица 2. Промышленные процессы, требующие отделения  $\text{CO}_2$  и условия работы [81].

Название	Разделяемые газы	Состав газового потока	Температура, °C	Давление, бар
Выхлопные газы	$\text{CO}_2/\text{N}_2$	3-20% $\text{CO}_2$ 67-75% $\text{N}_2$ 3-4% $\text{O}_2$ 5-10% $\text{H}_2\text{O}$ ост. $\text{CO}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$	35-120	1
Сингаз	$\text{CO}_2/\text{H}_2$	20-40% $\text{CO}_2$ 50-60% $\text{H}_2$ 1-2% $\text{CO}$ 0.5-2% $\text{N}_2$ ост. $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{S}$	40-250	15-50
Природный газ	$\text{CO}_2/\text{CH}_4$	1-8% $\text{CO}_2$ 70-90% $\text{CH}_4$ 1-20% $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ , $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 1-5% $\text{N}_2$ ост. $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{O}_2$ , $\text{Ar}$ , $\text{He}$	25-30	30-60
Биогаз	$\text{CO}_2/\text{CH}_4$	35-40% $\text{CO}_2$ 55-65% $\text{CH}_4$ ост. $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{O}$	25-35	1

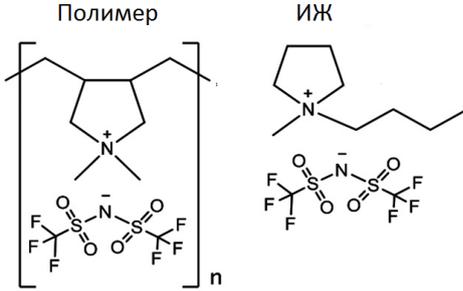
На данный момент известны следующие технологии сепарации и сорбции углекислого газа: криогенная дистилляция, мембранные технологии и сорбционные процессы. Первый из перечисленных методов состоит в разделении газов за счет их сжижении при определенной температуре. Поскольку описанный способ является в большей части физическим, чем химическим, то в данном литературном обзоре он не будет подробно рассматриваться, а основное внимание будет уделено мембранным технологиям и сорбции, для которых возможно применение ПИЖ.

Согласно общепринятой схеме процесс газоразделения через мембрану протекает через следующие стадии: 1) сорбция молекул  $\text{CO}_2$ , 2) растворение  $\text{CO}_2$  в полимер, 3) диффузия  $\text{CO}_2$  через мембрану, 4) десорбция молекул  $\text{CO}_2$  [81, 82]. Несмотря на то, что из вышеописанного следует, что  $\text{CO}_2$  сорбция является частью процесса  $\text{CO}_2$  разделения, факторы, влияющие на оба процесса (природа основной полимерной цепи, катиона и аниона), не во всех случаях влияют одинаково. Рассмотрим подробнее каждый случай.

#### **1.4.1.1. Газоразделительные мембраны.**

Двумя наиболее важными параметрами, определяющими эффективность процесса газоразделения, являются проницаемость по газу ( $P$ , Баррер) и селективность разделения ( $\alpha$ ), а также стабильность мембраны. Обладая селективностью на уровне низкомолекулярных ионных жидкостей ( $\alpha=20-35$ ), ПИЖ, тем не менее, характеризуются довольно низкими значениями проницаемости по  $\text{CO}_2$  (до 32 Баррер) [29, 83, 87]. Способом увеличения проницаемости мембран на основе ПИЖ является наполнение их ионной жидкостью. Так авторами [83] были исследованы серия мембран на основе поли(диаллилдиметиламмония) бис(трифторметисульфонилимида), содержащих от 0 до 80% ИЖ (таблица. 3). Как видно из данных таблицы 3, увеличение количества ИЖ в мембране сопровождается ростом проницаемости, увеличением селективности в случае  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и снижением селективности в случае  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . При этом, максимально возможное содержание ИЖ без потери мембраной механических свойств составляет 60%. Оптимальной концентрацией ИЖ, при которой достигается сочетание высоких селективности ( $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 19$  и  $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 30$ ) и проницаемости ( $P(\text{CO}_2) = 105.5$  Баррер) составляет 40 мас. %. Стоит отметить, что использование двухкомпонентной мембраны на основе ПИЖ/ИЖ позволяет избегать расслоения или вытекания ИЖ, по сравнению с системой нейтральный полимер/ИЖ [81].

Таблица. 3. Зависимость газопроницаемости по CO<sub>2</sub> и селективности CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> от количества ионной жидкости в ней.

			
весовой % ИЖ	PCO <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> *	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> *
0	5.1	22	29
20	25.0	32	26
40	105.5	30	19
60	200	28	16
80**	313	29	14
100**	340	28	14

\* 25°C, 1 бар. \*\* мембрана наносилась на ПВДФ, ввиду своей неспособности держать форму

Как упоминалось выше, на газоразделительные свойства влияет природа аниона [84, 85], катиона [87] и основной полимерной цепи [29, 81, 82]. При исследовании влияния аниона наиболее эффективными для разделения CO<sub>2</sub> при сохранении высоких значений коэффициента проницаемости оказались ПИЖ с трицианометанидным, тетрафторборатным и бис(трифторметансульфонил)имидным анионами [29, 84, 85]. При этом, замена аниона на трицианометанидный при катионе поли(диаллилдиметиламмония) позволило достичь наиболее высоких известных на данный момент результатов по газопроницаемости:  $P(\text{CO}_2) = 439$  Баррер,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 64$  [85]. Однако природа аниона также может влиять на механические свойства полимера [77]. Так авторам [29] не удалось получить мембрану на основе полимера с ацетат-анионом, в отличие от его тетрафторборатного и бис(трифторсульфонил)имидного аналога. При изучении влияния катиона Magucho с соавторами показали, что при

одинаковом анионе аммониевые ПИЖ превосходят полимеры с кватернизованными гетероциклами по селективности, в то время как пиридиновые полиэлектролиты демонстрируют наибольший коэффициент проницаемости по  $\text{CO}_2$  [87]. Конденсационные ПИЖ в отличие от большинства своих полимеризационных аналогов, способны образовывать механически прочные пленки, а также, в целом, обладают большей проницаемостью [82]. Например, ионные полибензимидазолы [29] разделяют углекислый газ из его смесей с азотом и метаном, показывая  $P(\text{CO}_2) = 4.6$  Баррер,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 19.6$  и  $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 13.1$ , при этом такие пленки способны выдержать давление до 20 атм.

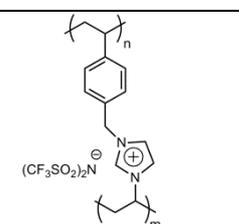
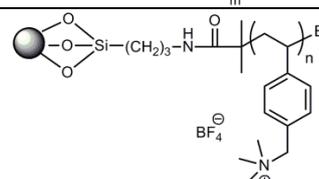
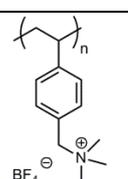
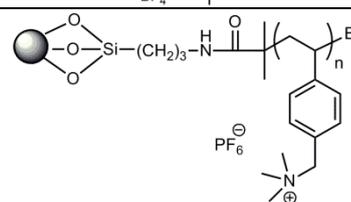
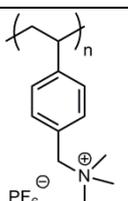
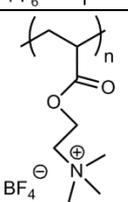
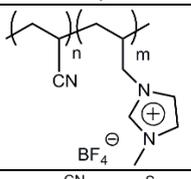
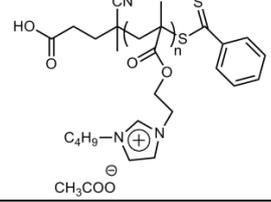
Таким образом, для достижения оптимальных значений селективности и проницаемости по  $\text{CO}_2$ , необходимо получать мембраны, наполненные ИЖ до 60% мас., при этом, при выборе природы ионной части, следует отдавать предпочтение алифатическим катионам, типа аммониевого или пирролидиниевого, в качестве аниона можно использовать бис(трифторсульфонил)имид, тетрафтороборат или трицианометанид анионы.

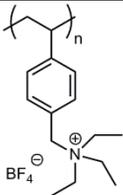
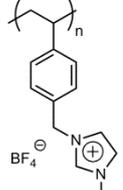
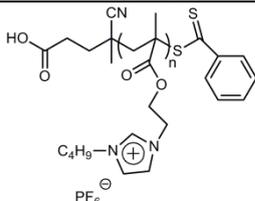
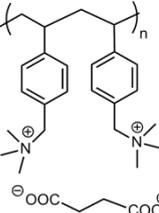
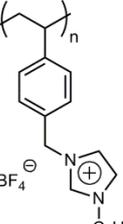
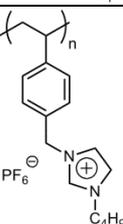
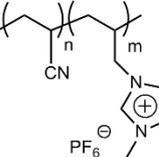
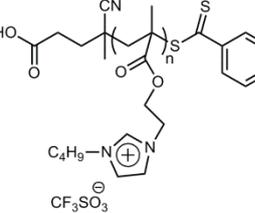
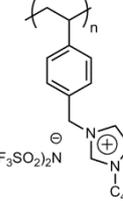
#### 1.4.1.2. $\text{CO}_2$ сорбенты.

На способность ионных полимеров сорбировать  $\text{CO}_2$ , помимо тех же факторов, что влияния на газоразделительную способность, а именно, природа катиона и аниона ПИЖ, структура основной полимерной цепи, также влияет площадь поверхности и пористость, молекулярная масса [89]. Также как и в случае  $\text{CO}_2$  проницаемости, наилучшие результаты демонстрировали полиэлектролиты с аммониевым анионом по сравнению с имидазолиевым [91, 92]. Влияние природы аниона было, в основном, ограничено изучением ПИЖ с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и  $\text{PF}_6$ , анионами, при этом лишь немногие работы [93, 94] посвящены более широкому кругу анионов, например,  $\text{CF}_3\text{COO}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}$ . Наилучшие результаты были получены для ПИЖ с  $\text{BF}_4$  и  $\text{PF}_6$  анионами (10.4–17.8 мг/г, 0.78–1.0 бар, 295–303 К) (таблица 4, [89]), в то время как остальные ПИЖ

обычно характеризуются довольно низкими значениями в пределах 1.5-7.0 мг/г (0.78–1.0 бар, 295–303 К).

Таблица 4. Данные CO<sub>2</sub> сорбции известных на данный момент ПИЖ.

№	Формула полимера	CO <sub>2</sub> сорбция (мг/г)	Условия (P, T)
1		20.24	1 бар, 273К
2		17.71	1 бар, 303К
3		17.09	0.78 бар, 295К
4		16.69	1 бар, 303К
5		14.60	0.78 бар, 295К
6		14.35	0.78 бар, 295К
7		14.3	1 бар, 273К
8		12.46	1 бар, 298К

9		6.99	0.78 бар, 295K
10		4.64	0.78 бар, 295K
11		3.31	1 бар, 298K
12		3.27	0.78 бар, 295K
13		3.20	0.78 бар, 295K
14		3.16	0.78 бар, 295K
15		2.2	1 бар, 273K
16		2.05	1 бар, 298K
17		1.87	0.78 бар, 295K

На примере незаряженных высокомолекулярных соединений, было показано, что полимеры, содержащие NH группы в основной полимерной цепи, например, полиуретаны, полимочевины и полиамиды, обладают большей способностью сорбировать углекислый газ, чем их карбоцепные аналоги [96]. Молекулярная масса полиэлектролита лишь незначительно влияет на способность полимера сорбировать CO<sub>2</sub> [95]. В то время как переход от линейных ПИЖ к их сшитым структурам позволяет увеличить сорбцию CO<sub>2</sub> с 1.9 мг/г (0.78 бар, 295К) [97] до 20.2 мг/г (1 бар, 273К) [98] для карбоцепных полимеров с катионом имидазола.

Основными преимуществами ПИЖ в роли CO<sub>2</sub> сорбентов являются: скорость сорбции и селективность по CO<sub>2</sub>; легкость синтеза и невысокая стоимость; высокая стабильность к многократному использованию и безопасность для человека и окружающей среды. Однако, по объему поглощения углекислого газа ПИЖ все еще значительно уступают таким материалам, как цеолиты и силикагели [89], предоставляя исследователям широкие возможности для дальнейшей модификации структуры и улучшения свойств.

#### **1.4.2. Литиевые батареи и искусственные мышцы.**

Поскольку ПИЖ содержат ионный фрагмент, они обладают высокой ионной проводимостью и могут служить полимерными электролитами для разнообразных электрохимических устройств. Полимерные электролиты на основе ПИЖ обладают высокой ионной проводимостью (До  $10^{-3}$  См/см при 25 °С), более широким электрохимическим окном (до 5 В), высокой термической стабильностью (до 350 °С), невоспламеняемостью и хорошей совместимостью с ИЖ, по сравнению с неионными полимеров. Ниже рассмотрены следующие применения ПИЖ: материалы для катодов литиевых батарей, а также полимерные электролиты для искусственных мышц.

### 1.4.2.1 Катодные материалы для литиевых и натриевых батарей.

Благодаря способности имидных циклов обратимо принимать электрон с помощью карбоксильной группы (енолизация), полиимиды могут применяться в качестве катодных материалов для литиевых или натриевых батарей [99, 100].

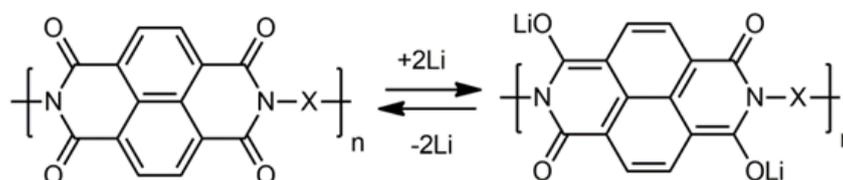


Рис. 15. Схема, описывающая принятие электрона имидным циклом.

Преимуществами полимерных электродов по сравнению с неорганическим, такими как, например,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ , является низкий удельный вес, меньшая стоимость, но тем не менее, есть и недостатки: низкие значения емкости ( $73 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  при напряжении от 1.5 до 3.5В относительно  $\text{Na/Na}^+$  [99]), частичная растворимость материала катода в электролите [99, 100] или наоборот, плохая растворимость полимера, при которой требуется использовать большое количество связывающего полимера для создания катода [101], а также сложность диффузии лития в таких типах электродов [99, 100]. Включение в структуру полиимида ионного фрагмента, позволяет решить, как минимум два из этих недостатков за счет улучшения растворимости и увеличения диффузии лития или натрия, благодаря взаимодействию с ионной частью. Тем не менее, согласно кандидатской диссертации Hernandez G. [101] на данный момент, не опубликованы работы, где в качестве катодных материалов были бы использованы ионные полиимиды. Рабочее напряжение полимера и механизм восстановления карбонильной группы определяются, в основном, строением имидного цикла, а на теоретическую емкость полимера влияет структура всего полимера. Наилучшие результаты по теоретической емкости возможно получить при использовании ароматических диангидридов: пиромеллитового, нафталинового или периленового [101]. Для улучшения

скорости заряда-разряда в полимерные катоды также добавляют углеродные материалы: сажи, активированные угли, углеродные нанотрубки [101-103].

Таким образом, полиимиды являются перспективными кандидатами для катодных материалов литиевых или натриевых батарей. Наилучшие результаты были получены для катодных материалов на основе углеродных добавок и полиимидов, содержащих пиромелитовый, нафталиновый или периленовый фрагменты. Однако на данный момент в литературе неизвестны примеры применения ионных полиимидов в этой области.

#### 1.4.2.2. Полимерные электролиты для искусственных мышц.

Одним из возможных применений ПИЖ является их использование в качестве полимерных электролитов для искусственных мышц. Основными требованиями к полимерам являются высокая ионная проводимость и хорошие механические свойства. Сочетание обоих свойств в одном полимере является сложной задачей ввиду того, что оба этих фактора по-разному зависят от температуры стеклования: ионная проводимость увеличивается, а механические свойства ухудшаются при уменьшении  $T_{ст}$  [5].

В статье [104] в качестве полимерного электролита был использован поли(3-(метакрилоамидо)пропил), который соединял две пленки из поли(3,4-этилендиокситиофен)/поли(4-сульфостирола) PEDOT/PSS (рис. 16).

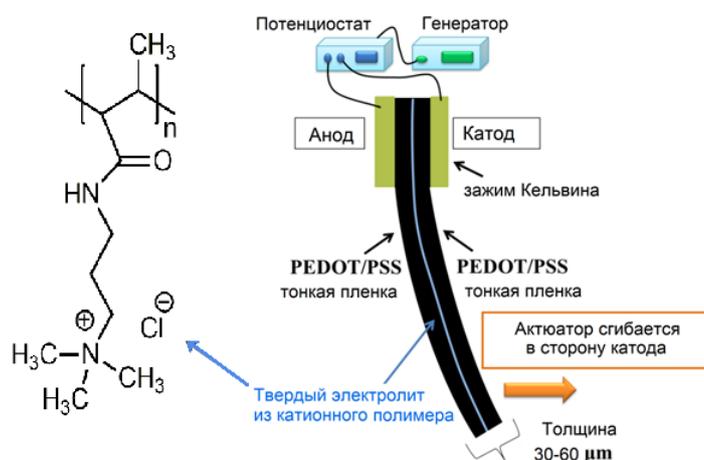


Рис. 16. Схема устройства искусственной мышцы [104].

Полученные искусственные мышцы демонстрировали максимальное смещение на 2.2 мм при напряжении 1.5В и частотет 1 Гц. Однако

используемый полимерный электролит представлял собой не способную держать форму массу, что, в дальнейшем, может негативно сказаться на стабильности устройства, в случае вытекания данного полимера.

Другое решение данной проблемы предложили T.E. Long с соавторами [105-107]. Они использовали тройной ионный блок-сополимер (полистирольный, полиакриловый и ионный блоки), наполненный ИЖ. В дальнейшем пленки сополимеров покрывали с обеих сторон электропроводящим композитом и погружали в ИЖ, после чего с боков наносили золотое покрытие, играющее роль токосъемников. Полученные искусственные мышцы характеризовались высокой эффективностью при сгибании (большая амплитуда и сила) при небольшом приложенном напряжении ( $<4$  В). При подключении к источнику тока такие искусственные мышцы в виде пленок на короткое время (5 с) отклоняются на  $0.12 \text{ мм}^{-1}$  в сторону анода, после чего изгибаются в сторону катода, максимальное отклонение ( $-0.34 \text{ мм}^{-1}$ ) достигается за 20 с [107].

Таким образом, создание полимера, обладающего одновременно высокой ионной проводимостью и способностью образовывать механически прочные и эластичные мембраны, является актуальной и востребованной задачей.

## Заключение.

Таким образом, согласно проведенному литературному обзору, показано, что примеры ПИЖ на основе конденсационных полимеров на данный момент известны, в основном, с имидазолиевым, аммониевым и пирролидиниевым катионами. При этом, лишь немногие работы посвящены синтезу конденсационных полимеров, отличающихся природой аниона. Учитывая тот факт, что для многих потенциальных применений природа ионного центра играет решающую роль ( $\text{CO}_2$  сорбция и газоразделение, гидрофобные покрытия, высокопроводящие полимерные электролиты), необходимой задачей представляется синтез ПИЖ, содержащих различные типы катионов и анионов, а также установление зависимости свойств полимеров от природы ионных фрагментов.

Среди огромного разнообразия представителей конденсационных высокомолекулярных соединений особенно выделяются полиимиды и полиамиды. Благодаря таким своим свойствам, как высокая термо- и хемостойкость, великолепным прочностным характеристикам, ПИ и ПА находят большое количество применений: конструкционные материалы в машиностроении, волокна для текстильной промышленности и медицины, высокотемпературные покрытия для изоляции электрических цепей, лаки и др.. Также эти классы полимеров являются объектами исследований лаборатории высокомолекулярных соединений (ЛВМС) ИНЭОСа в продолжение традиций школы В.В. Коршака [108]. Среди других классов конденсационных высокомолекулярных соединений, были выбраны полиуретаны и полимочевины ввиду наличия в своей структуре  $-\text{NH}-$  групп, что должно увеличивать их способность сорбировать  $\text{CO}_2$ . Важно отметить, что катионные ПИЖ на основе полиамидов и полимочевин на данный момент в литературе практически неизвестны.

Таким образом, выбрав в качестве объектов исследования такие типы высокомолекулярных соединений, как ПИ, ПА, ПУ и ПМ, в рамках данной

работы охватывается большой и интересный класс веществ – азотсодержащие полимеры.

По литературным данным, конденсационные ПИЖ в большинстве случаев получают поликонденсацией новых ионных мономеров, в то время как, синтез модификацией незаряженных полимерных прекурсоров практически не встречается [5]. В связи с этим, интересной задачей представляется разработка второго варианта синтеза ПИЖ, а также сравнение свойств одного полимера, полученного обоими из упомянутых способов.

## 2. Обсуждение результатов.

### 2.1. Синтез мономеров.

В диссертационном исследовании изучен метод синтеза ПИЖ поликонденсацией ионных мономеров. Для реализации такого способа были получены ионные диамины и диолы, содержащие в своей структуре катионы наиболее часто используемые для синтеза низкомолекулярных ионных жидкостей: хинуклидиниевый, бензимидазолиеый, аммониевый, морфолиниевый и имидазолиеый. Рассмотрим подробнее синтез ионных мономеров.

#### 2.1.1. Синтез ионных диаминов.

В рамках данной работы были синтезированы ионные диамины, отличающиеся природой катиона: алифатический хинуклидиниевый (рис. 17 **3, 5**) и ароматический бензимидазолиеый (рис. 17, **10**) [109]. Выбор первого катиона обусловлен его объемной структурой, которая позволяет получать полимеры, отличающиеся хорошей растворимостью в органических растворителях (благодаря кардовому строению [42]), а также довольно высокими термо- и теплостойкостью. Поскольку одним из возможных применений ПИЖ являются газоразделительные мембраны, увеличение свободного объема полимеров за счет введения объемного катиона в боковую цепь, что, как известно [82], улучшает их газопроницаемость, являлось важной задачей.

Выбор второго диамина связан с получением на его основе полимеров, способных образовывать прочные пленки [108], что также является необходимым условием для газоразделительных мембран.

Для синтеза мономера **3** методика [42] была модифицирована. Такой ионный диамин получали в три стадии: 1) получение диамина, содержащего хинуклидиновый цикл, сплавлением хинуклидона и соответствующей соли анилина при 170 °С (рис. 17, **1**); 2) алкилированием хинуклидинового цикла этилйодидом (рис. 17, **2**); 3) ионным обменом на  $(CF_3SO_2)_2NLi$  анион (рис. 17, **3**).

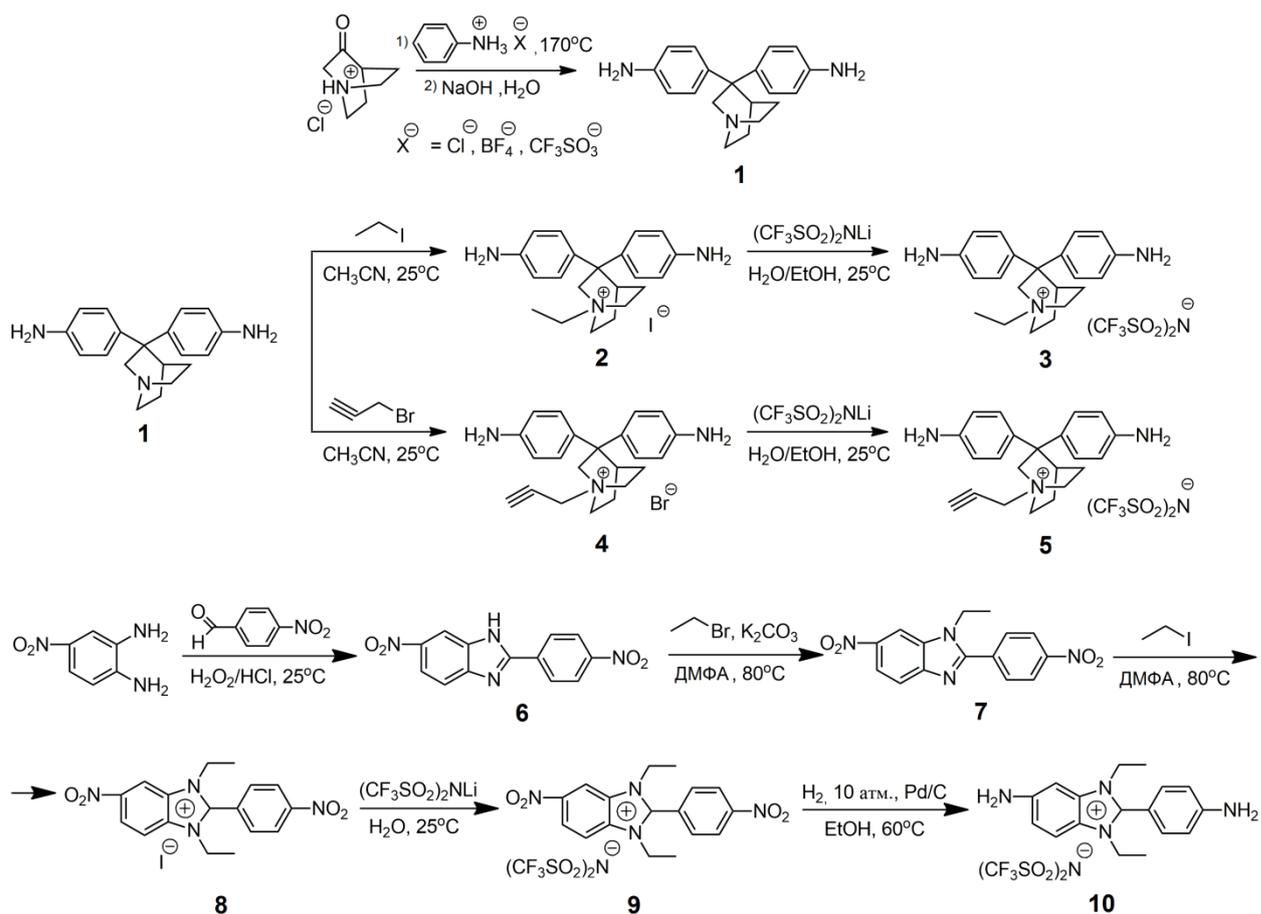


Рис. 17. Схема синтеза ионных диаминов **3**, **5** и **10**.

На первой стадии было исследовано влияние противоиона протонированной соли анилина на выход реакции. Для этого использовали соли анилина на основе различных кислот: соляной, борфтористоводородной и трифторметансульфоновой кислот. При этом выходы диамина **1** составили 10, 18 и 31%, соответственно. Наилучшие результаты были получены при использовании  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , что объясняется, во-первых, большей силой данной кислоты, а во-вторых, большим временем нахождения в расплаве (при использовании соляной и борфтористоводородных кислот расплав твердеет через 3ч и 5ч соответственно, в случае трифторметансульфо кислоты расплав не застывает до охлаждения температуры).

Варьированием условий (температура реакции, избыток алкилирующего агента) на второй стадии удалось осуществить алкилирование преимущественно по третичному амину хинуклидинового

цикла, что позволяет проводить синтез без защиты первичных аминогрупп. Ионный обмен на третьей стадии был осуществлен количественно, благодаря разности растворимости в смеси вода/этанол йодидной и трифторметансульфонилимидной формы мономера.

Ионный мономер **5** (рис. 17) был получен аналогично соединению **3** при использовании пропаргил бромида в качестве алкилирующего агента на первой стадии.

В случае диамина **10**, во избежание побочных реакций при алкилировании была разработана схема синтеза, включающая получение динитропроизводного бензимидазола. Так, мономер **10** был получен в пять стадий: 1) конденсацией *n*-нитробензальдегида с 4-нитро-*o*-фенилендиамином (рис. 17, **6**) 2) алкилированием динитропроизводного бензимидазола (рис. 17, **7**) 3) кватернизацией бензимидазольного цикла (рис. 17, **8**) 4) ионным обменом на  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анион (рис. 17, **9**) и 5) восстановлением нитрогрупп до первичных аминогрупп (рис. 17, **10**). Предложенные методы синтеза характеризуются высокой степенью чистоты получаемых продуктов. Полученные диамины **3**, **5** и **10** представляли собой бежевые, желтые и бледно-желтые твердые кристаллические вещества с температурами плавления в узком диапазоне: 182-183 °С, 168-170 °С и 95-97 °С, соответственно. Строение мономеров было доказано методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР, и ИК спектроскопией, а также элементным анализом. В качестве примера на рис. 18 представлены спектры диамина **10**. Для подтверждения восстановления нитрогрупп до амино- в мономере **10** использовали данные  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектроскопии. Так, в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре наблюдался сдвиг сигналов ароматических протонов в сторону слабого поля примерно на 1 м.д., что соответствует изменению природы заместителя в ароматическом кольце: с электроноакцепторной нитрогруппы на электронодонорную аминогруппу. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре отмечено появление сигналов, соответствующих двум аминогруппам (протоны 8 и 9). В  $^{13}\text{C}$  ЯМР

спектре наблюдается сдвиг сигналов ароматических углеродов в сторону слабых полей.

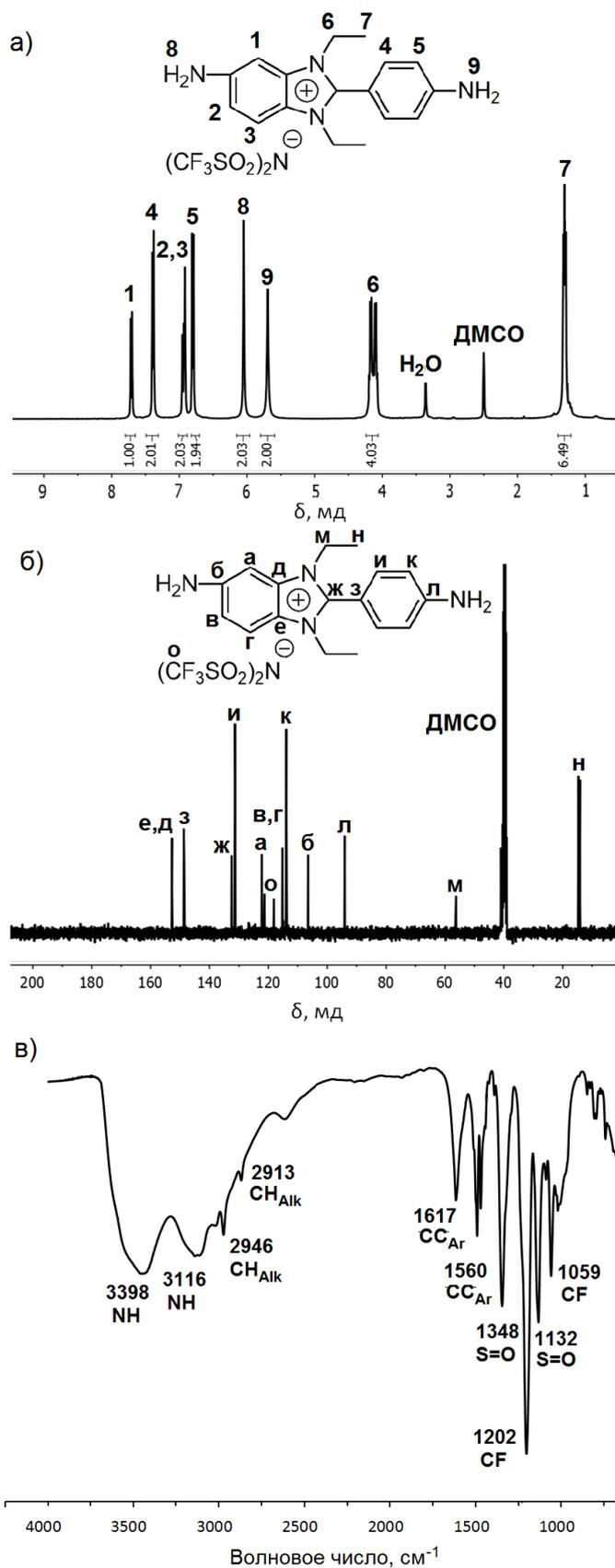


Рис. 18.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектры ионного диамина **10**.

Дополнительным доказательством восстановления нитрогрупп также служит появление в ИК спектре диамина **10** сигналов при 3398 и 3116  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям NH связи и исчезновение полос при 1500-1530 и 1300-1350  $\text{см}^{-1}$ , характерных для  $\text{NO}_2$  группы. Присутствие  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  в качестве противоиона в соединении **10** после восстановления подтверждается наличием квадруплета в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре и синглета в  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектре, соответствующих  $\text{CF}_3$  группе, а также наличием в ИК спектре полос поглощения при 1348 и 1132  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1202 и 1059  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu\text{CF}$ ). Структура диамина **10** была дополнительно подтверждена элементным анализом (см. экспериментальную часть).

### 2.1.2. Синтез ионных диолов.

В ходе данной работы были получены различные ионные диолы (**14-21**), содержащие катионы, типичные для ИЖ: пирролидиниевый, морфолиниевый, имидазолиевый и хинуклидиниевый (рис. 19). В зависимости от исходных реагентов было предложено два метода синтеза мономеров **14-21**: одностадийный способ и трехстадийный метод с защитой OH-группы [110, 111].

Первый метод был предложен для синтеза ионных диолов из третичных аминов, которые содержат по крайней мере одну гидроксильную группу (рис. 19, **17-21**). Этот подход основан на разнице в реакционной активности третичной амино- и гидроксильной групп и заключается в реакции кватернизации третичного амина бромэтаном (рис. 19, **17**), 1-бромэтанолом (рис. 19, **18, 20, 21**) или 1,5-дибромпентаном (рис. 19, **19**) в зависимости от структуры мономера.

Второй способ был применен для синтеза ионных диолов из вторичных аминов и включал в себя три стадии. Первая из них состояла в N-алкилировании пирролидина или морфолина 2-(2-бромэтокси) тетрагидро-2H-пираном и проводилась в присутствии избытка гетероциклического соединения, которое одновременно играло роль реагента и акцептора  $\text{HBr}$  (Рис. 19, **12**). На следующем этапе проводили кватернизацию с 1-

бромэтанолом (рис. 19, **13**) или с 1,5-дибромпентаном. На последней стадии защиту гидроксильной группы удаляли с использованием ионообменной смолы Amberlist 15 (рис. 19, **14**).

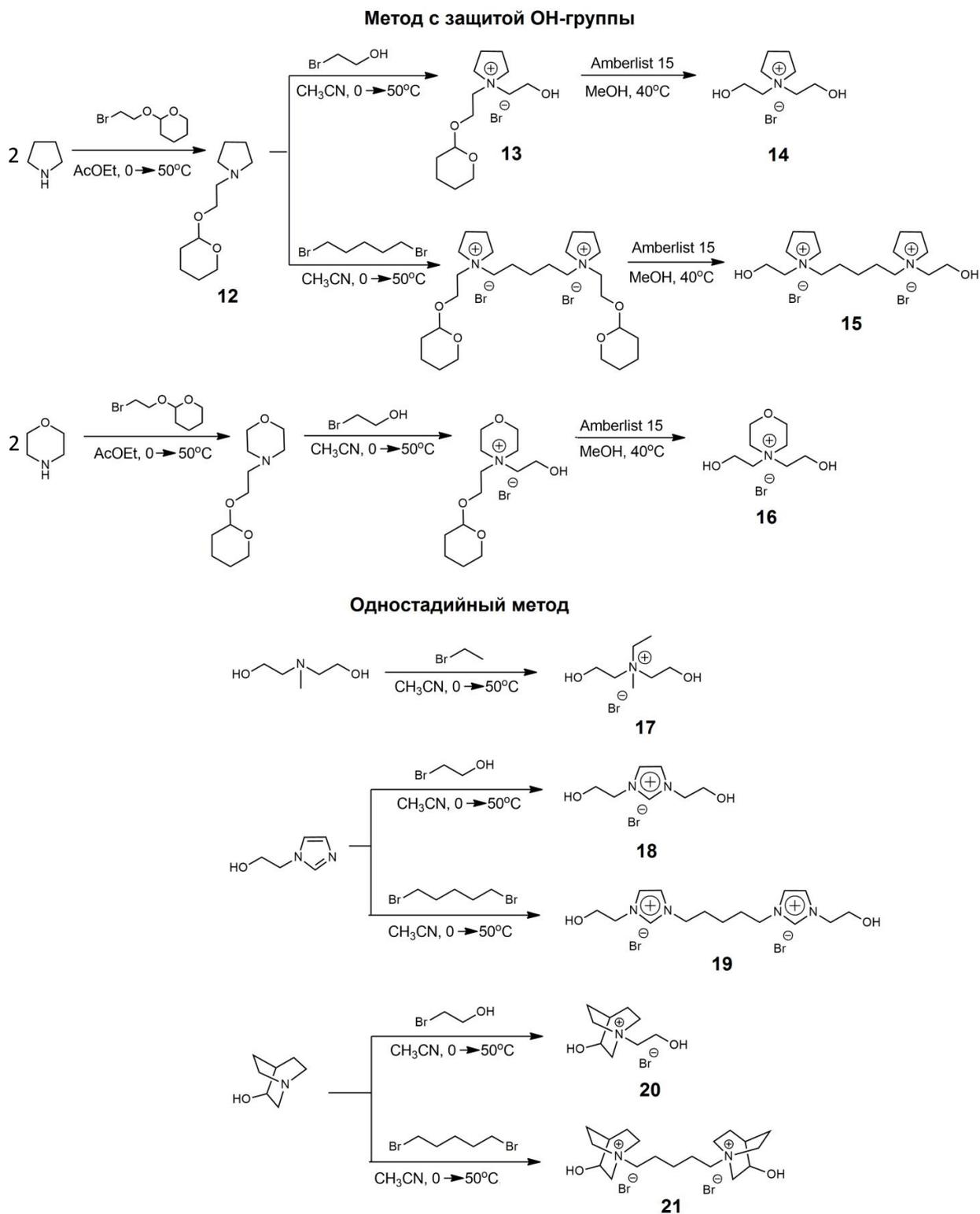


Рис. 19 Схема синтеза ионных диолов.

В обоих способах на стадии кватернизации повышение температуры от 0 °С до 50 °С проводили постепенно во избежание побочных реакций [77]. Предложенные методы отличаются от ранее описанных [22, 40] простотой очистки мономеров, высокой чистотой и выходами целевых продуктов (до 90%). Полученные мономеры **14-17**, **19-21** в большинстве своем представляют собой белые кристаллические твердые вещества с температурами плавления 216-217 °С, 238-240 °С, 100-104 °С, 264-265 °С, 110-111 °С, 204-206 °С и 291-292 °С, соответственно. Единственным исключением является мономер **18**, представляющий собой желтоватое низкоплавкое воскоподобное вещество (46-47 °С). Структура и чистота синтезированных ионных диолов были подтверждены элементным анализом, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР и ИК спектроскопией. В качестве примера спектры <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР и ИК-спектры диола **14** показаны на рис. 20. В ИК спектре диола **14** (рис. 20, в) наблюдаются полосы при 3300 см<sup>-1</sup> (νOH, валентные колебания) и при 2996 см<sup>-1</sup> (νCH, асимметричные и симметричные колебания) [112]. ИК спектр мономера **14** также содержит полосы 1483, 1451 см<sup>-1</sup> (νCC) и 1405, 1107 см<sup>-1</sup> (νCN), соответствующие колебаниям пирролидиниевого кольца.

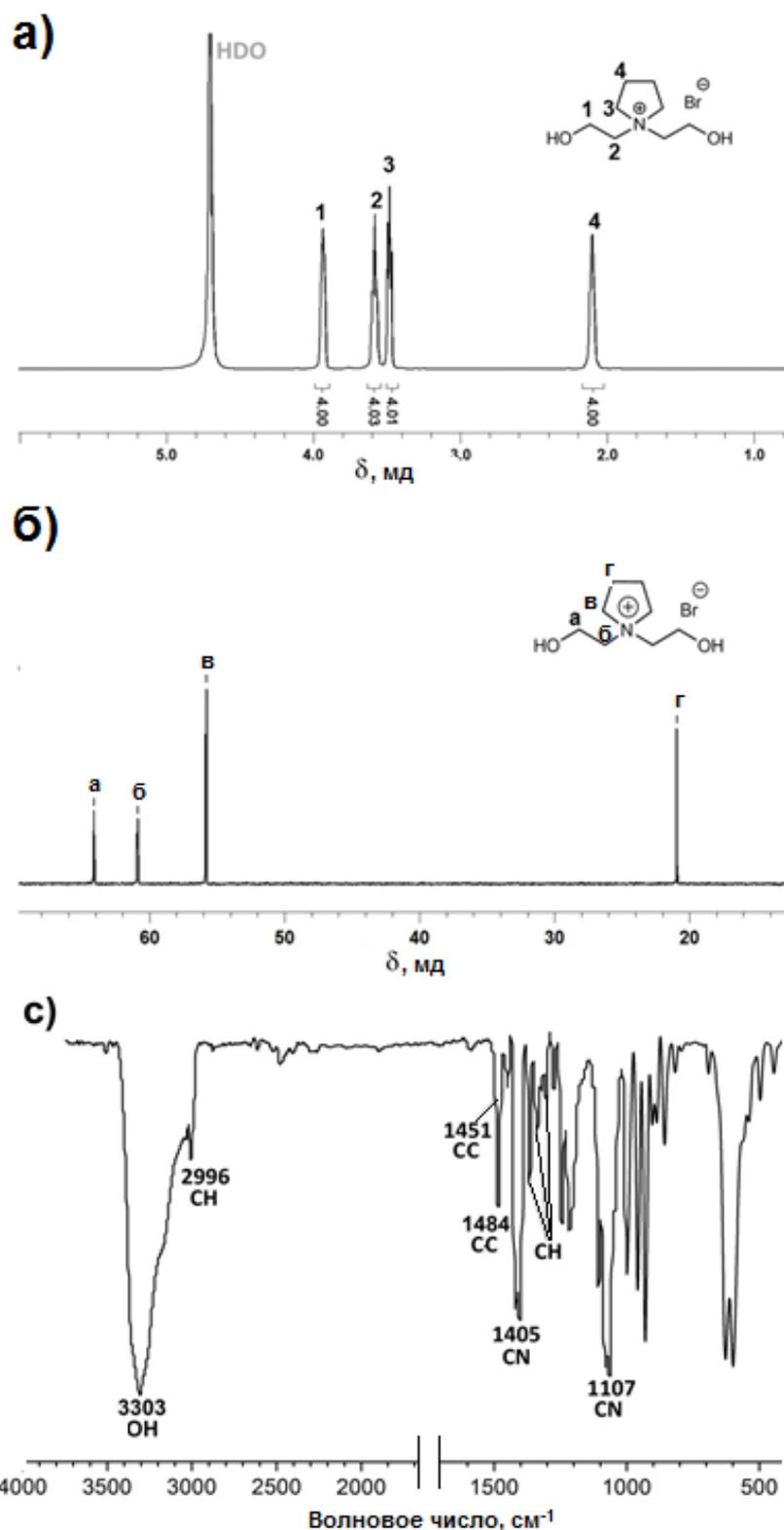


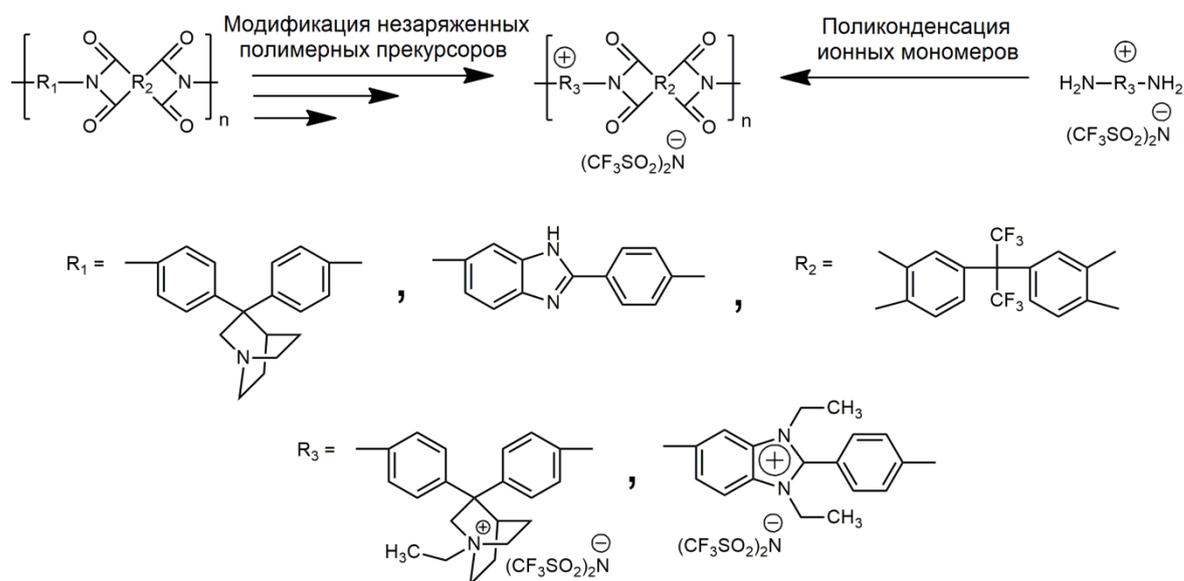
Рис.20  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектры диола

В соответствии с количеством катионов ионные диолы **14-21** можно классифицировать как моно- (рис. 19, **14**, **16** и **17**, **18**, **20**) и дикатионные (рис. 19, **15** и **29**). Также их можно разделить на алифатические (Рис. 19, **14-17**) и ароматические (Рис. 19, **20**, **21**).

## 2.2. Поли(ионные жидкости).

### 2.2.1. Ионные полиимиды.

Синтез полиимидов был проведен двумя различными способами: модификацией незаряженных полимерных прекурсоров и поликонденсацией ионных диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот (рис. 21).



Каждый из двух упомянутых методов обладает своими достоинствами и недостатками. В связи с этим, в рамках диссертационного исследования, были реализованы оба способа получения ПИЖ, и проведено сравнение их между собой.

#### 2.2.1.1. Синтез полиимидов.

##### *Модификация незаряженных полиимидов.*

Как было показано в литературном обзоре, такой метод синтеза ПИЖ, как модификация незаряженных полимерных прекурсоров, практически не встречается для получения ионных конденсационных полимеров. Одним из затруднений данного метода, является ограниченная растворимость полимерных прекурсоров, особенно для такого класса высокомолекулярных соединений, как полиимиды [113]. В данной работе проблему удалось решить, выбрав в качестве одного из мономеров диангидрид 2,2-бис-(3',4'-

дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана, введение которого в основную полимерную цепь, позволяет улучшить растворимость ПИ [108].

В качестве сомономера были выбраны соединения, содержащие в своей структуре бензимидазольный (рис. 22, ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) или хинуклидиниевый (рис. 22, ПИ-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) гетероциклы. Соответствующие исходные ПИ и схемы их модификации представлены на рис. 22.

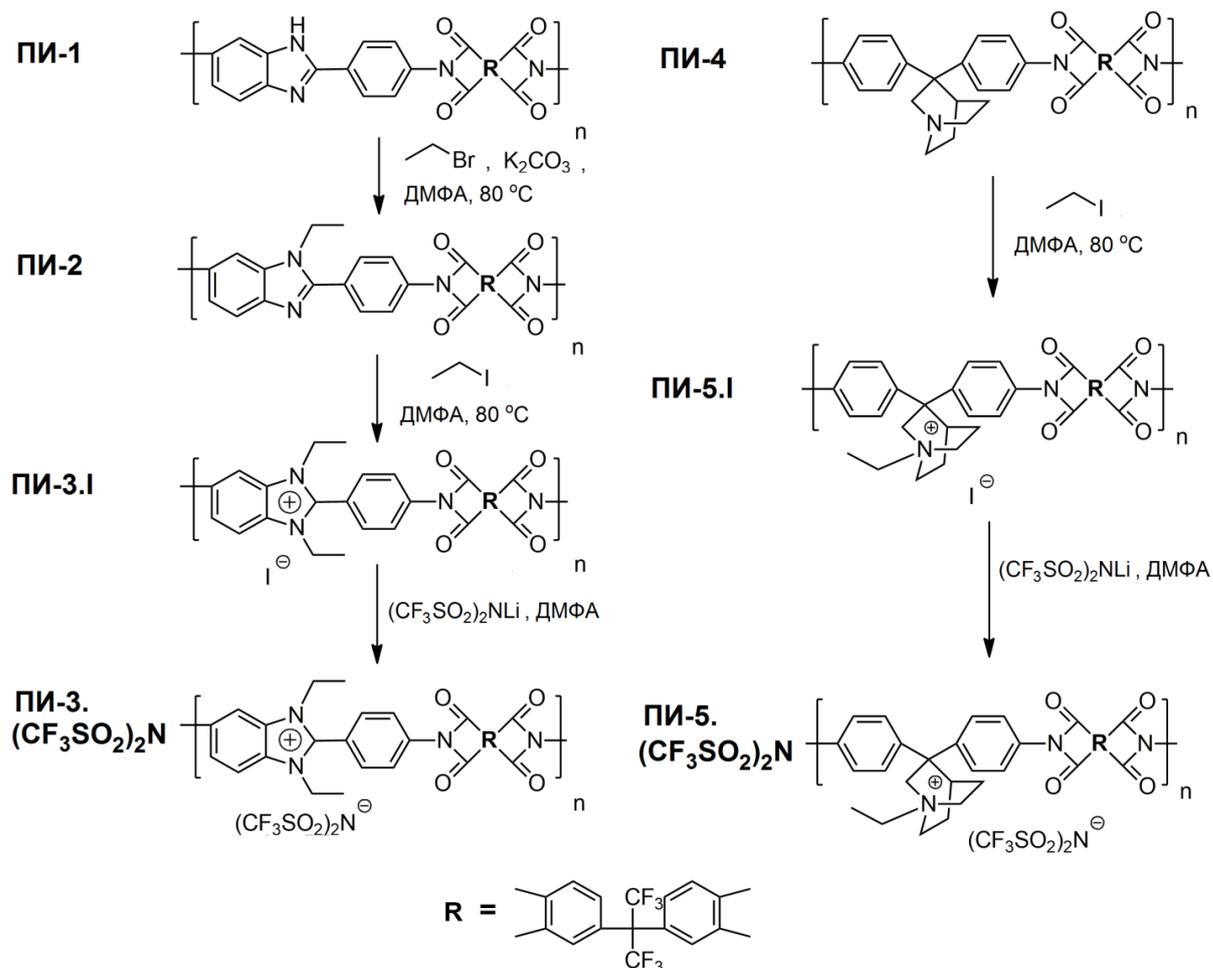


Рис. 22. Схема модификации незаряженных полиимидов.

Исходные ПИ (1 и 4) были получены одностадийной высокотемпературной полициклоконденсацией в м-крезоле при 180 °С. Оба синтезированных полимера отличались высокими значениями M<sub>n</sub> (111000 и 46000 г/моль для ПИ-1 и ПИ-4, соответственно). Данные измерения их вязкостей в ДМФА (η<sub>лог</sub> составляет 1.68 и 0.53 дл/г для ПИ-1 и ПИ-4, соответственно) дополнительно свидетельствуют о высокомолекулярной природе полученных ПИ. Структуры полимеров были подтверждены

методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР и ИК-спектроскопии. Сигналы протонов, наблюдаемые на  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах обоих полученных полимеров соответствуют их химическим формулам, представленным на рис. 24. Строение полиимидов также было подтверждено ИК-спектрами, в которых наблюдаются полосы поглощения при 1105, 1144, 1190 и 1325  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CF}$  в анионе), 1160  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CC}$ ), 1255 и 1365  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CN}$ ), 1494 и 1601  $\text{cm}^{-1}$  (колебания ароматического кольца  $\nu\text{C}=\text{C}$ ), 1787  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные колебания  $\nu\text{C}=\text{O}$ , имид) и 1722  $\text{cm}^{-1}$  (асимметричные колебания  $\nu\text{C}=\text{O}$ , имид). Кроме того, на ИК-спектре ПИ-1 присутствует широкая полоса при 3120  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая колебаниям NH группы в бензимидазольном кольце. В ИК-спектре ПИ-4 наблюдается сильная полоса при 1210  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям третичного амина (хинуклидиновом цикл).

Способ модификации ПИ был выбран в соответствии с типом гетероцикла: вторичного для бензимидазола или третичного для хинуклидина. Модификация ПИ-1 проведена в три стадии: 1) алкилирование этилбромидом бензимидазольного фрагмента в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в качестве депротонирующего агента, 2) кватернизация бензимидазольного кольца этилийодидом и 3) ионный обмен на  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анион. В случае ПИ-4 реакцию проводили в две стадии: 1) кватернизация хинуклидинового цикла этилийодидом и ионный обмена на  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анион.

Для достижения высоких степеней модификации полимера ПИ-1 были изучены зависимости конверсии реакции от ее продолжительности и от природы депротонирующего агента. Первоначально N-алкилирование бензимидазольного фрагмента в ПИ-1 осуществляли бромэтаном, используя различные депротонирующие агенты, такие как гидрид лития ( $\text{LiH}$ ), гидрид натрия ( $\text{NaNH}$ ) и карбонат калия ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Степень алкилирования рассчитывали из отношения ароматических протонов к протонам боковой этильной группы, полученного при анализе спектров  $^1\text{H}$  ЯМР. Реакцию проводили при 80  $^\circ\text{C}$  в течение 10 ч при использовании фиксированного избытка депротонирующего агента. Установлено, что использование  $\text{LiH}$  или

NaH в течение 5 ч приводит к невысоким степеням замещения: 0.3 и 0.5, соответственно. При переходе к  $K_2CO_3$ , удалось достичь более высокой степени замещения, а именно 0.7. После определения оптимального депротонирующего агента представлялось интересным исследовать влияние продолжительности реакции на N-алкилирование ПИ-1 бромэтаном в присутствии  $K_2CO_3$  (Рис. 23).

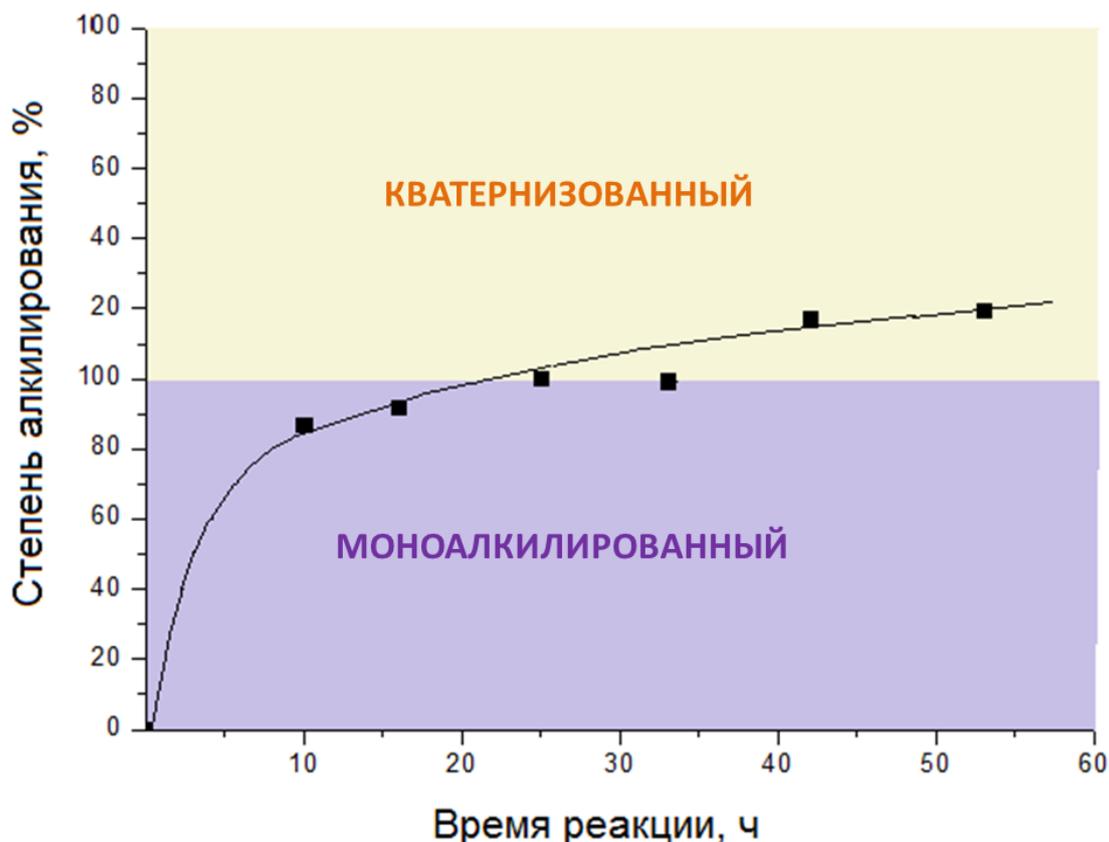


Рис.23. Зависимость степени алкилирования ПИ-1 бромэтаном в присутствии  $K_2CO_3$  от продолжительности реакции при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (ПИ-1:  $K_2CO_3:C_2H_5Br=1:1.5:8$ ).

Как следует из рис. 23, алкилирование ПИ-1 полностью протекает за 25 часов, после чего избыток бромэтана взаимодействует со вторым азотом бензимидазольного кольца, тем самым кватернизуя его. Однако с этого момента реакция замедляется и через 55 часов может быть получено не более 20% дизамещенных бензимидазольных фрагментов.

Чтобы увеличить скорость реакции, был использован более реакционноспособный галогеналкан - йодэтан. Обнаружено, что

кватернизация с йодэтаном протекает количественно за 30 часов. Следует отметить, что согласно спектрам  $^1\text{H}$  ЯМР степень модификации синтезированного ПИ-3.I составляла 96%. При этом полимер состоял на 96% из кватернизованных ионных звеньев, в то время как оставшиеся 4% представляли собой незамещенный бензимидазол.

Кватернизацию ПИ-4 проводили при использовании оптимальных условий, найденных при синтезе ПИ-3.I, а именно, а именно, 1.2 мольный избыток этилйодида, 80 °C, 30 ч (рис. 22). Это позволило синтезировать ПИ-4.I с высокой степенью алкилирования до 89% согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

После получения йодидных высокомолекулярных ПИ-3.I и ПИ-5.I, для дальнейшего их практического применения (см. раздел 2.3.1, стр.103 и раздел 2.3.2, стр. 106) было необходимо провести обмен на более делокализованный  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анион. Вследствие нерастворимости ПИ-3.I и ПИ-5.I в воде метатезисный ионный обмен проводили в ДМФА. Учитывая, что обмен происходит в ДМФА гомогенно, для достижения полноты анионного обмена использовали двойной по молям избыток соли  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ .

Полнота протекания ионного обмена была подтверждена методами ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии. На рис. 24 для сравнения приведены  $^1\text{H}$  ЯМР спектры исходных ПИ и их ионных аналогов.

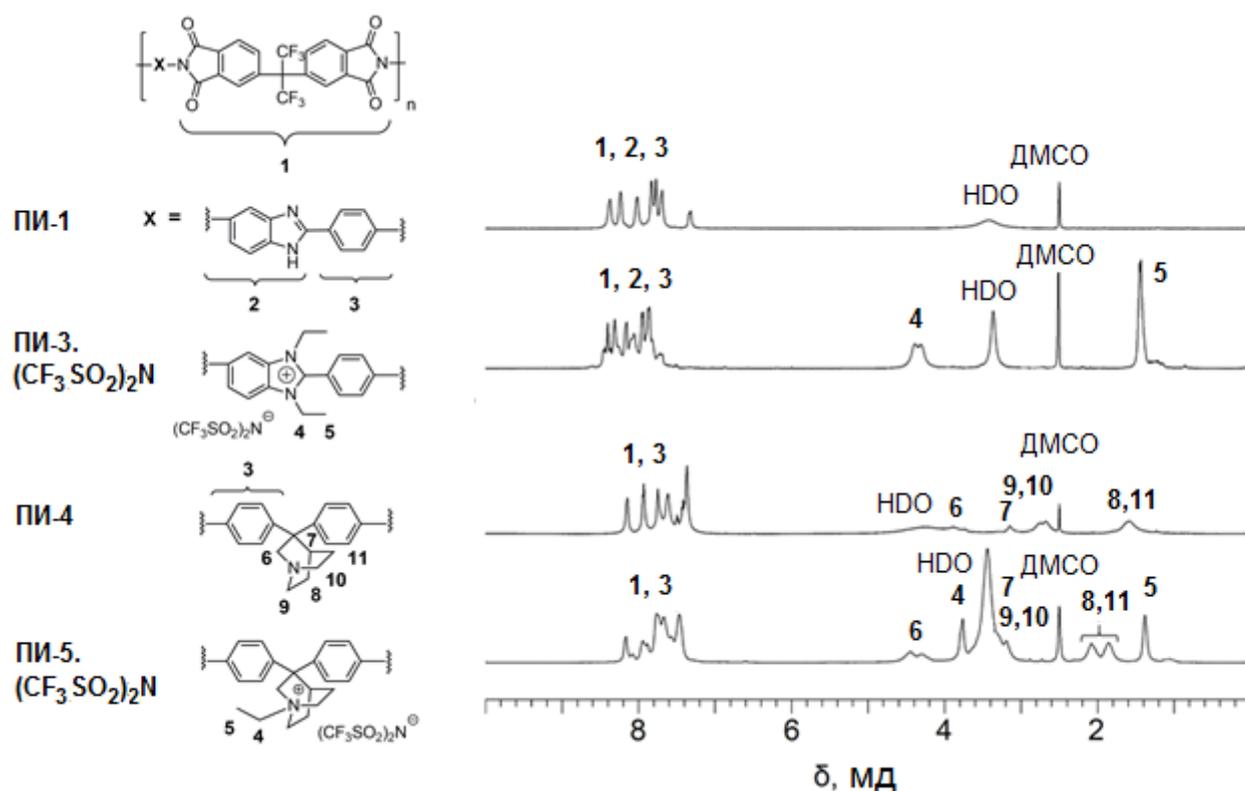


Рис. 24.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры полиимидов

В случае обоих полимеров ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и ПИ-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  на  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах наблюдается появление сигналов, соответствующих этильным группам при 4.30-4.40, 1.43 и 3.76, 1.38 м.д. для, ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и ПИ-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , соответственно. В ИК-спектрах ионных ПИ наблюдалось появление (для ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ) или усиление (для ПИ-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ) полос при 2950-2850  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих колебаниям алкильных СН. Также стоит отметить появление полос колебаний при 1347 и 1133  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1180 и 1054  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CF}$ ), относящихся к аниону  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ . В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР отмечаются сигналы этильных групп при 41.8, 14.3 и 52.8, 7.4 м.д., для ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и ПИ-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , соответственно.

Таким образом, были найдены оптимальные условия реакций, позволяющие модифицировать нейтральные ПИ-1 и ПИ-4 в их ионные формы со степенью замещения до 96% [113].

#### *Поликонденсация ионных мономеров.*

На примере реакции ионного диамина **3** и диангирида 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана были изучены различные

способы получения ионных полиимидов: высокотемпературная одностадийная полициклоконденсация и двухстадийная поликонденсация с последующей химической (каталитической) или термической циклизацией промежуточной полиамидокислоты (рис. 25).

Одностадийную полициклоконденсацию проводили в м-крезоле при 180 °С с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора. В обоих остальных случаях на первом этапе в NMP при комнатной температуре получали соответствующую полиамидокислоту, которую далее подвергали либо нагреванию до 230 °С (термическая циклизация) или взаимодействию с уксусным ангидридом и пиридином (химическая циклизация). Все ПИ были получены с количественным выходом, значения логарифмических вязкостей лежали в диапазоне 0.25-0.45 дл/г, что свидетельствует об их высокомолекулярной природе.

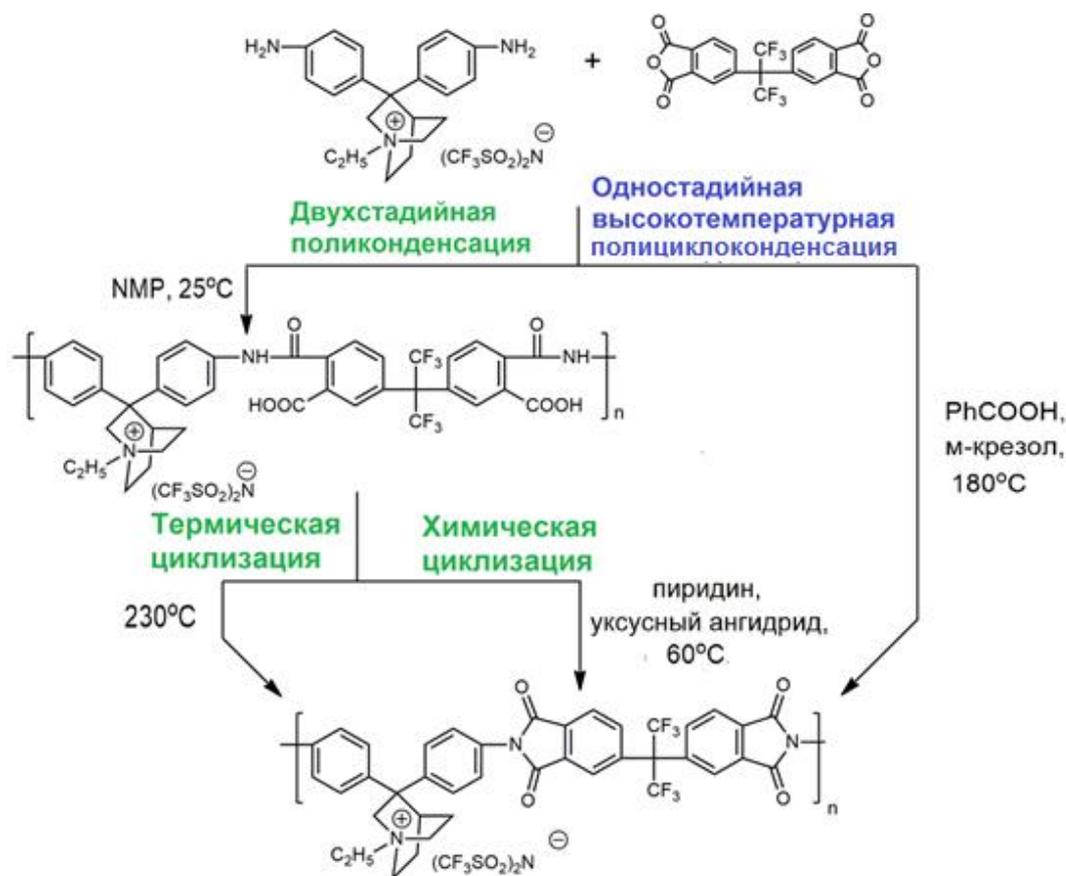


Рис. 25. Схема получения ионного ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N разными способами.

Сравнение  $\eta_{\text{лог}}$  ионных ПИ, синтезированных разными способами, позволяет сделать однозначный вывод о том, что для получения ПИ с

большей молекулярной массой ( $\eta_{\text{лог}}=0.45$  дл/г) оптимальным методом является одностадийная полициклоконденсация. На рис. 26 Представлены ИК спектры синтезированных ПИ. На спектрах всех полученных ионных ПИ присутствуют полосы при  $1795$  и  $1700$   $\text{см}^{-1}$  (симметричные и асимметричные  $\nu\text{C}=\text{O}$ , имид), при  $2850$ - $2900$   $\text{см}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}$ , алкильные фрагменты), а также колебания характеризующие  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анион:  $1350$ - $1390$ ,  $1120$ - $1130$   $\text{см}^{-1}$  ( $\nu\text{S}=\text{O}$ ) и  $1180$ ,  $1170$   $\text{см}^{-1}$  ( $\nu\text{CF}$ ). Стоит отметить, что на ИК спектре ПИ, полученного двухстадийной поликонденсацией с химической циклизацией (рис. 26, в) присутствуют сильные полосы в области  $3100$ - $3400$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{OH}$  и  $\text{NH}$  групп амидокислоты и свидетельствующие о неполном протекании циклизации.

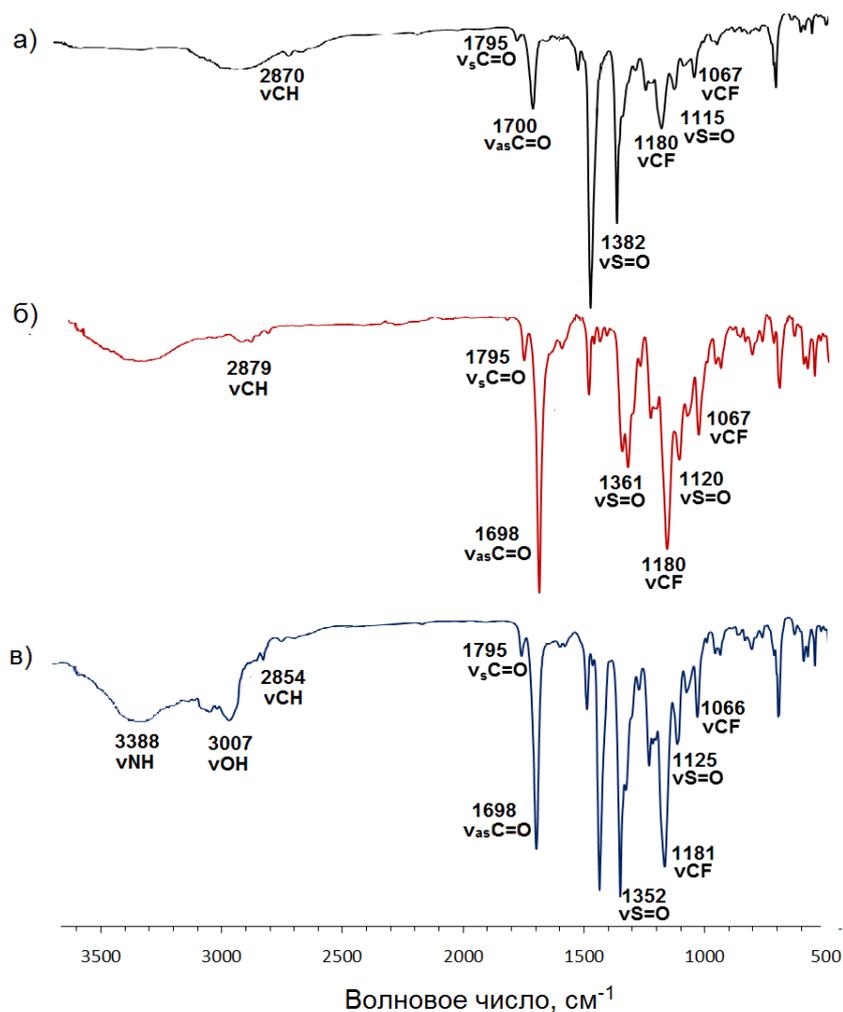


Рис.26. ИК спектры ионных ПИ, полученных разными способами: а) одностадийная ПК, б) двухстадийная ПК с термической циклизацией, в) двухстадийная ПК с химической циклизацией.

Неполное протекание (рис. 26, а, б) реакции в случае химической циклизации может быть объяснено побочными взаимодействиями уксусного ангидрида с  $(CF_3SO_2)_2N^-$  анионом по аналогии с получением несимметричного аниона  $CF_3SO_2-N^--COCF_3$  [136, 137].

Как было показано выше, способом, позволяющим получить наиболее высокомолекулярные полиимиды, является одностадийная высокотемпературная поликонденсация. Таким образом, в дальнейшем одностадийная ПК была использована для синтеза ионных ПИ, представленных на рис. 27.

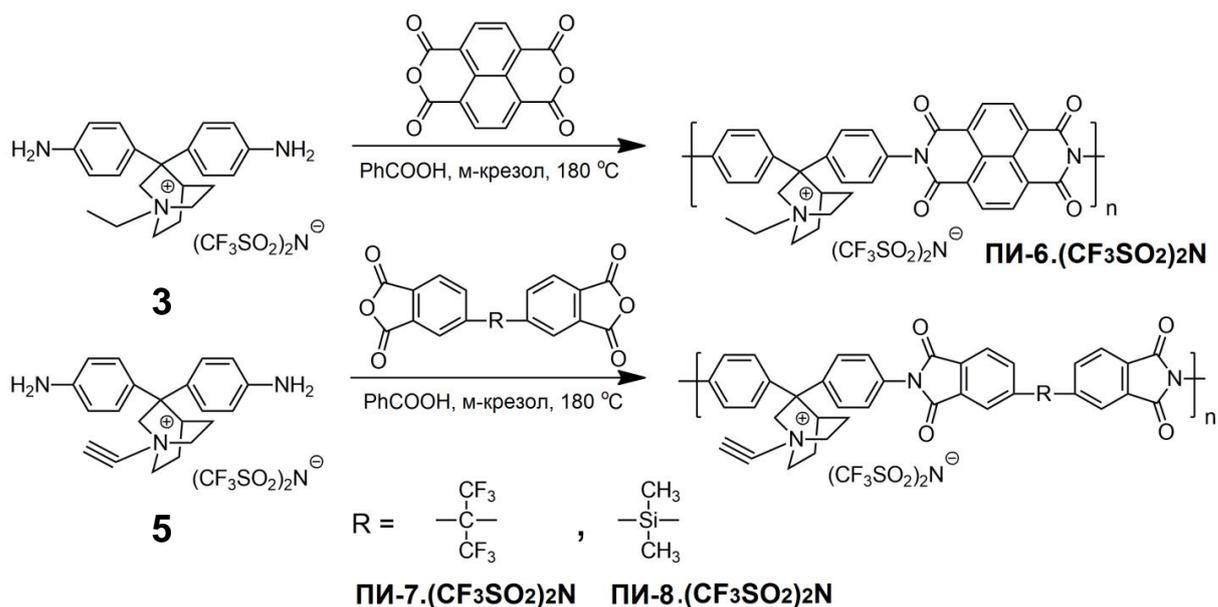


Рис. 27. Синтез ионных полиимидов одностадийной высокотемпературной поликонденсацией.

Интересно отметить, что, несмотря на наличие объемной боковой хинуклидиновой группы в мономере **3**, полимер на основе 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты обладал ограниченной растворимостью в органических растворителях. Так, было показано, что ПИ-6.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N растворяется в ДМФА, NMP и м-крезоле. По-видимому, именно этот факт и стал определяющим в невысоком значении вязкости, измеренной для него ( $\eta_{\text{лог}}=0.13$  дл/г, NMP при 25 °C). На рис. 28 представлены данные <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР и ИК-спектроскопии ПИ-6.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.

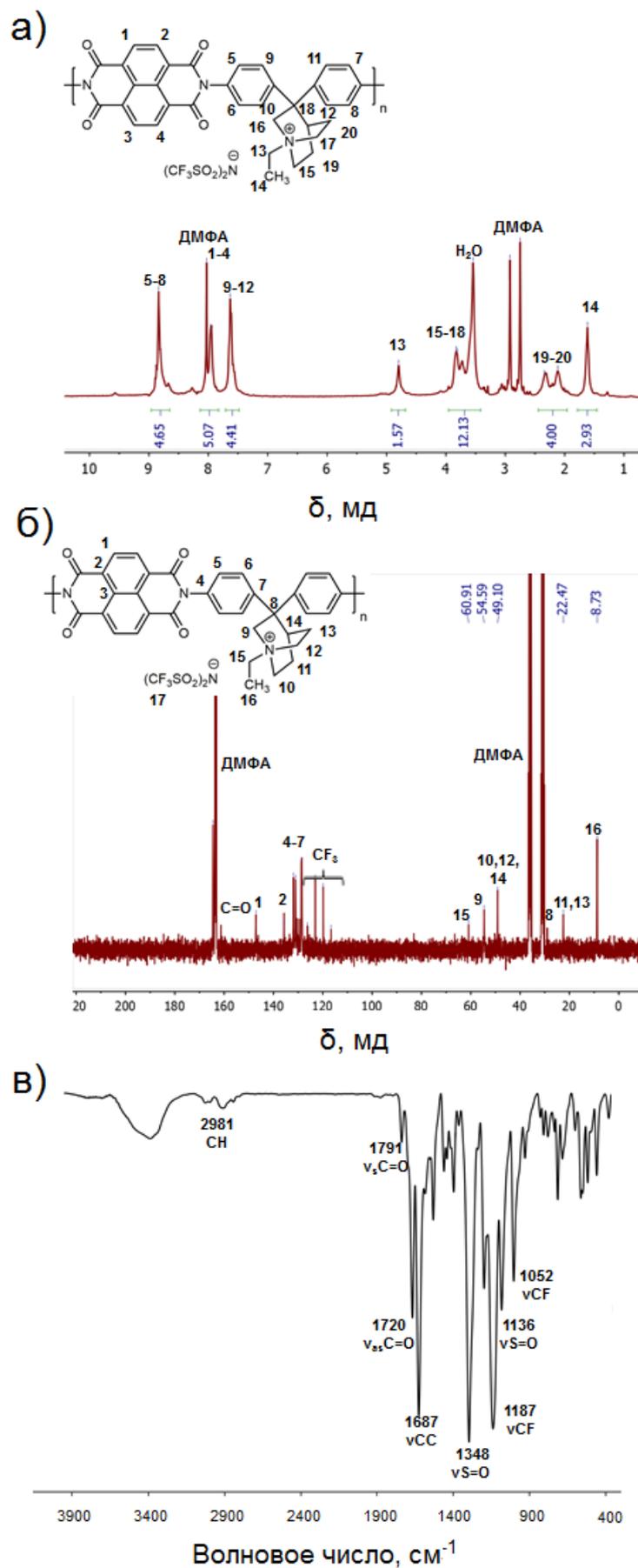


Рис.28. Данные <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР и ИК-спектроскопии для ПИ-6.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.

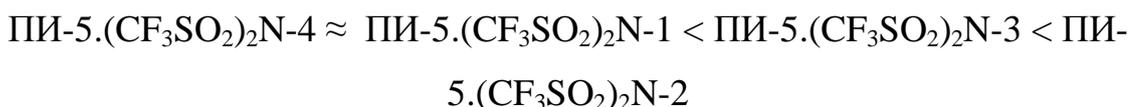
В ИК спектре присутствуют полосы поглощения при  $1791\text{ см}^{-1}$  (симметричные  $\nu\text{C=O}$ , имид) и  $1720\text{ см}^{-1}$  (асимметричные  $\nu\text{C=O}$ , имид). Также наблюдаются колебания  $\text{C-C}$  связи ароматического кольца при  $1687\text{ см}^{-1}$  и полосы при  $1348, 1136\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{S=O}$ ) и  $1187, 1052\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{CF}$ ), относящиеся к колебаниям  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  аниона.

Полимер ПИ-7. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  был получен на основе диамина **5**, содержащего две аминогруппы и терминальную тройную  $\text{C}\equiv\text{C}$  связь. Отличительной особенностью его синтеза является подбор условий, при которых полициклоконденсация протекала бы эффективно, а побочная реакция полимеризации по тройной связи отсутствовала или была подавлена. Изучение реакции мономера **5** и диангида 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана позволило установить, что лишь снижение концентрации мономеров с  $0.4\text{M}$  до  $0.22\text{M}$  приводит к получению растворимого ПИ-7. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ . В связи с тем, что данный ПИ был в дальнейшем использован для синтеза гребнеобразных полимеров, их строение будет удобно рассмотреть в соответствующем разделе (2.2.1.3, стр. 65).

### 2.2.1.2. Свойства полиимидов.

*Сравнение свойств ПИ-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , полученного разными способами*

В таблице 5 представлены молекулярно-массовые характеристики и механические свойства пленок ионного ПИ, полученного различными способами. При сравнении  $M_n$  ПИ-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , синтезированного разными методами, полиимиды можно расположить в следующий ряд, соответствующий возрастанию молекулярной массы:



Почти такую же последовательность дает сравнение и механических свойств пленок ПИ, за исключением того факта, что полимер, полученный двухстадийной ПК с химической циклизацией не образует прочных пленок.

Таблица 5. Свойства ионного ПИ-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, полученного разными способами

№	$\eta_{\text{лог}}^*$ , дл/Г	$M_w^{**}$ ( $M_w/M_n$ )	Механические свойства пленок <sup>***</sup>			Описание синтеза
			$\sigma_p$ , МПа	$E, \times 10^3$ МПа	$\epsilon, \%$	
ПИ-5. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-1	0.24	33000 (1.51)	80	1.4	5	Модификация неионного полимера
ПИ-5. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-2	0.45	112000 (2.05)	81	1.0	12	Одностадийная высокотемперату рная ПК
ПИ-5. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-3	0.33	61000 (2.09)	78	1.4	8	Двухстадийная ПК с термической циклизацией
ПИ-5. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N-4	0.25	20000 (1.50)	-*	-*	-*	Двухстадийная ПК с химической циклизацией

\* Для растворов 0.05 г полимера в 10 мл 0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА при 25.0 °С.

\*\* Согласно данным ГПХ для растворов полимеров в 0.1М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА с использованием полистирольных стандартов.

\*\*\*  $\sigma_p$  – прочность на разрыв,  $E$  – модуль прочности,  $\epsilon$  - относительное удлинение при разрыве.

Таким образом, сравнивая различные методы поликонденсации ионного диамина **3** и диангирида 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана можно сделать вывод, что наиболее предпочтительным методом синтеза ионных ПИ является одностадийная

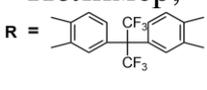
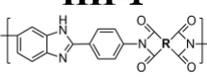
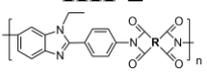
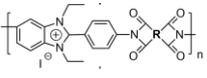
полициклоконденсация, позволяющая получить высокомолекулярный ПИ, отличающийся хорошими механическими свойствами пленок.

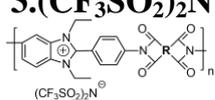
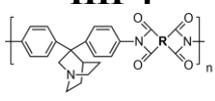
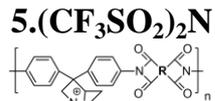
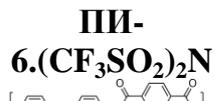
*Растворимость, термические и механические свойства ПИ.*

При изучении растворимости ионных ПИ было установлено, что такие полимеры, в целом, обладают лучшей растворимостью, чем их незаряженные аналоги. Установлено, что растворимость неионных ПИ-1, ПИ-2 и ПИ-4 в различных органических растворителях практически одинакова: оба полимера растворяются в апротонных растворителях, таких как ДМФ, ДМСО и  $\gamma$ -бутиролактоне, а также в 1,1,1,3,3,3-гексафторизопраноле и м-крезоле. При переходе к их ионным аналогам (ПИ-3.I, ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, ПИ-5.I и ПИ-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) отмечается появление растворимости в ацетоне и метаноле. Стоит отметить, что растворимость ПИ-6.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, содержащего нафталиновый фрагмент, несколько хуже остальных полимеров – он растворим в ацетоне при кипении и не растворим в метаноле.

Были изучены молекулярно-массовые характеристики ПИ, а также их термические и механические свойства (табл. 6).

Таблица 6. Свойства ионных ПИ.

Полимер, R = 	$\eta_{\text{лог}}$ , ДЛ/Г <sup>*</sup>	$M_n^{**}$ , Г/МОЛЬ	$M_w/M_n^{**}$	$T_{\text{ст}}$ , °С <sup>***</sup>	$T_{\text{разл.}}$ , °С <sup>****</sup>	Механические свойства <sup>*****</sup>		
						$\sigma_p$ , МПа	$E_p \times 10^3$ , МПа	$\epsilon$ , %
<b>ПИ-1</b> 	1.68	111000	1.70	395	460	120	2,5	40
<b>ПИ-2</b> 	1.58	124500	1.71	355	170	70	1,7	7
<b>ПИ-3.I</b> 	0.57	81000	1.55	230	170	80	2,0	5

<p><b>ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N</b></p> 	0.73	97000	1.46	305	380	110	2,7	5
<p><b>ПИ-4</b></p> 	0.53	46000	1.32	330	330	90	1.4	6
<p><b>ПИ-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N</b></p> 	0.24	22000	1.51	325	380	80	1.4	5
<p><b>ПИ-6.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N</b></p> 	0.13	-	-	380	400	-	-	-

\* Для растворов 0.05 г полимера в 10 мл 0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА при 25.0 °С.

\*\* Согласно данным ГПХ для растворов полимеров в 0.1М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА с использованием полистирольных стандартов.

\*\*\* Температура стеклования, согласно ТМА.

\*\*\*\* Температура начала потери массы, согласно ТГА (на воздухе).

\*\*\*\*\*σ<sub>р</sub> – прочность на разрыв, E – модуль прочности, ε - относительное удлинение при разрыве.

Первоначальную оценку молекулярной массы полимеров проводили по значениям логарифмической вязкости ( $\eta_{\text{лог}}$ ), измеренной в 0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА при 25.0 °С. Найдено, что для всех ионных ПИ значения логарифмической вязкости лежат в диапазоне 0.13-0.45 дл/г. Реакция кватернизации в обоих полимерах ПИ-1 и ПИ-4 сопровождалась уменьшением  $\eta_{\text{лог}}$  (табл. 6), тогда как реакции ионного обмена приводили к небольшому увеличению вязкости (табл. 6). Данные ГПХ полностью подтверждают выводы, полученные на основе анализа изменения вязкости. Так, **ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N** и **ПИ-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N**, полученные модификацией, обладают более низкими значениями  $M_n$  по сравнению с исходными незаряженными аналогами ПИ-1 и ПИ-4 (табл. 6). Такое поведение, вероятно, может быть связано как с частичным разложением, происходящим в ходе модификации, так и с некоторой потерей жесткости полимера,

возникающей в результате включения боковых алкильных фрагментов. В тоже время ПИ, синтезированный высокотемпературной полициклоконденсацией, отличается более высокими значениями  $M_n$  (табл. 5). Подводя итог, можно сделать вывод о том, что переход к ионной природе в мономерах **3** и **5** не снижает их реакционной способности в конденсации с диангидами тетракарбоновых кислот и приводит к образованию высокомолекулярных полимеров.

*Теплостойкость* ПИ была изучена методом термического механического анализа (ТМА). Из данных таблицы 6 следует, что среди незаряженных полимеров, ПИ-1 имеет более высокую температуру стеклования ( $T_{ст}$ ), чем ПИ-4, вероятно, вследствие наличия дополнительных водородных связей, образованных NH группой бензимидазола. Потеря водородных связей в ПИ-2 после алкилирования ПИ-1 приводит к уменьшению  $T_{ст}$  на 40 °С (табл. 6). Дальнейшая кватернизация и образование ионного ПИ-3.I приводит к еще большему разрыхлению упаковки полимера за счет наличия уже двух боковых цепей в каждом звене, снижая тем самым  $T_{ст}$  до 230 °С (табл. 6). В целом можно сделать вывод, что переход от нейтральных к ионным ПИ сопровождается уменьшением  $T_{ст}$  по сравнению с исходными незаряженными полимерами (табл. 6, ПИ-1 и ПИ-4, ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N и ПИ-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). Высокие значения  $T_{ст}$  для ПИ-6.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (380°С) объясняются наличием ароматического нафталинового фрагмента, который, как было показано ранее [108] увеличивает теплостойкость полиимидов.

*Термостойкость* ПИ исследована методом термогравиметрического анализа (ТГА). Найдено, что температуры начала разложения синтезированных ПИ лежат в интервале от 170 до 460 °С. В случае полимера с бензимидазольным фрагментом, перевод в ионную форму приводит к уменьшению термостойкости с 460 до 380 °С. Для ПИ на основе хинуклидиниевого мономера превращение в ПИЖ позволяет увеличить  $T_{разл}$  с 330 до 380°С. Для ионных ПИ на температуру начала разложения весомое

влияние оказывает природа аниона. Так, ионный ПИ-3.I с йодид анионом, обладает значительно меньшей термостойкостью (170 °С) по сравнению с его бистрифлиаминным аналогом (380 °С). Стоит отметить, что все синтезированные ионные ПИ с  $(CF_3SO_2)_2N$  анионом обладают высокими  $T_{разл}$  ( $>380$  °С), что характерно для катионных ПИЖ, содержащих такой тип аниона [33].

*Механические свойства пленок* полимеров ПИ-1 и ПИ-4 также представлены в таблице 6. Пленка ПИ-1 демонстрировала довольно высокую прочность на растяжение (120 МПа), модуль упругости при растяжении ( $2,5 \times 10^3$  МПа) и удлинение при разрыве (40%), по сравнению с пленкой ПИ-4 (таблица 6, строка 7). Такое различие может быть связано с введением хинуклидинового фрагмента в ПИ-4, что, возможно, препятствует образованию водородных связей и упаковке полиимидных цепей, снижая тем самым прочность пленки. Необходимо подчеркнуть, что переход от незаряженных ПИ к их ионным аналогам сопровождался неизменностью значений прочности на разрыв и удлинения. В отличие от большинства полимеризационных ПИЖ [5], ионные ПИ, синтезированные в этой работе демонстрировали способность образовывать прозрачные, прочные пленки.

### **2.2.1.3. Синтез гребнеобразных полиимидов.**

Одной из задач диссертационного исследования было получение полимера, обладающего одновременно высокой ионной проводимостью наряду со способностью образовывать прочные и эластичные пленки. Однако, вследствие низкой термостойкости, высокопроводящие полимеры, как правило, представляют собой липкую массу, не способную держать форму. В тоже время, как было показано в предыдущем разделе, ионные полимеры, полученные конденсацией, демонстрируют высокую термостойкость и способность к образованию прочных пленок.

Таким образом, было предложено объединить положительные качества различных классов ПИЖ и синтезировать гребнеобразный полимер, состоящий из основной полиимидной цепи, придающей ему

пленкообразующие свойства, и политриазольных боковых цепей для увеличения ионной проводимости (рис. 29).

В разделе «Синтез полиимидов» (п. 2.2.1.1), был описан синтез ионных полиимидов ПИ-7. $(CF_3SO_2)_2N$  и ПИ-8. $(CF_3SO_2)_2N$ , содержащих  $-C\equiv CH$  функциональную группу, открывающую возможность для их дальнейшей модификации по реакции Хьюсгерда-Мельдаля-Шарплеса. Эти полимеры были использованы в данной главе для получения ионных гребнеобразных полиимидов (рис. 29).

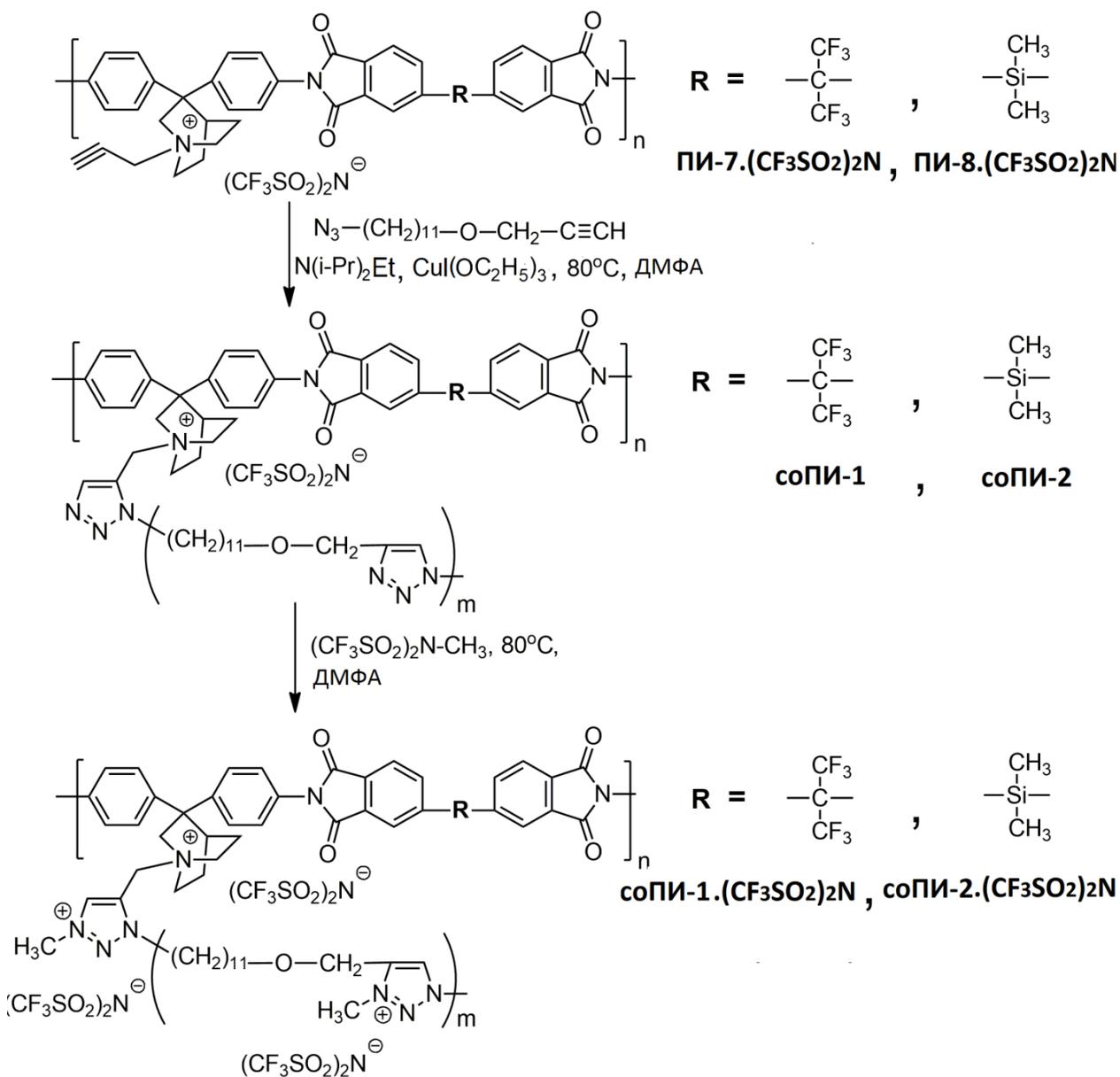


Рис.29. Синтез ионных гребнеобразных соПИ.

Модификация ПИ-7. $(CF_3SO_2)_2N$  и ПИ-8. $(CF_3SO_2)_2N$  состояла из двух стадий. Первая заключалась в поликонденсации  $\alpha$ -азид- $\omega$ -алкинового АВ

мономера, который присоединялся к терминальной тройной связи исходного полиимида. Синтез проводили из расчета, что длина боковой политриазольной цепи будет в среднем составлять 10 мономерных звеньев. Такой выбор, относительно небольшой длины политриазольной части, был обусловлен тем фактом, что небольшая молекулярная масса позволяет достичь большей ионной проводимости [13, 77]. Синтез проводили по реакции Хьюсгерда-Мельдаля-Шарплеса, заключающейся в медькатализируемом взаимодействии алкиновой и азидной группы с образованием триазольного цикла. Благодаря катализу одновалентной медью циклоприсоединение происходит ступенчато и единственным продуктом является 1,4-дизамещенный 1,2,3-триазольный цикл. В качестве основания был использован  $N(i\text{-Pr})_2\text{Et}$ . В качестве растворителя был выбран ДМФА, поскольку он хорошо растворяет как полиимид, так и политриазол. Низкая концентрация полимерного раствора (10 %) позволяла избежать сшивания цепей и способствовала относительно равномерному распределению боковых цепей. Вследствие того, что ПИ является полярным полимером, а триазол неполярным, возникала проблема растворимости получающегося продукта и образование физических гелей. После выделения полимер крайне долго (около трех суток) растворялся в ДМФА или NMP. Дальнейшую кватернизацию триазольного цикла вели в одну стадию с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NCH}_3$ , а не в две последовательные с  $\text{CH}_3\text{I}$ , затем ионный обмен с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ . Вторая стадия заключалась в кватернизации триазольных колец с помощью метил-бис(трифторметилсульфонил)имида. Получаемые на этой стадии полимеры соПИ-1. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и соПИ-2. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , в отличие от своих предшественников (ПИ-7. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , ПИ-8. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , соПИ-1 и соПИ-2), представляли собой при высаждении не типичные для полиимидов волокна, а резиноподобную массу.

Структура гребнеобразных ПИЖ была подтверждена методами  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР, ИК и КР спектроскопии. На рис. 30 представлены  $^1\text{H}$  ЯМР спектры исходного ПИ-7. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и конечного соПИ-1. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  полимеров.

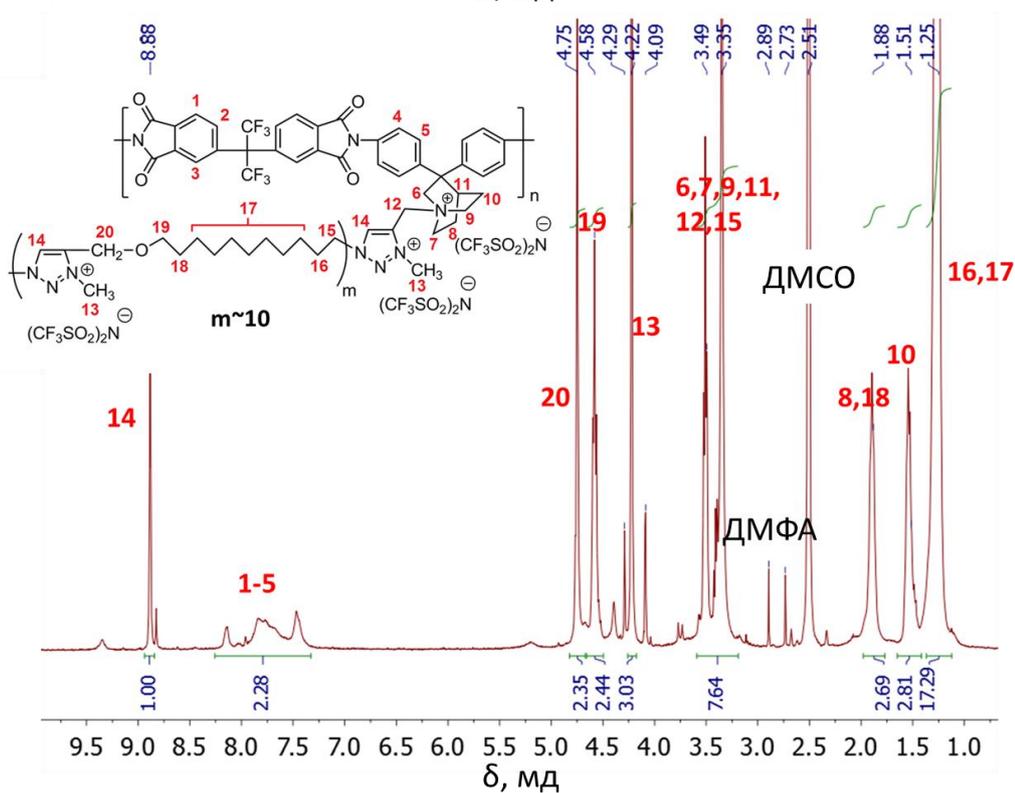
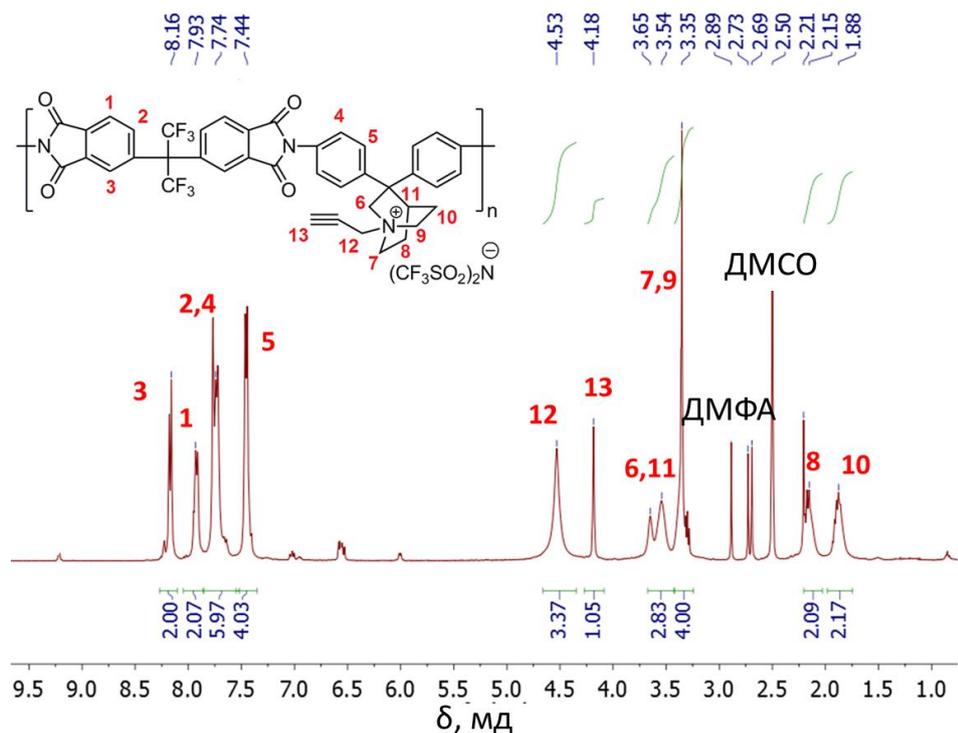


Рис.30. <sup>1</sup>H ЯМР спектры исходного ПИ-7.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (а) и конечного соПИ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (б).

Согласно рис. 30 на <sup>1</sup>H ЯМР спектре модифицированного полимера появился пик при 8.68 м.д., соответствующий протону триазольного кольца, что свидетельствует об успешности поликонденсации азидалкинового

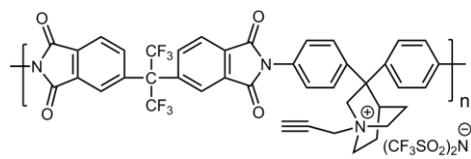
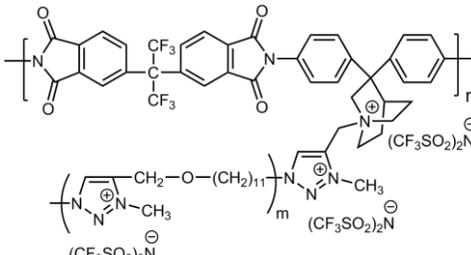
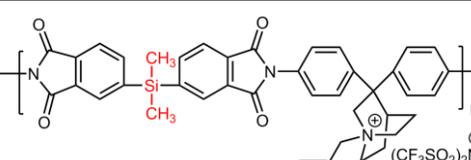
мономера. Также на это указывает появление уширенного интенсивного пика при 1.25 м.д., соответствующего протонам  $\text{CH}_2$  групп мономера, и синглета при 4.33 м.д., соответствующего протонам  $\text{CH}_3$  группы.

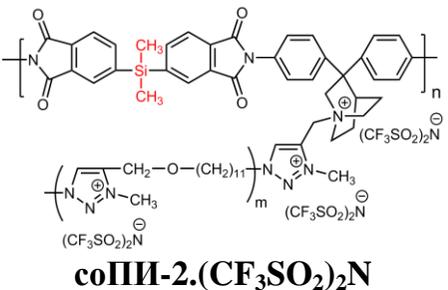
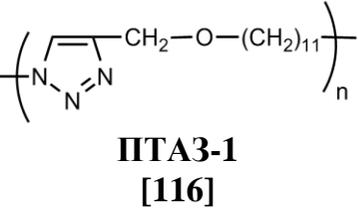
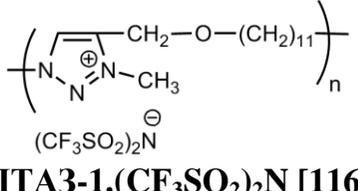
#### **2.2.1.4. Свойства гребнеобразных полиимидов.**

Исследование свойств полимеров начали с изучения их растворимости. Синтезированные соПИ, как и исходные ПИ, были растворимы в амидных растворителях (ДМСО, ДМФА, НМП), а также в ацетоне, но не растворимы в воде, MeOH,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  и углеводородах. Однако, стоит отметить, что в отличие от исходных полимеров, гребнеобразным полимерам требуется намного большее время для растворения. Например, для получения 10% раствора полимера в ДМФА в случае ПИ необходимо 1-3 ч, а в случае соПИ, понадобится 4 дня.

Изучены молекулярно-массовые характеристики, термические свойства и ионная проводимость полученных полимеров (табл. 7). Молекулярная масса синтезированных полимеров была оценена двумя методами: вискозиметрически и по ГПХ. В случае ионного ПИ-7. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , логарифмическая вязкость модифицированного полимера ниже, чем исходного ПИ ( $\eta_{\text{лог}}=0.21$  дл/г и 0.38 дл/г для соПИ-1. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и ПИ-7. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , соответственно). По данным ГПХ, молекулярная масса  $M_n$  увеличивается с 66000 г/моль для ПИ-7. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  до 90000 г/моль для соПИ-1. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ . В случае ионного ПИ-8. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , логарифмическая вязкость возрастает при переходе от исходного полимера к модифицированному. Тем не менее, по данным ГПХ происходит уменьшение молекулярной массы, сопровождающееся увеличением полидисперсности.

Таблица 7. Свойства ионных гребнеобразных ПИ.

№	Формула, шифр	$\eta_{\text{лог}},^*$ дл/г	$M_n,$ $M_w/M_n,$ г/моль**	$T_{\text{ст}},$ °C****	$T_{\text{разл.}},$ °C****	$\sigma,$ См/см *****	Механические свойства*****		
							$\sigma_p,$ МПа	$\epsilon,$ %	E, МПа
1	 <b>ПИ-7.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N</b>	0.38	66000 3.4	325 (TMA)	290	$2.3 \cdot 10^{-13}$	53	7	0.8
2	 <b>соПИ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N</b>	0.21	90000 3.0	-21	270	$1.2 \cdot 10^{-5}$	2.3	120	0.02
3	 <b>ПИ-8.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N</b>	0.41	84 000 3.8	340 (TMA)	315	$2.0 \cdot 10^{-14}$	60	10	0.8

4	 <p><b>соПИИ-2.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N</b></p>	0.67	77 000 5.2	-31	280	1.2*10 <sup>-6</sup>	2.9	140	0.02
5*****	 <p><b>ПТАЗ-1 [116]</b></p>	-	-	-8 (88)	250	-	28	207	0.3
6*****	 <p><b>ПТАЗ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N [116]</b></p>	0.31	25500 1.7	-68	310	8.5*10 <sup>-6</sup>	липкая масса		

\* Для растворов 0.05 г полимера в 10 мл 0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА при 25.0 °С.

\*\* Согласно данным ГПХ для растворов полимеров в 0.1М LiBг в ДМФА с использованием полистирольных стандартов.

\*\*\* Температура стеклования, согласно ДСК, если не указано иное (ТМА).

\*\*\*\* Температура начала потери массы, согласно ТГА (на воздухе).

\*\*\*\*\*  $\sigma$  - ионная проводимость при 25 °С.

\*\*\*\*\*  $\sigma_p$  – прочность на разрыв, E – модуль прочности,  $\epsilon$  - относительное удлинение при разрыве.

\*\*\*\*\* для сравнения

Термические свойства полученных полимеров были исследованы методами ТГА и ДСК.

*Термостойкость.* Стоит отметить, что синтезированные гребнеобразные ПИ и исходные полимеры отличаются высокой термостойкостью ( $T_{\text{разл}} > 270$  °С). При этом при переходе от исходных ПИ к их модифицированным аналогам термостойкость снижается лишь незначительно, в пределах  $\Delta T = 30$  °С (табл. 7, №2).

*Теплостойкость.* Исходные полиимиды характеризуются высокими температурами стеклования: 325-340 °С. Однако при переходе к модифицированным полимерам  $T_{\text{ст}}$  значительно снижается до -31-(-21) °С, что представляет собой значение между  $T_{\text{ст}}$  исходных ПИ (325-340 °С) и ионного политриазола (-68°С). Интересно отметить, что, несмотря на наличие в одном высокомолекулярном соединении двух разных типов полимеров – ионных полиимидов и политриазолов – наблюдается одна температура стеклования, что может свидетельствовать о хорошей совместимости этих полимеров и косвенно подтверждает гребнеобразное строение.

Поскольку целью синтеза гребнеобразных ПИ было получение полимеров, обладающих одновременно высокой ионной проводимостью и способностью образовывать прочные пленки, на следующем этапе работы были исследованы механические свойства их пленок. Как видно из данных таблицы 7, пленки на основе модифицированных ПИ, демонстрируют хорошую прочность на разрыв ( $\sigma_p = 2.3$  и  $2.1$  МПа). Исследование их эластичности показало, что ее значения для соПИ ( $\epsilon = 120$  и  $100\%$  для соПИ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N и соПИ-2.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, соответственно) значительно превышают удлинение при разрыве для исходных ПИ ( $\epsilon = 7$  и  $10\%$  для ПИ-7.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N и ПИ-8.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, соответственно) и не уступают неионным политриазолам ( $\epsilon = 207\%$  для ПТАЗ-1).

Найдено, что синтезированные соПИ обладают большей ионной проводимостью, чем исходные ионные ПИ. Это объясняется добавлением в их структуру высокопроводящего ионного политриазола  $\sigma = 0.85 \cdot 10^{-5}$  См/см

при 25°C. Также соПИ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N и соПИ-2.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N характеризуются более высокими значениями ионной проводимости ( $\sigma = 1.2 \cdot 10^{-5}$  и  $1.2 \cdot 10^{-6}$  См/см) – чем ионный политриазол ( $\sigma = 0.85 \cdot 10^{-5}$  См/см), что можно объяснить невысокой молекулярной массой (степень полимеризации около 10) триазольных фрагментов.

## 2.2.2. Ионные полиамиды.

### 2.2.2.1. Синтез полиамидов.

В предыдущей главе было показано, что наиболее высокомолекулярные ПИ образуются поликонденсацией ионных диаминов с диангидами карбоновых кислот. Аналогичным способом можно получать ПА, важнейший класс конденсационных полимеров, полиацилированием диаминов дикарбоновыми кислотами или их производными. Учитывая положительные результаты синтеза заряженных ПИ, представляло интерес и изучение образования ионных ПА на основе тех же диаминов. Ионные ПА получали реакцией диаминов **3** и **10** с различными дихлорангидами дикарбоновых кислот (рис. 31).

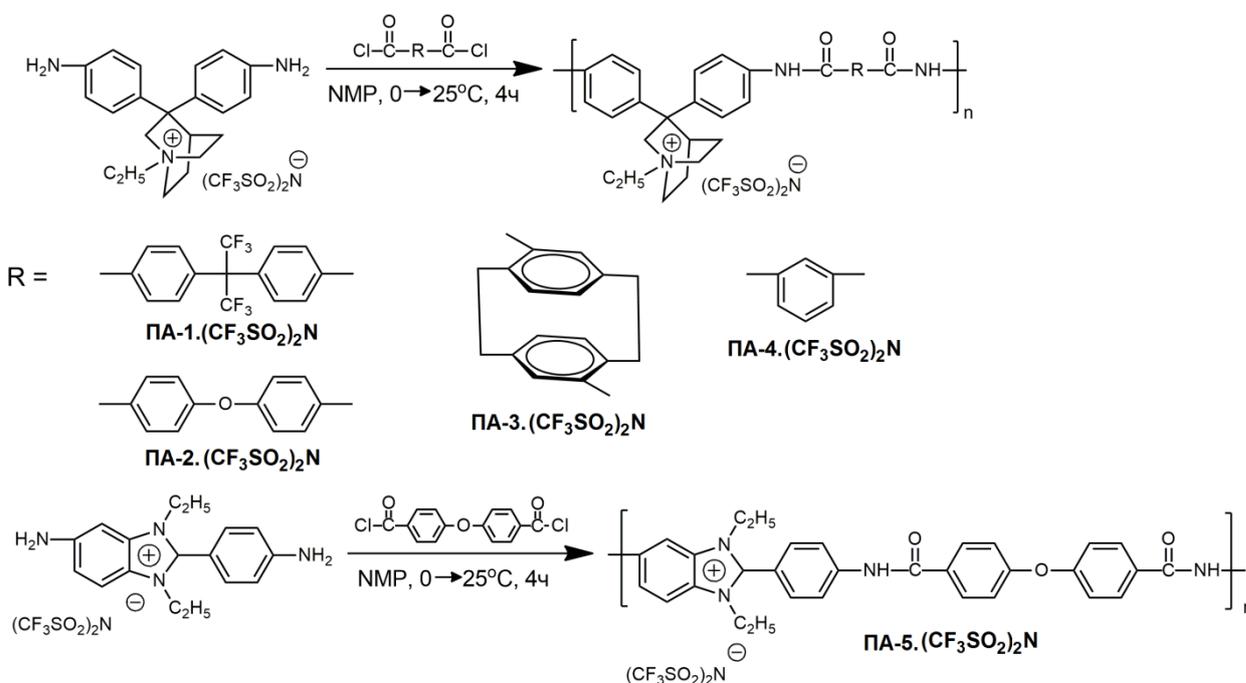


Рис.31. Схема синтеза ионных полиамидов.

Изучение реакции образования ПА начали с исследования взаимодействия диамина **3** с дихлорангидридом 2,2-бис-(4,4'-

дикарбоксидифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана. Реакцию проводили в амидном растворителе (NMP) при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  1 ч, затем при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  3 ч при концентрации мономеров 0.4 М. Строение образующегося ионного ПА было подтверждено  $^1\text{H}$  ЯМР и ИК спектроскопией (рис. 32).

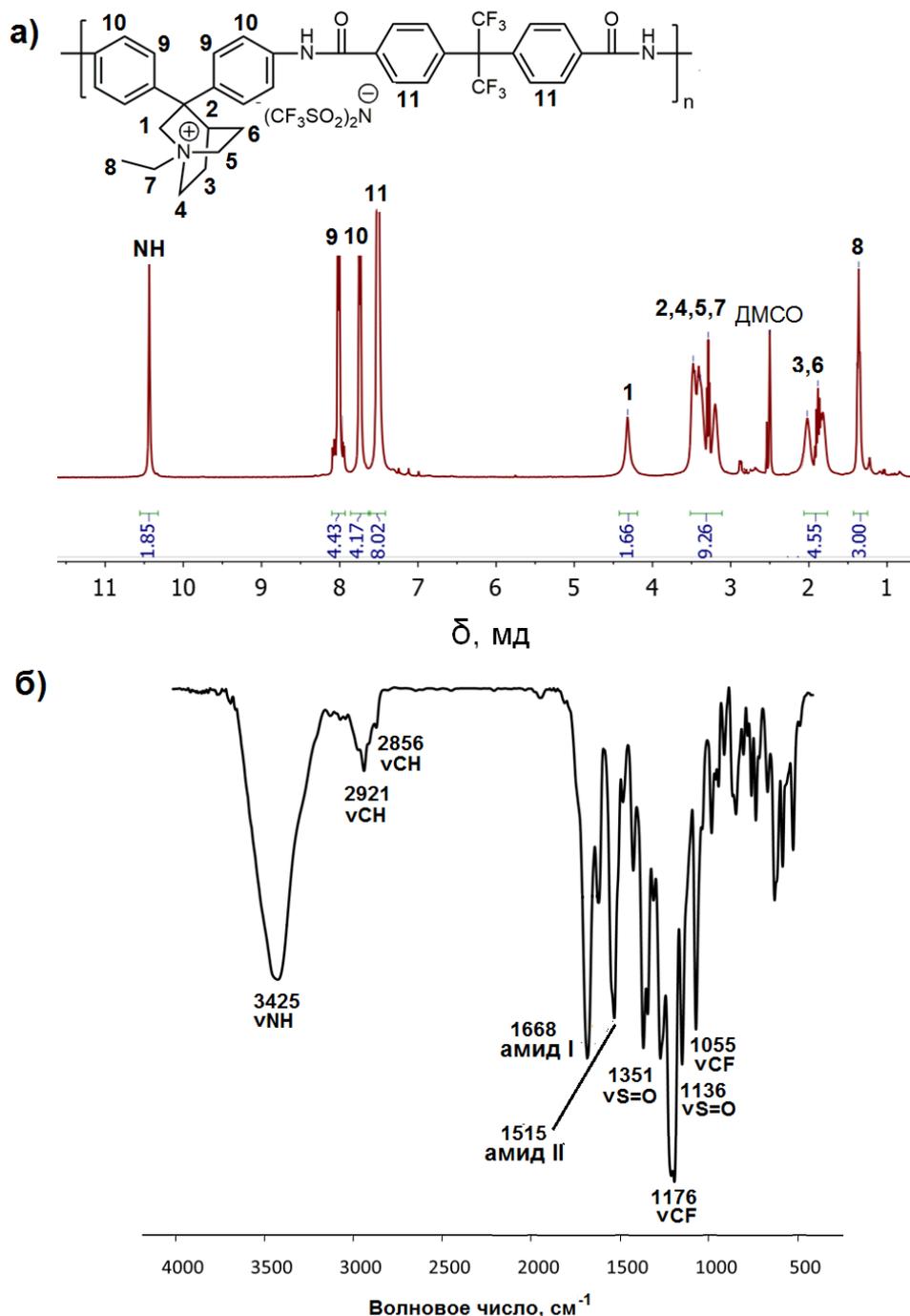


Рис.32  $^1\text{H}$  ЯМР (а) и ИК (б) спектры ПА-1. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ .

Появление сигналов при 10 м.д., соответствующим NH протонам амидной связи, а также исчезновение сигналов в области 5-6 м.д.,

соответствующих NH протонам мономера, свидетельствует об образовании полиамида.

На ИК спектре полученного полимера наблюдаются следующие полосы поглощения (рис. 32, б): при  $3425\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ), при  $2921$  и  $2856\text{ см}^{-1}$  (колебания алкильных групп  $\nu\text{CH}$ ), колебания при  $1668$  ( $\nu\text{C=O}$ , амид I) и  $1515$  ( $\nu\text{C=O}$ , амид II)  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы, соответствующие аниону бис(трифторметансульфонил)имида: при  $1351$  и  $1136\text{ см}^{-1}$  (асимметричные и симметричные колебания  $\nu\text{S=O}$ ) и полосы при  $1176$  и  $1055\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{CF}$ ).

Как было показано в разделе 2.2.1.1 (синтез ПИ) природа нейтрального мономера существенно влияет на скорость реакции и ММ получаемого ионного ПИ. Исходя из этого, представлялось интересным исследовать образование ионных ПА при взаимодействии диамина **3** с дихлорангидридами [2,2]-парациклофан-4,16-дикарбоновой, *изо*-фталевой и 4,4'-оксидибензойной кислот (рис. 31).

Молекулярную массу ПА оценивали по значениям логарифмической вязкости и ГПХ. Логарифмическая вязкость полученных ПА находится в диапазоне от 0.15 до 0.35 дл/г и коррелирует с данными, полученными по ГПХ. Так наименьшей величиной  $\eta_{\text{лог}}$  и наименьшей  $M_n$  характеризуется ПА-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, а наибольшей вязкостью и, соответственно, молекулярным весом, обладает ПА-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N. Интересно отметить, что ПА-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, в отличие от близкого по строению ионного ПИ, не был способен образовывать прочные пленки. С другой стороны, отсутствие пленкообразующих свойств может быть объяснено природой мономеров. С целью получения высокомолекулярных пленкообразующих ПА было произведено варьирование природы дихлорангидрида. Среди различных ароматических дихлорангидридов ионные ПА, способные образовывать прочные пленки, были получены производным 4,4'-оксидибензойной кислоты [109].

### 2.2.2.2. Свойства полиамидов.

При изучении растворимости ионных полиамидов, было обнаружено, её сходство для всех синтезированных ПА, за исключением ПА-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N. Так ПА-х.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (x=1, 2, 4, 5) растворимы в амидных растворителях (ДМФА, НМП, ДМСО), в 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол и ацетоне, а при нагревании способны растворяться в метаноле. Полимер ПА-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, возможно, вследствие наличия в нем парациклофанового фрагмента, был растворим только в ДМФА и НМП.

Термические и механические свойства полученных ПА представлены в таблице 8.

Таблица 8. Термические и механические свойства ионных полиамидов

Шифр	Структура полиамида, R =	Выход ПК, %	$\eta_{\text{лог}}$ , дл/Г*	Механические свойства пленок**		$T_{\text{разл}}$ , °C***	$T_{\text{ст}}$ , °C***	$M_w$ ( $M_w/M_n$ ) *****
				$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %			
ПА-1. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		96	0.30	хрупкая		375	285	31000 (1.63)
ПА-2. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		96	0.28	55	5	400	260	23000 (1.50)
ПА-3. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		75	0.15	хрупкая		350	230	15000 (1.43)
ПА-4. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		90	0.31	хрупкая		370	290	20000 (1.43)

ПА-5. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		97	0.35	51	7	400	290	39000 (1.80)

\* Для растворов 0.05 г полимера в 10 мл 0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА при 25.0 °С.

\*\*σ<sub>p</sub> – прочность на разрыв, ε - относительное удлинение при разрыве.

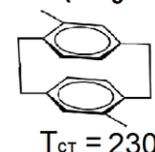
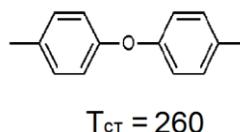
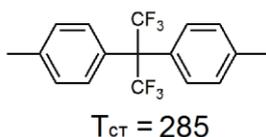
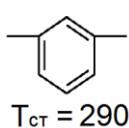
\*\*\* Температура начала потери массы, согласно ТГА (в токе азота).

\*\*\*\* Температура стеклования, согласно ДСК.

\*\*\*\*\* Согласно данным ГПХ для растворов полимеров в 0.1М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА с использованием полистирольных стандартов.

Изучены термические свойства полиамидов. *Термостойкость.* Температура начала разложения для ПА-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, ПА-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N и ПА-4. (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N практически одинакова и лежит в интервале 350-375 °С. Наибольшую термостойкость продемонстрировали ПА на основе мономера **3** и дихлорангирида 4,4'-оксидибензойной кислоты (T<sub>разл.</sub> = 400 °С).

При изучении *теплостойкости* ионных ПА найдено, что их температуры стеклования превышают больше 230 °С и варьируются в зависимости от природы дихлорангирида, которые можно выстроить в следующий ряд по уменьшению T<sub>ст</sub>:



При изучении механических свойств полимеров, было обнаружено, что среди синтезированных ПА только полимеры на основе дихлорангирида 4,4'-оксидибензойной кислоты способны образовывать прочные пленки, характеризующиеся прочностью на разрыв 51-55 МПа и относительно небольшой эластичностью – 5%.

### 2.2.3. Ионные полиуретаны.

Полиуретаны являются одним из важнейших классов конденсационных полимеров благодаря хорошим прочностным характеристикам. Полученные в данной работе ионные полиуретаны в зависимости от их свойств планировалось применять либо в качестве CO<sub>2</sub> сорбентов (полимеры в форме порошков с T<sub>ст</sub>>25 °С) или газоразделительных мембран (пленкообразующие полимеры, T<sub>ст</sub>>0 °С). Ввиду этого, представлялось интересным исследовать получение ПУ при взаимодействии ионных диолов с различными диизоцианатами, а также изучить влияние природы ионных центров и основной полимерной на термические и механические свойства полиуретанов.

#### 2.2.3.1. Синтез полиуретанов.

Изучение поликонденсации ионных диолов с различными диизоцианатами начали с исследования модельной реакции взаимодействия наиболее легко синтезируемого диола **14**, содержащего аммониевый катион, и гексаметилендиизоцианата, являющегося одним из наименее реакционноспособных из предложенных диизоцианатов (рис. 33).

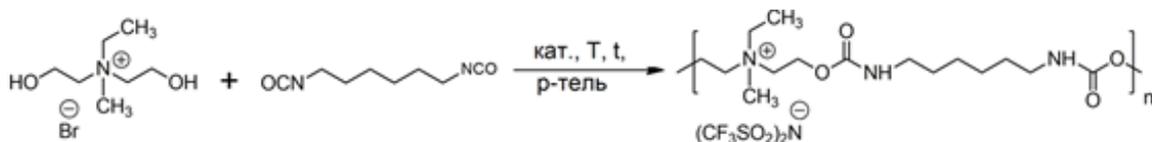


Рис. 33. Модельная реакция для оптимизации условий синтеза ПУ.

В качестве катализатора реакции использовали 2-этилгексаноата олова (II) [117]. Было исследовано влияние различных параметров реакции на молекулярный вес полимера (M<sub>n</sub>, ГПХ) и выход, что позволило определить оптимальную концентрацию катализатора, продолжительность и температуру реакции, а также природу растворителя (рис. 34).

Следует отметить, что измерения ГПХ образцов полученных полимеров с анионами бромида проводились в растворе 0.01 М LiBr в ДМФА, и молекулярные веса были рассчитаны исходя из калибровки по полистирольным стандартам. Ввиду этого представленные данные по M<sub>n</sub>

являются относительными и должны быть рассмотрены с некоторой осторожностью.

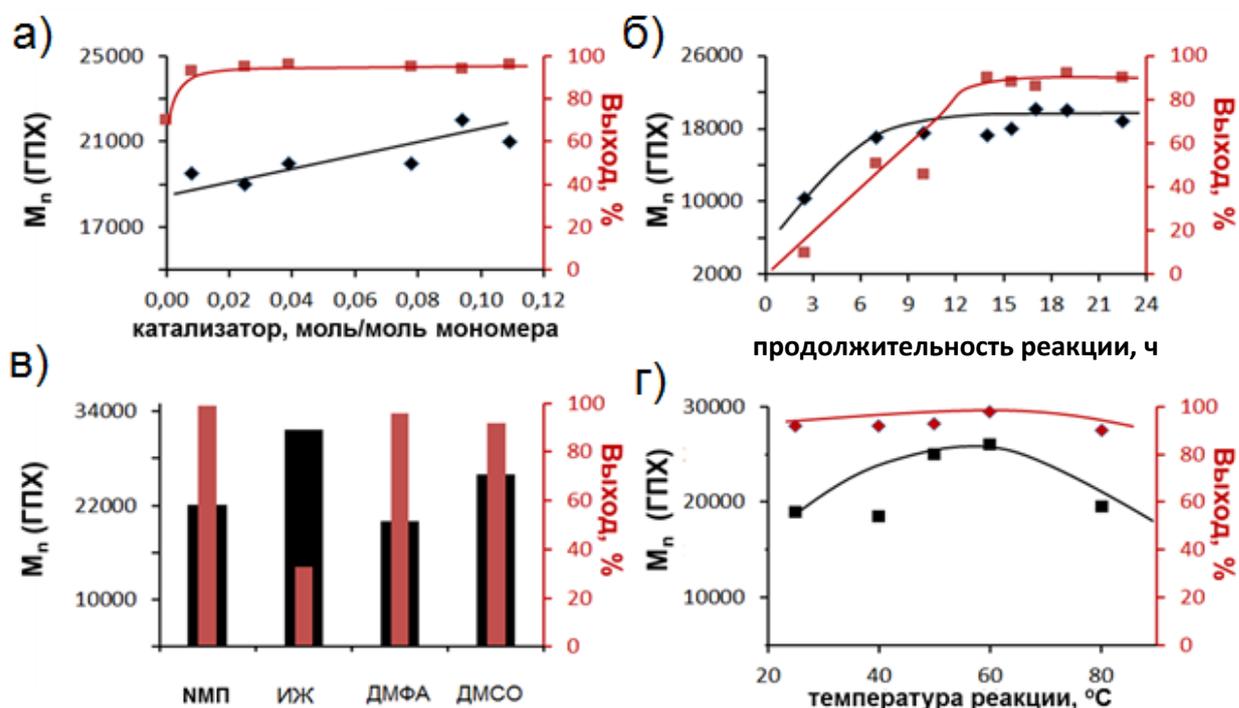


Рис. 34. Влияние условий синтеза ПУ: а) количество катализатора (ДМФА, 25 °С, 15ч); б) продолжительность реакции (ДМФА, 0.025 моль катализатора относительно 1 моль мономера, 25 °С); в) природа растворителя (0.025 моль катализатора относительно 1 моль мономера, 25 °С, 15ч); г) температура реакции (ДМФА, 0.025 моль катализатора относительно 1 моль мономера, 15ч) на  $M_n$  (черный) и выход (красный) полимера, соответственно.

Обнаружена линейная зависимость влияния концентрации катализатора на  $M_n$  (рис. 34, а). Как видно из графика, синтез ПУ возможен и в отсутствие катализатора, однако при этом выход полимера снижается до 70%, тогда как использование 2-этилгексаноата олова (II) позволяет получить выход близкий к количественному. Ввиду того, что разница между значениями  $M_n$  была незначительной, количество катализатора, равное 2,5 мол.%, было выбрано в качестве оптимального. На молекулярную массу и выход ПУ также влияла продолжительность реакции (рис. 34, б). При этом величина  $M_n$  медленно росла и становилась постоянной после 10 часов, в то время как максимальный выход реакции достигался только через 14 ч при

25 °С. График зависимости  $M_n$  от температуры представляет собой колоколообразную функцию с максимум при 60 °С (рис. 34, г). Рост молекулярной массы, наблюдаемый при повышении температуры, может быть обусловлен тем фактом, что катализаторы на основе олова становятся эффективными при температурах  $\geq 60$  °С [117]. Уменьшение значений  $M_n$  при 80 °С может быть объяснено увеличением скорости побочных реакций. Также было исследовано влияние природы растворителя на образование «модельного» ПУ (рис. 34, в). В порядке уменьшения молекулярной массы, растворители, в которых были синтезированы ПУ, располагаются следующим образом:



В то время как согласно величине выхода реакции последовательность становится обратной:



Несмотря на то, что наибольшей  $M_n$  характеризовался полимер, полученный в ИЖ, а именно, в бис(трифторметилсульфонил)имиде N-метилэтилпирролидиния, измеренный выход полимера был довольно низким, возможно, вследствие взаимодействия металлического катализатора с растворителем [118]. Таким образом, анализ полученных результатов позволяет заключить, что оптимальными условиями для получения высокомолекулярных ионных ПУ с количественным выходом являются температура - 60 °С, время - 15 ч, растворитель – ДМСО, концентрация катализатора – 0.025 моля 2- (этил) гексаноата олова (II) на 1 моль мономера. Хорошие результаты, достигнутые при синтезе «модельного» ПУ предопределили выбор оптимальных условий для получения ионных полиуретанов, отличающиеся природой катиона и основной цепи (рис. 35).

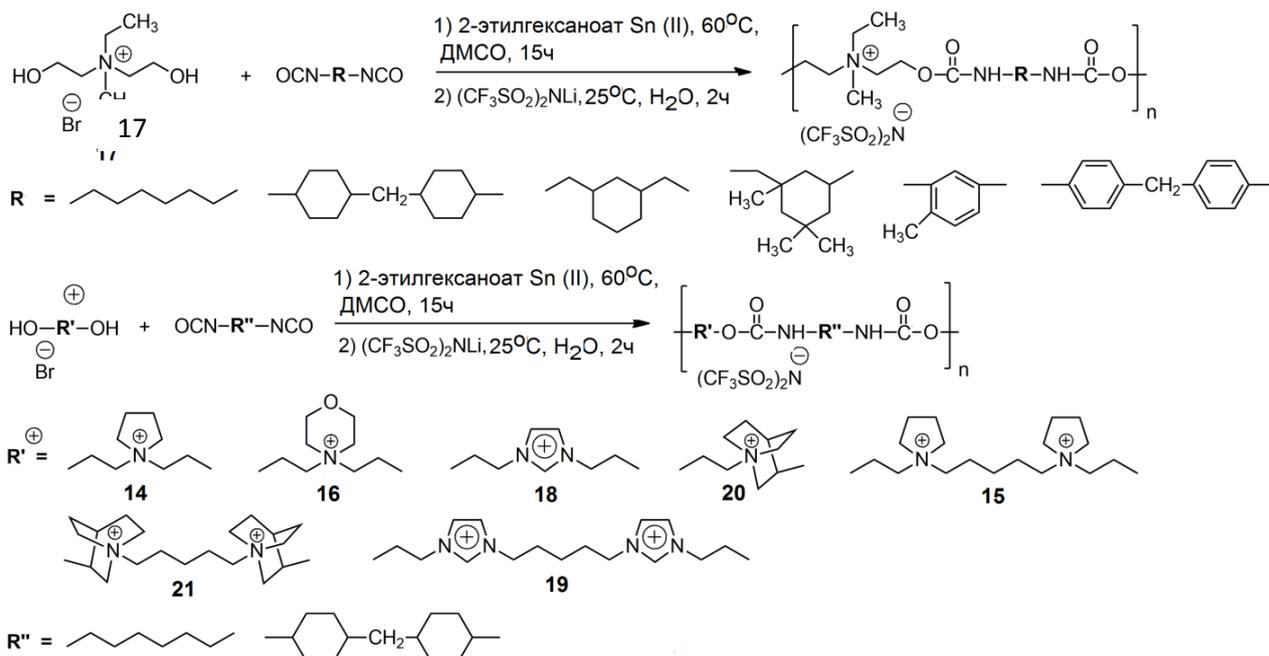


Рис. 35. Схема синтеза ионных полиуретанов.

Для изучения влияния природы диизоцианата на свойства ионных ПУ, была синтезирована серия полимеров на основе ионного диола с аммониевым катионом и различными доступными диизоцианатами: 4,4'-метилден-бис(циклогексил-изоцианатом), 4,4'-метилдендифенилдиизоцианатом, изофторондиизоцианат, 1,3-бис(изоцианатометил)циклогексаном и 2,4-толуилдендиизоцианатом. Молекулярную массу ионных ПУ оценивали методами вискозиметрии и светорассеяния, при этом в обоих случаях измерения проводили в растворе, содержащем соль  $(CF_3SO_2)_2NLi$  для подавления полиэлектролитного эффекта. Величины  $\eta_{лог}$ , измеренные для ряда ПУ, отличающихся природой диизоцианата, варьировались от 0.15 до 0.48 дл/г (табл. 9, № 1-6). Наибольшими значениями логарифмической вязкости характеризовались ПУ на основе гексаметилендиизоцианата ( $\eta_{лог}=0.36$  дл/г) и 4,4'-метилден-бис(циклогексил-изоцианата) ( $\eta_{лог}=0.48$  дл/г). Высокие значения  $M_w$  для ПУ-1. $(CF_3SO_2)_2N$  и ПУ-2. $(CF_3SO_2)_2N$ , составляющие 53000 и 23000 соответственно) наряду с пленкообразующими свойствами данных полимеров подтверждают их высокомолекулярную природу. Таким образом, было обнаружено, что наиболее высокомолекулярные полиуретаны могут

быть получены при использовании алифатических диизоцианатов, а именно, гексаметилендиизоцианата и 4,4'-метилден-бис(циклогексил-изоцианата). Ввиду этого в дальнейшем на основе этих диизоцианатов были получены две серии полимеров с различными диолами, отличающимися природой катиона. Рассматривая две группы ПУ – на основе гексаметилендиизоцианата (табл. 9, № 1, 7-13) и циклического 4,4'-метилден-бис(циклогексил-изоцианата) (табл. 9, № 2, 14-20) – можно сделать вывод, что полимеры первой группы демонстрируют меньшие ММ ( $\eta_{\text{лог}}$  в интервале 0.12-0.41 дл/г,  $M_w$  до 53000), чем полимеры из второй серии ( $\eta_{\text{лог}}=0.18-0.48$  дл/г,  $M_w$  до 80000).

Полученные бромидные формы ПУ подвергали реакции ионного обмена для замены гидрофильного галоген-аниона на гидрофобный бис(трифторметансульфонил)имид.

Отдельно была синтезирована серия ионных полиуретанов, отличающихся природой аниона (рис. 36).

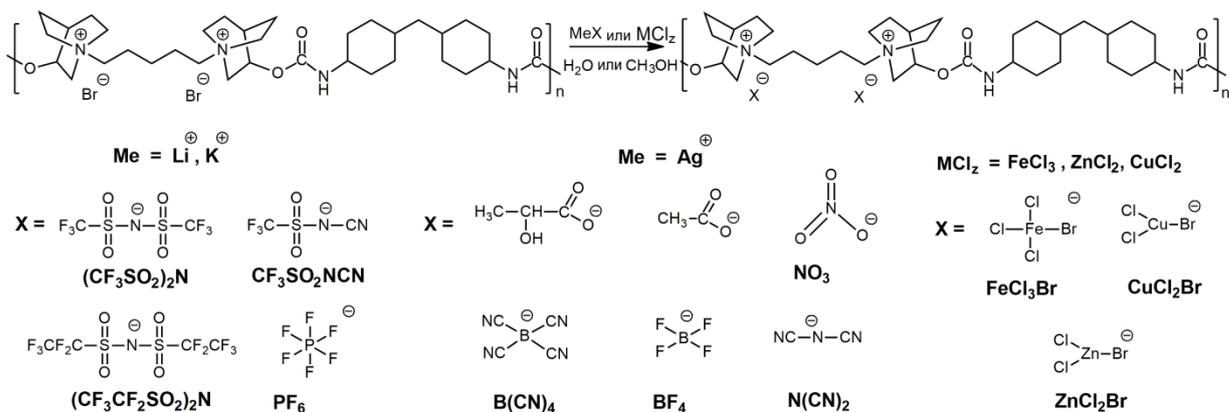


Рис. 36. Синтез ионных ПУ с различными анионами

Выбор полимера на основе диола с дихинуклидиниевыми катионами и 4,4'-метилден-бис(циклогексил-изоцианата) обусловлен тем фактом, что среди синтезированных полиуретанов с ( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>N анионом выбранные структуры позволяют достичь наилучших результатов по сорбции  $\text{CO}_2$  (см. рис. 46, стр. 114). Поскольку ранее было показано [5], что молекулярная масса может значительно влиять на некоторые физические свойства ПИЖ, все реакции ионного обмена (рис. 36) были выполнены на одной и той же партии

полиуретана. Для реакций ионного обмена применялись три синтетических подхода в зависимости от природы выбранного аниона.

Обмен на гидрофобные анионы проводили с избытком солей щелочных металлов ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-N-CN})\text{K}$ ,  $\text{KPF}_6$ ) в водной среде. При этом полимерный продукт выпадал в осадок и легко выделялся из среды реакции. Обмен на гидрофильные анионы проводили в воде с эквимолярным количеством солей серебра, с последующим центрифугированием для отделения выпавшего  $\text{AgBr}$  и удалением растворителя сублимационной сушкой. Для получения ПУ с металлсодержащими анионами к раствору полимера в метаноле добавляли два эквивалента (по отношению к мономерному звену) соответствующих кислот Льюиса, а именно,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2$ . После удаления растворителя были получены ионные ПУ, содержащие комплексные анионы.

По внешнему виду синтезированные ПИ можно разделить на 3 вида: порошкообразные (табл. 9, № 2-6, 8, 14-29 белые, № 30 - темно-красный, и № 31 - темно-коричневый), стеклообразная бесцветная масса (табл.9, №1) и медообразная липкая масса (табл. 9, №7, 9-13).

Структуры синтезированных ПУ были подтверждены методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ИК и КР спектроскопии, а также элементного анализа (таблица 18, экспериментальная часть). Чистота полученных ПУ оценивалась как 98-99%, за исключением ПУ-20. $\text{NO}_3$  и ПУ-20. $\text{BF}_4$ , содержащих остатки  $\text{AgBr}$ , которые не удалось удалить из раствора полимера даже после интенсивного центрифугирования. В качестве примера на рис. 37 приведены спектры  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК-спектры ПУ-1 с бис(трифторметансульфонил)имидным анионом.

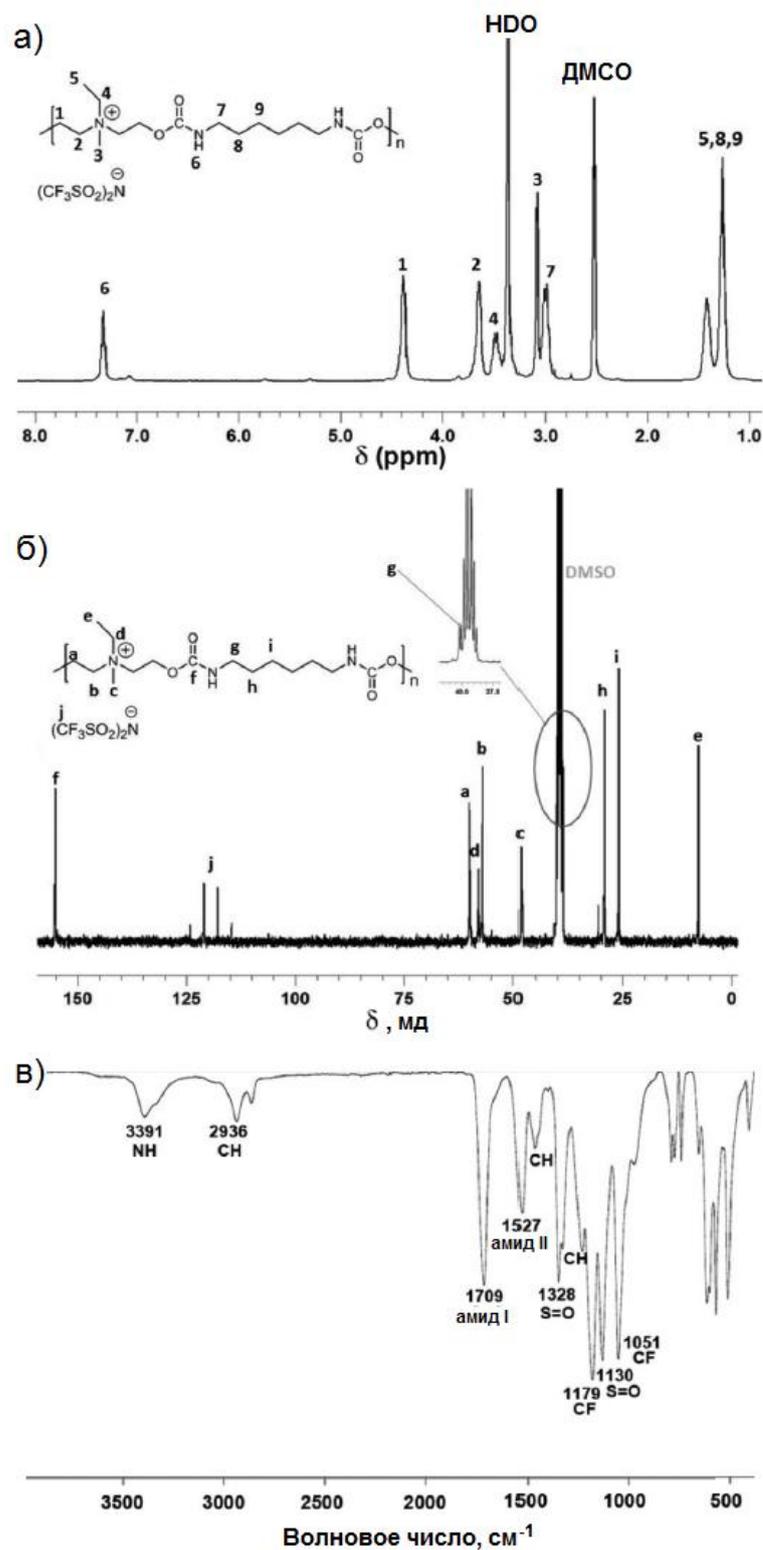


Рис.37. <sup>1</sup>H (а), <sup>13</sup>C ЯМР (б) и ИК (в) спектры ПУ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.

Образование уретановой связи для ПУ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N подтверждается наличием полос поглощения на ИК спектре при 1709 см<sup>-1</sup> (νC=O, амид I) и 1527 см<sup>-1</sup> (νC=O, амид II). Широкие полосы при 3390 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям NH-групп. Полосы поглощения при 2936 и 2862 см<sup>-1</sup> относятся к

колебаниям алкильной СН связи, другие моды колебаний  $\nu\text{CH}$  расположены при 1464, 1318 и 1229  $\text{см}^{-1}$ . В спектре также наблюдаются полосы характерные для аниона бис(трифторметансульфонил)имида: при 1328 (асимметричные  $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1179 ( $\nu\text{CF}$ ), 1130 (симметричный  $\nu\text{S}=\text{O}$ ) и 1051 ( $\nu\text{CF}$ )  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Отсутствие полос поглощения в интервале 2200-2300  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о количественной конверсии NCO групп.

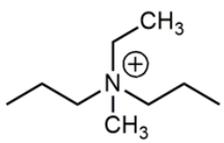
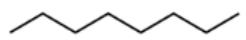
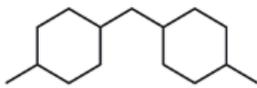
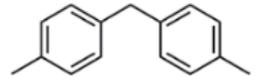
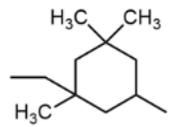
Подтверждение ионного обмена на различные анионы в зависимости от его типа проводили с помощью  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР, ИК спектроскопии и элементного анализа (табл. 18).

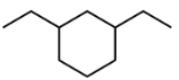
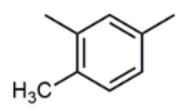
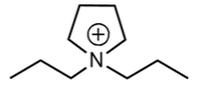
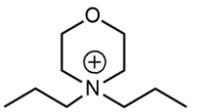
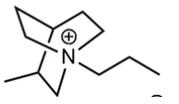
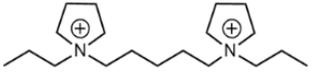
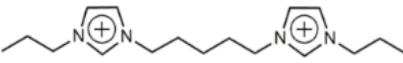
### 2.2.3.2. Свойства полиуретанов.

Исследование свойств ПУ начали с изучения их растворимости. Было обнаружено, что природа катиона в ионном диоле практически не влияет на растворимость полученных полимеров. Все ПУ с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анионом растворимы в полярных апротонных растворителях, таких как ДМФА, ДМСО, NMP, а также ацетон. Они хорошо растворимы в спиртах, таких как метанол, этанол и 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол, а при нагревании до 60  $^{\circ}\text{C}$  растворяются в ТГФ и ацетонитриле. Установлено, что все ПУ с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анионом не растворимы в воде, диэтиловом эфире и алканах. Замена  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  на такие анионы как  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  и  $\text{B}(\text{CN})_4^-$  приводила к появлению растворимости в воде, в то время как полимеры с анионами ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-N}^-$ -CN,  $\text{PF}_6^-$ ) были гидрофобными. Стоит отметить, что полимеры с  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-N}^-$ -CN,  $\text{PF}_6^-$  анионами также растворялись в ацетоне. Найдено, что растворимость ПУ с комплексными анионами на основе металлов несколько отличаются от других полимеров: они нерастворимы в воде, метаноле, ацетоне и ацетонитриле.

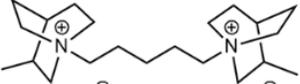
Термические, механические свойства полиуретанов, а также их молекулярно-массовые характеристики представлены в таблице 9.

Таблица 9. Свойства ионных ПУ

$\left[ \overset{\oplus}{\text{R}_1}\text{-O-C(=O)-NH-R}_2\text{-NH-C(=O)-O} \right]_n \overset{\ominus}{\text{X}}$										
№	Шифр	R <sub>1</sub> =	R <sub>2</sub> =	X =	η <sub>лог</sub> , дл/г*	T <sub>ст</sub> , °C **	T <sub>разл</sub> , °C ***	M <sub>w</sub> ****	Механически е свойства пленок	
									σ <sub>p</sub> , **** МПа	ε, **** %
1	ПУ-1. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N			(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	0.36	12	225	53000	0.13	>800
2	ПУ-2. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.48	54	255	23000	29.7	600
3	ПУ-3. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.15	60	260	-	хрупкая	
4	ПУ-4. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.19	30	255	-	хрупкая	

5	ПУ-5. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.15	38	250	-	хрупкая	
6	ПУ-6. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.25	68	265	20000	хрупкая	
7	ПУ-7. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N			(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	0.41	19	230	-	липкая	
8	ПУ-8. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.34	35	235	-	0.6	600
9	ПУ-9. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.19	12	255	-	липкая	
10	ПУ-10. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.17	19	225	-	липкая	
11	ПУ-11. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.18	-22	240	-	липкая	
12	ПУ-12. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.18	-1	260	-	липкая	

13	ПУ-13. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.12	10	240	-	липкая	
14	ПУ-14. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N			(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	0.36	62	230	45000	хрупкая	
15	ПУ-15. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.18	76	225	-	хрупкая	
16	ПУ-16. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.20	30	230	-	хрупкая	
17	ПУ-17. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.18	74	240	-	хрупкая	
18	ПУ-18. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.40	20	230	-	хрупкая	
19	ПУ-19. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				0.28	55	230	80000	2.0	540
20	ПУ-20. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N				(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	0.20	58	230	9000	хрупкая
21	ПУ-20. CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NCN			CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> -N-CN	-	78	270	-	хрупкая	

22	ПУ-20. (CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N			(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	-	58	275	-	хрупкая
23	ПУ-20. PF <sub>6</sub>			PF <sub>6</sub>	-	50	275	-	хрупкая
24	ПУ-20. BF <sub>4</sub>			BF <sub>4</sub>	-	30	275	-	хрупкая
25	ПУ-20. B(CN) <sub>4</sub>			B(CN) <sub>4</sub>	-	48	260	-	хрупкая
26	ПУ-20. N(CN) <sub>2</sub>			N(CN) <sub>2</sub>	-	49	240	-	хрупкая
27	ПУ-20. NO <sub>3</sub>			NO <sub>3</sub>	-	48	270	-	хрупкая
28	ПУ-20. CH <sub>3</sub> COO			CH <sub>3</sub> COO	-	42	155	-	хрупкая
29	ПУ-20. CH <sub>3</sub> CH(OH) COO			CH <sub>3</sub> CH(OH)COO	-	34	210	-	хрупкая
30	ПУ-20.			FeCl <sub>2</sub> Br	-	63	265	-	хрупкая

	FeCl <sub>3</sub> Br								
31	ПУ-20. CuCl <sub>2</sub> Br			CuCl <sub>2</sub> Br	-	56	260	-	хрупкая
32	ПУ-20. ZnCl <sub>2</sub> Br			ZnCl <sub>2</sub> Br	-	39	260	-	хрупкая

\* Для растворов 0.05 г полимера в 10 мл 0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА при 25.0 °С.

\*\* Температура начала потери массы, согласно ТГА (на воздухе).

\*\*\* Температура стеклования, согласно ДСК.

\*\*\*\* Методом светорассеяния в 0.1 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА.

\*\*\*\*\*  $\sigma_p$  - прочность на разрыв,  $\epsilon$  - относительное удлинение при разрыве.

*Термические свойства* ионных ПУ изучались методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) (табл. 9). При рассмотрении термостойкости ПУ с различными диизоцианатами (табл. 9, № 1-6) было обнаружено, что ионные полимеры на основе ароматических диизоцианатов (табл. 9, № 3, 6) обладают более высокими значениями температуры стеклования, чем их алифатические аналоги (табл. 9, № 1, 2, 4, 5). Сравнивая значения  $T_{ст}$  для двух серий ПУ на основе гексаметилендиизоцианата (табл. 9, № 1, 7-13) и 4,4'-метилена-бис (циклогексил-изоцианата) (табл. 9, № 2, 14-20), можно сделать вывод, что независимо от природы ионного диола, использование циклоалифатического диизоцианата приводит к повышению термостойкости соответствующих ПУ. В зависимости от природы катиона для обеих серий ПУ на основе монокатионных диолов (табл. 9, № 1, 7-13 и 2, 14-20) значения  $T_{ст}$  варьируются в широких пределах: от 12 до 76 °С, а общая зависимость термостойкости в зависимости от катиона в полимере может быть представлена следующим образом:

морфолиниевый > хинуклидиниевый > пирролидиниевый >  
аммониевый > имидазолиевый

Таким образом, ПУ с ароматическим катионом имидазолия продемонстрировали  $T_{ст}$  ниже, чем полиэлектролиты, содержащие алифатические катионы (пирролидиний, морфлиний, хинуклидиний или аммоний). Однако для полимеров на основе дикатионных диолов последовательность меняется: наименьшими температурами стеклования обладают ПУ, синтезированные при использовании алифатического дипирролидиниевого катиона (табл. 9, № 11, 18). В целом, переход от монокатионов к дикатионам, т.е. увеличение количества зарядов в расчете на мономерное звено, приводит к уменьшению температуры стеклования.

Среди ПУ, отличающихся типом аниона, температуры стеклования варьируются в широких пределах от 34 до 78 °С. Принимая во внимание тот факт, что  $M_w$  и  $M_w/M_n$  для данных полимеров идентичны, наблюдаемая разница в  $T_{ст}$  объясняется исключительно влиянием природы аниона. При

этом самые низкие  $T_{ст}$  были получены для ПУ с  $BF_4$  и лактатными анионами, а самые высокие - для ПУ с асимметричным анионом  $CF_3SO_2-N-CN$  (табл. 9, № 24 и 29). В целом, ПУ с гидрофобными анионами обладают большей термостойкостью, по сравнению с полимерами на основе гидрофильных анионов (табл. 9, № 21-23 и 24-32).

Таким образом, получению наиболее термостойких ионных ПУ способствует использование ионного диола с катионом морфолина в сочетании с 4,4'-метиленбис(циклогексил-изоцианатом), и наоборот, для синтеза ПУ, обладающих низкими  $T_{ст}$ , оптимальным является сочетание дикатионного диола с гибким алифатическим спейсером и гексаметилендиизоцианата.

Была изучена *термостойкость* синтезированных ПУ. Для большинства полиуретанов  $T_{разл}$  колеблется от 225 °С до 275 °С, при этом ярко выраженных зависимостей от структуры ионного диола и диизоцианата не наблюдается (табл. 9). Исключение составляют полимеры, содержащие ацетатный и лактатный анион, обладающие демонстрирующие наименьшую термостойкость ( $T_{разл} < 210$  °С). Кривые ТГА для данных полимеров демонстрируют двухступенчатый процесс потери массы, с началом первой ступени при 155 и 210 °С, а второй при 220 и 240 °С для ПУ-20. $CH_3COO$  и ПУ- $CH_3CH(OH)COO$ , соответственно (табл.9, № 28, 29). Такое термическое поведение возможно связано с началом разложения самих анионов при более низких температурах.

Установлено, что лишь некоторые из синтезированных ПУ обладали пленкообразующими свойствами (табл. 9, № 1, 2, 8 и 19). Большинство полученных пленок обладали высокой эластичностью ( $\epsilon$  до 800%) и относительно небольшой прочностью ( $\sigma_p < 2$  МПа). Исключение составляла пленка на основе ПУ-2. $(CF_3SO_2)_2N$ , характеризующаяся высокой прочностью ( $\sigma_p=30$  МПа) и эластичностью ( $\epsilon=600\%$ ) (табл. 9, № 2).

### 2.2.3.3. Синтез сополиуретанов.

С целью улучшения механических свойств ПУ было принято решение о переходе к синтезу сополимеров и введении в структуру гибких олигомерных фрагментов. В качестве последних были рассмотрены мономеры на основе полиэтиленгликоли (ПЭГ) и политетраметилэтиленгликоли (ПТМГ) различной молекулярной массы (Рис. 38). Для сохранения, как можно большей доли ионной части полимера, олигоэфиры были взяты в количестве 20 мол.% (рис. 38).

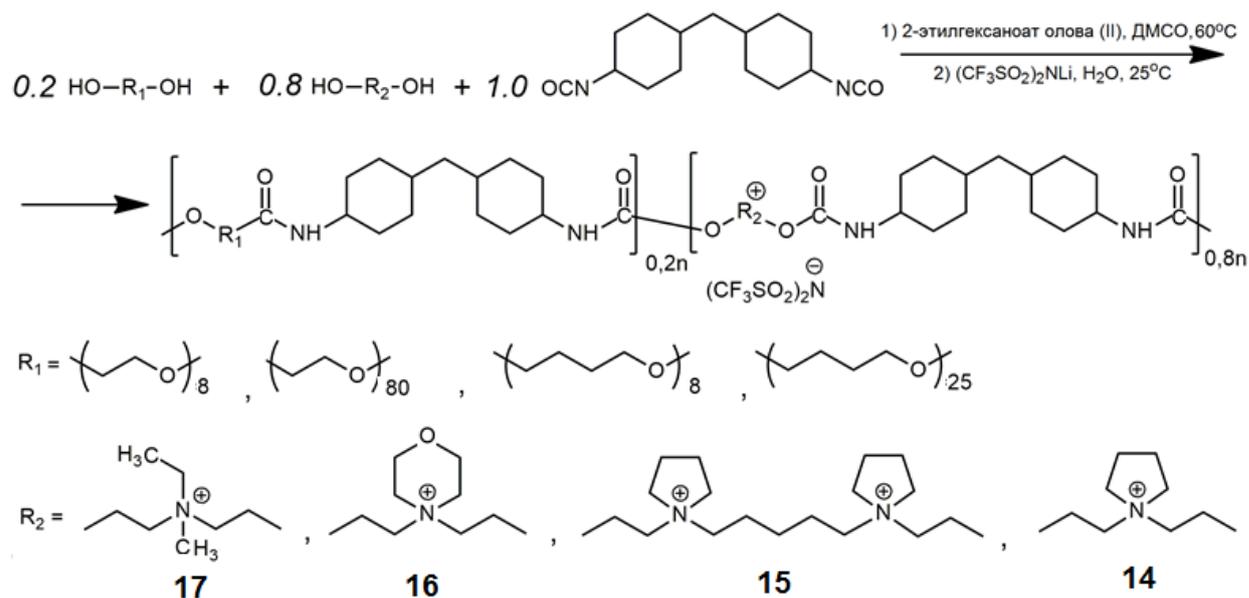
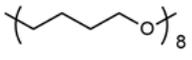
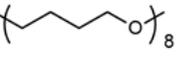
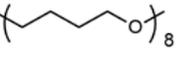
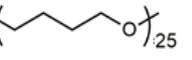
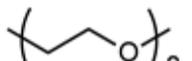
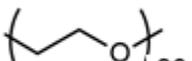


Рис. 38. Схема синтеза ионных сополиуретанов.

Как и в случае полиуретанов, после получения бромидных форм, сополиуретаны были переведены в гидрофобную форму с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анионом реакцией ионного обмена. В связи с этим, их вязкость в дальнейшем была измерена в 0.5М растворе  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  в ДМФА при 25 °С (табл. 10).

Таблица 10. Свойства ионных сополиуретанов \*

№	Шифр	R <sub>1</sub> = шифр	порядок загрузки мономеров **	Выход, %	η <sub>лог</sub> , дл/г ***	Механические свойства****	
						σ <sub>p</sub> , МПа	ε, %
1	соПУ-1. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	 ПТМГ-650	I	95	0.25	2.4	5
2	соПУ-2. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	 ПТМГ-650	IIa	85	0.25	хрупкая	
3	соПУ-3. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	 ПТМГ-650	IIб	95	0.36	2.6	5
4	соПУ-4. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	 ПТМГ-2000	I	80	0.26	24.2	2
5	соПУ-5. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	 ПЭГ-400	I	90	0.18	хрупкая	
6.	соПУ-6. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	 ПЭГ-4000	I	90	0.25	липкая	

\* температура реакции 60°C, растворитель - ДМСО, катализатор - 2-этилгексаноат олова (II), [ионный диол]:[незаряженный диол]=0.8:0.2.

\*\*I – одностадийный (ионный диол, ПТМО и диизоцианат загружаются одновременно), IIa – двухстадийный (сначала реагируют диизоцианат и ПТМО, после загружается ионный диол), IIб – двухстадийный (сначала реагирует ионный диол и диизоцианат, а на второй стадии добавляют ПТМО).

\*\*\* Для растворов 0.05 г полимера в 10 мл 0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА при 25.0 °C;

\*\*\*\* σ<sub>p</sub> - прочность на разрыв, ε - относительное удлинение при разрыве

Изучены различные варианты синтеза сополимеров на примере получения соПУ-4.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N: одностадийные и двухстадийные. При одностадийном синтезе (I) реакционную колбу загружаются сразу все три мономера (ионный диол, ПЭГ или ПТМГ и диизоцианат), растворитель и катализатор. При двухстадийном методе Па сначала в колбу вносят ПЭГ или ПТМГ, диизоцианат, растворитель и катализатор. Затем реакционную смесь выдерживают при температуре 60 °С в течение 4 часов для образования макродиизоцианата, который уже на второй стадии реагирует с ионным диолом. При двухстадийном синтезе Пб сначала в колбу помещают ионный диол и диизоцианат выдерживают при температуре 60 °С в течение 4 часов. На второй стадии образовавшийся макродиизоцианат взаимодействовал с ПЭГ или ПТМГ.

Стоит отметить, что первый способ позволяет получить статистический соПУ, в то время как остальные два приводят к образованию блочных сополимеров. Установлено, что способность к образованию прочных пленок проявляют лишь полимеры, полученные по способам I и Пб. При этом пленки на основе соПУ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, полученного одностадийным методом, и на основе соПУ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, синтезированного двухстадийным способом, обладают практически одинаковыми механическими свойствами. Такие результаты соПУ-2.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N могут быть объяснены меньшей реакционной способностью ионного диола в сравнении с ПТМГ-650 (M<sub>n</sub>=650 г/моль). Данное предположение подтверждается еще и тем фактом, что в случае Па выход поликонденсации значительно снижен (табл. 10, №5).

На следующем этапе исследования изучали взаимодействие ионного диола **5** с различными макродиолами на основе ПЭГ (M<sub>n</sub>=400 и M<sub>n</sub>=4000 г/моль) и ПТМГ (M<sub>n</sub>=650 и M<sub>n</sub>=2000 г/моль) по способу I (табл. 10, №3- 6). Найдено, что сополиконденсация с диолами на основе ПЭГ, независимо от их молекулярной массы, приводит к формированию низкомолекулярных соПУ, неспособных к образованию пленок (табл. 10, №5, 6). Напротив, все

соПУ, содержащие в своем составе фрагменты ПТМГ формируют прочные пленки (табл. 10, №1-4).

С целью изучения влияния природы ионного диола на молекулярную массу и свойства образующегося соПУ была исследована сополиконденсация ионных диолов с катионами пирролидиния (табл. 11, №1 и 4), аммония (табл. 11, №2) и морфолиния (табл. 11, №3) с ПТМГ-650. Выбор диола на основе политетраметилэтиленгликоля ПТМГ-650, а не его более высокомолекулярного аналога ПТМГ-2000, был связан с тем фактом, что в первом случае полученный полимер будет содержать больший весовой процент ионной части. В качестве метода синтеза был выбран двухстадийный способ Пб (табл. 10, №6), приводящий к образованию более высокомолекулярных сополимеров.

Логарифмическая вязкость синтезированных соПУ оказалась примерно одинаковой и находилась в диапазоне от 0.29 до 0.36 дл/г, что, в целом, наблюдалось и для гомополиуретанов. Молекулярные массы выбранных соПУ были исследованы методом светорассеяния. Согласно таблице 11, полимеры характеризуются относительно небольшими величинами  $M_w$  (до 25000 для соПУ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N).

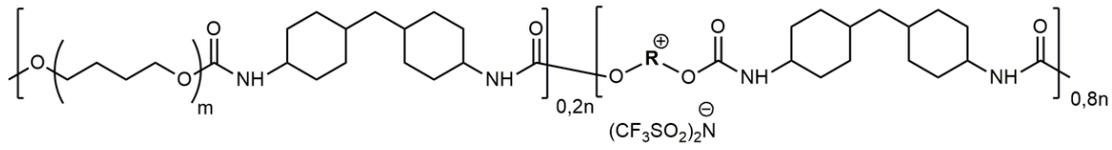
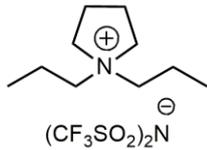
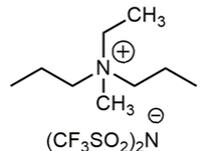
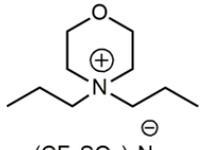
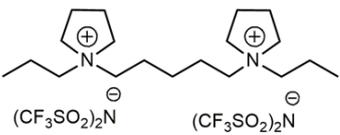
Стоит отметить, что за исключением морфолиниевого диола (табл. 11, №3) все полученные соПУ демонстрировали способность к образованию пленок (табл. 11, №1, 2 и 4). При этом наибольшей эластичностью отличался соПУ-9.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N на основе дипирролидиниевого диола (табл. 11, № 4).

Структуры синтезированных соПУ были подтверждены методами ИК спектроскопии и элементного анализа.

#### **2.2.3.4. Свойства сополиуретанов.**

При изучении растворимости ионных сополиуретанов было обнаружено, что независимо от природы катиона, полученные полимеры были растворимы в полярных растворителях, таких как ДМСО, ДМФА, НМП, ацетоне и метаноле, и нерастворимы в CH<sub>3</sub>CN, Et<sub>2</sub>O и углеводородах. Свойства соПУ представлены в таблице 11.

Таблица 11. Свойства ионных сополиуретанов на основе ПТМО-650 и различных ионных диолов\*.

								
№	Шифр	R =	$\eta_{\text{лог}}$ , дл/г **	$T_{\text{ст}}$ , °C ***	$T_{\text{разл}}$ , °C,*** *	$M_w$ , г/моль *****	Механические свойства*****	
							$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %
1	соПУ-3. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		0.36	30	230	25000	2.6	5
2	соПУ-7. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		0.32	35	240	-	2.8	6
3	соПУ-8. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		0.29	35	235	-	хрупкая	
4	соПУ-9. (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		0.36	20	230	21000	2.0	400

\*Температура реакции 60°C, растворитель - ДМСО, катализатор – 2-этилгексаноат олова (II), [ионный диол]:[незаряженный диол]=0.8:0.2.

\*\* Для растворов 0.05 г полимера в 10 мл 0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА при 25.0 °C;

\*\*\* Температура стеклования, согласно ДСК.

\*\*\*\* Температура начала потери массы, согласно ТГА (в токе азота).

\*\*\*\*\*Методом светорассеяния в 0.1 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА.

\*\*\*\*\*  $\sigma_p$  - прочность на разрыв,  $\epsilon$  - относительное удлинение при разрыве

Термические свойства полимеров были исследованы методами ТГА и ДСК (табл. 11). Установлено, что *термостойкость* для со-полиуретанов не зависит от природы катиона в ионном диоле: температуры начала

разложения для всех полученных полимеров лежат в диапазоне 230-240°C (табл. 11, №1-4).

При выбранном методе синтеза (Пб) полученные ионные соПУ представляют собой блочные сополимеры. Однако, исследование их *теплостойкости* показало, что они характеризуются лишь одной температурой стеклования (табл. 11, №1-4). Такое поведение может быть объяснено тем фактом, что оба блока соПУ, как ионный, так и олигоэфирный, являются полностью совместимыми [65, 136]. Температуры стеклования синтезированных соПУ не зависят от природы ионного диола и находятся в диапазоне 20-35 °С, что, в среднем, ниже, чем для аналогичных гомополимеров ( $T_{ст} = 20-76$  °С). Это объясняется введением в структуру ПУ олигоэфирного фрагмента, обладающего  $T_{ст}$  меньше комнатной, что и приводит к уменьшению температуры стеклования сополиуретана в целом.

Сополиуретаны соПУ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, соПУ-7.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N и соПУ-9.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N в отличие от аналогичных гомополимеров, продемонстрировали способность к образованию пленок, характеризующихся прочностью на разрыв 2.0-28 МПа. Стоит отметить, что пленка соПУ-9.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N на основе более гибкого дипирролидиниевого диола отличалась высокой эластичностью (до 400%).

Таким образом, введение в структуру полиуретана длинного олигоэфирного фрагмента приводит к появлению пленкообразующих свойств и снижению его температуры стеклования.

## 2.2.4. Ионные полимочевины.

Принимая во внимание задачу диссертации, состоящую в исследовании конденсации ионных мономеров, следующим направлением работы стал синтез ионных полимочевин взаимодействием различных диизоцианатов с ионным диамином.

### 2.2.4.1. Синтез полимочевин.

Один из наиболее распространенных способов получения такого класса полимеров – поликонденсация диаминов и диизоцианатов – аналогичен синтезу полиуретанов. Ввиду этого, синтез ионных ПМ проводили в условиях, найденных оптимальными для получения ПУ. В качестве диамина был выбран диамин **3** с хинуклидиниевым катионом и тетрафторборатным анионом, в то время как природа диизоцианата варьировалась (рис. 39).

Поликонденсацией ионного диамина **3** с различными алифатическими и ароматическими диизоцианатами были получены новые полимочевины, затем по реакции ионного обмена с соответствующей калиевой солью были получены их производные с  $\text{BF}_4$  анионом (рис. 38).

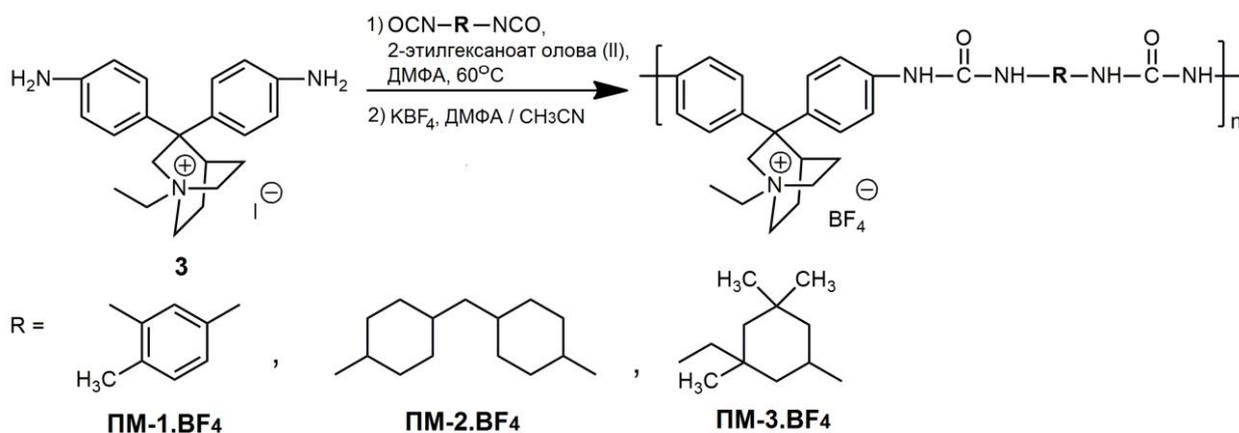


Рис.39. Схема синтеза ионных полимочевин

При исследовании молекулярной массы образующихся полиэлектролитов установлено, что наибольшую логарифмическую вязкость демонстрирует ПМ, полученная взаимодействием диамина **3** и с ароматическим диизоцианатом (табл. 12, 1). Согласно данным, полученным методом светорассеяния, средневесовая молекулярная масса  $\text{PM-1.BF}_4$

составляет 12 000. В целом, порядок вязкостей ПМ (0.28-0.58 дл/г) лежит в том же диапазоне, что и у ионных полиуретанов (0.12-0.48 дл/г).

Структуры полученных полимеров были подтверждены методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР и ИК спектроскопией, а также элементным анализом. На рис. 40 представлены примеры  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектров для полимера на основе диамин **3** и 2,4- толуилендиизоцианата.

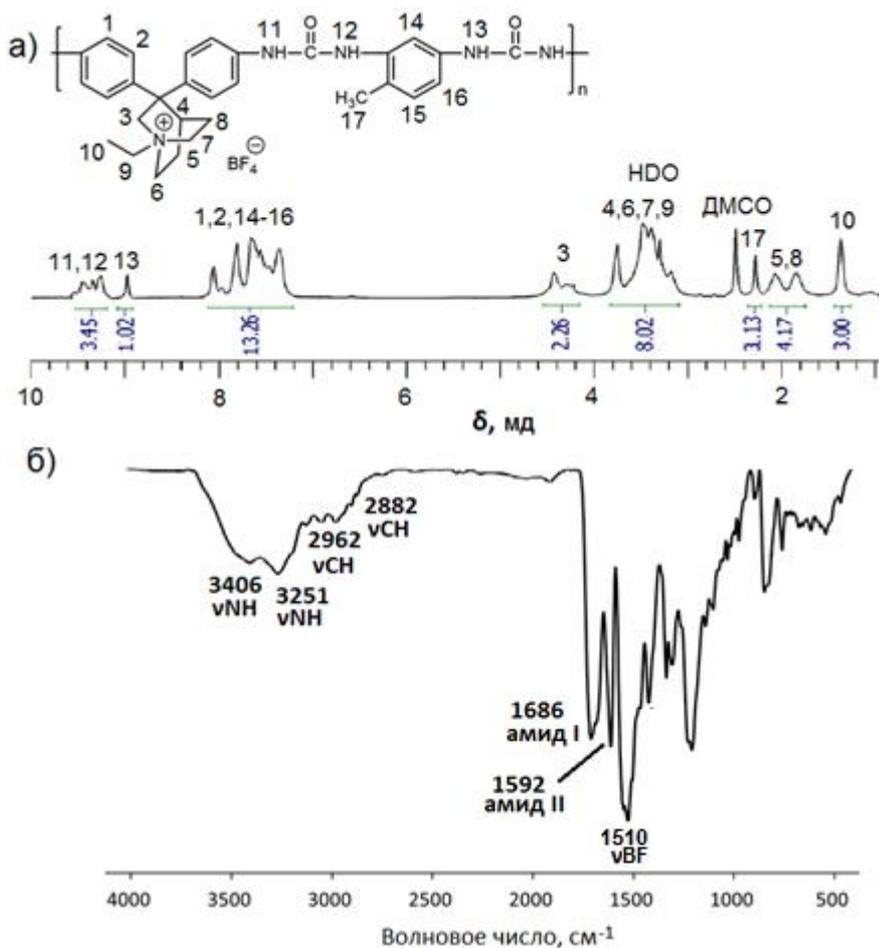


Рис. 40.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР и ИК спектры ПМ-1. $\text{BF}_4$ .

Появление сигналов на  $^1\text{H}$  ЯМР спектре (рис. 40, а) при 9-10 м.д., соответствующим NH протонам связи ПУ, а также исчезновение сигналов в области 5-6 м.д., соответствующих  $\text{NH}_2$  протонам мономера, доказывает образование полиуретана. На ИК спектре полученного полимера наблюдаются следующие полосы поглощения (рис. 40, б): при 3406 и 3251  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ), при 2962 и 2882  $\text{cm}^{-1}$  (колебания алкильных групп  $\nu\text{CH}$ ),

колебания  $\nu_{C=O}$  групп при 1686 (амид I) и 1592 (амид II)  $\text{см}^{-1}$ , а также полосы, соответствующие  $\text{BF}_4^-$  аниону: 1510  $\text{см}^{-1}$  (колебания  $\nu_{\text{BF}}$ ).

### 2.2.4.2. Свойства полимочевин.

Исследование свойства полимеров начали с изучения растворимости синтезированных полимочевин. Обнаружено, что на растворимость природа аниона ( $\text{Br}$  или  $\text{BF}_4^-$ ), а также природа диизоцианата не оказывают влияния. Так, все ПМ растворимы в амидных растворителях (ДМСО, ДМФА, НМП), и не растворимы в воде, ацетоне,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  и углеводородах.

Таблица 12. Свойства ионных полимочевин.

Общая формула полимочевин						
№	Шифр	R =	$\eta_{\text{лог}}$ , дл/г *	$T_{\text{разл}}$ , °C **	$T_{\text{ст}}$ , °C, ***	$M_w$ ****
1	ПМ-1. $\text{BF}_4$		0.58	60	260	12000
2	ПМ-2. $\text{BF}_4$		0.28	70	300	-
3	ПМ-3. $\text{BF}_4$		0.33	70	280	-

\* Для растворов 0.05 г полимера в 10 мл 0.5 М  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  в ДМФА при 25.0 °C.

\*\* Температура стеклования, согласно ТМА.

\*\* Температура начала потери массы, согласно ТГА (в токе азота).

\*\*\*\* Методом светорассеяния в 0.1 М  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  в ДМФА.

*Термостойкость* ионных ПМ изучена термогравиметрическим методом. Установлено, что температура начала потери массы исследованных ПМ составляет 260-300 °С. Наблюдается влияние природы диизоцианата на термостойкость: образцы **ПМ-2.VF<sub>4</sub>** и **ПМ-3.VF<sub>4</sub>** на основе алифатических диизоцианатов, обладают большей термостойкостью (300 °С и 280 °С, соответственно), чем полимер **ПМ-1.VF<sub>4</sub>** на основе ароматического диизоцианата (260 °С).

*Теплостойкость* ионных ПМ определяли методом ДСК. Температуры стеклования синтезированных полимочевин незначительно варьируются в зависимости от природы диизоцианата и находятся в пределах 60-70 °С.

Все ионные ПМ были получены в виде порошков и не обладали пленкообразующими свойствами, что возможно объясняется недостаточно высокомолекулярной массой (табл. 12).

## 2.3. Области практического применения ионных полимеров.

### 2.3.1. Гидрофобные покрытия.

Одним из недостатков полиимидов является их относительная гидролитическая неустойчивость. Можно было предположить, что перевод полимеров в ионную форму, содержащую гидрофобные ионы, увеличит устойчивость ПИ по отношению к воде. С этой целью исследовали гидролитическую устойчивость ионного ПИ (ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) и его незаряженных аналогов (ПИ-1) при их кипячении в воде. На рис. 41 приведены данные изменения вязкости обоих полимеров от времени воздействия воды при 100 °С.

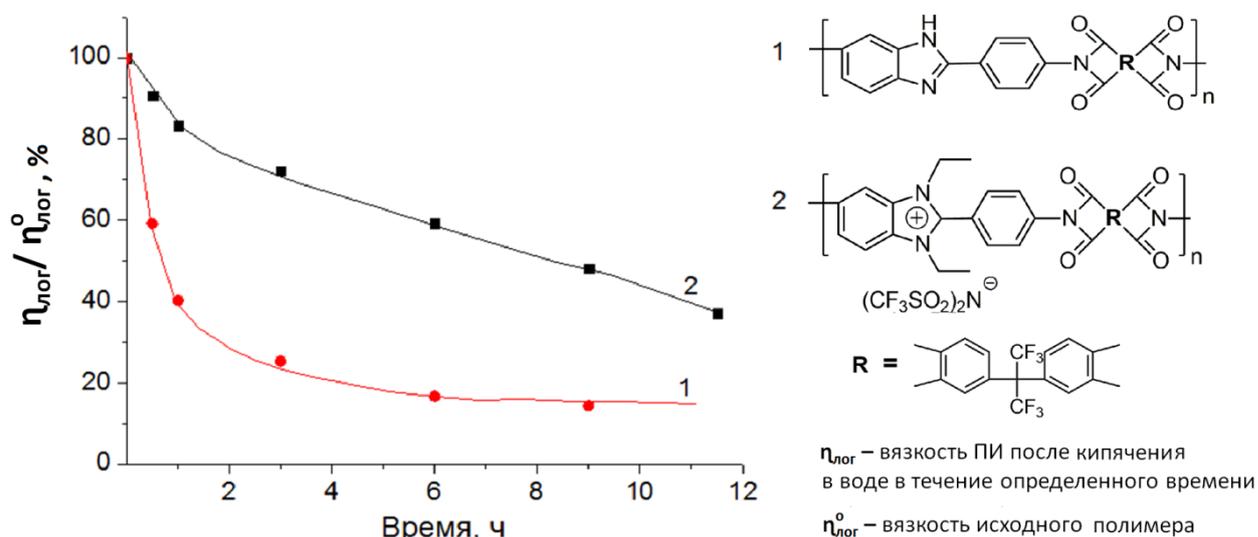


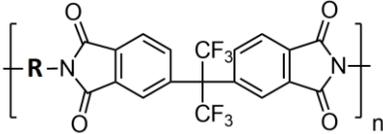
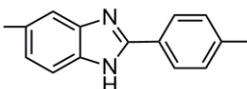
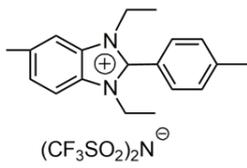
Рис. 41. Сравнение гидролитической стабильности для ПИ-1 (1) и ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (2) при кипячения с обратным холодильником в воде.

Как видно из графика, при погружении ПИ-1 в кипящую воду, снижение его вязкости до 40% от первоначальной происходит в течение 1,5 часов. В отличие от ПИ-1, деградация модифицированного ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N происходила значительно медленнее: падение η<sub>лог</sub> до 40% относительно первоначальной величины в данном случае происходит за 11 часов.

Также было исследовано влияние воды на механические свойства пленок полиимидов. Мембраны на основе нейтрального и ионного полиимидов (ПИ-1 и ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, соответственно) выдерживали в деионизированной воде при 25 °С в течение 48 часов, а затем измеряли их

прочностные характеристики. Полученные данные представлены в таблице 13.

Таблица 13. Сравнение механических свойств полиимидных мембран.

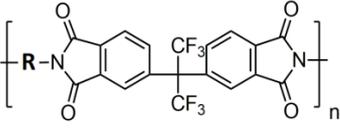
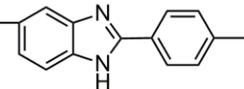
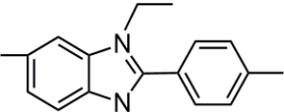
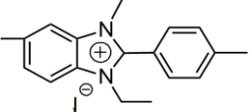
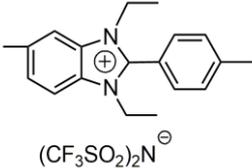
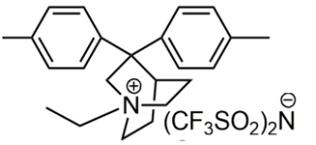
					
<b>R =</b>	Пленка	$\sigma_p$ , МПа	$E, *10^3$ МПа	$\epsilon$ , %	$\eta_{лог}^*$ , дл/г
	без обработки водой	120	2.5	40	1.68
	выдержанная в воде при 25°C в течение 48ч	110	2.2	7	-
 (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>⊖</sup>	без обработки водой	110	2.7	5	0.73
	выдержанная в воде при 25°C в течение 48ч	110	2.3	6	-

\* Для растворов 0.05 г полимера в 10 мл ДМФА (ПИ-1) и 0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА (ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N) при 25.0 °С;

Согласно данным таблицы 13, в случае ионного ПИ, изменение механических свойств менее значительно, чем в случае незаряженного полимера. В целом, выдерживание мембран в воде приводило к незначительному уменьшению их прочности при растяжении, модуля упругости и относительного удлинения при разрыве

Гидрофобность полимеров также оценивали, измеряя контактный угол с водой (угол смачивания) методом лежащих капель (табл. 14).

Таблица 14. Контактный угол с водой для полиимидов при 25°C.

			
№	Шифр	R =	Контактный угол с водой, °
1	ПИ-1		84
2	ПИ-2		79
3	ПИ-3.I		71
4	ПИ-3.(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		94
5	ПИ-4		74
6	ПИ-5.(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		89

Переход от незаряженного ПИ-1 к ионному ПИ-3.I, содержащему гидрофильный иодидный анион, приводит к уменьшению контактного угла с 84° до 71° (табл., №14, 1,2). При последующей замене на гидрофобный (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N анион угол смачивания увеличивается до 94°, что значительно выше значения для исходного ПИ-1. Аналогично при сравнении немодифицированного ПИ-4 и ионного ПИ-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N обнаружено, что угол смачивания возрастает с 74 до 89° (табл. 14, №5, 6). Таким образом, можно сделать вывод, что поверхностные свойства ионных ПИ являются

чувствительными к природе противоиона, и контактный угол с водой можно изменять в широких пределах, варьируя природу аниона.

Подводя итог, следует отметить, что переход от незаряженных ПИ к их ионным аналогам сопровождается значительным повышением гидролитической устойчивости, гидрофобности и неизменностью механических свойств пленок.

### **2.3.2. Газоразделительные мембраны.**

Полимерные аналоги ионных жидкостей, способные образовывать прочные пленки, а именно, ионные ПИ, ПА и соПУ, были использованы в качестве мембран для разделения  $\text{CO}_2$  от легких газов (метан, азот). Была изучена газопроницаемость не только полимерных пленок, но также и мембран, наполненных ИЖ, поскольку согласно литературным данным [83], наполнение ими полимерных пленок увеличивает газопроницаемость последних вследствие увеличения свободного объема полимерной цепи, а также способности ИЖ растворять  $\text{CO}_2$ . В качестве ИЖ был выбран (1-этил-3-метилимидазолий) бис(трифторсульфонил)имид (ИЖ-1), как один из наиболее эффективных наполнителей для газоразделения изученных ранее [81, 137]. Во всех случаях мембраны представляли собой однородные прозрачные пленки, в которых не наблюдалось расслоения при любой из исследованных концентраций ИЖ.

На рис. 42 представлены данные газопроницаемости сополиуретанов при  $20^\circ\text{C}$  и давление 1 бар.

Изучение газопроницаемости по  $\text{CO}_2$  начали с исследования ненаполненной пленки на основе соПУ-7. Как видно из рис. 42, такая пленка, содержащая дипирролидиниевый катион, характеризуется сравнительно низкими значениями проницаемости - 1.4 Баррер, но довольно высокой селективностью по отношению к азоту  $\alpha = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2} = 22$ , где  $P$  – проницаемость по соответствующему газу. С целью увеличения  $P$  и  $\alpha$  пленки на основе соПУ наполняли ИЖ-1.

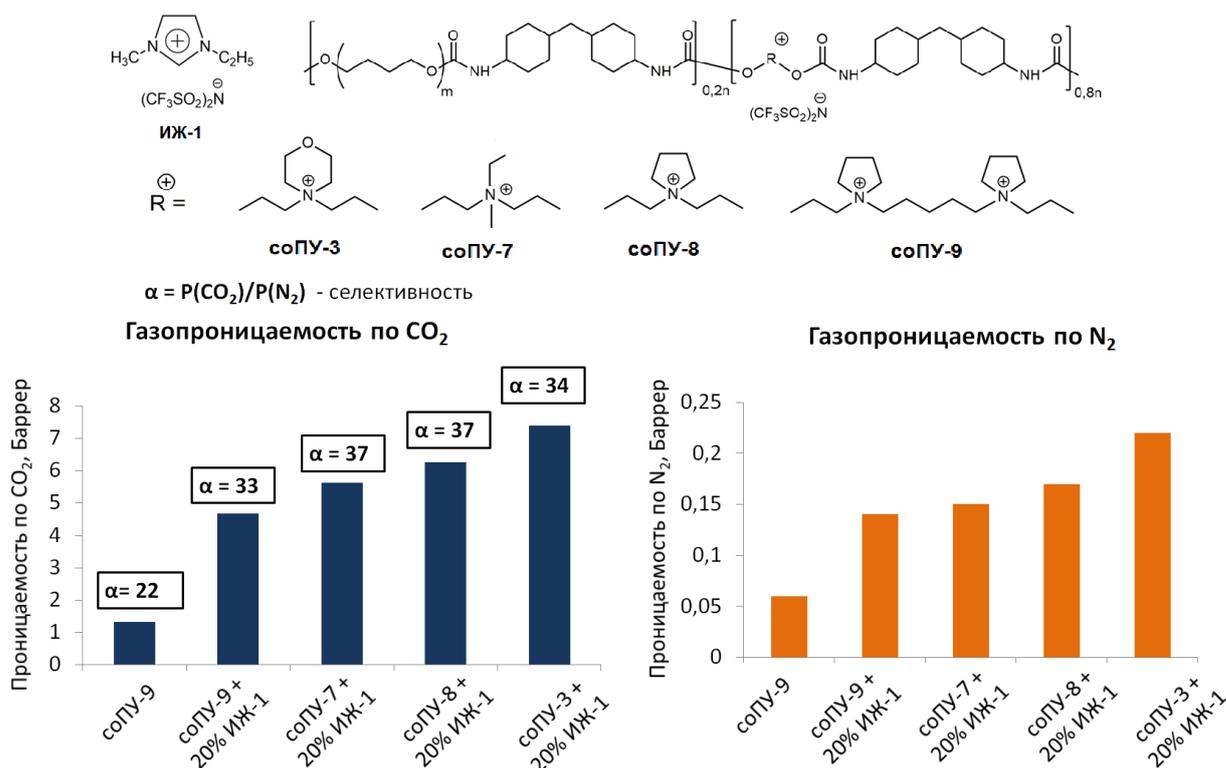


Рис. 42. Газопроницаемость ионных соПУ (20 °С, 1 бар).

При варьировании концентраций было установлено, что максимальная концентрация, при которой пленка сохраняет свои механические свойства (прочность) составляет 20 мас.%. С увеличением массовой доли ИЖ в мембране происходило снижение  $T_{ст}$  за счет пластифицирующего эффекта ИЖ и пленки становились липкими. Таким образом, в дальнейшем изучались мембраны на основе соПУ, наполненные 20%мас. ИЖ-1. При введении ИЖ-1 удалось увеличить проницаемость по  $\text{CO}_2$  до 4.6, 5.6, 6.3, и 7.4 Баррер для соПУ-9. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , соПУ-7. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , соПУ-8. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и соПУ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , соответственно. При этом также наблюдалось значительное возрастание селективности до  $\alpha=33-37$ . По увеличению газопроницаемости соПУ по типу катионов можно расположить в следующий ряд:

дипирролидиниевый < аммониевый < пирролидиниевый <  
морфолиниевый

Наилучшие результаты по разделению  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  показал соПУ на основе диола с морфолиниевым катионом. В целом, соПУ представляют собой низкопроницаемые полимеры, однако, ввиду наличия у них высокой

селективностью по разделению  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , они являются интересными материалами для газоразделительных технологий.

На следующем этапе была исследована газопроницаемость по  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  ионных полиамидов при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 1 бар (рис. 43).

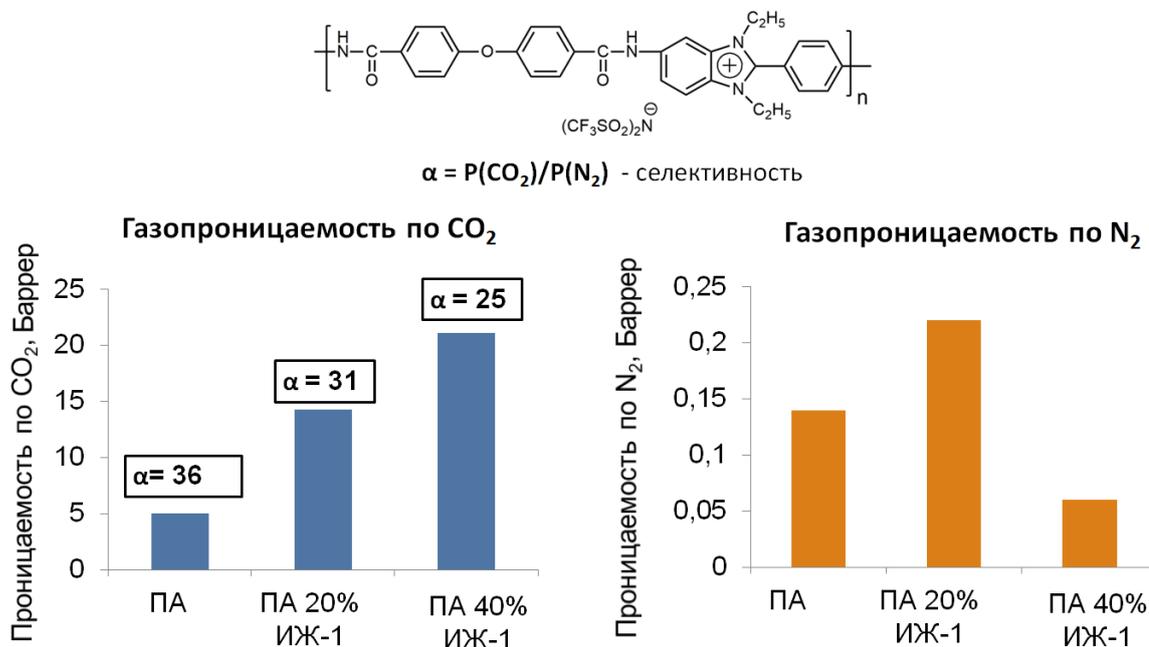


Рис. 43. Газопроницаемость ионных ПА ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 бар).

Пленка на основе ПА продемонстрировала большую проницаемость по  $\text{CO}_2$  и селективность по разделению  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , чем ее аналог на основе соПУ:  $P_{\text{CO}_2}=5.0$  и  $1.4$ ,  $\alpha=36$  и  $22$  для ПА-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и соПУ-7. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , соответственно. При наполнении пленки ПА-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  20% ИЖ-1 происходит увеличение проницаемости с  $5.0$  до  $14.3$  Баррер, однако, оно сопровождается небольшим уменьшением селективности с  $36$  до  $31$ . Сравнивая пленки, содержащие 20% ИЖ на основе соПУ и ПА, можно отметить, что, мембраны из ПА характеризуются вдвое большей проницаемостью по  $\text{CO}_2$  при прочих равных параметрах. Было найдено, что в отличие от соПУ, полиамидные пленки выдерживают наполнение ионной жидкостью до  $40\text{ мас.}\%$ , при этом сохраняя свои прочностные характеристики. Это позволило достичь еще больших значений проницаемости –  $21.1$  Баррер, при незначительном уменьшении

селективности ( $\alpha=25$ ), что является довольно высоким показателем для ПИЖ [83].

В случае ПИ, была исследована газопроницаемость по  $\text{CO}_2$  и селективность разделения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  как для ПИЖ, так и для их незаряженных аналогов (рис. 44) [113].

Согласно рис. 44, проницаемость по  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$  для всех мембран возрастает с повышением температуры от 20 до 35 °С. Также можно сделать вывод, что пленки на основе ионного ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  обладают большими проницаемостями по  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$ , чем мембраны на основе его незаряженного аналога ПИ-1. Возможно, это является следствием присутствия алифатических заместителей в бензимидазольном кольце для ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , которые уменьшают межмолекулярную Н-связь, а также наличия фторированного аниона  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  способствующего увеличению свободного объема полимерной цепи, а, следовательно, и увеличению газопроницаемости. Таким образом, можно сделать вывод, что переход от незаряженных ПИ к их ионным аналогам сопровождается увеличением газопроницаемости полимера. Следует отметить, что проницаемость по  $\text{CO}_2$  (28.9 Баррер, при 20 °С, 1 бар), для пленки на основе синтезированного в данной работе ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  является самой высокой среди известных на текущий момент ПИЖ с анионом  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  [81].

Добавление в полимерные мембраны ИЖ-1 (50% весовых) как в случае незаряженного ПИ-1, так и в случае ионного ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , при 20 и 35 °С, приводило к увеличению и газопроницаемости и селективности по  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . При этом, для ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , наблюдаемый рост проницаемости и селективности более интенсивный по сравнению с ПИ-1. При сравнении проницаемости наполненных мембран на основе ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и ПИ-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , отличающихся природой катиона, было показано, что последний обладает большей проницаемостью по  $\text{CO}_2$ , однако характеризуется меньшей селективностью, как по  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , так и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Это объясняется тем фактом, что хинуклидиниевый катион является более

объемной структурой, чем бензимидазолиевый, и полимеры на его основе характеризуются большим свободным объемом.

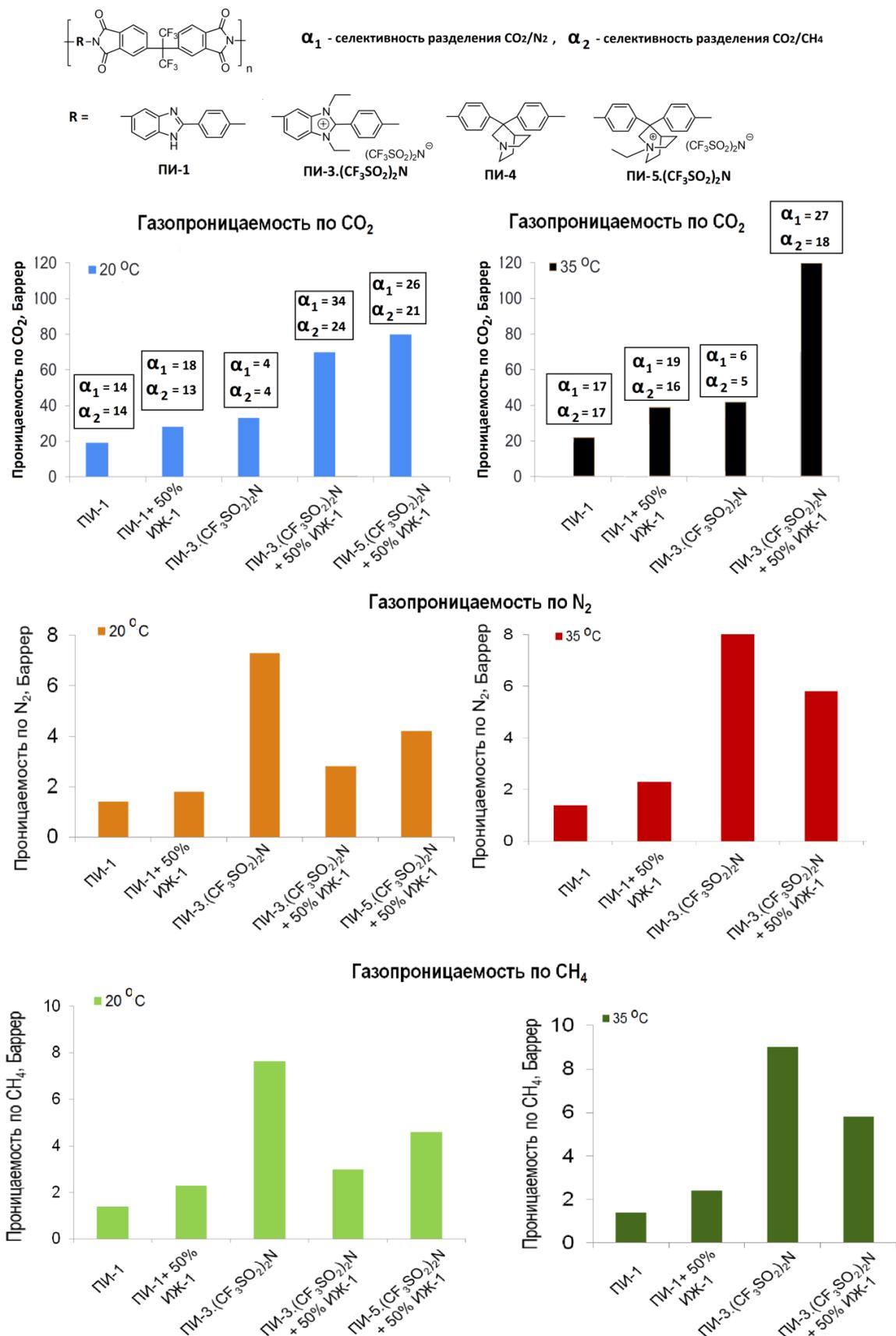
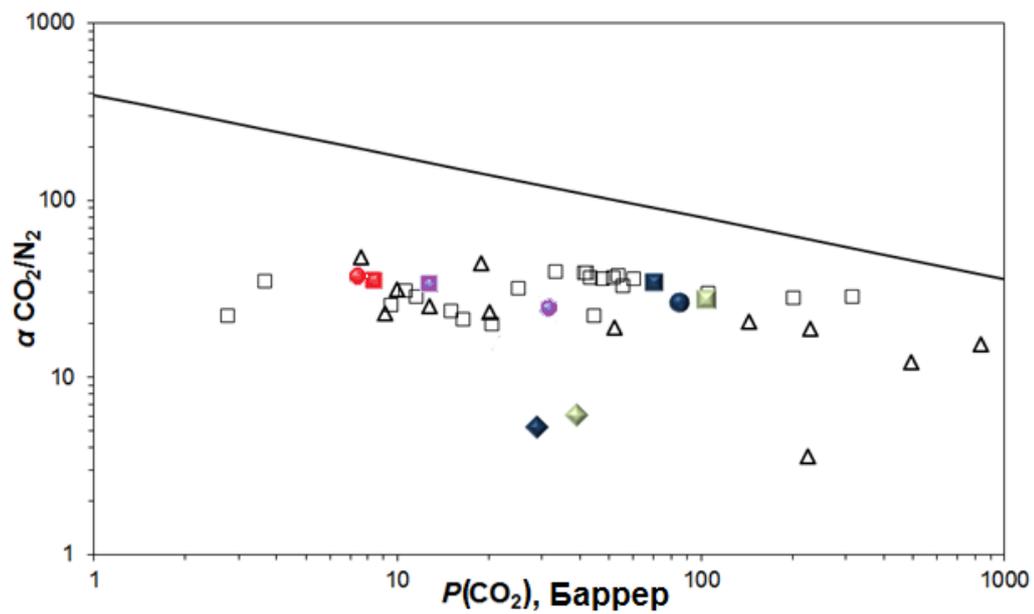
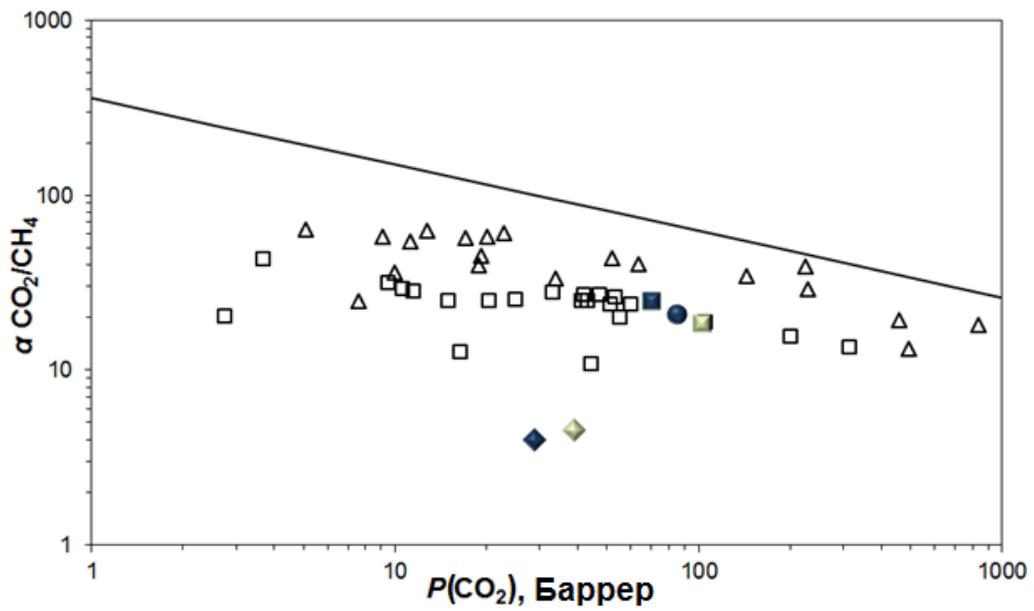


Рис. 44. Проницаемость ионных полиимидов (20 и 35 °C, 1 бар).

Интересно отметить, что мембраны на основе нейтральных полиимидов обычно демонстрируют высокие газоразделительные показатели для пары газов  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  [120]. В отличие от этого, наполненные мембраны на основе ионных ПИ отличаются лучшим разделением смеси  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  [81], что полностью согласуется с данными, полученными в этой работе.

Сравнение характеристик разделения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  для ПИЖ, полученных в данном исследовании, с известными в литературе ПИЖ с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анионом показаны на соответствующих графиках Робсона (рис. 45) [121]. Такой тип графика широко используется для оценки эффективности газоразделительных мембран и отображает соотношение между проницаемостью и селективностью.

Среди ионных ПИ, ПА и соПУ, наилучшими результатами по газопроницаемости характеризуются ионные полиимиды. Графики Робсона (рис. 45) показывают, что для незаряженной мембраны на основе ПИ-1 оба соотношения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  лучше (находятся ближе к линии), чем для ионной пленки ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ . Данные для ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  находятся намного ниже линии, чем у других известных ПИЖ с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анионом. Однако ситуация существенно меняется, когда сравнение производится для мембран, наполненных ИЖ. Таким образом, наполненная пленка ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  с 50% ИЖ-1 показывает намного лучшее разделение  $\text{CO}_2$ , чем пленка на основе неионного ПИ-1 с 50% ИЖ-1 (рис. 44). Данные по разделению  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  для наполненных ионной жидкостью мембран на основе ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и ПИ-5. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  становятся одними из лучших по сравнению с другими известными ПИЖ с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  анионом.



20 °C

- ◆ ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N
- ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N + 50% ИЖ-1
- ПИ-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N + 50% ИЖ-1
- соПУ-3 + 20% ИЖ-1
- соПУ-8 + 20% ИЖ-1
- ПА-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N + 20% ИЖ-1
- ПА-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N + 40% ИЖ-1

35 °C

- ◆ ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N
- ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N + 50% ИЖ-1

другое

- композитные мембраны ПИЖ / ИЖ
- △ полиимидные мембраны
- верхняя граница (Robeson 2008)

Рис. 45. Сравнение ионных ПИ с другими ПИЖ.

Таким образом, была изучена газопроницаемость плёнок ионных ПИ, ПА и ПУ. Все полученные полимерные мембраны, наполненные ИЖ, обладают высокими значениями селективности, находящимися в диапазоне от 22 до 36. Продемонстрировано, что ионные ПИ отличаются самой высокой проницаемостью по  $\text{CO}_2$  среди ПИЖ с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  анионом (28,9 Баррер, 20 °С, 1 бар) и хорошей селективностью ( $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 4$ ). Наполнение пленок ИЖ (до 50% масс) позволяет улучшить проницаемость по  $\text{CO}_2$  до 85,2 Баррер (20 °С, 1 бар) и селективность  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$  до 34.

### 2.3.3. $\text{CO}_2$ сорбенты.

На следующем этапе исследования была изучена  $\text{CO}_2$  сорбция ПИЖ [110]. Для измерения сорбции отобраны полимеры с высокими  $T_{\text{ст}}$ , а именно некоторые ПУ и ПМ. Варьированием строения ионных ПУ было исследовано влияние на сорбционные свойства полимеров таких параметров как, природа катиона, строение диизоцианата и природа аниона. Согласно литературе, измерение  $\text{CO}_2$  сорбции проводятся при различных температурах [89], в данной работе исследования проводились при 273 К, поскольку эта температура является стандартной при измерении пористости твердых веществ с использованием  $\text{CO}_2$  [122].

Влияние природы диизоцианата на  $\text{CO}_2$  сорбцию было исследовано на примере ПУ, содержащих аммониевый катион и  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  анион (рис. 46, а).

Согласно рис. 46, а, при изменении природы диизоцианата величина  $\text{CO}_2$  сорбции меняется в диапазоне от 1.5 до 7.6 мг/г. За исключением ПУ-5.  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ , обладающего самой маленькой сорбционной способностью, циклоалифатические диизоцианаты демонстрируют большие значения  $\text{CO}_2$  сорбции, чем ароматические: 7.6 и 6.8. мг/г для ПУ на основе изофорон диизоцианата и 4,4'-метилена-бис(циклогексидиизоцианата) и 3.8 и 3.1. мг/г для ПУ на основе метилена-бис(фенилизоцианата) и 2,4-толуилидендиизоцианата.

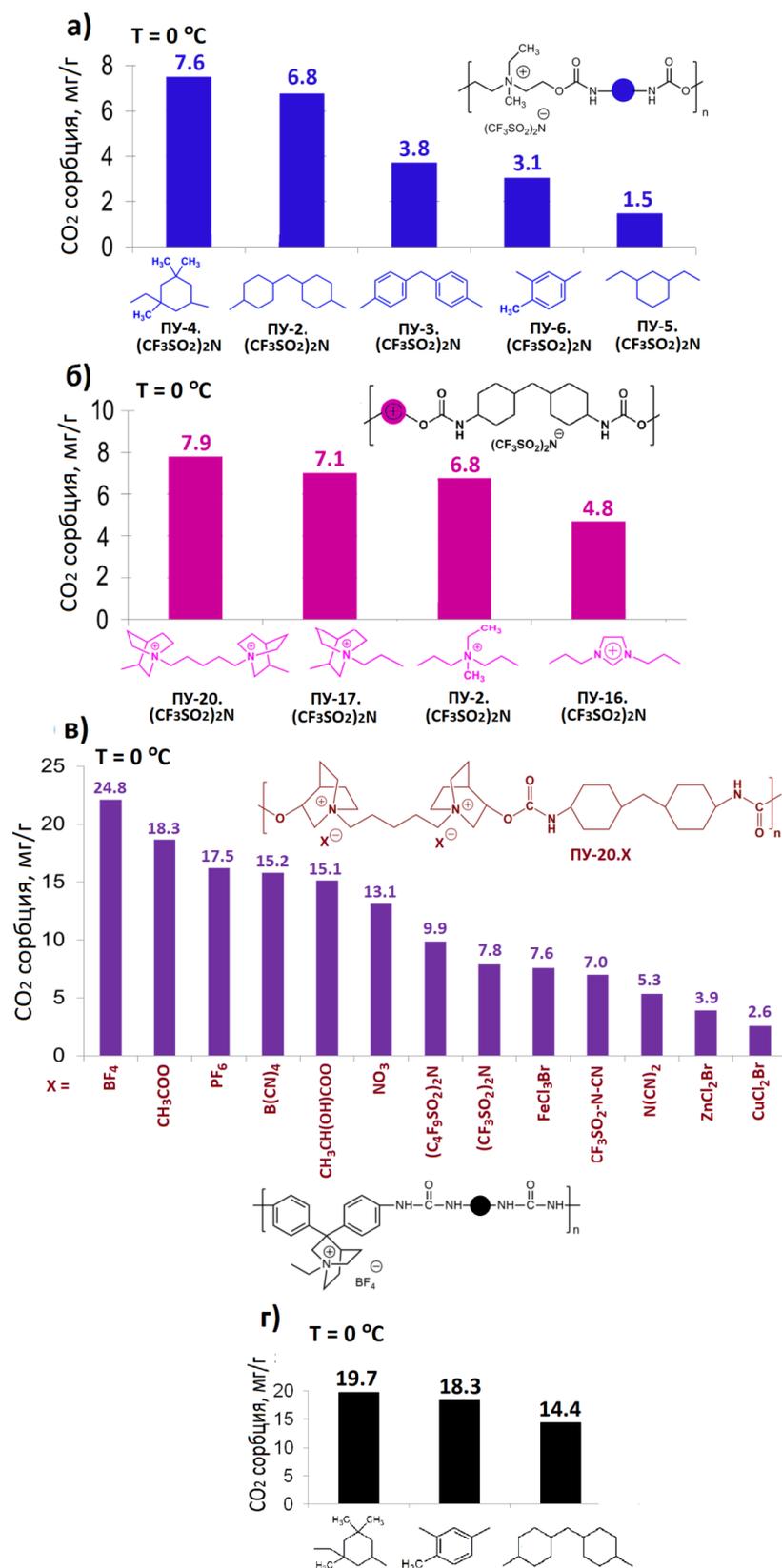


Рис. 46. CO<sub>2</sub> сорбция ионных ПУ и ПМ в порядке уменьшения: а) варьирование природы диизоцианата ПУ (0°С, 1 бар), б) варьирование природы катиона ПУ (0°С, 1 бар), в) варьирование природы аниона ПУ (0°С, 1 бар), г) варьирование природы диизоцианата ПМ (0°С, 1 бар).

Изучение влияния природы катиона на  $\text{CO}_2$  сорбцию ПИЖ проводилось на основе серии ионных ПУ, а именно ПУ-2. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , ПУ-16. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , ПУ-17. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и ПУ-20. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , содержащих ионы аммония, имидазолия, хинуклидиния и дихинуклидиния, соответственно (рис. 45, б). 4,4'-Метилен-бис(циклогексизоцианат), был выбран в качестве сомономера, так как ПУ на его основе продемонстрировали наилучшие значения  $\text{CO}_2$  сорбции (рис. 46, а). Согласно полученным данным, можно сделать вывод, что полимеры, содержащие алифатические аммониевые и хинуклидиниевые катионы обладают большей сорбционной способностью (6.8-7.9 мг/г), чем ПУ с ароматическим имидазольным катионом (4.8 мг/г). Это заключение полностью согласуется с результатами по  $\text{CO}_2$  сорбции, полученными ранее для полимеризационных ПИЖ с аммониевым и имидазолиевым катионами (рис. 47, [89]). Такая закономерность может быть объяснена тем фактом, что катионы тетраалкиламмония имеют более локализованный заряд на азоте по сравнению с имидазолиевым катионом, а также характеризуются  $sp^3$  гибридизацией, которая позволяет им за счет вращения вокруг  $\text{C-C}$  связи быть более доступными для молекулы  $\text{CO}_2$  по сравнению с жесткими ароматическими катионами с гибридизацией  $sp^2$ . Стоит отметить, что в большинстве работ, посвященных  $\text{CO}_2$  сорбции ПИЖ, рассматриваются полимеры с аммониевым и имидазолиевым катионами и лишь немногие статьи посвящены исследованию катионов пирролидиния и фосфония [89]. В данном исследовании дополнительно был выбран необычный хинуклидиниевый катион. Хинуклидиний, представляя собой циклический объемный фрагмент, может препятствовать плотной упаковке полимерных цепей и способствовать увеличению свободного объема полимера. В результате, введение катиона хинуклидиния в ПУ-17. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  приводит к увеличению сорбции  $\text{CO}_2$  (7.1 мг/г) по сравнению с ПУ на основе имидазолиевого ПУ-16. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  (4.8 мг/г) и аммониевого ПУ-2. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  (7.1 мг/г) катионов (рис. 46, а). Более того, увеличение количества катионов хинуклидиния в мономерном звене для ПУ-

20.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N позволяет достичь самые высокие показатели по CO<sub>2</sub> сорбции (7.9 мг/г) среди изученных ионных ПУ.

Полимер, содержащий оптимизированные структуры катиона и диизоцианата, в дальнейшем подвергался реакциям ионного обмена с целью получения ряда ПУ, обладающих идентичными макромолекулярными характеристики (M<sub>n</sub> и M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) и отличающихся типом аниона. Установлено, что сорбция CO<sub>2</sub> ионными ПУ зависит от типа аниона и увеличивается с 2.6 до 24.8 мг/г (0 °С, 1 бар) в ряду представленном на рис. 46, в.

Наименьшими значениями CO<sub>2</sub> сорбции (2.6-7.6 мг/г) характеризуются ПУ с металлосодержащими анионами, а наибольшими (17.5-24.8 мг/г) ПУ на основе фторсодержащих гидрофобных PF<sub>6</sub> и BF<sub>4</sub> анионов и гидрофильного ацетат-аниона. При этом, полученный результат для линейного ПУ-20.BF<sub>4</sub> (24.8 мг/г, 0 °С, 1 бар) превосходит самое высокое значение CO<sub>2</sub> сорбции (20.2 мг/г, 0 °С, 1 бар) известное к настоящему времени для мезопористых ПИЖ (рис. 47) [96].

ПУ с другими фторсодержащими анионами демонстрируют средние величины – 7.0-9.9 мг/г, при этом увеличение количества атомов фтора и размера иона в сульфированных анионах приводит к увеличению CO<sub>2</sub> сорбции: ПУ-20.(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N > ПУ-20.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N > ПУ-20.CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-N-CN. Для карбоксильных анионов, напротив, уменьшение размера приводит к увеличению сорбции CO<sub>2</sub> (ПУ-20.CH<sub>3</sub>COO > ПУ-20.CH<sub>3</sub>CH(OH)COO. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что природа катиона и диизоцианата хоть и влияет на CO<sub>2</sub> сорбцию ионных ПУ, но наибольший вклад вносит именно природа аниона.

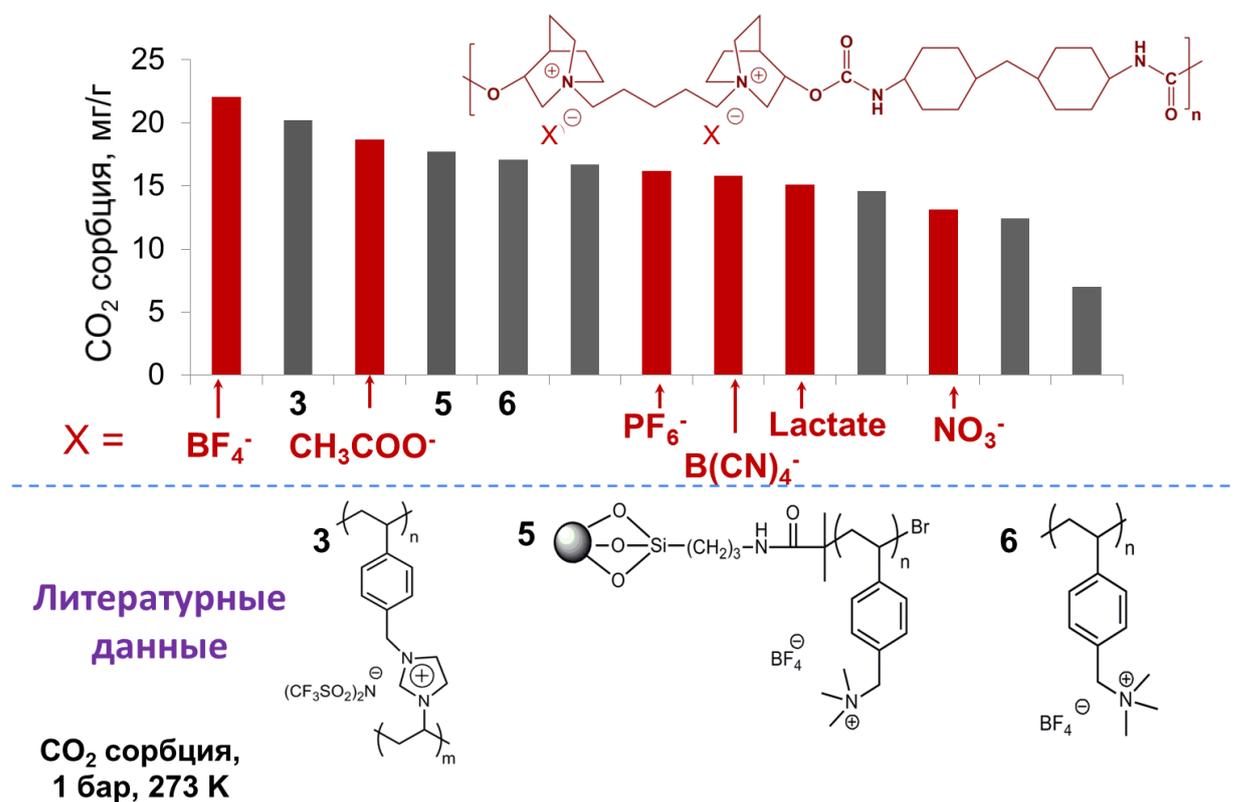


Рис. 47. Сравнение CO<sub>2</sub> сорбции ионных ПУ, полученных в работе с литературными данными: 3, 5, 6 [89].

Учитывая результаты CO<sub>2</sub> сорбции, полученные для ионных ПУ, были синтезированы ионные ПМ, содержащие оптимальный хинуклидиниевый катион и BF<sub>4</sub> анион, и исследованы их сорбционные свойства. Аналогично ПУ среди ионных ПМ наибольшие значения CO<sub>2</sub> сорбции (19.7 мг/г) были получены для ПМ-3.BF<sub>4</sub> на основе изофорондиизоцианата. Однако в отличие от ПУ, ПМ на основе 2,4-толуилидендиизоцианата, обладала большей сорбционной способностью – 18.3 мг/г, чем на основе 4,4'-метиленис(циклогексализоцианата) – 14.4 мг/г. Таким образом, можно сделать вывод о том, что сорбция CO<sub>2</sub> у ПМ находится на уровне, измеренном для ионных ПУ (рис. 46в и 46г). Возможно, чуть меньшие её значения объясняются большей концентрацией ионных фрагментов в ПУ, а также наличием ароматических колец в ПМ. Несмотря на это, величины сорбции для линейного ПМ-3.BF<sub>4</sub> превышают уровень сорбции не только известных линейных ПИЖ, но и сшитых высокопористых материалов на основе ионных мономеров [89]. При повышении температуры до 25 °С, значения CO<sub>2</sub>

сорбции ПМ становятся практически одинаковыми, хотя и остаются на довольно высоком уровне – 12.4, 12.4 и 11.9 мг/г для ПМ-3.BF<sub>4</sub>, ПМ-1.BF<sub>4</sub> и ПМ-2.BF<sub>4</sub>, соответственно.

Путем измерения изотерм адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при -196 °С были получены характеристики пор для ПИЖ, обладающих самой высокой сорбцией CO<sub>2</sub>, а именно для ПУ-20.BF<sub>4</sub>, ПУ-20.CH<sub>3</sub>COO, ПУ-20.PF<sub>6</sub> и ПУ-20.B(CN)<sub>4</sub> (рис. 48, табл. 15).

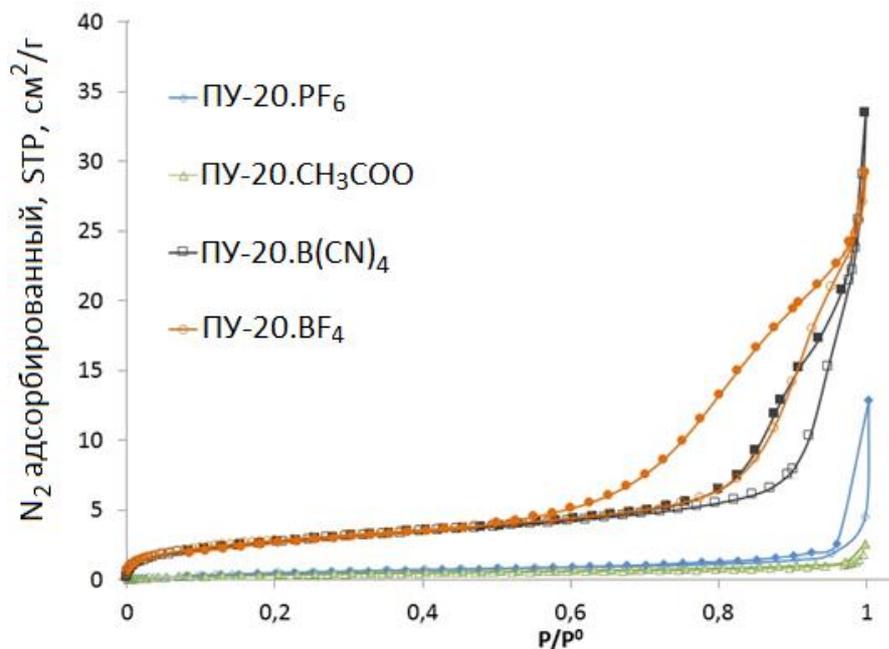


Рис. 48. Изотермы адсорбции-десорбции при 77К некоторых ионных ПУ.

Полный маркер – адсорбция, пустой маркер – десорбция.

Таблица 15. Характеристики пор ионных ПУ.

Полиуретан	V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup> /г*	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г**	V <sub>мп</sub> , см <sup>3</sup> /г***	CO <sub>2</sub> сорбция, мг/г
ПУ-20.PF <sub>6</sub>	0.005	2.3	0.001	17.5
ПУ-20.BF <sub>4</sub>	0.036	10.3	0.004	24.6
ПУ-20.B(CN) <sub>4</sub>	0.032	9.9	0.004	15.2
ПУ-20.CH <sub>3</sub> COO	0.002	1.5	0.001	18.3

\*V<sub>общ</sub> – общий объем пор полимера, \*\*S<sub>БЭТ</sub> – площадь поверхности по БЭТ, \*\*\*V<sub>мп</sub> – объем микропор.

Образцы ПУ-20.PF<sub>6</sub> и ПУ-20.CH<sub>3</sub>COO характеризуются изотермами II типа согласно классификации ИЮПАК [123], являющимися характерными для непористых материалов. Данные полимеры также обладают довольно низкой площадью поверхности и малым объемом пор (табл. 15). Образцы ПУ-20.BF<sub>4</sub> и ПУ-20.B(CN)<sub>4</sub> продемонстрировали изотермы типа IV (рис. 48), соответствующие мезопористым сорбентам, без достижения плато насыщения при высоких отношениях P/P<sub>0</sub>. Обе изотермы имеют петлю гистерезиса типа H2. Общеизвестно, что петли гистерезиса типа H2 типичны для материалов, имеющих сложные структуры пор или заблокированные поры. Для ПУ-20.BF<sub>4</sub> и ПУ-20.B(CN)<sub>4</sub> площадь поверхности составляет 10 м<sup>2</sup>/г (табл. 15). При сравнении пористости и площади поверхности четырех ионных ПУ (табл. 15) видно, что величина сорбции CO<sub>2</sub> не зависит от их параметров. Поэтому можно сделать вывод, что сорбция CO<sub>2</sub> в ионных ПУ не происходит по общеизвестному механизму поверхностной адсорбции, который непосредственно зависит от пористости образцов. Одним из возможных объяснений высокой сорбции CO<sub>2</sub> в ионных ПУ может быть физическое взаимодействие ионных фрагментов полимера с молекулой CO<sub>2</sub>, как это было ранее обнаружено для низкомолекулярных ионных жидкостей [124]. Однако также возможен и другой тип взаимодействия - координация CO<sub>2</sub> к группами NH полиуретанов или полимочевин, аналогично тому, как это наблюдалось для неионных аминоксодержащих полимеров [96]. Таким образом, точный механизм сорбции CO<sub>2</sub> ионных ПУ неизвестен, его установление – самостоятельное большое исследование, не входящее в данную диссертационную работу.

Для изучения циклов адсорбции и десорбции CO<sub>2</sub> для выбранных образцов были выполнены две корреляционные изотермы без этапа дегазации между обоими измерениями (рис. 49).

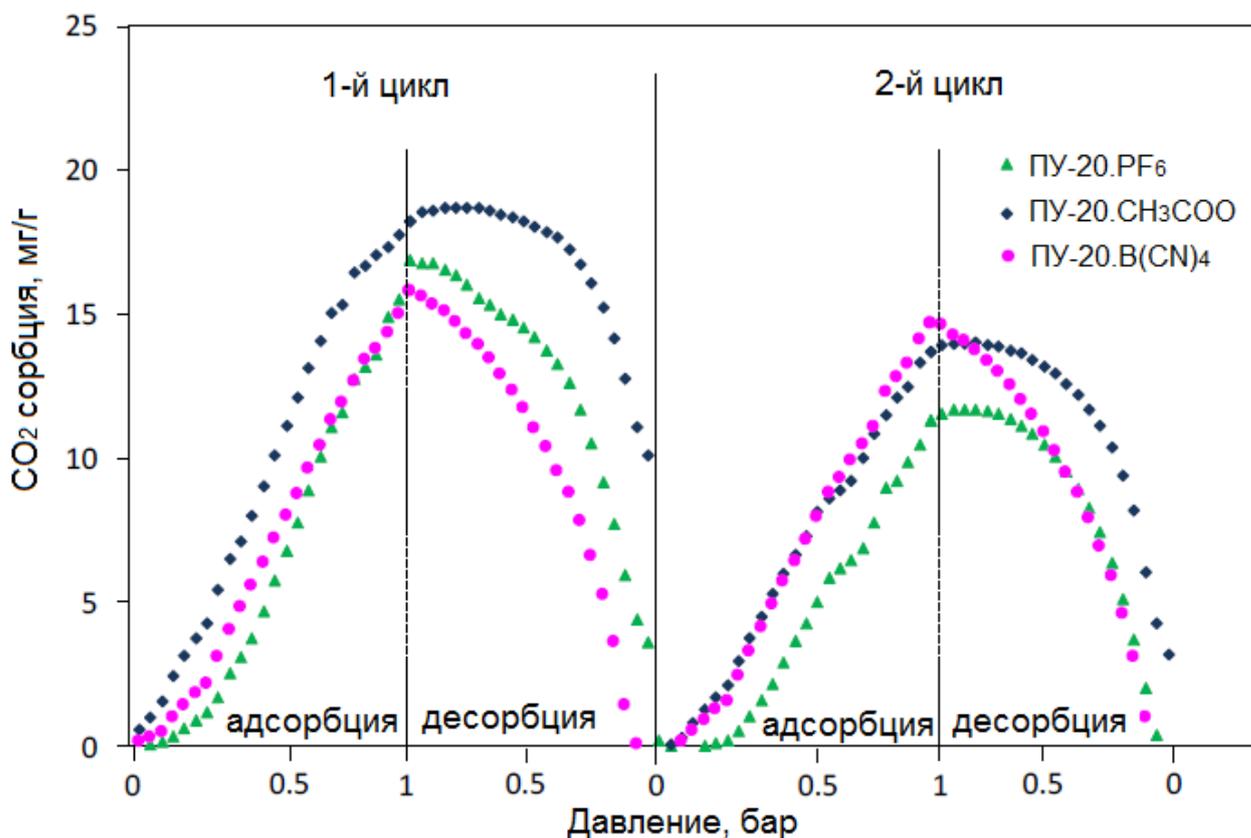


Рис. 49. Две корреляционные изотермы адсорбции/десорбции CO<sub>2</sub> (от 0,006 до 1 бар) при 273 К для отобранных образцов (без шага дегазации между обоими циклами).

В случае образцов ПУ-20.CH<sub>3</sub>COO и ПУ-20.BF<sub>4</sub>, не весь CO<sub>2</sub> десорбируется в конце первого цикла десорбции. Вследствие этого для обоих образцов, количество CO<sub>2</sub>, адсорбированного во втором цикле, ниже. Таким образом, для образца ПУ-20.CH<sub>3</sub>COO количество CO<sub>2</sub>, адсорбированный во втором цикле, составляет 14.1 мг/г, что на 22% ниже, чем в первом цикле. В случае образца ПУ-20.BF<sub>4</sub>, количество CO<sub>2</sub>, адсорбированного во втором цикле, равно 11.7 мг/г (т.е. на 33% ниже, чем в первом цикле). Таким образом, для десорбции всего CO<sub>2</sub>, удерживаемого этими образцами после нескольких циклов адсорбции/десорбции необходимо увеличить время вакуумирования и/или повысить температуру. Следовательно, если эти образцы подвергаются стадии дегазации, описанной в экспериментальной части (80°C в течение 18 ч), они полностью восстанавливают свою сорбционную способность CO<sub>2</sub>. С другой стороны, образец ПУ-20.B(CN)<sub>4</sub>

десорбирует почти весь  $\text{CO}_2$ , адсорбированный в первом цикле, что указывает на то, что количество  $\text{CO}_2$ , адсорбированного во втором цикле, практически (15.0 мг / г) такое же, как и в первом, что демонстрирует полную обратимость сорбции  $\text{CO}_2$  для данного образца. Эти результаты показывают, что механизм  $\text{CO}_2$  сорбции в ионных ПУ является сложным процессом, включающим в себя не только физическую адсорбцию, но также и взаимодействия между  $\text{CO}_2$  и различными функциональными группами полимеров.

#### **2.3.4. Катодные материалы для литиевых батарей.**

В данной работе ПИЖ впервые были опробованы в качестве катодных материалов для литиевых батарей [138]. Катодные материалы были изготовлены путем отлива пленки на алюминиевую фольгу суспензии, содержащей ионный ПИ-6.  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  на основе хинуклидиниевого мономера **3** и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, а также активированный уголь и поливинилиденфторид. В качестве анода использовали металлический литий, а электролитом служил 1М раствор  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  в смеси диметоксиэтан/1,3-диоксалан (1/1 по объему).

Циклические вольтамперометрические испытания катодного материала показали, что разница между максимумами окисления и восстановления для ПИ составляет 0.25 В (рис. 50, а). Напряжение окисления полимера меньше по сравнению с другими неионными нафталин-содержащими ПИ [101], однако при этом узкая форма редокс-пиков свидетельствует об отсутствии кинетических ограничений.

На рис. 50, б приведены кривая разряда-заряда литиевой батареи на основе ионного ПИ. Показано, что при невысоких токах разряда (C/5) при 25°C средняя удельная ёмкость составляла 75 мА×ч/г. Из рис. 50, б следует, что полученный аккумулятор успешно выдерживает до 100 циклов заряд/разряд (зарядный ток C/5, T=25 °C).

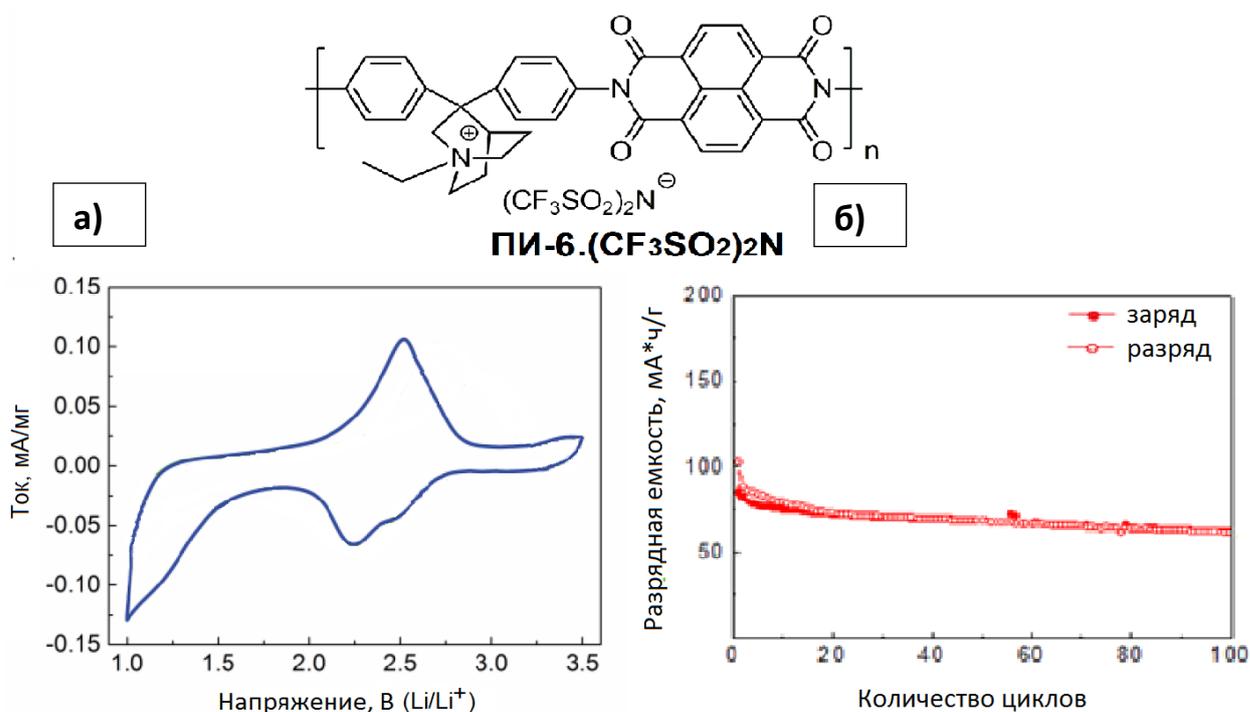


Рис. 50. Циклическая вольтамперометрия и разрядная кривая ПИ.

При расчете теоретической ёмкости батареи исходили из двух предположений: в окислительно-восстановительной реакции ПИ участвует по одному электрону от каждого имидного цикла [100]; масса свободного иона  $(CF_3SO_2)_2N$  при расчете ёмкости не учитывалась [101]. С учетом данных упрощений максимально возможная теоретическая ёмкость для использованного ионного ПИ составляет 97  $mA \cdot ч/г$ . Как следует из рис. 50, б, в течение первых пяти циклов заряд/разряд ёмкость аккумулятора составляет 88  $mA \cdot ч/г$ , что лишь немногим ниже рассчитанного теоретического значения (97  $mA \cdot ч/г$ ). Дальнейшее снижение ёмкости до 75  $mA \cdot ч/г$  при многократном циклировании аккумулятора можно объяснить побочными окислительно-восстановительными реакциями ионного фрагмента.

На следующем этапе было изучено влияние скорости заряда/разряда на производительность (ёмкость) аккумулятора (рис. 51).

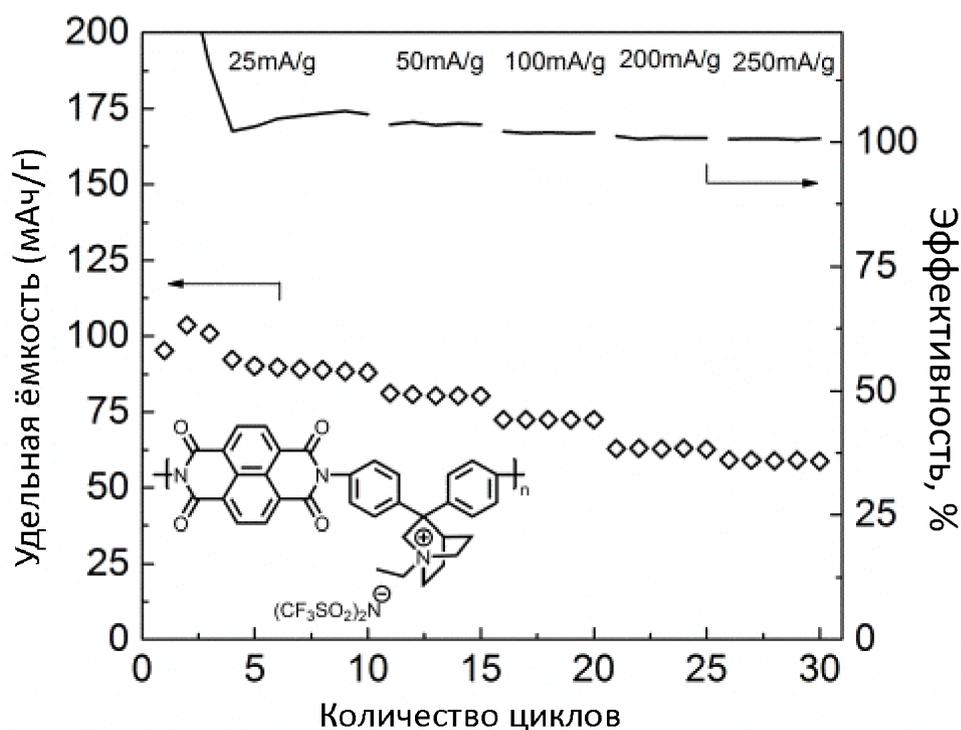


Рис. 51. Разрядная кривая ПИ при различном количестве циклирования

В этом эксперименте плотность тока, используемая для циклирования батареи, увеличивалась с 25 до 250 мА/г. Такое исследование показывает способность полимеров заряжаться при высоких токах, а также их способность к восстановлению их первоначальной мощности.

Как видно из графика, величина мощности падает при увеличении скорости циклирования: наибольшие значения показаны для  $C/5$  и составляют  $88 \text{ мА} \times \text{ч/г}$ , наименьшие для  $C/45$   $64 \text{ мА} \times \text{ч/г}$ .

Таким образом, было продемонстрировано, что ионные ПИ в смеси с активированным углём могут успешно заменить дорогостоящие катодные материалы в Li-батареях. Собранные аккумуляторы с литиевым анодом демонстрировали среднюю удельную ёмкость  $75 \text{ мА} \times \text{ч/г}$  в течение 100 циклов перезарядки при скорости заряд/разряда  $C/5$ .

### 2.3.5 Полимерные электролиты для искусственных мышц

Синтезированный нами ионный соПИ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N впервые обладал одновременно двумя взаимоисключающими свойствами, а именно, демонстрировал высокую ионную проводимость ( $\sigma = 1.2 \times 10^{-6}$  См/см при 25 °С) и хорошие механические свойства пленки ( $\sigma_p = 2.26$  МПа,  $\epsilon = 120\%$ ). Такое необычное сочетание свойств позволило использовать его для создания твердотельных искусственных мышц. Собранные мышцы имели симметричное строение и состояли из трех слоев (рис. 51а): полипиррол/полиэфирная ПИЖ, соПИ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N и полипиррол/полиэфирная ПИЖ. При этом, ионный ПИ обеспечивал механическую прочность и эластичность конструкции, играя роль сепаратора-электролита.

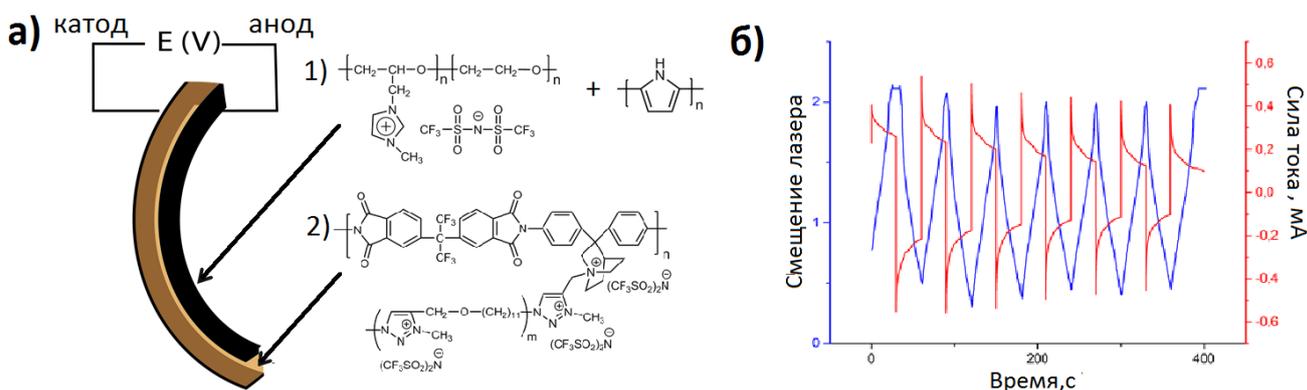


Рис. 52. Схема строения искусственных мышц на основе соПИ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (а) и зависимость смещения от времени и силы тока.

Полипиррол, представляя собой электроактивный полимер, способный к обратимому изменению своей формы под действием электрического тока, был использован в качестве электродов (рис. 52, а). Катионная ПИЖ на основе сополиэфира с ионной проводимостью  $8.4 \times 10^{-7}$  См/см (при 25 °С) играла роль связующего материала или полимерного проводящего клея между электролитом (ПИ) и электродом (полипиррол). Более того, данная ПИЖ была использована и в качестве ион-проводящего связующего в самих электродах для обеспечения ионной проводимости во всей конструкции. Стоит отметить, что с этой целью электроды были получены в виде плёнок

газофазной полимеризацией пиррола в присутствии растворенной сополиэфирной ПИЖ.

Таким образом, электроды представляли собой пленочные материалы, способные изменять свои линейные размеры под действием напряжения.

При толщине соПИ сепаратора в 0.18 мм под действием напряжения 1.75 В искусственная мышца многократно сгибалась-разгибалась. При этом отклонение относительно оси электродов составляло 2 мм за 20 мин (отклонение мышцы достигало угла  $90^\circ$ , перпендикулярно оси). Уменьшение толщины сепаратора до 0.06 мм позволило многократно увеличить скорость изгибания: то же самое отклонение достигалось уже за 30 секунд.

Таким образом, впервые созданы твердотельные искусственные мышцы на основе гребнеобразного ионного сополиимида, обладающие широким диапазоном движения и высокой скоростью работы, не содержащие жидких электролитов и способные к работе в экстремальных условиях (в вакууме, при высоких температурах и т.д.).

### 3. Экспериментальная часть.

#### 3.1. Исходные вещества.

3-хинуклидон гидрохлорид (97%, Aldrich), хинуклидинол-3 (99%, Aldrich), 1-(2-гидроксиэтил)имидазол (97%, Aldrich), N-метилдиэтаноламин (>99%, Aldrich), гексаметилендиизоцианат (>98%, Aldrich), 4,4'-метилен-бис(циклогексизоцианат) (90%, Fluka), 1,3-бис(изоцианатометил)циклогексан (99%, Aldrich), изофорон диизоцианат (98%, Aldrich) 4,4'-метилен-бис(фенилизоцианат) (98%, Aldrich), йодэтан (Aldrich, 99%), бис(трифторметилсульфонил)имид лития ((CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, 99% Solvionic), диизопропилэтиламин (98%, Aldrich), 4-нитро-*o*-фенилендиамин (98%, Aldrich), *n*-нитробензальдегид (98%, Aldrich), 2-этилгексаноат олова(II) (98%, Aldrich), уксусный ангидрид (99%, Aldrich), полиэтиленгликоль (ПЭГ, M<sub>n</sub>~400 г/моль, Aldrich), полиэтиленгликоль (ПЭГ, M<sub>n</sub>~4000 г/моль, Aldrich), политетраметиленоксид (ПТМО, M<sub>n</sub>~650 г/моль, Aldrich), политетраметиленоксид (ПТМО, M<sub>n</sub>~2000 г/моль, Aldrich), бис(пентафтороэтилсульфонил)имид лития (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, 98%, Chameleon Reagent), гескафторофосфат калия (KPF<sub>6</sub>, 98%, Aldrich), тетрафтороборат серебра (AgBF<sub>4</sub>, 99%, Acros), ацетат серебра (AgCH<sub>3</sub>COO, 99%, Aldrich), лактат серебра (AgCH<sub>3</sub>CH(OH)COO, 99%, Aldrich), нитрат серебра (AgNO<sub>3</sub>, 99.5%, Acros), дицианамид натрия (NaN(CN)<sub>2</sub>, 97%, Acros), тетра(*n*-бутил)аммоний тетрацианоборат (98%, Merck), хлорид меди (II) (CuCl<sub>2</sub>, 99%, Aldrich), хлорид цинка (ZnCl<sub>2</sub>, >99.8%, Aldrich), хлорид железа(III) (FeCl<sub>3</sub>, >99%, Aldrich), трифторметансульфоокислота (Aldrich, 98%), перекись водорода водный раствор (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sub>конц</sub>, 38%, РеаХим), хлороводородная кислота водный р-р (HCl<sub>конц</sub>, 37%, Aldrich), использовали без дополнительной очистки.

1-этил-3-метилимидазолий бис(трифторсульфонил)имид (ИЖ-1, 99%, Solvionic), 5(6)-Амино-2-(4'-аминофенил)бензимидазол (11) сушили перед использованием при 60°C/1 мм.рт.ст. в присутствии P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

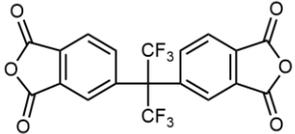
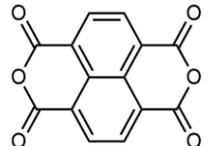
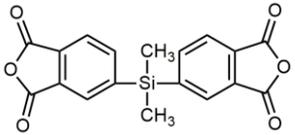
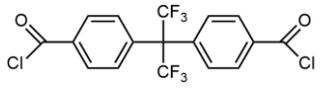
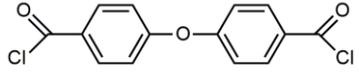
Бромэтан (98%, Aldrich), пиридин (99%, Aldrich), анилин (99%, Aldrich), м-крезол (>98%, Acros), 2,4-толуилендиизоцианат (н, 95%, Aldrich), пирролидин (99%, Aldrich), морфолин (99%, Aldrich), бромэтанол (97%, Acros) и 3,4-дигидро-2H-пиран (97%, Aldrich) перегоняли перед использованием в инертной атмосфере над CaH<sub>2</sub>.

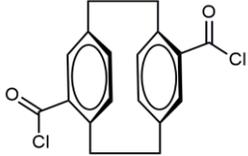
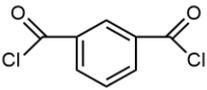
3-пропин-11-азидундекановый эфир [116], 2,2,2-трифторометилсульфонил-N-цианоамид калия (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-N-CN) [125], тетрацианоборат серебра (AgB(CN)<sub>4</sub>) [126] был синтезирован согласно известным методикам.

Таблица 16. Растворители и способы их очистки.

Растворитель	T <sub>кип</sub> , 1 атм., °C	Способ очистки
1,1,1,3,3,3-Гексафтор-2-пропанол (Aldrich, 99+%)	59	использовали без дополнительной очистки
N,N-диметилформамид (ДМФА, Acros, Extra Dry, 99.8%)	153	использовали без дополнительной очистки
N-метилпирролидон (NMP, ЧДА)	206	вакуумная перегонка над CaH <sub>2</sub>
Ацетон (Panreac, QR, 99.5%)	56	использовали без дополнительной очистки
Ацетонитрил (CH <sub>3</sub> CN, Panreac, HPLC-gradient grade, 99.9%)	82	использовали без дополнительной очистки
Диметилсульфоксид (ДМСО, Acros, Extra Dry, 99.8%)	189	использовали без дополнительной очистки
Дихлорметан (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , ЧДА)	40	перегонка над P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Диэтиловый эфир (Et <sub>2</sub> O, ЧДА)	35	перегонка над P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Метанол (MeOH, Panreac, HPLC-gradient grade, 99.9%)	65	использовали без дополнительной очистки
м-крезол (ЧДА)	202	вакуумная перегонка над CaH <sub>2</sub>
Этанол (EtOH, Merck, 99.5%)	78	использовали без дополнительной очистки
Этилацетат (AcOEt, ЧДА)	77	перегонка над P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Таблица 17. Диангидриды тетракарбоновых кислот, дихлорангидриды дикарбоновых кислот и способы их очистки

Формула и название	Способ очистки	T <sub>пл</sub> *, °C	T <sub>пл</sub> ***, °C	Литература
 <p>диангидрид 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана</p>	возгонка в вакууме	244-245	244-245	[77]
 <p>диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты</p>	возгонка в вакууме	>300	>300	[77]
 <p>диангидрида 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-диметилсилана</p>	возгонка в вакууме	175-177	175-177	[127]
 <p>дихлорангидрид 2,2-бис-(4,4'-дикарбоксидифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана</p>	перекристаллизация из гексана	98-99	98-99	[127]
 <p>Дихлорангидрид 4,4'-оксидибензойной кислоты</p>	перекристаллизация из <i>n</i> -октана	91-92	90-91	[127]

 <p>[2,2]-парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты</p>	Перекристаллизация из толуола	216-218	216-218	[128]
 <p>дихлорангидрид <i>изо</i>-фталевой кислоты</p>	перегонка ( $T_{\text{кип}}$ $118^{\circ}\text{C}/3$ мм.рт.ст.)	42-43	42-43	[127]

\* - эксперимент; \*\* - литературные данные;

### 3.2. Синтез мономеров и полимеров.

#### 3.2.1. Синтез мономеров.

##### 3.2.1.1. Синтез ионных диаминов.

*3,3-бис(4'-аминофенил)-(N-этил)хинуклидиний бис(трифторсульфонил)амид (3)*. Мономер был получен в три стадии слегка измененной методике [42]: 1) получение *3,3-бис(4'-аминофенил)хинуклидина (1)*, 2) кватернизация *3,3-бис(4'-аминофенил)хинуклидин* этилйодидом (**2**), 3) ионный обмен на  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ -анион (**3**).

*3,3-бис(4'-аминофенил)хинуклидин (1)*. Расплав 48.00 г (0.1974 моль) анилина трифторсульфоксилового и 15.56 г (0.0964 моль) хинуклидона солянокислого перемешивали 6 часов (ч) в инертной атмосфере при температуре  $170^{\circ}\text{C}$ . По завершении реакции смесь охлаждали до  $140^{\circ}\text{C}$  и добавили 80 мл воды. Продукт выделили из водного раствора добавлением 10 мл 20%-го водного раствора NaOH. Полученный осадок отфильтровали и перекристаллизовали из этанола и сушили при  $80^{\circ}\text{C}/1$  мм.рт.ст.. Бежевый порошок, 8.76 г (31%),  $T_{\text{пл}} = 208-209^{\circ}\text{C}$ . (при использовании других солей анилина: анилин солянокислый – выход 10%; анилин тетрафторборнокислый – выход 18%);  $^1\text{H}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 7.01-7.03 (д, 4H,  $J_{\text{HH}}=8.2$  Гц,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.46-6.48 (д, 4H,

$J_{\text{NH}}=8.2$  Гц,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 4.94 (с, 4Н,  $-\text{NH}_2$ ), 3.99 (м, 2Н, хинуклидиновый цикл (2)), 3.02-3.13 (м, 5Н, хинуклидиновый цикл (4,6,7)), 1.72-1.81 (м, 4Н, хинуклидиновый цикл (5,8));  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 145.6 (С четвертичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 137.7 (С четвертичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 127.1 (С третичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 114.2 (С третичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 59.4 (хинуклидиновый цикл (2)), 46.8 (хинуклидиновый цикл (3,4)), 43.5 (хинуклидиновый цикл (6,7)), 28.1 (хинуклидиновый цикл (5)), 23.3 (хинуклидиновый цикл (8)); ИК-спектр, (КВт,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3434 (сл,  $\nu\text{NH}$ ), 3305 (ср,  $\nu\text{NH}$ ), 3030 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2976 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2892 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1615 (с), 1581 (ср,  $\nu\text{CC}_{\text{Ar}}$ ), 1560 (ср), 1517 (с), 1465 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1410 (ср,  $\nu\text{CN}$ ), 1385 (ср), 1352 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1248 (с,  $\nu\text{CC}_{\text{Alk}}$ ), 1220 (ср), 1196 (оч. с, ), 1127 (с), 1097 (ср,  $\nu\text{CN}$ ), 1055 (с), 970 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 912 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 830 (сл), 741 (сл), 615 (с), 573 (с), 512 (ср); Найдено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3$ , %: С 77.78; Н 7.90; N 14.32; вычислено, %: С 77.57; Н 7.99; N 14.14;

*3,3-бис(4'-аминофенил)-(N-этил) хинуклидиний йодид (2)*. К раствору 8.00 г (0.0273 моль) 3,3-бис(4'-аминофенил)хинуклидина в 60 мл ацетонитрила добавили 8.52 г (0.0546 моль) этилйодида при комнатной температуре. Через 2 ч. выпавший осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом, затем диэтиловым эфиром, потом сушили при 80 °С/1 мм.рт.ст.. Желтый порошок, 9.80 г (80%).  $T_{\text{пл}}=228-231$  °С.  $^1\text{H}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 7.02-7.04 (д, 4Н,  $J_{\text{NH}}=8.2$  Гц,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.46-6.48 (д, 4Н,  $J_{\text{NH}}=8.2$  Гц,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 4.95 (с, 4Н,  $-\text{NH}_2$ ), 4.07 (м, 2Н, хинуклидиновый цикл (2)), 3.10-3.36 (м, 7Н, хинуклидиновый цикл (4,6,7),  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.77-1.88 (м, 4Н, хинуклидиновый цикл (5,8)), 1.30 (м, 3Н,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 145.5 (С четвертичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 137.4 (С четвертичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 126.9 (С третичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 113.9 (С третичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 59.4 (хинуклидиновый цикл (2)), 49.2 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 46.8 (хинуклидиновый цикл (3,4)), 43.5 (хинуклидиновый цикл (6,7)), 28.1 (хинуклидиновый цикл (5)), 23.3 (хинуклидиновый цикл (8),  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); ИК-спектр, (КВт,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3466 (сл,  $\nu\text{NH}$ ), 3389 (ср,  $\nu\text{NH}$ ), 3037 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2980 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2875 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1619 (с), 1590 (с,  $\nu\text{CC}_{\text{Ar}}$ ), 1521 (с), 1465 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1445 (ср,  $\nu\text{CC}_{\text{Alk}}$ ), 1410 (ср,  $\nu\text{CN}$ ), 1388 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1344 (сл), 1260

(ср), 1234 (ср,  $\nu_{\text{CC}_{\text{Alk}}}$ ), 1202 (ср), 1111 (ср,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1094 (сл), 989 (ср,  $\nu_{\text{CH}_{\text{Ar}}}$ ), 922 (ср,  $\nu_{\text{CH}_{\text{Ar}}}$ ), 855 (сл), 800 (сл), 715 (с), 673 (с), 555 (сл); Найдено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{I}$ , %: С 56.13; Н 6.28; N 9.35; вычислено, %: С 56.17; Н 6.14; N 9.39;

*3,3-бис(4'-аминофенил)-(N-этил)*

*хинуклидиний*

*бис(трифлуросульфонил)амид (3)*. К раствору 8.00 г (0.0178 моль) 3,3-бис(4'-аминофенил)-(N-этил) хинуклидиния йодида в 60 мл  $\text{H}_2\text{O}$ :этанол (3:1) прикапали раствор 6.64 г (0.0231 моль)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ . Реакционную смесь перемешивали 2 ч. при 25 °С, затем выпавший осадок отфильтровали и многократно мыли водой, потом сушили при 80 °С/1 мм.рт.ст.. Светло-желтый порошок, 9.87 г (92%),  $T_{\text{пл}}=182-183^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 7.02-7.04 (д, 4Н,  $J_{\text{HH}}=8.2$  Гц,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.46-6.48 (д, 4Н,  $J_{\text{HH}}=8.2$  Гц,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 4.95 (с, 4Н,  $-\text{NH}_2$ ), 4.07 (м, 2Н, хинуклидиновый цикл (2)), 3.10-3.36 (м, 7Н, хинуклидиновый цикл (4,6,7),  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.77-1.88 (м, 4Н, хинуклидиновый цикл (5,8)), 1.30 (м, 3Н,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 145.5 (С четвертичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 137.4 (С четвертичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 126.9 (С третичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 114.2-123.8 (кв,  $J_{\text{CF}}=322$  Гц,  $\text{CF}_3$  из аниона), 113.9 (С третичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 59.4 (хинуклидиновый цикл (2)), 49.2 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 46.8 (хинуклидиновый цикл (3,4)), 43.5 (хинуклидиновый цикл (6,7)), 28.1 (хинуклидиновый цикл (5)), 23.3 (хинуклидиновый цикл (8),  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^{19}\text{F}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: -78.7 ( $\text{CF}_3$  из аниона); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3470 (сл,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3382 (ср,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3227 (сл,  $\nu_{\text{NH}}$ ), 3039 (сл,  $\nu_{\text{CH}_{\text{Ar}}}$ ), 2976 (сл,  $\nu_{\text{CH}_{\text{Alk}}}$ ), 2892 (сл,  $\nu_{\text{CH}_{\text{Alk}}}$ ), 1627 (с), 1577 (с,  $\nu_{\text{CC}_{\text{Ar}}}$ ), 1523 (с), 1465 (сл,  $\nu_{\text{CH}_{\text{Alk}}}$ ), 1416 (ср,  $\nu_{\text{CN}}$ ), 1352 (оч. с,  $\nu_{\text{S=O}}$ ), 1211 (ср,  $\nu_{\text{CC}_{\text{Alk}}}$ ), 1196 (оч. с,  $\nu_{\text{CF}}$ ), 1137 (с,  $\nu_{\text{S=O}}$ ), 1130 (ср), 1055 (с,  $\nu_{\text{CF}}$ ), 970 (ср,  $\nu_{\text{CH}_{\text{Ar}}}$ ), 921 (сл,  $\nu_{\text{CH}_{\text{Ar}}}$ ), 830 (сл), 741 (сл), 615 (с), 573 (с), 512 (ср); Найдено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ , %: С 45.84; Н 4.68; N 9.30; вычислено, %: С 45.91; Н 4.79; N 9.44;

*3,3-бис(4'-аминофенил)-(N-пропаргил)*

*хинуклидиний*

*бис(трифторсульфонил)амид (5)*. Трифункциональный мономер был получен в две стадии на основе описанного ранее 3,3-бис(4'-

аминофенил)хинуклидина: 1) кватернизация 3,3-бис(4'-аминофенил)хинуклидин пропаргилбромидом (4), 2) ионный обмен с Br<sup>-</sup> на (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> анион (5).

*3,3-бис(4'-аминофенил)-(N-пропаргил) хинуклидиний бромид (4)*. К раствору 8.00 г (0.0273 моль) 3,3-бис(4'-аминофенил)хинуклидина в 60 мл ацетонитрила добавили 4.87 г (0.0410 моль) пропаргил бромида при комнатной температуре. Через 2 ч. выпавший осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом, затем диэтиловым эфиром, потом сушили при 80 °С/1 мм.рт.ст.. Темно-желтый порошок, 10.94 г (85%). T<sub>пл</sub>=292-295 °С; <sup>1</sup>H ЯМР, ДМСО, δ м.д.: 7.04-7.06 (д, 4H, J<sub>HH</sub>=8.2 Гц, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.46-6.48 (д, 4H, J<sub>HH</sub>=8.2 Гц, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 5.05 (м, 4H, -NH<sub>2</sub>), 4.50 (м, 2H, -CH<sub>2</sub>-C≡CH), 4.13-4.22 (м, 3H, хинуклидиновый цикл (2), -CH<sub>2</sub>-C≡CH), 3.09-.3.24 (м, 5H, хинуклидиновый цикл (4,6,7)), 1.81-1.98 (м, 4H, хинуклидиновый цикл (5,8)); <sup>13</sup>C ЯМР, ДМСО, δ м.д.: 148.0 (C четвертичный из -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 135.6 (C четвертичный из -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.2 (C третичный из -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 112.0 (C третичный из -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 84.2 (-CH<sub>2</sub>-C≡CH), 71.7 (-CH<sub>2</sub>-C≡CH), 62.0 (хинуклидиновый цикл (2), -CH<sub>2</sub>-C≡CH), 52.2 (хинуклидиновый цикл (3,4)), 44.1 (хинуклидиновый цикл (6,7)), 27.5 (хинуклидиновый цикл (5)), 20.2 (хинуклидиновый цикл (8)); ИК-спектр, (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3450 (с, νC≡C, νNH), 3402 (с, νC≡C, νNH), 3041 (ср, νCH<sub>Ar</sub>), 2989 (сл, νCH<sub>Alk</sub>), 2878 (сл, νCH<sub>Alk</sub>), 1623 (с), 1600 (ср), 1588 (с, νCC<sub>Ar</sub>), 1527 (с), 1498 (сл), 1470 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 1453 (ср, νCC<sub>Alk</sub>), 1414 (ср, νCN), 1390 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 1354 (сл), 1311(сл), 1261 (ср), 1238 (ср, νCC<sub>Alk</sub>), 1108 (ср), 1089 (сл), 988 (ср, νCH<sub>Ar</sub>), 930 (ср, νCH<sub>Ar</sub>), 857 (сл), 822 (сл), 803 (сл), 708 (с, νC≡C), 682 (с, νC≡C), 606 (сл), 557 (сл); Найдено для C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Br, %: С 63.88; Н 6.40; N 10.01; вычислено, %: С 64.08; Н 6.36; N 10.19;

*3,3-бис(4'-аминофенил)-(N-пропаргил) хинуклидиний бис(трифторсульфонил)амид (5)*. К раствору 8.00 г (0.0194 моль) 3,3-бис(4'-аминофенил)-(N-пропаргил) хинуклидиния бромида в 60 мл H<sub>2</sub>O:этанол (3:1) прикапали раствор 7.24 г (0.0252 моль) (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi. Реакционную смесь

перемешивали 2 ч. при 25°C, затем выпавший осадок отфильтровали и многократно мыли водой, потом сушили при 80 °C/1 мм.рт.ст.. Порошок горчичного цвета, 10.69 г (90%),  $T_{пл}=168-170$  °C;  $^1\text{H}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 7.04-7.06 (д, 4H,  $J_{\text{HH}}=8.2$  Гц,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.46-6.48 (д, 4H,  $J_{\text{HH}}=8.2$  Гц,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 5.03 (м, 4H,  $-\text{NH}_2$ ), 4.50 (м, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 4.14-4.20 (м, 3H, хинуклидиновый цикл (2),  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3.08-.3.24 (м, 5H, хинуклидиновый цикл (4,6,7)), 1.82-1.96 (м, 4H, хинуклидиновый цикл (5,8));  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 147.8 (С четвертичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 135.5 (С четвертичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 128.1 (С третичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 112.2-124.2 (кв,  $J_{\text{CF}}=322$  Гц,  $\text{CF}_3$  из аниона), 112.0 (С третичный из  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 84.3 ( $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 71.7 ( $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 62.0 (хинуклидиновый цикл (2),  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 52.2 (хинуклидиновый цикл (3,4)), 44.0 (хинуклидиновый цикл (6,7)), 27.6 (хинуклидиновый цикл (5)), 20.3 (хинуклидиновый цикл (8));  $^{19}\text{F}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: -78.9 ( $\text{CF}_3$  из аниона); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3456 (с,  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\nu\text{NH}$ ), 3395 (ср,  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\nu\text{NH}$ ), 3203 (сл,  $\nu\text{NH}$ ), 3041 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2977 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2895 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1631 (с), 1579 (с,  $\nu\text{CC}_{\text{Ar}}$ ), 1524 (с), 1495 (сл), 1468 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1420 (ср), 1355 (оч. с,  $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1217 (ср,  $\nu\text{CC}_{\text{Alk}}$ ), 1199 (оч. с,  $\nu\text{CF}$ ), 1140 (с,  $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1133 (ср), 1056 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 978 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 927 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 830 (сл), 741 (с,  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ), 699 (с,  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ), 621 (сл), 566 (сл), 532 (ср); Найдено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ , %: С 46.95; Н 4.32; N 9.17; вычислено, %: С 47.05; Н 4.28; N 9.15;

*1,3-диэтил-5-амино-2-(4-аминофенил)-бензоимидазолий*

*бис(трифторсульфониламид) (10)*. Мономер был получен в пять стадий: 1) получение динитропроизводного бензимидазола 6-нитро-2-(4-нитрофенил)-1H-бензимидазола (**6**); 2) получение 1-этил-6-нитро-2-(4-нитрофенил)-бензимидазола (**7**) алкилированием бензимидазольного кольца соединения **6** в присутствии депротонирующего агента; 3) кватернизацией бензимидазольного кольца соединения **7** этилийодидом получили 1,3-диэтил-5-нитро-2-(4-нитрофенил)-бензоимидазолий йодид (**8**); 4) ионным обменом с I<sup>-</sup> аниона на  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  анион был синтезирован 1,3-диэтил-5-нитро-2-(4-

нитрофенил)-бензоимидазолий бис(трифторсульфонил)имид (9); 5) восстановление нитрогрупп до аминогрупп водородом над Pd/C (10);

*б-нитро-2-(4-нитрофенил)-1H-бензимидазол (6)*. К раствору 9.61 г (0.0628 моль) 4-нитро-*о*-фенилендиамина и 9.48 г (0.0628 моль) *п*-нитробензальдегида в 200 мл CH<sub>3</sub>CN добавили 45 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sub>конц.</sub> (0.4396 моль) и 19 мл HCl<sub>конц.</sub> (0.2198 моль). Реакцию вели 4 ч. при комнатной температуре. Выпавший осадок профильтровали, многократно промыли холодным ацетонитрилом. Желтый порошок, 11.59 г (65%). T<sub>пл</sub>=355-356 °C. <sup>1</sup>H ЯМР, ДМСО, δ м.д.: 8.39-8.49 (м, 5H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, бензимидазол (7)); 8.13 (м, 1H, бензимидазол (5)), 7.79 (м, 1H, бензимидазол (4)); <sup>13</sup>C ЯМР, ДМСО, δ м.д.: 153.8 (C четвертичный бензимидазол), 148.1 (C четвертичный -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 135.7 (бензимидазол (2)), 133.7 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 127.8 (бензимидазол (4)), 122.8 (C четвертичный бензимидазол), 119.0 (бензимидазол (6)), 117.0 (бензимидазол (7)), 116.0 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 108.8 (C четвертичный бензимидазол), 97.1 (C четвертичный -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); Масс-спектр: 284.2 г/моль, расчет: 284.23 г/моль; ИК-спектр, (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3327 (сл, νNH), 3035 (сл, νCH<sub>Ar</sub>), 2992 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 2850 (сл, νCH<sub>Alk</sub>), 1681 (ср), 1615 (ср, νCC<sub>Ar</sub>), 1580 (ср), 1522 (оч. с, νNO), 1418 (ср), 1404 (ср, νCN), 1395 (ср), 1351 (оч. с., νNO), 1286 (ср, νCN), 1229 (ср, νCC<sub>Alk</sub>), 1154 (сл), 1105 (ср), 1088 (ср, νCN), 1033 (ср), 960 (ср, νCH<sub>Ar</sub>), 918 (сл), 873 (с, νCN), 842 (с), 818 (ср), 769 (ср), 745 (сл), 712 (ср), 668 (ср), 623 (сл); Найдено для C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, %: C 54.93; H 2.81; N 19.72; вычислено, %: C 54.81; H 3.00; N 19.92;

*1-этил-б-нитро-2-(4-нитрофенил)-бензимидазол (7)*. К раствору 13.54 г (0.0472 моль) б-нитро-2-(4-нитрофенил)-1H-бензимидазола в 200 мл ДМФА добавили 6.58 г (0.0472 моль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 31.18 г (0.02861 моль) бромэтана. Реакционную смесь нагревали до 80 °C и выдерживали при этой температуре 24 ч. Затем смесь охладили до комнатной температуры, профильтровали и маточный раствор упарили досуха. Полученный порошок перекристаллизовали из смеси этанол:H<sub>2</sub>O 10:7. Желтый порошок, 12.17 г

(85%),  $T_{пл} = 195-197$  °C.  $^1H$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 8.74 и 8.59 (с, 1H, бензимидазол (7) в изомерах с  $NO_2$  группой в 5 или 6), 8.43-8.46 (м, 2H,  $-C_6H_4-$ ), 8.24 и 8.14 (с, 1H, бензимидазол (6 или 5) в изомерах с  $NO_2$  группой в 5 или 6), 7.97-8.00 (м, 2H,  $-C_6H_4-$ ), 7.92 (с, 1H, бензимидазол(4)), 4.53 и 4.43 (м, 2H,  $-CH_2CH_3$  в изомерах с  $NO_2$  группой в 5 или 6), 1.34 (м, 3H,  $-CH_2CH_3$ );  $^{13}C$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 156.0 (C четвертичный бензимидазол), 149.2 (C четвертичный  $-C_6H_4-$ ), 136.6 (бензимидазол (2)), 133.9 ( $-C_6H_4-$ ), 128.0 и 129.1 (бензимидазол (7) в изомерах с  $NO_2$  группой в 5 или 6), 122.9 (C четвертичный бензимидазол), 119.3 и 121.5 (бензимидазол (6 или 5) в изомерах с  $NO_2$  группой в 5 или 6), 117.7 и 118.9 (бензимидазол (4) в изомерах с  $NO_2$  группой в 5 или 6), 116.1 ( $-C_6H_4-$ ), 109.8 (C четвертичный бензимидазол), 97.5 (C четвертичный  $-C_6H_4-$ ), 52.9 ( $-CH_2CH_3$ ), 27.0 ( $-CH_2CH_3$ ); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3029 (сл,  $\nu CH_{Ar}$ ), 2985 (ср,  $\nu CH_{Alk}$ ), 2844 (сл,  $\nu CH_{Alk}$ ), 1680 (ср), 1609 (ср,  $\nu CC_{Ar}$ ), 1525 (оч. с,  $\nu NO$ ), 1460 (с,  $\nu CH_{Alk}$ ), 1420 (ср), 1411 (ср,  $\nu CN$ ), 1392 (ср), 1353 (оч. с.,  $\nu NO$ ), 1287 (ср,  $\nu CN$ ), 1235 (ср,  $\nu CC_{Alk}$ ), 1160 (сл), 1133 (сл), 1105 (ср), 1098 (ср,  $\nu CN$ ), 1028 (ср), 958 (ср,  $\nu CH_{Ar}$ ), 924 (сл), 865 (с,  $\nu CN$ ), 854 (с,  $\nu CN$ ), 822 (ср), 777 (ср), 740 (сл), 711 (ср), 700 (ср), 656 (ср), 615 (сл); Найдено для  $C_{15}H_{12}N_4O_4$ , %: C 57.69; H 3.65; N 17.95; вычислено, %: C 57.40; H 3.71; N 19.07;

*1,3-диэтил-5-нитро-2-(4-нитрофенил)-бензоимидазолий йодид (8)*. К раствору 10.44 г (0.0335 моль) 1-этил-6-нитро-2-(4-нитрофенил)-бензимидазола в 150 мл ДМФА добавили 7.84 г (0.0503 моль) йодэтана. Реакционную смесь нагревали до 80 °C и выдерживали при этой температуре 24 ч. По завершении реакции ДМФА удалили на роторном испарителе. Полученный осадок кипятили с водой до прекращения окрашивания водной фазы, собирая водную фракцию. Воду удалили на роторном испарителе, затем сушили при 80°C/1 мм.рт.ст.. Желтый порошок, 11.76 г (75%).  $T_{пл} = 188-190$ °C;  $^1H$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 9.21 (м, 1H, бензимидазол 4), 8.57-8.59 (д, 2H,  $J_{HH} = 8.0$ ,  $-C_6H_4-$ ), 8.55 (м, 2H, бензимидазол 6), 8.49-8.51 (д, 2H,  $J_{HH} = 8.0$ ,  $-C_6H_4-$ ), 4.33-4.40 (м, 4H,  $-CH_2CH_3$ ), 1.31 (м, 6H,  $-CH_2CH_3$ );  $^{13}C$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$

м.д.: 156.4 (С четвертичный бензимидазол), 149.8 (С четвертичный -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 136.3 (бензимидазол (2)), 133.7 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.0 (бензимидазол (4)), 122.9 (С четвертичный бензимидазол), 119.3 (бензимидазол (6)), 117.7 (бензимидазол (7)), 115.6 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 109.2 (С четвертичный бензимидазол), 97.4 (С четвертичный -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 53.5 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.3 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3020 (сл,  $\nu$ CH<sub>Ar</sub>), 2997 (сп,  $\nu$ CH<sub>Alk</sub>), 2853 (сл,  $\nu$ CH<sub>Alk</sub>), 1674 (сп), 1603 (сп,  $\nu$ CC<sub>Ar</sub>), 1528 (оч. с,  $\nu$ NO), 1501 (с), 1463 (с,  $\nu$ CH<sub>Alk</sub>), 1438 (сп), 1405 (сп,  $\nu$ CN), 1387 (сп), 1368 (с), 1348 (оч. с.,  $\nu$ NO), 1288 (сп,  $\nu$ CN), 1232 (сп,  $\nu$ CC<sub>Alk</sub>), 1144 (сл), 1127 (сл), 1096 (сп,  $\nu$ CN), 1028 (сп), 1017 (сп), 955 (сп,  $\nu$ CH<sub>Ar</sub>), 917 (сл), 871 (с,  $\nu$ CN), 858 (с,  $\nu$ CN), 835 (сп), 791 (сп), 751 (сп), 736 (сл), 720 (сп), 698 (сп), 651 (сп), 612 (сл); Найдено для C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, %: С 43.51; Н 3.87; N 11.94; F 2; вычислено, %: С 43.21; Н 4.00; N 11.82;

*1,3-диэтил-5-нитро-2-(4-нитрофенил)-бензоимидазолий*

*бис(трифторсульфонил)имид (9)*. К раствору 10.00 г (0.0214 моль) 1,3-диэтил-5-нитро-2-(4-нитрофенил)-бензоимидазолий йодида в 100 мл воды прикапали раствор 7.37 г (0.0257 моль) (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в 20 мл воды. Реакцию вели 5 ч. при комнатной температуре. Затем выпавший осадок профильтровали, многократно промыли водой, потом сушили при 80 °С/1 мм.рт.ст. Светло-желтый порошок, 11.42 г (86%). T<sub>пл</sub>= 193-195 °С; <sup>1</sup>H ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 9.23 (м, 1H, бензимидазол 4), 8.58-8.60 (д, 2H, J<sub>HH</sub>=8.0, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 8.56 (м, 2H, бензимидазол 6), 8.50-8.52 (м, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 4.32-4.39 (м, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (м, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 156.6 (С четвертичный бензимидазол), 150.3 (С четвертичный -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 135.5 (бензимидазол (2)), 132.8 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.2 (бензимидазол (4)), 114.1-123.7 (кв, J<sub>CF</sub>=322 Гц, CF<sub>3</sub> из аниона, С четвертичный бензимидазол, бензимидазол (6)), 116.1 (бензимидазол (7)), 114.1 (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 108.4 (С четвертичный бензимидазол), 96.2 (С четвертичный -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 54.0 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 27.5 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: -78.8 (CF<sub>3</sub> из аниона); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3033 (сл,  $\nu$ CH<sub>Ar</sub>), 2989 (сп,  $\nu$ CH<sub>Alk</sub>), 2792 (сл,  $\nu$ CH<sub>Alk</sub>), 1666 (сп), 1613 (сл), 1600 (сп,  $\nu$ CC<sub>Ar</sub>), 1528 (оч. с,  $\nu$ NO), 1511 (с), 1467 (с,  $\nu$ CH<sub>Alk</sub>), 1409 (сп),

1390 (ср), 1374 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1351 (оч. с.,  $\nu\text{NO}$ ), 1325 (с,  $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1310 (ср,  $\nu\text{CN}$ ), 1237 (ср,  $\nu\text{CC}_{\text{Alk}}$ ), 1180 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 1145 (сл), 1130 (с,  $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1100 (ср,  $\nu\text{CN}$ ), 1042 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 1018 (ср), 960 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 853 (с,  $\nu\text{CN}$ ), 836 (ср,  $\nu\text{CN}$ ), 791 (ср), 751 (ср), 736 (сл), 652 (ср), 615 (сл), 606 (сл), 570 (сл); Найдено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_8\text{S}_2$ , %: С 36.66; Н 2.91; N 11.25; вычислено, %: С 37.00; Н 2.87; N 11.43;

*1,3-диэтил-5-амино-2-(4-аминофенил)-бензоимидазолий*

*бис(трифторсульфонил)имид (10)*. В реактор с 6.00 г (0.0097 моль) 1,3-диэтил-5-нитро-2-(4-нитрофенил)-бензоимидазолий

бис(трифторсульфонил)имида, 0.3г (10% весовых) Pd/C и 80 мл этанола закачали водород (10 атм). Реакцию вели 24 ч при 60°C. По завершении реакции смесь отфильтровали и высадили в диэтиловый эфир. Полученный осадок отфильтровали, высушили и перекристаллизовали из смеси этанол: $\text{H}_2\text{O}$  3:1. Желтый порошок, 4.90 г (90%).  $T_{\text{пл}}=95-97$  °C.  $^1\text{H}$  ЯМР, ДМСО, 400 МГц,  $\delta$  м.д.: 7.72 (м, 1H, бензимидазол 4), 7.40-7.42 (д, 2H,  $J_{\text{HH}}=8.0$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.91 (м, 2H, бензимидазол 6,7), 6.81-6.83 (д, 2H,  $J_{\text{HH}}=8.0$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.05 (с, 2H,  $-\text{NH}_2$ ), 5.68 (с, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ ), 4.11-4.16 (м, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.31 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 152.7 (С четвертичный бензимидазол), 148.7 (С четвертичный  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 132.5 (бензимидазол (2)), 131.3 ( $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 122.2 (бензимидазол (4)), 113.0-122.6 (кв,  $J_{\text{CF}}=322$  Гц,  $\text{CF}_3$  из аниона, С четвертичный бензимидазол, бензимидазол (6)), 115.2 (бензимидазол (7)), 113.9 ( $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 106.5 (С четвертичный бензимидазол), 94.0 (С четвертичный  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 53.2 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.0 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ );  $^{19}\text{F}$  ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: -78.7 ( $\text{CF}_3$  из аниона); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3398 (с,  $\nu\text{NH}$ ), 3116 (ср,  $\nu\text{NH}$ ), 3028 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2946 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2913 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1617 (ср,  $\nu\text{CC}_{\text{Ar}}$ ), 1560 (с,  $\nu\text{CC}_{\text{Ar}}$ ), 1491 (ср), 1471 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1450 (с), 1370 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1348 (оч. с,  $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1260 (с,  $\nu\text{CC}_{\text{Alk}}$ ), 1202 (оч. с.,  $\nu\text{CF}$ ), 1132 (оч. с.,  $\nu\text{S}=\text{O}$ ), 1101 (с,  $\nu\text{CN}$ ), 1059 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 1020 (ср), 956 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 933 (сл), 848 (сл), 805 (сл), 743 (сл), 600 (ср), 572 (ср), 536 (ср), 513 (сл); Найдено для

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, %: С 40.57; Н 3.94; N 12.45; F 20.26; вычислено, %: С 40.58; Н 3.81; N 12.36; F 20.3;

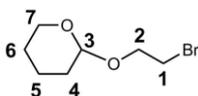
### 3.2.1.2. Синтез ионных диолов

#### *Метод с защитой ОН группы.*

*N,N*-бис(2-гидроксиэтил)пирролидиний бромид (**14**).

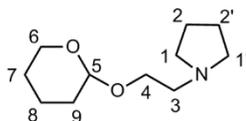
Диол **14** был получен в три стадии: 1) алкилирование пирролидина 2-(2-бромэтокси)тетрагидро-2Н-пираном (**12**); 2) кватернизация полученного соединения бромэтанолом (**13**); 3) снятие защиты с ОН групп с использованием ионо-обменной смолы amberlyst 15 (**14**).

2-(2-бромэтокси)тетрагидро-2Н-пиран (**3**).



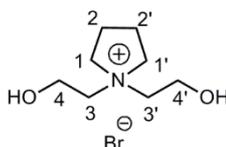
3,4-дигидро-2Н-пиран 17.77 г (0.212 моль) прилили при перемешивании к бромэтанолу 26.40 г (0.212 моль), охлажденному до 0 °С. Затем к раствору добавили *n*-толуолсульфокислоты 0.03 г (0.0002 моль), при этом наблюдали саморазогрев реакции до 70 °С. После того, как температура реакционной смеси снизилась до 25 °С, реакцию вели 30 минут при комнатной температуре, затем еще 2 ч при 45 °С. Реакционную смесь охладили до 25 °С, добавили 1.00 г (0.025 моль) NaOH и перемешивали 15 минут. Избыток NaOH отфильтровали и полученное масло перегнали под вакуумом над СаН<sub>2</sub>. Продукт представляет собой бесцветную жидкость, выход 31.00 г (70%), T<sub>кип</sub> = 64-66 °С/1 мм.рт.ст.; <sup>1</sup>H ЯМР, 400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ м.д.: 4.59 (м, 1H, 1), 3.91 (м, 1H, 7a), 3.80 (м, 1H, 2a), 3.69 (м, 1H, 7b), 3.42-3.43 (м, 3H, 1,2b), 1.46-1.76 (м, 6H, 4,5,6); <sup>13</sup>C ЯМР, 400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ м.д.: 99.3 (3), 68.01 (1), 62.61 (2), 31.39 (7), 30.94 (4), 25.92 (5), 19.76 (6); ИК-спектр, (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3460 (ср), 2943 (оч. с, νCH<sub>Alk</sub>), 2871 (с, νCH<sub>Alk</sub>), 2867 (с, νCH<sub>Alk</sub>), 1454 (с), 1441 (с), 1385 (ср), 1352 (с), 1323 (ср), 1275 (с), 1260 (ср), 1201 (с), 1122 (оч. с, νC-O-C), 1077 (оч. с, νC-O-C), 1031 (оч. с, νC-O-C), 979 (с), 905 (с), 870 (с), 814 (ср), 665 (с, νC-Br), 569 (сл); Найдено для C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br (209.1): С, 40.21%; Н, 6.22%; Br, 38.25%; Найдено: С, 40.13%; Н, 6.22%; Br, 38.99%.

*1-(2-((тетрагидро-2H-пиран-2-ил)окси)этил)пирролидин (12).*



К раствору пирролидина 28.50 г (0.401 моль) в 25 мл безводного AcOEt, охлажденного до 0-5°C, прикапали раствор 2-(2-бромозтокси)тетрагидро-2H-пирана 27.93 г (0.134 моль) в 20 мл AcOEt в токе аргона. Реакцию вели 2 ч при 0-5°C, 2 ч при 25 °C и 48 ч при 50 °C. Реакционную массу охладили до комнатной температуры и экстрагировали водой (3×25мл) для удаления побочного продукта - (пирролидиниум бромид). Растворитель удалили на роторном испарителе и полученное масло растворили в 200 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Раствор экстрагировали водой (3×40мл), затем сушили над MgSO<sub>4</sub>. Осушитель отфильтровали, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на роторном испарителе и полученное масло перегнали под вакуумом. Продукт – бесцветная жидкость, 13.33 г (50%), 85-90 °C/1 мм.рт.ст.; <sup>1</sup>H ЯМР, 400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ м.д.: 4.55 (м, 1H, 5), 3.81 (м, 2H, 9), 3.47-3.50 (м, 2H, 4), 2.65 (м, 2H, 3), 2.50 (м, 4H, 1,1'), 1.47-1.71 (м, 10H, 2,2',6,7,8); <sup>13</sup>C ЯМР, 400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ м.д.: 98.69 (5), 66.38 (4), 61.94 (9), 55.38 (3), 54.39 (1,1'), 30.30 (6), 25.77 (8), 24.25 (2,2'), 19.23 (7); ИК-спектр, (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2941 (оч. с, νCH<sub>Alk</sub>), 2873 (с, νCH<sub>Alk</sub>), 2820 (с, νCH<sub>Alk</sub>), 2782 (с, νCH), 1619 (сл), 1500 (сп), 1454 (сп, νCC), 1432 (с, νCN), 1351 (сп), 1309 (сп), 1287 (сп), 1242 (с, νCC), 1201 (с), 1192 (сп), 1165 (сп), 1134 (оч. с, νCN), 1122 (оч. с, νC-O-C), 1077 (оч. с, νC-O-C), 1068 (с, νC-O-C), 1034 (с), 995 (с), 976 (сп), 950 (сп), 906 (сп), 815 (с), 722 (сп), 621 (сл), 606 (сл); Найдено для C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (199.3): C, 66.33%; H, 10.55%; N, 7.04%; Вычислено: C, 65.04%; H, 10.52%; N, 6.88%.

*1,1-бис(2-гидроксиэтил)пирролидиний бромид (14).*

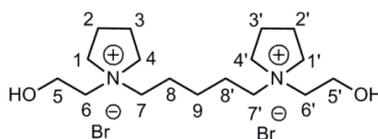


К раствору 12 10.262 г (0.051 моль) в 35 мл безводного CH<sub>3</sub>CN, охлажденного до 0-5 °C, прикапали раствор бромозтоанола 9.024 г (0.072

моль) в 15 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  в токе аргона. Реакцию вели 10 ч при 0-5 °С, 6 ч при 25 °С, 12 ч при 40 °С и 20 ч при 50 °С. Затем  $\text{CH}_3\text{CN}$  и избыток бромэтанола удалили на роторном испарителе, полученное темно-желтое масло растворили  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и высадили в избыток  $\text{Et}_2\text{O}$ . Растворители декантировали, масло проэкстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  и сушили при 55-60 °С/1 мм.рт. ст. в течение 48 ч. Продукт 14 – желтоватое масло, выход 14.80 г (90%).

К раствору 9.940 г (0.031 моль) соединения 13 в 50 мл  $\text{MeOH}$  добавили 0.92 г ионно-обменной смолы Amberlist-15 и вели реакцию 4 ч при 40 °С. Затем ионо-обменную смолу отфильтровали, раствор упарили досуха и полученный желтый порошок сушили 48 ч при 55-60 °С/1 мм.рт.ст. Продукт перекристаллизовали из смеси безводных  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{AcOEt}$  (10:1) и полученные белые кристаллы сушили 48ч при 60°С/1 мм.рт.ст. Выход 6.40 г (86%);  $T_{\text{пл}}=$  216-217 °С;  $^1\text{H}$  ЯМР, 400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  м.д.: 3.92 (м, 4H, 4,4'), 3.57 (м, 4H, 3,3'), 3.47 (м, 4H, 1,1'), 2.01 (м, 4H, 2,2');  $^{13}\text{C}$  ЯМР, 400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  м.д.: 64.12 (3,3'), 60.88 (4,4'), 55.82 (1,1'), 20.96 (2,2'); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3303 (оч. с,  $\nu\text{OH}$ ), 2996 (с,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1484 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1451 (сл,  $\nu\text{CC}$ ), 1405 (оч.с,  $\nu\text{CN}$ ), 1369 (с,  $\nu\text{CH}$ ), 1339 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1306 (сл), 1274 (сл), 1242 (с), 1218 (с), 1107 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 997 (оч. с), 958 (оч. с), 901 (ср), 885 (ср), 855 (ср), 628 (оч. с), 597 (оч. с); Найдено для  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{Br}$  (240.1): С, 40.01%; Н, 7.56%; N, 5.83%; Вычислено: С, 40.87%; Н, 7.20%; N, 5.91%.

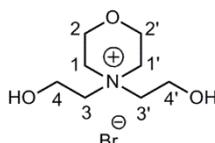
*1,1'-(пентан-1,5-диил)бис(1-(2-гидроксиэтил)пирролидиний) дибромид (15).*



Был получен по методике аналогичной для получения соединения **14**. Продукт кипятили в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , затем фильтровали в токе аргона и сушили 48 ч при 60 °С/1 мм.рт.ст. Белый порошок, выход 8.44 г (80 %);  $T_{\text{пл}}=$  238-240 °С;  $^1\text{H}$  ЯМР, 400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  м.д.: 3.91 (м, 4H, 5,5'), 3.51 (м, 8H, 1,1',4,4'), 3.40 (м, 4H, 2,2'), 3.26 (м, 4H, 3,3'), 2.09 (м, 8H, 6,6',7,7'), 1.75 (м, 4H, 8,8'), 1.32 (м, 2H, 9);  $^{13}\text{C}$  ЯМР, 400 МГц  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  м.д.: 63.52 (1,1',4,4'), 60.31 (5,5'), 59.71

(6,6'), 55.81 (7,7'), 22.32 (8,8'), 21.17 (2,2',3,3',9); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3295 (с,  $\nu\text{OH}$ ), 3166 (ср,  $\nu\text{OH}$ ), 2963 (с,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2927 (с,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2887 (с,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1626 (сл), 1577 (сл), 1483 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1464 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1453 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1419 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1406 (с), 1369 (оч. с,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1340 (сл), 1245 (ср), 1222 (сл), 1171 (сл), 1091 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1077 (оч. с), 1063 (с), 1001 (с), 988 (ср), 957 (с), 930 (оч. с), 624 (с), 600 (с); Найдено для  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$  (460.3): С, 44.36%; Н, 7.88%; N, 6.09%; Вычислено: С, 44.36%; Н, 7.81%; N, 5.98%.

*4,4-бис(2-гидроксиэтил)морфолиний бромид (16).*



Был получен по методике аналогичной для получения **14**. Продукт перекристаллизовали из смеси безводных  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{AcOEt}$  (10:1), профильтровали в токе аргона и сушили 48 ч при  $60\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ мм.рт.ст.}$ . Продукт представляет собой белые кристаллы, выход 6.82 г (80 %);  $T_{\text{пл}}=100-104\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  ЯМР, 400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  м.д.: 4.00 (м, 8H, 2,2',4,4'), 3.73 (м, 4H, 3,3'), 3.61 (м, 4H, 1,1');  $^{13}\text{C}$  ЯМР, 400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  м.д.: 63.60 (4,4'), 60.34 (2,2'), 59.51 (3,3'), 54.91 (1,1'); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3321 (с,  $\nu\text{OH}$ ), 3200 (ср,  $\nu\text{OH}$ ), 2980 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2927 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2888 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1620 (сл), 1599 (сл), 1574 (с), 1522 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1414 (с,  $\nu\text{CN}$ ), 1356 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1330 (ср), 1306 (ср,  $\nu\text{CH}$ ), 1266 (ср), 1235 (ср,  $\nu\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1129 (оч. с,  $\nu\text{COC}$ ), 1078 (оч. с,  $\nu\text{COC}$ ), 1065 (с,  $\nu\text{COC}$ ), 981 (ср), 929 (с), 882 (ср), 613 (ср), 572 (ср), 514 (сл); Найдено для  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{Br}$  (256.1): С, 37.51%; Н, 7.08%; N, 5.47%; Вычислено: С, 37.02%; Н, 6.99%; N, 5.43%.

**Одностадийный метод.**

*N,N-бис(2-гидроксиэтил)-N-метилаэтанаммоний бромид (17).*

К раствору метилдиэтананоламина 10.73 г (0.090 моль) в 30 мл безводного  $\text{CH}_3\text{CN}$ , охлажденного до  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ , прикапали раствор бромэтана 14.78 г (0.136 mol) в 20 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$  при перемешивании в токе аргона. Реакцию вели 10ч при  $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ , 6ч при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 12ч при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  и 20ч при  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Затем  $\text{CH}_3\text{CN}$

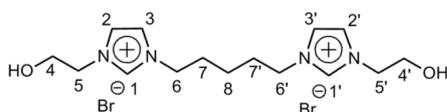
удалили на роторном испарителе, полученный белый осадок сушили 5ч 55-60 °C/1 мм.рт.ст., после этого перекристаллизовали из смеси безводных CH<sub>3</sub>CN:AcOEt (20:1), профильтровали в токе аргона и сушили 48 ч при 60 °C/1 мм.рт.ст.. Продукт представляет собой белые кристаллы, выход 15.19 г (74 %); T<sub>пл</sub>= 264-265°C; <sup>1</sup>H ЯМР, 400 МГц, D<sub>2</sub>O, δ м.д.: 4.11 (м, 4H, (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 3.61 (м, 6H, (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 3.20 (м, 3H, (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 1.41 (м, 3H, (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)); <sup>13</sup>C ЯМР, 300 МГц D<sub>2</sub>O, δ м.д.: 66.71 (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 65.44 (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 57.15 (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 52.23 (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10.09 (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); ИК-спектр, (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3286 (оч. с, νOH), 3145(с, νOH), 2993 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 2964 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 2890 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 2836 (сл, νCH<sub>Alk</sub>), 1486 (ср, νCC), 1457 (ср, νCC), 1438 (ср), 1381 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 1316 (ср), 1280 (ср), 1261 (сл), 1238 (ср), 1177 (сл), 1099 (с, νCN), 1084 (оч. с), 1074 (с), 1050 (с), 1014 (оч. с), 981 (с), 948 (с), 899 (с), 861 (ср), 807 (с), 641 (оч. с), 611 (оч. с), 549 (с), 473 (с), 442 (ср); Найдено для C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>Br (228.1): С, 36.85%; Н, 7.95%; N, 6.14%; Вычислено: С, 37.00%; Н, 7.99%; N, 6.10%.

*N,N*-бис(2-гидроксиэтил)имидазолий бромид (**18**).

Был получен по методике аналогичной для получения **17**. Продукт перекристаллизовали из смеси безводных CH<sub>3</sub>CN:AcOEt (10:1), профильтровали в токе аргона и сушили 48 ч при 60 °C/1 мм.рт.ст.. Продукт представляет собой светло-желтую воскоподобную массу, выход 5.22 г (70 %); T<sub>пл</sub>= 46-47 °C; <sup>1</sup>H ЯМР, 400 МГц, D<sub>2</sub>O, δ м.д.: 8.98 (с, 1H, имидазол), 7.66 (м, 2H, имидазол), 4.45 (м, 4H, OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.02 (м, 4H, OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); <sup>13</sup>C ЯМР, 400 МГц, DMSO, δ м.д.: 137.91 (имидазол), 123.93 (имидазол), 61.07 (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 53.28 (OH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); ИК-спектр, (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3433 (оч. с, νOH), 3255 (с, νOH), 2924 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 2899 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 2885 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 1650 (ср, νCN), 1460 (с, νCC), 1390 (ср), 1355 (ср, νCC), 1280 (с), 1213 (ср), 1125 (с), 1077 (оч. с), 1047 (с), 1019 (оч. с), 980 (ср), 960 (ср), 858 (с), 820 (с),

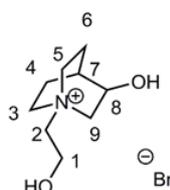
795 (ср), 677 (сл), 560 (ср); Найдено для  $C_7H_{13}N_2O_2Br$  (237.1): C, 35.46%; H, 5.53%; N, 11.82%; Вычислено: C, 34.97%; H, 5.81%; N, 11.83%.

*3,3'-(пентан-1,5-диил)бис(1-(2-гидроксиэтил)имидазолий) дибромид (19).*



Был получен по методике аналогичной для получения **17**. Продукт перекристаллизовали из смеси безводных  $CH_3CN:AcOEt$  (10:1), профильтровали в токе аргона и сушили 48 ч при  $60\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ мм.рт.ст.}$ . Продукт представляет собой белые кристаллы, выход 7.16 г (75 %);  $T_{пл} = 110-111\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $^1H$  ЯМР, 400 МГц,  $D_2O$ ,  $\delta$  м.д.: 8.72 (м, 2H, 1,1'), 7.43 (м, 4H, 2,2',3,3'), 4.21 (м, 4H, 4,4'), 4.11 (м, 4H, 5,5'), 3.82 (м, 4H, 6,6'), 1.83 (м, 4H, 7,7'), 1.24 (м, 2H, 8);  $^{13}C$  ЯМР, 400 МГц,  $D_2O$ ,  $\delta$  м.д.: 135.68 (1,1'), 122.34 (2,2',3,3'), 59.66 (4,4'), 51.55 (5,5'), 49.24 (6,6'), 28.65 (7,7'), 22.19 (8); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3368 (оч. с,  $\nu OH$ ), 3140 (с,  $\nu OH$ ), 3085 (с,  $\nu OH$ ), 2946 (ср,  $\nu CH_{Alk}$ ), 2868 (ср,  $\nu CH_{Alk}$ ), 1632 (сл,  $\nu CN$ ), 1564 (с), 1488 (ср,  $\nu CC$ ), 1450 (ср,  $\nu CC$ ), 1404 (сл), 1356 (сл,  $\nu CH$ ), 1337 (сл,  $\nu CH_{Ar}$ ), 1252 (ср), 1162 (с), 1071 (с), 1031 (сл), 869 (сл), 756 (ср), 689 (ср), 641 (ср), 500 (сл); Найдено для  $C_{15}H_{26}N_4O_2Br_2$  (454.2): C, 39.67%; H, 5.77%; N, 12.34%; Вычислено: C, 39.51%; H, 6.01%; N, 12.11%.

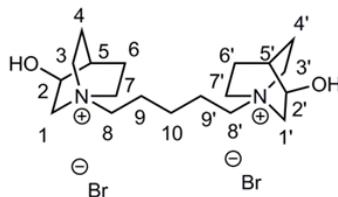
*3-гидрокси-1-(2-гидроксиэтил)хинуклидиний бромид (20).*



Был получен по методике аналогичной для получения **17**. Продукт перекристаллизовали из смеси безводных  $CH_3CN:AcOEt$  (20:1), профильтровали в токе аргона и сушили 48 ч при  $60\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ мм.рт.ст.}$ . Продукт представляет собой белые кристаллы, выход 12.23 г (80%),  $T_{пл} = 204-206\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1H$  ЯМР, 400 МГц,  $D_2O$ ,  $\delta$  м.д.: 4.38 (м, 1H, 8), 4.07 (м, 2H, 2), 3.79-3.83 (м, 1H, 9a), 3.3-3.57 (м, 7H, 1,3,5,9b), 2.29-2.31 (м, 2H, 6), 2.10-2.14 (м, 1H, 7), 1.90-1.97 (м, 2H, 4).  $^{13}C$  ЯМР, 400 МГц,  $D_2O$ ,  $\delta$  м.д.: 65.31 (8), 64.81 (1), 63.76 (5),

55.66 (3,9), 55.28 (2), 26.30 (7), 21.44 (6), 17.77 (4); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3313 (оч. с,  $\nu\text{OH}$ ), 2975 (с,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2937 (с,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2885 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1458 (с), 1385 (с), 1297 (с), 1207 (ср), 1121 (с,  $\nu\text{CN}$ ), 1079 (оч. с,  $\nu\text{CO}$ ), 1046 (с), 1014 (оч. с,  $\nu\text{CO}$ ), 955 (с), 944 (с), 858 (с), 820 (с), 795 (ср), 689 (сл), 542 (с), 496 (ср), 436 (ср); Найдено для  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$  (251.1): С, 42.87%; Н, 7.20%; N, 5.55%; Вычислено: С, 42.71%; Н, 7.06%; N, 5.45%.

*1,1'-(пентан-1,5-диил)бис(3-(гидрокси)хинуклидиний) дибромид (21).*



Был получен по методике аналогичной для получения **17**. Продукт кипятили в  $\text{CH}_3\text{CN}$ , затем фильтровали в токе аргона и сушили 48 ч при  $60\text{ }^\circ\text{C}/1$  мм.рт.ст. Белый порошок, выход 17.45 г (88%),  $T_{\text{пл}} = 291\text{-}292\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР, 400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  м.д.: 4.36-4.39 (м, 2H, 2,2'), 3.73-3.74 (м, 2H, 1a,1a'), 3.29-3.60 (м, 8H, 1b,1b',3,3',7,7',8,8'), 2.30-2.32 (м, 4H, 6,6'), 2.13-2.14 (м, 2H, 5,5'), 1.75-1.98 (м, 8H, 6,6',9,9'), 1.44-1.47 (м, 2H, 10).  $^{13}\text{C}$  ЯМР, 400 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$  м.д.: 64.84 (2,2'), 64.13 (3,3'), 63.30 (1,1',7,7'), 55.24 (8,8'), 24.24 (5,5'), 26.36 (4,4'), 23.27 (6,6'), 21.63 (9,9'), 17.78 (10); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3198 (оч. с,  $\nu\text{OH}$ ), 2945 (с,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2876 (с,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1451 (с), 1387 (ср), 1353 (ср), 1303 (с), 1278 (с), 1115 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1098 (оч. с), 1077 (оч. с,  $\nu\text{CO}$ ), 1018 (оч. с,  $\nu\text{CO}$ ), 965 (с), 897 (с), 882 (ср), 818 (с), 791 (ср), 751 (сл), 706 (с), 632 (с), 531 (ср), 435 (ср); Найдено для  $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (482.1): С, 47.12%; Н, 7.49%; N, 5.78%; Вычислено: С, 46.42%; Н, 7.70%; N, 5.73%.

### 3.2.2. Синтез поли(ионных жидкостей).

#### 3.2.2.1. Синтез полиимидов.

*Синтез полиимидов модификацией незаряженных полимерных прекурсоров.*

Синтез ПИ-3.( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ ) $_2\text{N}$  был проведена в 4 стадии: 1) синтез незаряженного ПИ-1; 2) алкилирование бензимидазольного фрагмента полимера

этилбромидом (ПИ-2); 3) кватернизация бензимидазольного фрагмента полимера этилийодом (ПИ-3.1); 4) ионный обмен на на  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  анион (ПИ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ).

*ПИ-1.* 0.71 г (0.0030 моль) 5(6)-Амино-2-(4'-аминофенил)бензимидазола, 1.41 г (0.0030 моль) диангирида 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана (**a**) в 12 мл м-крезола перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. Температуру реакционной смеси подняли до 180 °С, и вели реакцию 10 ч. в инертной атмосфере. Раствор полимера высадили в метанол, промывали в аппарате Сокслета с ацетоном и сушили 80 °С/1 мм.рт.ст 48 ч. Выход количественный;  $\eta_{\text{лог}} = 1.68$  дл/г (ДМФА);  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  м.д.): 13.3 (с, 1H, NH), 8.37 (м, 2H, Ar-имид H), 8.23 (м, 2H, Ar-имид H), 8.02 (м, 2H, Ar-имид H), 7.83 (м, 1H, бензимидазол H), 7.77 (м, 2H, Ar H), 7.69 (м, 2H, Ar H), 7.32 (м, 1H, бензимидазол H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  м.д.): 166.5, 166.4, 165.9, 165.8 (C=O), 151.9 (бензимидазол 2), 137.4, 137.3 (фталимид-5), 135.8 (CH), 133.1, 133.0, 132.7, 132.5 (фталимид), 129.5 (бензимидазол), 127.6 (CH в Ar), 127.1 (CH в Ar), 126.0, 126.2 (кв,  $1\text{JCH} = 285$  Гц) 124.8 ( $\text{CF}_3$  анион), 124.4, 124.3 (CH), 123.6 (CH), 122.0, 119.1, 64.6 (сп,  $2\text{JCF} = 26$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{CF}_3$ ); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3120 (сп,  $\nu\text{NH}$ ), 2926 (сп,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2853 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1787 (с,  $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O}$ ), 1722 (оч. с,  $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ ), 1622 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1493 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1434 (с), 1365 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1325 (сп,  $\nu\text{CF}$ ), 1257 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1209 (с), 1190 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 1144 (оч. с,  $\nu\text{CF}$ ), 1105 (оч. с,  $\nu\text{CF}$ ), 982 (сп), 962 (сп), 839 (сп), 801 (сп), 718 (с,  $\nu\text{CO}$ ), 682 (сл), 613 (сл), 523 (сп); Вычислено для  $\text{C}_{32}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_6$  (632.5): С 60.76, Н 2.22, найдено: С 60.24, Н 2.57.

*ПИ-2.* К раствору 1.60 г (0.0030 моль) ПИ-1 в 20 мл безводного ДМФА при комнатной температуре в инертной атмосфере добавили 0.83г (0.0060 моль) свежeproкаленного  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и перемешивали в течение 20 минут. Затем к суспензии добавили 2.18 г (0.0180 моль) бромoэтана и вели реакцию 24 ч при 80 °С. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и

отфильтровали KBr и избыток  $K_2CO_3$ . Раствор полимера высадили в ацетон, мыли ацетоном и сушили 48 ч при  $80\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ мм.рт.ст.}$  Выход: 1.59 г (95%);  $\eta_{\text{лог}} = 1.58\text{ дл/г}$  (ДМФА);  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$  м.д.): 8.45–7.50 (м, 13H, Ar), 4.50 (м, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.47 (м, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2978 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2924 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2853 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1787 (с,  $\nu_s\text{C}=\text{O}$ ), 1725 (оч. с,  $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ ), 1624 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1490 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1466 (ср), 1439 (ср), 1367 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1330 (ср,  $\nu\text{CN}$ ), 1129 (ср), 1255 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1187 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 1138 (оч. с,  $\nu\text{CF}$ ), 1082 (оч. с,  $\nu\text{CF}$ ), 960 (ср), 842 (ср), 743 (ср), 717 (с,  $\nu\text{CO}$ ), 665 (ср), 617 (сл), 590 (сл), 517 (сл), 524 (сл).

*ПИ-3.1.* К раствору ПИ-2.43 г (0.0020 моль) в 20 мл безводного ДМФА при комнатной температуре в инертной атмосфере добавили 2.39 г (0.0130 моль) иодоэтана. Реакцию вели 30ч при перемешивании при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и высадили полиимид в избыток  $\text{Et}_2\text{O}$ , затем мыли  $\text{Et}_2\text{O}$ . Полимер отфильтровали и сушили 48 ч при  $80\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ мм.рт.ст.}$  Выход: 1.41 г (80%);  $\eta_{\text{лог}} = 0.57\text{ дл/г}$  (0.5 М LiBr в ДМФА);  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  м.д.): 8.37 (м, 2H, Ar-имид H), 8.23 (м, 2H, Ar-имид H), 8.02 (м, 2H, Ar-имид H), 7.83 (м, 2H, бензимидазол H), 7.77 (м, 2H, Ar H), 7.69 (м, 2H, Ar H), 7.32 (м, 1H, бензимидазол H), 4.36 (м, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.43 (м, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2969 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2925 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2854 (ср,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2752 (ср), 1781 (с,  $\nu_s\text{C}=\text{O}$ ), 1718 (оч. с,  $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ ), 1608 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1487 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1461 (с), 1371 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1296 (ср,  $\nu\text{CN}$ ), 1247 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1187 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 1144 (оч. с,  $\nu\text{CF}$ ), 1091 (оч. с,  $\nu\text{CF}$ ), 1022 (ср), 960 (ср), 885 (сл), 830 (сл), 743 (сл), 714 (с,  $\nu\text{CO}$ ), 523 (сл); Вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{F}_6\text{I}$  (817.5): F + I 29.46, найдено: F + I 29.50, Br<0.001.

*ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.* К раствору ПИ-3.1. 1.30 г (0.0160 моль) в 20 мл ДМФА при капали раствор  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  0.92г (0.0320 моль) в 3 мл ДМФА при перемешивании при комнатной температуре. Реакцию вели 24 ч, затем полимер высадили в  $\text{Et}_2\text{O}$ , мыли  $\text{Et}_2\text{O}$  и сушили 48 ч при  $80\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ мм.рт.ст.}$  Выход: 1.42 г (92%);  $\eta_{\text{лог}} = 0.73\text{ дл/г}$  (0.5М  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  в ДМФА);  $^1\text{H}$  ЯМР

(400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>, δ м.д.): 8.31 (м, 2H, Ar-имид H), 8.22 (м, 2H, Ar-имид H), 8.05 (м, 2H, Ar-имид H), 7.99 (м, 2H, бензимидазол H), 7.84 (м, 2H, Ar H), 7.76 (м, 2H, Ar H), 7.63 (м, 1H, бензимидазол H), 4.21 (м, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.35 (м, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>, δ м.д.): 166.0, 165.8, 165.6, 165.5 (C=O), 150.4 (бензимидазол- 2), 137.4, 136.0, 135.7 (CH), 132.9, 132.5, 131.0 (2 CH в Ph), 130.9, 130.5, 130.0, 129.7, 127.9 (2 CH в Ph), 127.0, 126.3, 124.6 (2 CH), 123.7 (2 CH), 122.3 (кв, 1JCF = 285 Гц), 120.4, 119.6 (кв, 1JCF = 322 Гц, анион), 114.3 (CH), 113.3 (CH), 64.6, 41.7 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3, 14.1 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F ЯМР (300 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>, δ м.д.): -62.83 (с, CF<sub>3</sub> Ar), -78.74 (с, CF<sub>3</sub> анион); ИК-спектр, (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 2984 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 2323 (ср, νCH<sub>Alk</sub>), 1786 (сл, ν<sub>s</sub>C=O), 1724 (оч. с, ν<sub>as</sub>C=O), 1608 (ср, νCC), 1528 (сл), 1488 (с, νCC), 1464 (ср), 1438 (сл), 1365 (с, νCN), 1347 (оч. с, ν<sub>as</sub>S=O), 1325 (ср, νCF), 1298 (с), 1254 (с, νCN), 1240 (ср), 1180 (оч. с, νCF), 1133 (оч. с, ν<sub>s</sub>S=O), 1045 (ср), 1054 (с, νCF), 962 (ср), 890 (сл), 845 (ср), 812 (сл), 787 (сл), 740 (сл), 718 (с, νCO), 652 (ср), 614 (ср), 598 (ср), 508 (сл); Вычислено для C<sub>38</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>F<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (969.7): C 47.07; H 2.39; N 7.22; найдено: C 45.54; H 2.41; N 7.12.

Синтез *ПИ-3*·(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N. был проведен в 3 стадии: 1) синтез незаряженного полиимида *ПИ-4*; 2) кватернизация хинуклидинового фрагмента полимера этилийодом *ПИ-5.І*; 3) ионный обмен на (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> анион (*ПИ-5*·(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N).

*ПИ-4*. 1.17 г (0.0040 моль) 3,3-бис(4'-аминофенил)хинуклидина, 1.78 г (0.0040 моль) диангирида 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана, 0.32 г (0.0030 моль) бензойной кислоты и 10 мл м-крезола перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. Температуру реакционной смеси подняли до 180 °С, и вели реакцию 10 ч. в инертной атмосфере. Раствор полимера высадили в метанол, промывали в аппарате Сокслета с ацетоном и сушили 80 °С/1 мм.рт.ст 48 ч. Выход: 2.66 г (95%), η<sub>лог</sub> = 0.55 дл/г (ДМФА); <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>, δ м.д.): 8.15 (м, 2H, фталиимид-7), 7.93 (м, 2H, фталиимид- 6), 7.75 (м, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.62 (2H,

фталимид-4), 7.37 (4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 3.25–3.05 (м, 2H, хинуклидиновый цикл -2), 2.90–2.60 (м, 4H, хинуклидиновый цикл -6,7), 1.85–1.25 (м, 5H, хинуклидиновый цикл -4,5,8);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>, δ м.д.): 166.0, 165.9 (C=O), 148.1 (фталимид-5), 137.3, 135.9, 134.1, 132.9, 132.4, 131.2, 129.1, 128.9, 127.9, 127.0, 124.3, 123.4, 122.1, 119.8, 64.5 (сп,  $2J_{\text{CF}} = 26$  Hz,  $\text{C}\text{CF}_3$ ), 58.2 (хинуклидиновый цикл -2), 48.5, 45.9, 45.5 (хинуклидиновый цикл -6,7), 27.5 (хинуклидиновый цикл -4), 22.4 (хинуклидиновый цикл -5,8); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2952 (сп,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2873 (сл,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 1787 (сл,  $\nu_s\text{C}=\text{O}$ ), 1727 (оч. с,  $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ ), 1603 (сп,  $\nu\text{CC}$ ), 1514 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1438 (сл), 1372 (с,  $\nu\text{CN}$ ), 1297 (сп), 1256 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1210 (оч. с,  $\nu\text{CN}$ ), 1192 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 1142 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 1102 (сп,  $\nu\text{CF}$ ), 1074 (сп), 965 (сп), 827 (сп), 721 (с,  $\nu\text{CO}$ ), 671 (сл), 591 (сл), 543 (сл).

*ПИ-5.1.* Раствор 3.09 г (0.0017 моль) йодоэтана в 15 мл безводного ДМФА смешали с раствором ПИ-4 1.50 г (0.0020 моль) в 30 мл ДФМА при комнатной температуре в инертной атмосфере. Реакцию вели 30 ч при перемешивании при 80 °С. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и высадили полиимид в избыток Et<sub>2</sub>O, затем мыли ацетоном. Полимер отфильтровали и сушили 48 ч при 80 °С/1 мм.рт.ст. Выход: 1.63 г (89%);  $\eta_{\text{лог}} = 0.28$  дл/г (0.5М LiBr в ДМФА);  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>, δ м.д.): 8.19 (м, 2H, фталиимид-7), 7.96 (м, 2H, фталиимид - 6), 7.75 (м, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.67 (м, 2H, фталиимид-4), 7.45 (м, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 4.44, 4.28 (м, 2H, хинуклидиновый цикл -2), 3.76 (м, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.52, 3.22 (м, 4H, хинуклидиновый цикл -6,7), 3.22 (м, 1H, хинуклидиновый цикл -4), 2.09, 1.83 (м, 4H, хинуклидиновый цикл -5,8), 1.38 (м, 3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2952 (сп,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2915 (сп,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2844 (сп,  $\nu\text{CH}_{\text{Alk}}$ ), 2743 (сл), 1785 (сп,  $\nu_s\text{C}=\text{O}$ ), 1721 (оч. с,  $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ ), 1700 (с), 1603 (сп,  $\nu\text{CC}$ ), 1514 (с,  $\nu\text{CC}$ ), 1463 (сл), 1437 (сл), 1372 (с,  $\nu\text{CN}$ ), 1327 (сл,  $\nu\text{CF}$ ), 1299 (сп), 1255 (с,  $\nu\text{CN}$ ), 1208 (с), 1141 (с,  $\nu\text{CF}$ ), 1096 (сп,  $\nu\text{CF}$ ), 1073 (сп), 1010 (сл), 960 (сп), 885 (сл), 829 (сп), 745 (сл), 717 (сп,  $\nu\text{CO}$ ), 574 (сл), 525 (сл).

*ПИ-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N*. Синтезирован по методике аналогичной получению *ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N*. (Выход: 1.70 73%;  $\eta_{\text{лог}} = 0.24$  дл/г (0.5 М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА); <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  м.д.): 8.16 (м, 2H, фталимид-7), 7.94 (м, 2H, фталимид-6), 7.76 (м, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.67 (м, 2H, фталимид-4), 7.47 (м, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 4.45, 4.28 (м, 2H, хинуклидиновый цикл -2), 3.46 (м, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.41, 3.18 (м, 4H, хинуклидиновый цикл -6,7), 3.19 (м, 1H, хинуклидиновый цикл -4), 2.08, 1.86 (м, 4H, хинуклидиновый цикл -5,8), 1.38 (м, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  м.д.): 165.9, 165.8 (C=O), 145.8, 145.1, 140.9, 140.2, 139.7, 139.1, 137.4, 135.9, 135.2, 133.4, 132.9, 132.8, 132.5, 132.4, 129.9, 129.7, 129.4, 129.1, 127.4, 126.7, 126.6, 124.3, 123.5, 123.4 (кв, 1JCF = 286 Гц), 119.9, 119.5 (кв, 1JCF = 322 Гц, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N), 61.7 (хинуклидиновый цикл-2), 58.8 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.2, 52.7 (хинуклидиновый цикл -6,7), 51.2, 47.2, 46.8, 46.4, 26.5, 25.4, 20.7 (хинуклидиновый цикл -5,8), 7.4 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  м.д.): -62.83 (с, CF<sub>3</sub> Ar), -78.74 (с, CF<sub>3</sub> анион); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2962 (сл,  $\nu$ CH<sub>Алк</sub>), 2903 (сл,  $\nu$ CH<sub>Алк</sub>), 1785 (сл,  $\nu$ <sub>s</sub>C=O), 1719 (оч. с,  $\nu$ <sub>ас</sub>C=O), 1604 (ср,  $\nu$ CC), 1513 (с,  $\nu$ CC), 1491 (сл), 1467 (сл), 1437 (сл), 1375 (с,  $\nu$ CN), 1349 (с,  $\nu$ <sub>ас</sub>S=O), 1325 (ср,  $\nu$ CF), 1299 (сл), 1255 (с,  $\nu$ CN), 1183 (оч. с,  $\nu$ CF), 1134 (оч. с,  $\nu$ <sub>s</sub>S=O), 1103 (ср), 1056 (оч. с,  $\nu$ CF), 983 (ср), 963 (ср), 884 (сл), 829 (ср), 796 (ср), 722 (с,  $\nu$ CO), 655 (ср), 616 (ср), 600 (с), 570 (с), 544 (сл), 511 (ср), 415 (ср), 388 (сл); Вычислено для C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>F<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (1011.8): С 49.86, Н 3.09; найдено: С 51.17, Н 2.93.

### ***Синтез полиимидов конденсацией ионных диаминов.***

Синтез ионных полиимидов проводили тремя способами: 1) двухстадийная поликонденсация с термической циклизацией полиамидокислоты; 2) двухстадийная поликонденсация с химической циклизацией полиамидокислоты; 3) одностадийная высокотемпературная поликонденсация.

*Двухстадийная поликонденсация с термической циклизацией полиамидокислоты (ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-1)*. К охлажденному до 5 °С раствору

0.76 г (0.0013 моль) диамина **3** в 5.2 мл NMP добавили 0.56 г (0.0013 моль) диангидрид 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана. Реакцию вели в инертной атмосфере при 5 °С 1 час и 4 ч. при 25 °С. Затем из раствора отлили пленку и нагревали: 100 °С – 2 часа, 150 °С – 1 час, 200 °С – 2.5 часа, 250 °С – 3 часа и 280 °С – 4.5 часа. Выход 1.33 г (98%),  $\eta_{\text{лог}}=0.33$  дл/г (0.5M (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА);

*Двухстадийная поликонденсация с химической циклизацией полиамидокислоты (ПИ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-1)-2.* К охлажденному до 5 °С раствору 0.76 г (0.0013 моль) диамина **3** в 5.2 мл NMP добавили 0.56 г (0.0013 моль) диангидрид 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана. Реакцию вели в инертной атмосфере при 5 °С 1 час и 4 ч. при 25 °С. Затем к раствору добавили 0.35 г (0.0044 моль) пиридина и 0.52 г (0.0050 моль) уксусного ангидрида. Реакцию вели 6 ч. при 25 °С и 3 ч. при 100°С. Раствор высадили в воду, полимер отфильтровали, мыли многократно водой, затем метанолом и сушили при 100°С/1 мм.рт.ст 24 ч. Выход 1.32 г (98%),  $\eta_{\text{лог}}=0.25$  дл/г (0.5M (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА);

*Одностадийная высокотемпературная поликонденсация (ПИ-3а.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-3).* 0.60 г (0.0014 моль) диангидрида 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана, 0.84 г диамина **3** и 0.11 г (0.0009 моль) бензойной кислоты суспендировали в 3.3 мл м-крезола. Затем смесь нагрели в инертной атмосфере до 180 °С и выдержали 11 часов при этой температуре. Затем раствор охладили до комнатной температуры и высадили в метанол. Выпавший полимер отфильтровали и многократно мыли водой, затем метанолом и сушили при 100 °С/1 мм.рт.ст 24 ч. Выход 1.44 г (98%),  $\eta_{\text{лог}}=0.45$  дл/г (0.5M (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА);

Методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации диаминос диангидридами тетракислот были также получены ПИ-6, ПИ-7 и ПИ-8. В качестве примера приведены данные для ПИ-6.

ПИ-6. Синтезирован по методике аналогичной получению ПИ-5.  $(CF_3SO_2)_2N$ -  
 2. Выход: 0.55 г (95%),  $\eta_{\text{лог}} = 0.13$  дл/г (0.5М  $(CF_3SO_2)_2N$ Li в ДМФА);  $^1H$  ЯМР  
 (400 МГц, ДМФА-d7),  $\delta$  м.д.: 8.84 (м, Ar), 7.96 (м, Ar), 4.80 (м,  $-CH_2CH_3$ ),  
 3.60-3.84 (м, хинуклидиновый цикл), 2.12-2.34 (м, хинуклидиновый цикл),  
 1.62 (м,  $-CH_2CH_3$ );  $^{19}F$  ЯМР (300 МГц, ДМФА-d7),  $\delta$  м.д.: -79.49 (с,  
 $(CF_3SO_2)_2N$ );  $^{13}C$  ЯМР (400 МГц, ДМФА-d7),  $\delta$  м.д.: 161.34 (с, C=O), 147.06  
 (с, Ar), 135.67 (с, Ar), 131.89 (с, Ar), 131.02 (с, Ar), 130.42 (с, Ar), 129.51 (с,  
 Ar), 128.76 (с, Ar), 116.64-126.24 (м,  $CF_3$ ), 60.91 (с,  $-CH_2CH_3$ ), 54.59 (с,  
 хинуклидиновый цикл (6)), 49.10 (с, хинуклидиновый цикл (2,7,4)), 28.99 (с,  
 хинуклидиновый цикл (3)), 22.47 (с, хинуклидиновый цикл (5,8)), 8.73 с, -  
 $CH_2CH_3$ ); ИК (KBr),  $cm^{-1}$ : 3452 (ср), 3033 (сл), 2981 (ср,  $\nu_{CH_{Alk}}$ ), 1792 (ср,  
 $\nu_{C=O}$ ), 1720 (оч.с.,  $\nu_{C=O}$ ), 1678 (оч.с.,  $\nu_{CC}$ ), 1630 (с,  $\nu_{C=C}$ ), 1579 (с), 1513  
 (ср,  $\nu_{C=C}$ ), 1489 (ср), 1445 (ср), 1410 (сл), 1348 (оч.с.,  $\nu_{S=O}$ ), 1249 (оч.с.),  
 1187 (оч.с.,  $\nu_{CF}$ ), 1136 (оч.с.,  $\nu_{S=O}$ ), 1052 (с,  $\nu_{CF}$ ), 976 (ср), 855 (сл), 826 (сл),  
 765 (с), 737 (ср), 647 (сл), 611 (с), 570 (ср); Найдено для  $C_{37}H_{28}N_4O_8F_6S_2$  (834.8  
 г/моль), %: С 53.45; Н 3.33; N 6.34; вычислено, %: С 53.24, Н 3.35, N 6.71

### 3.2.2.2. Синтез гребнеобразных полиимидов.

ПИ-7.  $(CF_3SO_2)_2N$  и ПИ-8.  $(CF_3SO_2)_2N$  были получены на основе  
 трифункционального диамина **5** и соответствующих диангидридов  
 тетракарбоновых кислот одностадийной высокотемпературной  
 поликонденсацией, методика которой описана для ПИ-1. Модификация ПИ-  
 7.  $(CF_3SO_2)_2N$  и ПИ-8.  $(CF_3SO_2)_2N$  была проведена в 2 стадии: 1) привитие  
 полимера, содержащего триазольные группы, к ПИ, содержащему  
 терминальные тройные СС связи, по реакции Хьюсгерда-Мельдаля-  
 Шарплесса (соПИ-1, соПИ-2) 2) кватернизация триазольных фрагментов  
 (соПИ-1.  $(CF_3SO_2)_2N$ , соПИ-2.  $(CF_3SO_2)_2N$ ) метил-  
 бис(трифторметилсульфонил)имидом. В качестве примера ниже описана  
 методика для соПИ-1.  $(CF_3SO_2)_2N$ .

*соПИИ-1*. К раствору 1.500 г (1.5 ммоль) ПИ-7.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N в 15 мл безводного ДФМА добавили 3-пропин-11-азидундекановый эфир 0.369 г (15 ммоль), диизопропилэтиламин 5.816 г (45 ммоль), CuI(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 0.049 г (0.15 ммоль). Реакцию вели 24 ч. при 80 °С, по завершении раствор полимера высадили в диэтиловый эфир, промыли эфиром и сушили при 100 °С/1 мм.рт.ст 24 ч. Выход количественный; η<sub>лог</sub> = 0.13 дл/г (0.5М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА);

*соПИИ-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N*. К раствору соПИИ-1 1.66 г (0.5 ммоль) в 35 мл ДМФА прикапали раствор (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> 2.19 г (7.4 ммоль) в 5 мл ДМФА. Реакцию вели при комнатной температуре 24 ч. Затем на роторном испарителе удалили половину растворителя и полученный концентрированный раствор полимера высадили в Et<sub>2</sub>O. Полимер многократно промыли Et<sub>2</sub>O и сушили 48 ч. при 80 °С/1 мм.рт.ст. Выход: 2.89 г (92%); η<sub>лог</sub> = 0.21 дл/г (0.5М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА); M<sub>n</sub>=106000 (ГПХ в 0.5М (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА), <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>, δ м.д.): 8.68 (с, 1H, СН в триазольном кольце), 7.25-8.21 (м, Ar), 4.75 (с, 2H, триазол-СН<sub>2</sub>-О-), 4.58 (м, 2H, -О-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-), 4.22 (м, 3H, триазол-СН<sub>3</sub>), 3.33-3.61 (м, 11H, хинуклидин, -СН<sub>2</sub>-триазол), 1.88 (м, 4H, хинуклидин, -О-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-), 1.51 (м, 2H, хинуклидин), 1.14-1.42 (м, 16H, -(СН<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-триазол); ИК-спектр, (КBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3490 (сл), 3275 (сл), 2975 (сл, νCH<sub>Alk</sub>), 2921 (сл, νCH<sub>Alk</sub>), 2888 (сл, νCH<sub>Alk</sub>), 2136 (сл, νN<sub>3</sub>), 1788 (ср, νC=O), 1752 (оч.с, νC=O), 1667 (ср, νCC), 1626 (ср), 1606 (сл), 1516 (с), 1492 (ср), 1467 (ср), 1438 (ср), 1374 (оч.с., νS=O), 1322 (оч.с.), 1299 (ср), 1275 (с), 1244 (с), 1191 (оч.с., CF), 1137 (оч.с., νS=O), 1098 (с), 1056 (с, CF), 982 (ср), .830 (сл), 789 (ср), 719 (с), 657 (сл), 616 (ср), 571 (ср).

### 3.2.2.3. Синтез полиамидов.

*ПА-1.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N*. К охлажденному до -10°С раствору 1.16 г (0.0019 моль) диамина **3** в 5 мл НМП добавили 0.83 г (0.0019 моль) дихлорангидрида 2,2-бис-(4,4'-дикарбоксидифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана. Реакцию вели в инертной атмосфере при -10 °С 1 ч. и 3 ч. при 25 °С. Раствор полимера высадили в воду, многократно мыли водой, затем метанолом и сушили при

100°C/1 мм.рт.ст 24 ч. Выход 1.77 г (96%),  $\eta_{\text{лог}}=0.30$  дл/г (0.5M (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА); <sup>1</sup>H ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: 10.44 (с, 2H, -NH-), 8.01 (м, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.68 (м, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.52 (м, 8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 4.33 (м, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.15-3.48 (м, 7H, хинуклидин (2,4,6,7)), 1.70-1.95 (м, 4H, хинуклидин (5,8)), 1.37 (м, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ; <sup>19</sup>F ЯМР, ДМСО,  $\delta$  м.д.: -78.8 (CF<sub>3</sub> анион), 63.0 (CF<sub>3</sub> Ar); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3425 (ср.,  $\nu$ NH), 2966 (сл.,  $\nu$ CH<sub>Алк</sub>), 2922 (ср.,  $\nu$ CH<sub>Алк</sub>), 2856 (сл.,  $\nu$ CH<sub>Алк</sub>), 1673 (с,  $\nu$  C=C), 1668 (оч.с.,  $\nu$ C=O), 1602 (с), 1515 (оч.с.,  $\nu$ C=O), 1470 (сл), 1409 (ср), 1351 (оч.с.,  $\nu$ S=O), 1320 (оч.с.), 1296 (ср), 1253 (оч.с.), 1176 (оч.с.,  $\nu$ CF), 1136 (оч.с.,  $\nu$ S=O), 1055 (оч.с.,  $\nu$ CF), 967 (с), 927 (ср), 831 (ср), 784 (сл), 745 (сл), 722 (сл), 613 (с), 568 (ср), 509 (ср).

По аналогичной методике были синтезированы следующие ПА: ПА-2.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (выход 96%,  $\eta_{\text{лог}}=0.28$  дл/г), ПА-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (выход 70%,  $\eta_{\text{лог}}=0.15$  дл/г), ПА-4.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (выход 90%,  $\eta_{\text{лог}}=0.31$  дл/г), ПА-5.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N (выход 97%,  $\eta_{\text{лог}}=0.35$  дл/г); вязкость измеряли в 0.5M (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА 25°C).

### 3.2.2.4. Синтез полиуретанов

Бромидные формы полиуретанов были синтезированы поликонденсацией ионных диолов с соответствующими диизоцианатами согласно типовой методике, описанной ниже на примере ПУ-1.Br.

*ПУ-1.Br.* К 10 мл раствора диола **17** 1.44 г (6.3 ммоль) и гексаметилендиизоцианата 1.06 г (6.3 моль) в безводном ДМСО добавили 0.0992 г (0.16 ммоль, 2.5% моль относительно диола **17**) 2-(этил)гексаноата олова(II) в 0.5 мл безводного ДМСО в инертной атмосфере при комнатной температуре. Затем реакционную смесь нагрели до 60 °C и выдержали при этой температуре 15ч. Раствор полимера высадили в этилацетат, многократно мыли этилацетатом, затем ацетоном и сушили при 80 °C/1 мм.рт.ст 48 ч. Выход: 2.40 г (96%).  $\eta_{\text{лог}}$  (0.5 M LiBr в ДМФА)= 0.38 дл/г. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>)  $\delta$  м.д.: 7.34 (м, 2H, -O-C(O)-NH-), 4.39 (м, 4H, -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>) (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-), 3.65 (м, 4H,

$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ , 3.52 (м, 2H,  
 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ , 2.91 (м, 3H,  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)$   
 $(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ , 2.90 (м, 2H,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ), 1.22–1.52 (м, 11H,  
 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}-$ );  $^{13}\text{C}$  NMR, 400  
 MHz,  $\text{DMCO-d}_6$ ,  $\delta$  м.д.: 155.2 (C=O), 62.0 (с,  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)$   
 $(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ , 57.8 (с,  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ , 57.1 (с,  
 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ , 48.8 (с,  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ,  
 40.3 (с,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ), 28.9 (с,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$   
 $\text{CH}_2-\text{NH}-$ ), 26.1 (с,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ), 8.7 (с,  
 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ );

*Ионный обмен на гидрофобные анионы.*

Полиуретаны с гидрофобными анионами, а именно, ПУ-**X**. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и ПУ-**20.Z** (**X**=1-13, **Z**= $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{CN}$ ,  $\text{PF}_6$ ), были получены по реакции ионного обмена с соответствующей солью щелочного металла согласно описанной ниже методике для ПУ-1. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ . Для нерастворимых в воде ПУ-3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  и ПУ-6. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  реакцию проводили в ДМФА, полимеры высаживали в воду.

*ПУ-1. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ .* К раствору ПУ-1.Br 1.400 г (2.8 ммоль) в 50 мл воды прикапали раствор  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  1.05 г (3.6 ммоль) в 7 мл воды и оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем выпавший полимер отфильтровали, промыли многократно водой и сушили при 80 °C/1 мм.рт.ст 48 ч. Выход: 1.43 г (86%);  $\eta_{\text{лог}}$  (0.5M  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  в ДМФА)= 0.38 дл/г;  $M_w=53000$  г/моль (0.5M  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  в ДМФА, светорассеяние);

*Ионный обмен на гидрофильные анионы.*

Полиуретаны с гидрофильными анионами, а именно, ПУ-20.**Z** (**Z**= $\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $\text{B}(\text{CN})_4$ , и  $\text{N}(\text{CN})_2$ ) были получены по реакции ионного обмена с соответствующими солями серебра согласно описанной ниже методике для ПУ-20. $\text{BF}_4$ .

*ПУ-20.BF<sub>4</sub>*. К раствору ПУ-20.Br 1.20 г (1.6 ммоль) в 30 мл воды прикапали раствор AgBF<sub>4</sub> 0.63 г (3.2 ммоль) в 7 мл воды оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 6 ч. Затем реакционную смесь центрифугировали и выпавший AgBr отфильтровали. Полученный раствор полимера подвергли диализу в воде в течение 24 ч. Растворители удаляли методом лиофильной сублимационной сушки. Выход: 1.15 г (81%). <sup>19</sup>F ЯМР, 300 МГц, D<sub>2</sub>O, δ м.д.: -148.2 (s, BF<sub>4</sub>). ИК (ATR-mode), см<sup>-1</sup>: 3595 (w, νNH), 3556 (m, νNH), 2926 (s, νCH<sub>Alk</sub>), 2853 (s, νCH<sub>Alk</sub>), 1704 (vs, νC=O), 1633 (m), 1528 (s, νNH), 1492 (m), 1462 (m), 1452 (w), 1372 (m), 1317 (m), 1231 (m, νCC<sub>Alk</sub>), 1043 (m), 1035 (vs, νBF), 901 (w), 830 (w), 774 (w), 600 (w), 520 (m).

#### *Ионный обмен на металлсодержащие анионы.*

Полиуретаны с металлсодержащими анионами, а именно, ПУ-20.Z (Z=FeCl<sub>3</sub>Br, CuCl<sub>2</sub>Br, ZnCl<sub>2</sub>Br), были получены при взаимодействии с соответствующими солями Льюиса по известной методике [129]. В качестве примера ниже приведен синтез ПУ-20.FeCl<sub>3</sub>Br.

*ПУ-20.FeCl<sub>3</sub>Br*. К раствору ПУ-20.Br 1.00 г (1.3 ммоль) в 30 мл безводного метанола прикапали раствор 0.44 г (2.6 ммоль) FeCl<sub>3</sub> в 7 мл безводного метанола. Наблюдали мгновенное выпадение темно-красного осадка. При дальнейшем перемешивании в течение 6 ч. образовался темно-красный раствор. Растворитель удалили на роторном испарителе, полученный полимер темно-красного цвета сушили при 80 °C/1 мм.рт.ст 48 ч. Выход: 1.32 г (95%). ИК (ATR- mode), см<sup>-1</sup>: 3366 (w, νNH), 3305 (m, νNH), 2924 (s, νCH<sub>Alk</sub>), 2851 (s, νCH<sub>Alk</sub>), 1697 (vs, νC=O), 1654 (s), 1612 (s), 1518 (s, νNH), 1460 (m), 1449 (s), 1387 (s), 1354 (m), 1318 (m), 1244 (s), 1227 (m, νCC<sub>Alk</sub>), 1098 (m), 1032 (m), 966 (m), 932 (m), 900 (w), 827 (w), 771 (w), 740 (w), 701 (m) 644 (w), 591 (w), 470 (m). Раман-спектр, Δν, см<sup>-1</sup>: 225 (m), 247 (vs), 268 (vs), 334 (vs, FeCl<sub>3</sub>Br), 352 (s), 392 (w), 703 (w), 805 (w), 836 (w), 1037 (w), 1099 (w), 1267 (w), 1317 (w, νCC), 1354 (w, δCH<sub>3</sub>), 1444 (m, δCH<sub>3</sub>), 1464 (m, δCH<sub>3</sub>), 1720 (w, νC=O), 2852 (s, νCH<sub>Alk</sub>), 2890 (s, νCH<sub>Alk</sub>), 2954 (vs, νCH<sub>Alk</sub>), 2980 (s, νCH<sub>Alk</sub>).

Таблица 18. Элементный анализ ПУ, содержащих различные анионы.

Полиуретан		Элементный анализ					
Шифр	Формула		%C	%H	%N	%Br	%Me <sup>a</sup>
ПУ-20. CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> NCN	C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> F <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Найдено	48.90	6.51	11.88	<<1	-
		Вычислено	<b>48.92</b>	<b>6.27</b>	<b>12.01</b>	<b>0</b>	-
ПУ-20. (CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>42</sub> H <sub>58</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> F <sub>20</sub> S <sub>4</sub>	Найдено	37.80	4.54	6.25	<<1	-
		Вычислено	<b>37.45</b>	<b>4.34</b>	<b>6.24</b>	<b>0</b>	-
ПУ-20.PF <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> F <sub>12</sub> P <sub>2</sub>	Найдено	47.17	7.35	6.48	<<1	-
		Вычислено	<b>46.58</b>	<b>6.67</b>	<b>6.39</b>	<b>0</b>	-
ПУ-20.BF <sub>4</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> × 1AgBr	Найдено	40.41	6.28	5.43	8.42	-
		Вычислено	<b>42.35</b>	<b>6.02</b>	<b>5.81</b>	<b>0</b>	-
ПУ-20.B(CN) <sub>4</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>58</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> B <sub>2</sub>	Найдено	59.41	7.40	19.96	<<1	-
		Вычислено	<b>61.77</b>	<b>7.16</b>	<b>20.58</b>	<b>0</b>	-
ПУ-20.N(CN) <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> × 0.02 AgBr	Найдено	58.37	8.05	17.86	2.05	-
		Вычислено	<b>59.03</b>	<b>8.67</b>	<b>17.00</b>	<b>0</b>	-
ПУ-20.NO <sub>3</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> × 1AgBr	Найдено	44.17	6.86	8.32	10.71	-
		Вычислено	<b>43.39</b>	<b>6.17</b>	<b>8.93</b>	<b>0</b>	-
ПУ-20. CH <sub>3</sub> COO	C <sub>38</sub> H <sub>64</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Найдено	64.50	9.15	6.56	1.29	-
		Вычислено	<b>64.74</b>	<b>9.15</b>	<b>7.95</b>	<b>0</b>	-
ПУ-20. CH <sub>3</sub> CH(OH)COO	C <sub>40</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Найдено	56.72	9.07	6.40	0.72	-
		Вычислено	<b>62.80</b>	<b>8.96</b>	<b>7.32</b>	<b>0</b>	-
ПУ-20.FeCl <sub>3</sub> Br	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> Cl 6Fe <sub>2</sub>	Найдено	-	-	-	-	10.3
		Вычислено	-	-	-	-	10.4
ПУ-20.CuCl <sub>2</sub> Br	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> Cl 4Cu <sub>2</sub>	Найдено	-	-	-	-	11.9
		Вычислено	-	-	-	-	12.5
ПУ-20.ZnCl <sub>2</sub> Br	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> Cl 4Zn <sub>2</sub>	Найдено	-	-	-	-	12.9
		Вычислено	-	-	-	-	12.8

<sup>a</sup>Me = Fe для ПУ-20.FeCl<sub>3</sub>Br, Me = Cu для ПУ-20.CuCl<sub>2</sub>Br и Me = Zn для ПУ-20.ZnCl<sub>2</sub>Br.

### 3.2.2.5. Синтез сополиуретанов.

Сополиуретаны были получены поликонденсацией ионных диолов с 4,4'-метилден-бис(циклогексизоцианатом) и соответствующим олигоэфиром (ПЭГ-400, ПЭГ-4000, ПТМО-650 и ПТМО-2000). Общая методика одностадийного синтеза приведена ниже на примере соПУ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.

соПУ-3.(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N. 1.50 г (5.7 ммоль) 4,4'-метилденбис(циклогексизоцианата), 1.10 г (4.6 ммоль) пирролидиниевого диола **14**, 0.74 г (1.1 ммоль) ПТМО с массой 650 г/моль растворили в 14 мл сухого ДМФА, затем добавили 0.06 г (0.14 ммоль) катализатора 2-этилгексаноат олова (II) и оставили перемешиваться при 60 °С в течение 24 ч. Полимер выделяли высаждением в диэтиловый эфир, затем промывали, отфильтровывали и сушили 48 ч. при 80 °С/1 мм.рт.ст. Выход: 3.1 г (95%);  $\eta_{\text{лог}} = 0.25$  дл/г (0.5M (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА);  $M_n=25000$  (светорассеяние в 0.1M (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА).

### 3.2.2.6. Синтез полимочевин.

Полимочевины были получены поликонденсацией ионного диамина **2** с различными диизоцианатами. Ниже приведена общая методика на примере ПМ-1.BF<sub>4</sub>.

ПМ-1.BF<sub>4</sub>. Синтезировано по методике аналогичной получению гомополиуретанов. Выход: 1.42 г (92%);  $\eta_{\text{лог}} = 0.58$  дл/г (0.5M (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА);  $M_n=12000$  (светорассеяние в 0.1M (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi в ДМФА), <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$  м.д.): 9.52-9.77 (м, 3H, NH), 9.03 (с, 1H, NH), 7.24-8.12 (м, 11H, ArH), 4.40 (м, 2H, хинуклидиновый цикл (2)), 3.21-3.64 (м, 7H, хинуклидиновый цикл (4,6,7), -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.12 (м, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.95-2.16 (м, 4H, хинуклидиновый цикл (5,8)), 1.43 (м, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); ИК-спектр, (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3406 (ср,  $\nu$ NH), 3251 (с,  $\nu$ NH), 3031 (с), 2962 (ср.,  $\nu$ CH<sub>Alk</sub>), 2882 (ср,  $\nu$ CH<sub>Alk</sub>), 1686 (оч.с.,  $\nu$ C=O), 1592 (оч.с.,  $\nu$ C=O), 1504 (оч.с.), 1448 (с), 1402 (с,  $\nu$ S=O), 1318 (с), 1287 (с), 1187 (оч.с.,  $\nu$ CF), 1083 (с,  $\nu$ CF), 1012 (ср), 955 (ср), 875 (сл),

828 (с), 742 (ср), 666 (сл), 595 (сл), 524 (ср); Найдено для  $C_{33}H_{46}N_5O_2F_4B$  (603.5 г/моль), %: С 55.84; Н 7.66; N 10.05; вычислено, %: С 62.76, Н 7.34, N 11.09.

### 3.3. Методы исследования.

Спектры **ЯМР** регистрировали в лаборатории ЯМР ИНЭОС РАН на приборах “Avance-300”, “AMX-400” и “AMX-600” в растворах  $CDCl_3$ ,  $D_2O$ , ДМСО- $d_6$ , ДМФА- $d_7$ , ацетона- $d_6$  при использовании сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей в качестве внутреннего эталона ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ) или  $CHCl_2F$  в качестве внешнего стандарта ( $^{19}F$ ). Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.), константы спин-спинового взаимодействия в герцах (Гц). Мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР обозначена: с – синглет; д – дублет; дд – дублет дублетов; т – триплет, кв – квартет, м – мультиплет.

**ИК-спектры** снимали в лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН на инфракрасном фурье-спектрометре “Nicolet Magna-IR750” в виде таблеток с KBr. Интенсивность полос в спектрах ИК обозначена: оч. с – очень сильная, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая.

**Спектры КР** получены с использованием Т64000 лазерного КР-спектрометра (Horiba JobinYvon), снабженном детектором CCD и микроскопа.

**Центрифугирование** растворов полимеров проводили на Т-2190 центрифуге (Centrikon) при 15 000 оборот/мин в течение 20 минут при 25 °С.

**Логарифмическую вязкость** ( $\eta_{\text{лог}}$ ) оценивали с помощью вискозиметра Оствальда при 25.0 °С для растворов 0.05 г полимеров в 10.0 мл растворителя. Для нейтральных полимеров в качестве растворителя использовали ДМФА, для ионных – 0.5М LiTFSI в ДМФА или воде.

**Молекулярные массы** ( $M_n$ ,  $M_w$ ) и индекс полидисперсности ( $M_w / M_n$ ), синтезированных полимеров измеряли методом **ГПХ** при 50 °С с использованием Agilent PL-GPC 50 хроматографа (ГПХ, Agilent Technologies, США), снабженном колонкой (Shodex KD806-M) и детектором показателя

преломления. В качестве элюента использовали 0.01 М LiBr в растворе ДМФА, при скорости потока 1.0 мл/мин. Калибровку проводили с использованием полистирольных стандартов (Waters Corporation).

**Средневесовые молекулярные массы** ( $M_w$ ) полимеров определяли при 25.0 °С методом статического и динамического **светорассеяния** в 0.1М Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N раствора в ДМФА. Статические и динамические эксперименты по рассеянию света проводились на "PhotoCor Complex "(Photocor Instruments, Inc.), которая включает в себя цифровой коррелятор (288 каналов, 10 нс), стандартный гониометр (10°-150°) и термостат с температурой стабилизация 0.05°С. Одномодовый твердотельный лазер с линейной поляризацией ( $\lambda_0 = 405$  нм) служил в качестве источника возбуждения. Функции нормированной интенсивности гомодинные автокорреляции были установлены в соответствии с процедурой ИТ регуляризация, включенной в программное обеспечение "DynaLS", обеспечивая время релаксации и распределение гидродинамического радиуса.  $M_w$  рассчитывали, используя следующее уравнение:

$$\left( \frac{Hc}{R_\theta} \right)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c,$$

где

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left( \frac{\Delta n}{\Delta c} \right)^2,$$

$R_\theta$  - отношение Рэлея,  $A_2$  - второй вириальный коэффициент.  $(Hc/R_\theta)_{\theta \rightarrow 0}$  значения были получены с помощью линейной экстраполяции соответствующих зависимостей для нулевого угла рассеяния  $\theta$  при конечном значении концентрации раствора. Приращения показателя преломления  $(dn/dc)$  исследуемых растворов полимеров определяли с использованием рефрактометра RM40 (Mettler Toledo).

**Механические свойства** плёнок исследовались в лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН на динамометре типа «Поляни».

**Температуру стеклования** полимеров определяли двумя способами: термомеханический анализ (ТМА) или по методу дифференциальносканирующей калориметрии (ДСК). ТМА проводили на приборе «УИР-70М» [130] в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН или на приборе «TA Instruments Q400» в лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН при постоянной нагрузке 0.08 МПа и скорости нагревания образца 5.0 °С/мин в интервале от -40 до +400 °С (для ПМ) и от +25 до +500 °С (для ПИ). ДСК проводили на приборе TA Indtrumnets Q2000 при скорости нагревания 10 °С/мин в интервале от -40 до +130 °С (для ПУ) и от 30 до +300 °С (для ПА).

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на термоанализаторе фирмы „МОМ” в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН или «TA Instruments Q50» при скорости нагревания 5 град/мин в воздушной атмосфере.

**Элементный анализ** проводили в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

Для измерения **гидролитической устойчивости** ПИ соответствующий полимер помещали в аппарат Сокслета с кипящей водой. Через определенный промежуток времени извлекали образец, сушили его при комнатной температуре, затем при 12 часов при 80 °С/1 мм.рт.ст. и измеряли логарифмическую вязкость.

**Изучение алкилирования полиимидов** проводили на примере ПИ-1. 2.50 г (4.0 ммоль) ПИ-1 растворили в безводном ДМФА в инертной атмосфере при 25°С. К раствору добавили 1.36 г (1.0 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и перемешивали реакционную смесь в течение 20 мин при комнатной температуре. Затем добавили 3.50 г (32 ммоль) бромэтана и подняли температуру реакционной массы до 80 °С. Через определенные промежутки времени производили отбор пробы полимера. Степень алкилирования рассчитывали по <sup>1</sup>H ЯМР.

**Угол смачивания с водой** измеряли по методу растекающейся капли на приборе Krüss Drop Shape Analysis System DSA100-Mk2 (Krüss GmbH,

Германия) при комнатной температуре и атмосферном давлении. На поверхности исследуемой полиимидной пленки с помощью автоматического шприца помещали каплю деионизированной воды объемом 10μл. Видеоизображение капли было получено с помощью цифровой камеры и передавалось на компьютер для вычисления угла смачивания. Среднее значение рассчитывали исходя из не менее шести независимых измерений. Стандартное отклонение эксперимента составляло приблизительно 5%.

**Газопроницаемость** полимерных пленок измеряли на time-lag приборе, устройство и принцип работы которого описаны в работе [131]. Для удаления следов газов и растворителей перед измерениями мембраны выдерживали в течение 12 часов в ячейке прибора при высоком вакууме. Измерение отдельных газов (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) проводили при 20°C и давлении 1 бар и начальном давлении < 0.001 бар. Для одной мембраны для каждого газа проводили не менее трех измерений, вакуумируя мембраны перед каждым из них до начального давления < 0.001 бар. По завершении эксперимента в ячейке прибора не было обнаружено следов ионной жидкости, масса мембран не изменялась. Проницаемость мембран (P), которая является мерой способности полимерных пленок пропускать газ, рассчитывали согласно следующему уравнению из данных постоянного потока газа через мембрану (J), перепада давления через мембрану (Δp) и толщины мембраны (l):

$$P = J \frac{l}{\Delta p}$$

Поток J был определен экспериментально по следующему уравнению:

$$J = \frac{V^p \Delta p_d}{AtRT}$$

Где V<sup>p</sup> – проницаемый объем, Δp<sub>d</sub> – изменение давления, A – эффективная площадь мембраны, t – время эксперимента, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Селективность разделения двух газов α<sub>A/B</sub> была рассчитана из данных о проницаемости каждого из газов (P<sub>A</sub> – проницаемость мембраны по газу A, P<sub>B</sub> – проницаемость мембраны по газу B) по формуле:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}$$

Измерение **пористости** полимеров проводили методом измерения изотерм адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при 77 К на приборе ASAP 2010 (Micromeritics), диапазон относительного давления P/P<sub>0</sub> составлял 10<sup>-7</sup>-0.99. Перед измерениями образцы дегазировали при 353 К в течение 18 ч в высоком вакууме. Площадь поверхности (S<sub>БЭТ</sub>) рассчитывали при P/P<sub>0</sub>=0.1-0.3 по уравнению Брунауэр-Эммет-Тейлер (БЭТ). Объем микропор (V<sub>мп</sub>) получали по соотношению Дубинина-Радушкевича при P/P<sub>0</sub> =0.001-0.1. Общий объем пор (V<sub>общ</sub>) рассчитывали как отношение объема жидкого азота к адсорбированному N<sub>2</sub> при P/P<sub>0</sub> = 0.975.

**СО<sub>2</sub> сорбция** синтезированных полимеров была определена при 273 К в соответствии со стандартными методиками, установленными Quantachrome для пористых материалов в данных условиях. Изотермы адсорбции СО<sub>2</sub> были получены при 273 К на приборе Nova 4200 (Quantachrome). Около 200 мг полимера в виде порошка с небольшим размером частиц были помещены в ячейку, представляющую собой стеклянную трубку с колбой, и перед началом измерения проводили дегазацию при 353 К в течение 18 ч под вакуумом, чтобы устранить воду и любые другие адсорбированные полимером газы. Для некоторых образцов были получены циклы адсорбции-десорбции СО<sub>2</sub>; обе корреляционные изотермы измеряли без стадии дегазации между ними. Были получены 25 точек адсорбции и 22 точки десорбции для интервала давлений от 0.006 до 1 бар, что соответствует диапазону относительного давления от 0.0002 до 0.03 (примечание: P<sub>0</sub> для СО<sub>2</sub> при 273 К составляет 34.85 бар). Равновесное время (как для адсорбции, так и для десорбции) составляло 300 с. Коэффициент неидеальности 8.93×10<sup>-6</sup> мм.рт.ст.<sup>-1</sup> рассчитан по уравнению Гельмгольца, согласно методике Span и Wagner [132], рекомендованной Национальным институтом стандартов и Технологий (NIST), использовали для определения реальной плотности СО<sub>2</sub>.

**Катоды для литиевых батарей** состояли из синтезированного в данной работе ионного ПИ в качестве активного материала (50 вес.%), проводящей добавки Ketjenblack (ketjenblack EC-600JD, AzkoNobel, 45 вес.%) и связующего – ПВДФ (5 вес.%). ПИ смешивали с проводящей добавкой и полученную смесь добавляли к раствору ПВДФ в NMP. Полученную суспензию наносили на алюминиевую фольгу в форме диска диаметром 12 мм и сушили 12 часов при 100 °С в вакууме.

**Электрические ячейки (CR2032)** собирали в перчаточном боксе с инертной атмосферой (Ar). Анод, состоящий из литиевой фольги (Rockwood lithium), был отделен от катода пористым стеклом (Glass fiber GFD/55, Whatman), наполненным электролитом (1M  $(CF_3SO_2)_2NLi$  в смеси диметоксиэтан/1,3диоксалан 1/1).

**Циклическую вольтамперометрию** проводили на приборе VMP3 (Biologic) при 20 °С с разверткой 0.1 мВ/с в диапазоне от 1 до 3.5 В относительно  $Li/Li^+$ .

**Гальваностатические измерения** заряда/разряда проводили при 20 °С на приборе MACCOR с разверткой 0.1 мВ/с в диапазоне от 1 до 3.5 В относительно  $Li/Li^+$  при различных плотностях тока от 25 мА/г до 250 мА/г.

**Измерения диапазона и скорости отклонения для искусственных мышц** проводили при комнатной температуре (20°C). Образец ионного соПИ (длина\*ширина\*толщина=12.0\*4.0\*0.175 мм<sup>3</sup>) закрепляли горизонтально медными зажимами, чтобы обеспечить электрический контакт с потенциостатом VMP Bio-logic (Science Instrument) при изменении напряжения в диапазоне 1.75В. Данные по изгибанию обрабатывали с помощью лазера, вычисление кривизны  $\gamma$  (см<sup>-1</sup>) производили по общеизвестной методике [133-135].

## Выводы.

1. Разработаны методы синтеза новых ионных конденсационных азотсодержащих полимеров: модификация незаряженных полимерных прекурсоров, поликонденсация новых ионных мономеров. Продемонстрировано, что синтезированные ПИЖ характеризуются высокими  $\text{CO}_2$  сорбцией и проницаемостью, гидролитической устойчивостью и ионной проводимостью.

2. Синтезированы новые ионные мономеры (7 диолов и 2 ароматических диамина) высокой степени чистоты, содержащих различные типы катионов: аммониевые, пирролидиниевые, морфолиниевые, хинуклидиниевые и бензимидазолиеые.

3. Оптимизированы условия поликонденсации ионных диолов и диаминов с диизоцианатами. Модификацией незаряженных ПИ, содержащих фрагменты вторичных или третичных аминов, синтезированы новые ПИЖ. Получены новые ионные ПУ, ПМ, ПА и ПИ. Исследованы молекулярно-массовые характеристики полимеров ( $M_w$  до  $112 \times 10^3$  г/моль), их термические ( $T_{\text{разл}}$  до  $400$  °С,  $T_{\text{ст}}$  до  $380$  °С), механические ( $\sigma_p$  до 60 МПа), и другие свойства.

4. Исследована  $\text{CO}_2$  сорбция ионных ПУ и ПМ. Обнаружено, что ПУ с хинуклидиниевым катионом и  $\text{BF}_4^-$  анионом обладает самой высокой  $\text{CO}_2$  сорбцией среди известных ПИЖ (24.8 мг/г, 0 °С, 1 бар).

5. Изучена газопроницаемость плёнок ионных ПИ, ПА и ПУ. Продемонстрировано, что ионные ПИ отличаются самой высокой проницаемостью по  $\text{CO}_2$  среди ПИЖ с  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  анионом (28.9 Баррер, 20 °С, 1 бар) и высокой селективностью ( $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 4$ ). Наполнение пленок ИЖ (до 50% масс) позволяет увеличить проницаемость по  $\text{CO}_2$  до 85.2 Баррер (20 °С, 1 бар) и селективность  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$  до 34.

6. Впервые созданы твердотельные искусственные мышцы на основе ионных гребнеобразных ПИ, образующих прочные пленки ( $\sigma_p = 2260$  кПа,  $\epsilon = 120$  %) и отличающихся высокой ионной проводимостью ( $\sigma = 3,0 \times 10^{-6}$  См/см при 25 °С).

7. Показано, что аккумуляторы с литиевым анодом и катодом на основе ионных ПИ демонстрировали среднюю удельную ёмкость 64 мА×ч/г в течение 100 циклов заряд/разряда при скорости C/5 и температуре 25 °С.

## Заключение.

В данной работе синтезированы новые ионные мономеры и поли(ионные жидкости) на их основе, изучены свойства полученных полимеров и опробованы возможные области их практического применения. Выявлено влияние строения полимеров на их механические (прочность и эластичность пленок), термические ( $T_{ст}$  и  $T_{разл}$ ) свойства, а также на их способность сорбировать  $CO_2$  и выступать в качестве газоразделительных мембран. Впервые получен такой подкласс ПИЖ, как полимочевины, а также катионные полиамиды.

Предложена и реализована концепция полимера, обладающего одновременно пленкообразующими способностями (за счет основной полиимидной цепи) и высокой проводимостью (за счет боковых триазольных цепей). Созданные на основе упомянутого ПИ искусственные мышцы характеризовались широким диапазоном движения и довольно высокой скоростью сгибания. Показана принципиальная возможность использования ионных ПИ в качестве катодов для литиевых батарей.

Таким образом, результаты диссертационного исследования интересны не только с фундаментальной точки зрения, но также имеют и практическую значимость.

## Список сокращений.

### *Общие сокращения.*

**ГФИП** – 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанол

**ДМФА** - диметилформаид

**ДМСО** – диметилсульфоксид

**НМП** –N-метилпирролидон

**ПИ** – полиимид

**ПУ** – полиуретан

**ПМ** – полимочевина

**ПА** – полиамид

**ПБИ** - полибензимидазол

**ПТАЗ** - политриазол

**ПК** - поликонденсация

**ДСК** – дифференциально-сканирующая калориметрия

**ИЖ** – ионная жидкость

**ПИЖ** – поли(ионные жидкости)

**ТГА** – термогравиметрический анализ

**ТМА** – термомеханический анализ

**Tf<sub>2</sub>N** – бис(трифторметилсульфонил)имид анион (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>

### *Сокращения для полимеров.*

**WW-X** или **WW-X.Y-z**, где

**WW** – тип полимера (сополимера): ПИ (соПИ), ПА, ПУ (соПУ) или ПМ;

**X** – порядковый номер полимера, соответствующий определенной структуре;

**Y** – анион (I, Br, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-N-CN, (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO, CH<sub>3</sub>CH(OH)COO, ZnCl<sub>2</sub>Br, FeCl<sub>2</sub>Br, CuCl<sub>2</sub>Br);

**z** – способ получения для ПИ (1 – модификация незаряженных полимерных прекурсоров, 2 – одностадийная ПК, 3 – двухстадийная ПК с химической циклизацией, 4 – двухстадийная ПК с термической циклизацией).

## Список литературы

1. Yuan, J., Mecerreyes, D., Antonietti M. Poly(ionic Liquid)s: An Update // *Prog. Polym. Sci.* – 2013. – V.38. №7. P. 1009-1036.
2. Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vygodskii Y.S. // *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids*; eds. A. A. J. Torriero and M. J. A. Shiddiky – Novapublishers, New York. – 2010. – P. 298.
3. Qian W., Texter J., Yan F. *Frontiers in poly(ionic liquid)s: synthesis and applications* // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V.46. - P. 1124-1159.
4. Mecerreyes D. *Polymeric Ionic Liquids: Broadening the Properties and Applications of Polyelectrolytes* // *Prog. Polym. Sci.* – 2011. – V.36. № 12. - P. 1629-1648.
5. А.С. Шаплов, Д.О. Понкратов, Я.С. Выгодский. Полимерные аналоги ионных жидкостей: синтез, свойства, применение // *Высокомолек. соед. Б.* – 2016. – Т. 58. № 2. - С. 63-135.
6. Ohno H. *Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids* // *Macromol Symp.* – 2007. –V. 249–250: P. 551-556.
7. Jangu C, Long TE. *Phosphonium cation-containing polymers: From ionic liquids to polyelectrolytes* // *Polymer.* – 2014. –V.55. - P. 3298-3304.
8. Ogihara W., Washiro S., Nakajima H., Ohno H. *Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids* // *Electrochim. Acta.* – 2006. –V. 51. № 13. – P. 2614-2619.
9. Sood R., Obadia M.M., Mudraboyina B.P., Zhang B., Serghei A., Bernard J., Drockenmuller E. *1,2,3-Triazolium-based poly(acrylate ionic liquid)s* // *Polymer.* – 2014. –V. 55. P. 3314-3319.
10. Chen H., Choi J.-H., Salas-de la Cruz D., Winey K.I., Elabd Y.A. *Polymerized Ionic Liquids: The Effect of Random Copolymer Composition on Ion Conduction* // *Macromolecules.* – 2009. – V.42. - P. 4809-4816.
11. Nykaza J.R., Ye Y., Nelson R.L., Jackson A.C., Beyer F.L., Davis E.M., Page K., Sharick S., Winey K.I., Elabd Y.A. *Polymerized ionic liquid diblock*

- copolymers: impact of water/ion clustering on ion conductivity // *Soft Matter* – 2016. – V.12. - P. 1133-1144.
12. Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I., Komarova L.I., Malyshkina I.A., Vidal F., Nguyen G.T.M., Armand M., Wandrey C., Vygodskii Ya.S. Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids // *Polymer Science B.* – 2013. – V. 55. № 3–4. - P. 122-138.
  13. Понкратов Д.О. Дис. канд. хим. наук. М.: ИХЭОС РАН, 2014.
  14. Shaplov A.S., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O., Malyshkina I.A., Vidal F., Okatova O.V., Pavlov G.M., Wandrey C., Bhide A., Schönhoff M., Vygodskii Y.S. Polymeric Ionic Liquids: Comparison of polycations and polyanions // *Macromolecules.* – 2011. –V. 44. - P. 9792-9803.
  15. Vygodskii Y.S., Mel'nik O.A., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Lyssenko A.K., Antipin M.Y., Golovanov D.G., Korlykov A.A., Ignat'ev N., Welz-Biermann U. The influence of ionic liquid's nature on free radical polymerization of vinyl monomers and ionic conductivity of the obtained polymeric materials // *Polym. Adv. Technol.* – 2007. – V.18. - P.50-63.
  16. Hirao M., Ito K., Ohno H. Preparation and polymerization of new organic molten salts; N-alkylimidazolium salt derivatives // *Electrochim. Acta.* –2000. – V. 45. - P. 1291-1294.
  17. Marcilla R., Alcaide F., Sardon H., Pomposo J.A., Cristina P.G., Mecerreyes D. Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices // *Electrochem. Commun.* – 2006. –V.8. - P. 482-488.
  18. Kim S.H., Choi S.J., Park J.W., Cho H.N., Choi S.K. A New Class of Conjugated Ionic Polyacetylene. 2. Cyclopolymerization of Dihexyldipropargylammonium Salt by Metathesis Catalysts // *Macromolecules.* –1994. –V. 27. № 8. - P. 2339-2341.
  19. Vygodskii Y.S., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D., Kumar S., Buchmeiser M.R. Cyclopolymerization of N,N-Dipropargylamines and N,N-Dipropargyl Ammonium Salts // *Macromolecules* // *Macromolecules.* – 2008. –V. 41. № 6. - P. 1919-1928.

20. Yoon C.-B., Shim H.-K., Facile synthesis of new NLO-functionalized polyimides via Mitsunobu reaction // *J. Mat. Chem.* – 1999. – V.9. - P. 2339-2344.
21. Li P., Zhao Q., Anderson J.L., Varanasi S., Coleman M.R. Synthesis of Copolyimides Based on Room Temperature Ionic Liquid Diamines // *J. Pol. Sci. A.* – 2010. – V.48 №18. - P. 4036-4046.
22. Gao R., Zhang M., Wang S.-W., Moore R.B., Colby R.H., Long T.E. Polyurethanes containing an imidazolium diol-based ionic-liquid chain extender for incorporation of ionic-liquid electrolytes // *Macromol. Chem. Phys.* – 2013. – V.214 №9 - P. 1027-1036.
23. Lin B., Qiu L., Qiu B., Peng Y., Yan F. A Soluble and Conductive Polyfluorene Ionomer with Pendant Imidazolium Groups for Alkaline Fuel Cell Applications // *Macromolecules.* – 2011. – V. 44. - P. 9642-9649.
24. Lee M., Choi U.H., Salas-de la Cruz D., Mittal A., Winey K.I., Colby R.H., Gibson H.W. Imidazolium Polyesters: Structure–Property Relationships in Thermal Behavior, Ionic Conductivity, and Morphology // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V.21. - P. 708-717.
25. Tamaki M., Tagushi T., Kitajo Y., Takanashi K., Sakai R., Kakuchi T., Saton T. LCST-Type Liquid–Liquid and Liquid–Solid Phase Transition Behaviors of Hyperbranched Polyglycerol Bearing Imidazolium Salt // *J. Pol. Sci. A.* – 2009. – V.47. - P. 7032-7042.
26. Mudraboyina B.P., Obadia M.M., Allaoua I., Sood R., Serghei A., Drockenmuller E. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s with Enhanced Ion Conducting Properties Obtained through a Click Chemistry Polyaddition Strategy // *Chem. Mater.* – 2014. – V.26. №4. - P. 1720-1726.
27. Thomas D.O., Soo K.J.W.Y., Peckham T.J., Kulkarni M.P., Holdcroft S. A stable hydroxide-conducting polymers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V.134. - P. 10753-10756.
28. Bhavsar R.S., Kumbharkar S.C., Rewar A.S., Kharul U.K. Polybenzimidazole based film forming polymeric ionic liquids: synthesis and effects of cation–

- anion variation on their physical properties // *Polym. Chem.* – 2014. – V.5. - P. 4083-4096.
29. Kumbharkar S.C., Bhavsar R.S., Kharul U.K. Film forming polymeric ionic liquids (PILs) based on polybenzimidazoles for CO<sub>2</sub> separation // *RSC Adv.* – 2014. – V.4. - P. 4500-4503.
30. Kawabe H. Amination of chloromethylated polystyrene with amino alcohols // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1981. – V. 54. №10 - P. 2886-2892.
31. Stancik C.M., Lavoie A.R., Achurra P.A., Waymouth R.M., Gast A.P. A Neutron Scattering Study of the Structure and Water Partitioning of Selectively Deuterated Copolymer Micelles // *Langmuir.* – 2004. – V.20. № 21 - P. 8975-8977.
32. Tang H., Tang J., Ding S., Radosz M., Shen Y. Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids // *J. Polym. Chem.* – 2005. – V.43. №7 - P. 1432-1443.
33. Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O., Malyshkina I.A., Vidal F., Aubert P.H., Okatova O.V., Pavlov G.M., Komarova L.I., Wandrey C., Vygodskii Y.S. Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide based “polymeric ionic liquids”: Synthesis, purification and peculiarities of structure–properties relationships// *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 57. - P. 74-90.
34. He H., Averick S., Roth E., Luebke D., Nulwala H., Matyjaszewski. Clickable poly(ionic liquid)s for modification of glass and silicon surfaces // *Polymer.* 2014. – V.55. №16. - P. 3330-3338.
35. Balanda P.B., Ramey M.B., Reynolds J.R. Water-soluble and Blue luminescent cationic polyelectrolytes based on poly(p-phenylene) // *Macromolecules.* – 1999. – V.32.№12 - P. 3970-3978.
36. Harrison B.S., Ramey M.B., Reynolds J.R., Svhanze K.S. Amplified Fluorescence Quenching in a Poly(p-phenylene)-Based Cationic Polyelectrolyte // *J. Am. Chem. Soc.* –2000. – V.122. - P. 8561-8562.
37. Zhao X., Pinto M.R., Hardison L.M., Mwaura J., Muller J., Jiang H., Witker D., Kleiman V.D., Reynolds J.R., Schanze K.S. Variable Band Gap

- Poly(arylene ethynylene) Conjugated Polyelectrolytes // *Macromolecules*. – 2006. – V.39. - P. 6355-6366.
38. Bondarev D., Zednil J., Sloufova I., Sharf A., Prochazka M., Pflieger J., Vohlidal J. Synthesis and Properties of Cationic Polyelectrolyte with Regioregular Polyalkylthiophene Backbone and Ionic-Liquid Like Side Groups // *J. Pol. Sci. A*. – 2010. – V.48. - P. 3073-3081.
39. Kijima M., Setoh K., Shirakawa H. Synthesis of a Novel Ionic Liquid Crystalline Polythiophene Having Viologen Side Chain // *Chem. Lett.* – 2000. – V.29. №8. -P. 936-937.
40. Magalhaes T.O., Aquino A.S., Vecchia F.D., Bernard F.L, Seferin M., Menezes S.C., Ligabue R., Einloft S. Syntheses and characterization of new poly(ionic liquid)s designed for CO<sub>2</sub> capture // *RSC Adv. C* 2014. – V.4. №35 - P.18164-18170.
41. Sun X., Yang Y.-K., Lu F. Novel polyimide ionene: synthesis and characterization of polyamidescontaining aromatic bipyridinium salt // *Polymer*. – 1997. – V.38. №18. - P. 4737-4741.
42. Vygodskii Y.S., Churochkina N.A., Panova T.A., Fedotov Y.A. Novel condensation functional polymers having highly basic groups // *Reac. Func. Polym.* –.1996. – V.30. - P. 241-250.
43. Sun X., Yang Y.-K., Lu F. Synthesis and Properties of Ionic, Rigid-Rod, and Thermally Stable Polyimides Containing Bipyridinium Triflates // *Macromolecules*. –.1998. – V.31. - P. 4291-4296.
44. Sun Y., Rohan R., Cai W., Wan X., Pareek K., Lin A., Yunfeng Z., Cheng H. A polyamide single-ion electrolyte for application in Lithium-ion batteries // *Energy. Technol.* – 2014. –.V.2. №8 - P. 698-704.
45. Wang C., Shen B., Zhou Y., Xu C., Chen W., Zhao X., Li J. Sulfonated aromatic polyamides containing nitrile groups as proton exchange fuel cell membranes // *J. Hydrogen Energy*. – 2015. – V.40. - P. 6422-6429.
46. Li J., Cai W., Zhang Y., Chen Z., Xu G., Cheng H. Novel Polyamide Proton Exchange Membranes with Bi-Functional Sulfonimide Bridges for Fuel Cell Applications // *Electrochim. Acta*. – 2015. – V.151. №1 - P. 168-176.

47. Zhang Y., Lim C.A., Cai W., Rohan R., Xu G., Sun Y., Cheng H. Design and synthesis of a single ion conducting block copolymer electrolyte with multifunctionality for lithium ion batteries // RSC Adv. – 2014. – V.4. №83 - P. 43857-43864.
48. Li J., Cai W., Zhang Y., Cheng H. Rigid–Flexible Hybrid Proton-Exchange Membranes with Improved Water-Retention Properties and High Stability for Fuel Cells // Energy Technol. – 2014. – V.2. - P. 685-691.
49. Stathatos E., Jovanovski V., Orel B., Jerman I., Lianos P. Dye-Sensitized Solar Cells Made by Using a Polysilsesquioxane Polymeric Ionic Fluid as Redox Electrolyte // J. Phys. Chem. – 2007. – V.111. - P. 6528-6532.
50. Jovanovski V., Orel B., Jese R., Vuk A.S., Mali G., Hocevar S.B., Grdadolnik J., Stathatos E., Lianos P. Novel Polysilsesquioxane-I-/I<sub>3</sub> Ionic Electrolyte for Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells // J. Phys. Chem. – 2005. – V.109. - P. 14387-14395.
51. Matsumoto K., Endo T. Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers // React. Func. Pol. – 2013. – V.73.- P. 278-282.
52. Matsumoto K., Endo T. Synthesis of Networked Polymers with Lithium Counter Cations from a Difunctional Epoxide Containing Poly(ethylene glycol) and an Epoxide Monomer Carrying a Lithium Sulfonate Salt Moiety // J. Pol. Sci. A. – 2010. – V. 48. №14. - P. 3113-3118.
53. Matsumoto K., Endo T. Synthesis of Networked Polymers by Copolymerization of Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substituted Poly(ethylene glycol), and Their Properties // J. Pol. Sci. A. – 2011. – V. 49. №8. - P. 1874-1880.
54. Matsumoto K., Endo T. Preparation and Properties of Ionic-Liquid-Containing Poly(ethyleneglycol)-Based Networked Polymer Films Having Lithium Salt Structures // J. Pol. Sci. A. – 2011. – V. 49. №16. - P. 3582-3587.
55. Lindner J.-P. Imidazolium-based polymers via the poly-Radziszewski reaction // Macromolecules. – 2016. – V.49. №6. - P.2046-2053.
56. Obadia M.M., Mudraboyina B.P., Allaoua I., Haddane A., Montarnal D., Serghei A., Drockenmuller E. Accelerated Solvent- and Catalyst-Free Synthesis

- of 1,2,3-Triazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s // *Macromol. Rapid Commun.* – 2014. – V.35. - P.794-800.
57. Rembaum A., Baumgartner W., Eisenberg A. Aliphatic ionenes // *Polym. Lett.* – 1968. – V. 6. - P. 159-171.
58. Haesook H., Vantine P., Nedeltchev A., Bhowmik P. Main-chain ionene polymers based on trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene exhibiting both thermotropic liquid-crystalline and light-emitting properties // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* – 2006. – V. 44. - P. 1541-1554.
59. Kohjiya S., Hashimoto T., Yamashita S., Irie M. Synthesis and photochromic behavior of elastomeric ionene containing viologen unite // *Chem. Lett.* – 1985. – V. 14. № 10. - P. 1497-1500.
60. Chen H., Elabd Y.A. Polymerized Ionic Liquids: Solution Properties and Electrospinning // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. № 9. - P. 3368-3373.
61. Joao K.G., Tome L.C., Isik M., Meccerreyes D., Marrucho I.M. Poly(ionic liquid)s as phase splitting promoters in aqueous biphasic systems // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V.17. №41 - P. 27462-27472.
62. Pourjavadi A., Hosseini S.H., Doulabi M., Fakoopoor S.M., Seidi F. Multi-Layer Functionalized Poly(Ionic Liquid) Coated Magnetic Nanoparticles: Highly Recoverable and Magnetically Separable Brønsted Acid Catalyst. // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. - P. 1259-1266.
63. Pourjavadi A., Hosseini S.H., Soleyman R. Crosslinked poly(ionic liquid) as high loaded dual acidic organocatalyst // *J. Mol. Catal. Chem.* – 2012. – V.365. - P. 55-59.
64. Sui X., Hempenius M.A., Vancso G.J. Redox-Active Cross-Linkable Poly(ionic liquid)s // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. V. 134. - P. 4023-4025.
65. Porcarelli L., Shaplov A.S., Salsamendi M., Nair J.R., Vygodskii Y.S., Mecerreyes D. Single-Ion Block Copoly(ionic liquid)s as Electrolytes for All-Solid State Lithium Batteries // *ACS Appl Mater Interfaces* –2016. – V. 8. №16 - P. 10350-10359.
66. Appetecchi G.B., Kim G.-T., Montanino M., Marcilla R., Mecerreyes D., Meazza I.D. Ternary polymer electrolytes containing pyrrolidinium-based

- polymeric ionic liquids for lithium batteries // *J. Power Sources.* –2010. – V. 195. №11 – P. 3668-3675.
67. Li M, Yang L, Fang S, Dong S., Hirano S.-I., Tachibana K. Polymer electrolytes containing guanidinium-based polymeric ionic liquids for rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196. №20 - P. 8662-8668.
68. Li M., Yang B., Wang L., Zhang Z., Fang S., Zhang Z. New polymerized ionic liquid (PIL) gel electrolyte membranes based on tetraalkylammonium cations for lithium ion batteries // *J. Membr. Sci.* – 2013. – V.447. - P. 222-227.
69. Yin K., Zhang Z., Yang L., Yang L. An imidazolium-based polymerized ionic liquid via novel synthetic strategy as polymer electrolytes for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* – 2014. – V.258. - P. 150-154.
70. Jangu C., Savage A.M., Zhang Z., Schultz A.R., Madsen L.A., Beyer F.L., Long T.E. Sulfonimide-Containing Triblock Copolymers for Improved Conductivity and Mechanical Performance // *Macromolecules.* –2015. – V.48. №13 - P. 4520-4528.
71. Bouchet R., Maria S., Meziane R., Aboulaich A., Lienafa L., Bonnet J.-P., Phan T.N.T., Gigmes D., Devaux D., Denoyel R., Armand M. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries // *Nat. Mater.* – 2013. – V.12. - P. 452-457.
72. Jeon N., Hwang D.K., Kang Y.S., Im S.S., Kim D.-W. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells assembled with polymeric ionic liquid and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode // *Electrochem. Commun.* – 2013. – V.34. - P. 1-4.
73. Azaceta E., Marcilla R., Sanchez-Diaz A., Palomares E., Mecerreyes D. Synthesis and characterization of poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium) iodide polymers for quasi-solid electrolytes in dye sensitized solar cells // *Electrochim. Acta.* –2010. – V.56. №1 - P. 42-46.
74. Joao P.C., Trigueiro J.P.C., Lavall R.L., Silva G.G. Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly(ionic liquid) // *J. Power Sources.* – 2014. – V.256. - P. 264-273.

75. Ayalneh T.G, Muñoz-Torrero D, Palma J, Anderson M., Marcilla R. All-solid state supercapacitors operating at 3.5 V by using ionic liquid based polymer electrolytes // *J. Power Sources*. – 2015. – V. 279. - P. 472-480.
76. Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Aubert P-H, Losinskaya E.I., Plesse C., Vidal F., Vygodskii Y.S. A first truly all-solid state organic electrochromic device based on polymeric ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2014. – V.50. №24 - P.- 3191-3193.
77. Шаплов А.С. Синтез конденсационных полимеров в ионных жидкостях: дис. док. хим. наук: 02.00.06 – М.: ИХЭОС РАН, 2013.
78. Yan F., Yu S., Zhang X., Qiu L., Chu F., You J., Lu J. Enhanced Proton Conduction in Polymer Electrolyte Membranes as Synthesized by Polymerization of Protic Ionic Liquid-Based Microemulsions // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. - P. 1480-1484.
79. Chu F., Lin B., Qiu B., Si Z., Qiu L., Gu Z., Ding J., Yan F., Lu J. Polybenzimidazole/zwitterion-coated silica nanoparticle hybrid proton conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. №35 - P. 18411-18417.
80. Chu F., Lin F., Yan F., Qiu L., Lu J. Macromolecular protic ionic liquid-based proton-conducting membranes for anhydrous proton exchange membrane application // *J. Power Sources*. – 2011. – V.196. №19 - P. 7979-7984.
81. Tome L.C., Marrucho I.M. Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO<sub>2</sub> separation membranes // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – V.45. - P. 2785-2824.
82. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов // М.: Химия. – 1974. – с.272.
83. Tomé L. C., Mecerreyes D., Freire C.S.R., Rebelo L.P.N., Marrucho I. Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquid materials: new perspectives for CO<sub>2</sub> separation membranes // *J. Mem. Sci.* – 2013. – V.428. - P. 260-266.
84. Tomé L. C., Aboudzadeh M. A., Rebelo L. P. N, Freire C. S. R, Mecerreyes D, Marrucho I. M. Polymeric ionic liquids with mixtures of counter-anions: a

- new straightforward strategy for designing pyrrolidinium-based CO<sub>2</sub> separation membranes // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V.1. - P. 10403-10401.
85. Tomé L. C., Isik M., Freire C. S. R., Mecerreyes D., Marrucho I. M. Novel pyrrolidonium-based polymeric ionic liquids with cyano counter-anions: High performance membrane materials for post-combustion CO<sub>2</sub> separation // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V.483. - P.155-165.
86. Bara J. E., Lessmann S., Gabriel C. J., Hatakeyama E. S., Noble R. D., Gin D. L. Synthesis and Performance of Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids as Gas Separation Membranes // *Ind. Eng. Chem. Res.* –2007. – V.46. №16 - P. 5397-5404.
87. Tomé L. C., Gouveia A. S. L, Freire C. S. R., Mecerreyes D., Marrucho I. M. Study on Gas Permeation and CO<sub>2</sub> Separation through Ionic Liquid-Based Membranes with Siloxane-Functionalized Cations // *J. Membr. Sci.* – 2015 – V.486. - P. 40-48.
88. Pourjavadi A., Hosseini S.H., Doulabi M., Fakoorpoor S.M., Seidi F. Multi-Layer Functionalized Poly(Ionic Liquid) Coated Magnetic Nanoparticles: Highly Recoverable and Magnetically Separable Brønsted Acid Catalyst // *ACS Catal.* – 2012. – V.2. - P. 1259-1266.
89. Zulfiqar S., Sarwar M.I., Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture and separation: Potential, progress and challenges // *Polym Chem.* – 2015. – V.6. - P. 6435-6451.
90. Tang J., Tang H., Sun W., Radosz M., Shen Y. Poly(ionic liquid)s as new materials for CO<sub>2</sub> absorption // *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* – 2005. – V.43. - P.5477-5489.
91. Tang J., Shen Y., Radosz M., Sun W. Isothermal Carbon Dioxide Sorption in Poly(ionic Liquid)s // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V.48. №20. - P. 9113-9118.
92. Zhao Q., Anderson J. L. Selective Extraction of CO<sub>2</sub> from Simulated Flue Gas Using Polymeric Ionic Liquid Sorbent Coatings in Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – V.1217. №27. - P. 4517-4522.

93. Privalova E. I., Karjalainen E., Nurmi M., Mäki-Arvela P., Eränen K., Tenhu H., Murzin D. Y., Mikkola J.-P. Imidazolium-Based Poly(ionic Liquid)s as New Alternatives for CO<sub>2</sub> Capture // *Chem.Sus.Chem.* – 2013. – V. 6. №8. - P. 1500-1509.
94. Bhavsar R. S., Kumbharkar S. C., Kharul U. K. Polymeric Ionic Liquids (PILs): Effect of Anion Variation on Their CO<sub>2</sub> Sorption // *J. Membr. Sci.* – 2012. – V.389. - P. 305-315.
95. Bara J.E., Carlisle T.K., Gabriel C.J., Camper D., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D. Guide to CO<sub>2</sub> Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* –2009. – V. 48. № 6. - P. 2739-2751.
96. Merkel T. C., Lin H., Wei X., Baker R. Power Plant Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: An Opportunity for Membranes // *J. Membr. Sci.* – 2010. – V. 359. №1–2. - P. 126-139.
97. Tang J., Tang H., Sun W., Plancher H., Radosz M., Shen Y. Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO<sub>2</sub> absorption// *Chem. Commun.* – 2005. – V. 26. - P.3325-3327.
98. Wilke A., Yuan J., Antonietti M., Weber J. Enhanced carbon dioxide adsorption by a mesoporous poly(ionic liquid) // *A.C.S. Macro. Lett.* – 2012. – V.1 №8. - P.1028-1031.
99. Banda H., Damien D., Nagarajan K., Hariharan M., Shaijumon M.M. Polyimide based all-organic sodium ion battery // *J. Mat. Chem. A.* – 2015. – V.3. №19 - P. 10453-10458.
100. Wu H., Wang K., Meng Y., Lu K., Wei Z. An organic cathode material based on a polyimide/CNT nanocomposite for lithium ion batteries // *J. Mat. Chem. A.* – 2013. – V.1. №21. - P. 6366-6372.
101. Hernandez G. Polyimides as electrode materials for electrochemical cells: PhD thesis, 2017, University of the Basque Country UPV/EHU, San Sebastian.
102. Wu H., Shevlin S. A., Meng Q., Guo W., Meng Y., Lu K., Wei Z., Guo Z. Flexible and binder-free organic cathode for high-performance lithium-ion batteries // *Adv. Mater.* – 2014. – V.26. №20 - P. 3338-3343.

103. Song Z., Zhan H., Zhou Y. Polyimides: Promising Energy-Storage Materials. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2010 – V.49. – P. 8444-8448.
104. Hara Y., Yamaguchi Y. Development of a Paper Actuator with PEDOT:PSS Thin-Films as An Electrode // *Actuators.* – 2014. – V.3.№4 - P. 285-292.
105. Green M.D., Wang D., Hemp S.T., Choi J.-H., Winey K.I., Heflin J.R., Long T.E. Synthesis of imidazolium ABA triblock copolymers for electromechanical transducers // *Polymer.* – 2012. – V. 53. - P. 3677-3686.
106. Gao R., Wang D., Heflin J.R., Long T.E. Imidazolium sulfonate-containing pentablock copolymer–ionic liquid membranes for electroactive actuators // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. - P. 13473-13476.
107. Wu T., Wang D., Zhang M., Heflin J.R., Moore R.B., Long T.E. RAFT Synthesis of ABA Triblock Copolymers as Ionic Liquid-Containing Electroactive Membranes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – V. 4. - P. 6552-6559.
108. Выгодский Я.С. Исследование в области синтеза и свойств карбовых полиимидов: дис. док. хим. наук: 02.00.06 – М.: ИНЭОС РАН, 1980.
109. Морозова С.М., Шаплов А.С, Лозинская Е.И., Mecerreyes D., Tome L.C., Marrucho I.M., Выгодский Я.С. Ионные полиимиды и полиамиды для высоких технологий // 7-я Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» – Москва, Россия. – 2017. – С. 443.
110. Morozova S.M., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Mecerreyes D., Sardon H., Zulfiqar S., Suárez-García F., Vygodskii Ya.S. Ionic polyurethanes as a new family of poly(ionic liquid)s for efficient CO<sub>2</sub> capture // *Macromolecules* – 2017. – V. 50. – №7. – P. 2814-2824.
111. Morozova S.M., Shaplov A.S., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I., Mecerreyes D., Sardon H., Vygodskii Ya.S. Poly(ionic liquid)-based polyurethanes having imidazolium, ammonium, morpholinium or pyrrolidinium cations // *High Perform. Polym.* – 2017. – V. 29. – №6. – P. 691-703.
112. Brycki B., Szulc A., Kowalczyk I. Study of cyclic quaternary ammonium bromides by B3LYP calculations, NMR and FTIR spectroscopies // *Molecules.* – 2010. V.15.№8 - P. 5644-5657.

113. Shaplov A.S., Morozova S.M., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Gouveia A.S.L., Tomé L.C., Marrucho I.M., Vygodskii Ya.S. Turning into poly(ionic liquid)s as a tool for polyimide modification: synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> separation properties // *Polym. Chem.* – 2016. – V. 7. – P. 580-591.
114. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. Кардовые полимеры // *Усп. Хим.* – 1973. – Т. 42. №7. - С. 1225-1264.
115. Banerjee S. Handbook of specialty fluorinated polymers: preparation, properties and application // William Andrew Publishing. – 2015. – P.340.
116. Binauld S., Damiron D., Hamaide T., Pascault J.-P., Fleury E., Drockenmuller E. Click chemistry step growth polymerization of novel  $\alpha$ -azide- $\omega$ -alkyne monomers // *Chem. Commun.* – 2008. – №35. - P. 4138-4140.
117. Engels H.-W., Pirkl H.-G., Albers R., Albach R.W., Krause J., Hoffmann A., Casselmann H., Dormish J. Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V.52.№36 - P. 9422-9441.
118. Vygodskii Y.S., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Filipov O.A., Shubina E.S., Bandari R., Buchmeiser M.R. Ring-opening metathesis polymerization (romp) in ionic liquids: scope and limitations // *Macromolecules.* – 2006. –V. 39. - P. 7821-7830.
119. Brinkkoetter M., Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O., Vlasov P.S., Rosenwinkel M.P., Malyshkina I.A., Vygodskii Y.S., Shaplov A.S., Schonhoff M.. Influence of anion structure on ion dynamics in polymer gel electrolytes composed of poly(ionic liquid), ionic liquid and Li salt // *Electrochim. Acta.* – 2017 – V.237. - P. 237-247.
120. Sanders D. F., Smith Z. P., Guo R., Robeson L. M., McGrath J. E., Paul D. R., Freeman B. D. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review // *Polymer.* – 2013. – V. 54. №18 - P. 4729-4761.
121. Robeson L. M. The upper bound revisited // *J. Membr. Sci.* –2008. – V. 320. - P. 390-400.
122. Garrido J., Linares-Solano A., Martin-Martinez J. M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Torregrosa R. Use of Nitrogen vs. Carbon Dioxide in the

- Characterization of Activated Carbons // *Langmuir*. – 1987. – V. 3. №1. - P. 76-81.
123. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – V.87. №9-10. P. 1052-1071.
124. Brennecke J. F., Gurkan B. E. Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Capture and Emission Reduction // *J. Phys. Chem. Lett.* –2010. – V.1. №24. - P. 3459-3464.
125. Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Vlasov P. S., Morozova S. M., Antonov D. Y., Aubert P.-H., Armand M., Vygodskii Y. S. New Family of Highly Conductive and Low Viscosity Ionic Liquids with Asymmetric 2,2,2-Trifluoromethylsulfonyl-N-Cyanoamide Anion // *Electrochim. Acta* – 2015. – V. 175. - P. 254-260.
126. Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Aubert P.-H., Lozinskaya E.I., Plesse C., Maziz A., Vlasov P.S., Vidal F., Vygodskii, Y.S. Truly Solid State Electrochromic Devices Constructed from Polymeric Ionic Liquids as Solid Electrolytes and Electrodes Formulated by Vapor Phase Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene.// *Polymer*. – 2014. – V.55. №16. - P. 3385-3396.
127. Панова Т.А. Кардовые полиимиды с функциональными группами: дис. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1990.
128. Антонов Д.Ю., Воронцова Н.В., Салазкин С.Н., Бузин М.И., Казанцева В.В., Каграманов Н.Д., Сергеева Е.В., Розенберг В.И., Аскадский А.А. Сетчатые полимеры на основе 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталида и [2.2]парациклофан-4,16-дикарбоновой кислоты // *Высокомолекул. Соед. Сер.Б.* – 2011. – Т. 53. №3. - С. 502-510.
129. Döbbelin, M.; Jovanovski, V.; Llarena, I.; Claros Marfil, L. J.; Cabañero, G.; Rodriguez, J.; Mecerreyes, D. Synthesis of paramagnetic polymers using ionic liquid chemistry // *Polym. Chem.* – 2011. – V. 2. №6. - P. 1275-1278.
130. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. Прибор для исследования термомеханических характеристик полимеров // *Завод. лаб.* – 1956. – V. 22, № 3. - P. 352-355.

131. Tomé L.C., Mecerreyes D., Freire C.S.R., Rebelo L.P.N, Marrucho I.M. Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquid materials: New perspectives for CO<sub>2</sub> separation membranes // *J. Membr. Sci.* – 2013. – V. 428. - P. 260-266.
132. Span R., Wagner W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1996. – V.25. №6. - P. 1509-1596.
133. Federico Carpi. *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Electromechanically Active Polymers.* Springer; 1st ed. 2016 edition, p.798.
134. F. Vidal, C. Plesse, G. Palapart, A. Kheddar, J. Citerin, D. Teyssie, C. Chevrot. Conducting IPN actuators: from polymer chemistry to actuator with linear actuation // *Synthetic Metals* – 2006. – V. 156. №21-24. – P. 1299-1304.
135. C. Plesse, F. Vidal, H. Randriamahazaka, D. Teyssie, C. Chevrot. Synthesis and characterization of conducting interpenetrating polymer networks for new actuators // *Polymer* – 2005. – V.46. №18. – P. 7771-7778.
136. L. Porcarelli, P.S.Vlasov, D.O. Ponkratov, E.I. Lozinskaya, D.Y. Antonov, J.R. Nair, C. Gerbaldi, D. Mecerreyes, A.S. Shaplov. Design of ionic liquid like monomers towards easy-accessible single-ion conducting polymer electrolytes // *Europ. Pol. J.* – 2018. – V. 107. – P. 218-228.
137. L.C. Tomé, D. J. S. Patinha, C. S. R. Freire, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho. CO<sub>2</sub> separation applying ionic liquid mixtures: the effect of mixing different anions on gas permeation through supported ionic liquid membranes // *RSC Adv.* – 2013. – V.3. №30. – P. 12220-12229.
138. Hernandez G., Salsamendi M., Morozova S.M., Lozinskaya E.I., Devaraj S., Vygodskii Y.S., Shaplov A.S., Mecerreyes D. Polyimides as cathodic materials in lithium batteries: effect of the chemical structure of the diamine monomer // *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2018. – V. 56. –№7. – P. 714-723.

## Благодарности

Автор выражает благодарность и признательность:

Своим родителям, Ионовой Эльвире Алексеевне и Ионову Михаилу Викторовичу, а также мужу, Морозову Александру Васильевичу, за неоценимую поддержку во время работы над диссертационным исследованием.

Научному руководителю, д.х.н. Шаплову Александру Сергеевичу, за помощь на всех этапах выполнения диссертации. А также сотрудникам лаборатории высокомолекулярных соединений, в том числе д.х.н. Выгодскому Я.С., к.х.н. Лозинской Е.И., к.х.н. Понкратову Д.О., Поповой Н.А., за советы, помощь в подготовке настоящей работы.

Сотрудникам ИНЭОС РАН за помощь в характеристике синтезированных в работе соединений: Афанасьеву Е.С. (термические свойства полимеров), Бузину М.И. (термические свойства полимеров), Стрелковой Т.В. и Годовикову И.А. (ЯМР исследования), Казанцевой В.В. (механические свойства полимеров), Кононовой Е.Г. (ИК-спектроскопия), Буяновской А.Г. (элементный анализ), Букалову С.С. (КР-спектроскопия), Афанасьеву О.А. и Чусову Д.А. (проведение гидрирования в автоклаве).

Коллегам из других городов и стран за помощь в изучении свойств полимеров: Власов П.С. (Институт химии СПбГУ, определение ММ методами ГПХ и светорассеяния); Meccereyes D., Haritz S., Hernandez G. (Университет Страны Басков Polumat, электрохимические исследования), Fabian Suarez-Garcia (Национальный институт углерода, INCAR-CSIC) и Sonia Zulficar (Национальный институт науки и технологии, NUST) (измерения CO<sub>2</sub> сорбции), Isabel Marrucho, Liliana Tomé и Andreia Gouvea (Институт Лиссабона IST, измерение газопроницаемости).

Леоновой Е.В., Колдобскому А.Б., Васневу В.А., Ягафаровой И.Е., Рулеву Ю.А., Забегаевой О.Н. и Звуковой Н.Д. за теплое отношение и поддержку.