

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

На правах рукописи

ЖАРИНОВА МАРИНА ЮРЬЕВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДОВ
И ПОЛИТРИАЗОЛОВ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.06 — Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Пономарев И. И.

Москва — 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение.....	4
2. Литературный обзор.....	9
2.1. Полинафтоиленимиды в качестве материала для мембраны НТТЭ.....	9
2.1. 1. Синтез полинафтоиленимидов.....	14
2.1.2. Исследования связи молекулярного строения ПНИ с их гидролитической устойчивостью.....	18
2.1.3. Увеличение стабильности СПНИ за счет сшивки, сетчатой структуры и ПВПС.....	30
2.1.4. Композитные мембраны на основе СПНИ и неорганических соединений.....	32
2.1.5. Сорбция воды пленками на основе СПНИ.....	32
2.2. Политриазолы, содержащие сульфогруппы.....	32
2.3. Тестирование мембран на основе СПНИ и СПТА в МЭБ.....	35
3. Обсуждение результатов.....	39
3.1. Модельные нафтоиленимиды.....	39
3.1.1. Получение модельных нафтоиленимидов.....	39
3.1.2. Реакции модельных соединений.....	41
3.2. Получение модельных 1Н-1,2,3-триазолов.....	57
3.3. Получение и свойства 1Н-1,2,3-политриазолов.....	61
3.4. Функционализированные полинафтоиленимиды.....	68
3.4.1. Получение ПНИ с -ОН-группами в среде апротонных полярных растворителей.....	69
3.4.2. Полимераналогичные превращения о-(гидроксифенилен)-полинафтоиленимидов.....	70
3.4.3. Получение ПНИ с -COOH и -SO ₃ H-группами в среде апротонных полярных растворителей.....	73
3.4.4. Исследование поведения в воде пленок некоторых СПНИ, СПТА (33) и ПВПС на основе СПТА (33) и СПНИ (43) в Н ⁺ -форме.....	79
3.4.5. Качественное исследование термогидролитической устойчивости у серии пленок сульфокатионитов в Н ⁺ -форме.....	81
3.5. Сорбция воды некоторыми полученными полииономерами.....	83

3.6. Испытания мембран на основе СПНИ и ПТА.....	88
3.6.1. В метанольно-воздушных МЭБ.....	88
3.6.2. В водородо-воздушных МЭБ.....	91
4. Экспериментальная часть.....	95
4.1. Методы исследований модельных соединений и полимеров.....	95
4.2. Очистка исходных соединений и растворителей.....	97
4.3. Получение промежуточных соединений и мономеров.....	100
4.4. Получение модельных нафтоиленимидов и их функционализация.....	104
4.5. Получение модельных 1Н-1,2,3-триазолов.....	114
4.6. Получение полинафтоиленимидов.....	115
4.7. Полимераналогичные превращения.....	122
4.8. Получение линейных и сетчатых 1Н-1,2,3-политриазолов.....	125
4.9. Сорбционные измерения.....	129
4.10. Измерение проводимости пленок, сборка МЭБ, измерение вольтамперных характеристик МЭБ, собранных на основе различных СПНИ и СПТА.....	131
4.11. Приложение. Рентгено-структурные исследования (арилен)-1,8-нафтоиленимидов, имеющих <i>о</i> -заместители в фенильном кольце.....	133
5. Выводы.....	136
Список условных сокращений.....	137
6. Список литературы.....	138
Благодарности.....	150

1. Введение

История синтетических ароматических гетероциклических полимеров – полигетероариленов (ПГА) началась в 50-е годы XX века и развивалась чрезвычайно стремительно. В результате интенсивных фундаментальных и прикладных исследований с опережением на десятилетия было создано множество новейших материалов, способных работать в самых разных условиях эксплуатации, в том числе – при высоких нагрузках, высоких температурах, в химически агрессивной среде, условиях высокой радиации и открытого космического пространства. В качестве полимеров, обладающих такими свойствами, отлично зарекомендовали себя полиимиды (ПИ) и полибензимидазолы (ПБИ), производящиеся в крупнотоннажном формате и, в меньшей степени, другие ПГА, выпускаемые в режиме пилотных производств.

Полиимиды активно применяются в таких важных отраслях, как ракетно- и авиастроение, электроника и микроэлектроника, электротехника, криогенная техника, мембранные технологии ¹. Полимеры этого класса отличаются высокой термо- и теплостойкостью, хорошими физико-механическими свойствами, пленкообразующей способностью и достаточной химической стойкостью ²⁻⁴. Наибольшее распространение и коммерческий успех сопровождал пленочным материалам семейства Kapton[®] и полиэфиримиду Ultem[®], производство которых в мире достигает десятков тысяч тонн в год.

Адаптация различных типов ПИ для использования в разнообразных отраслях науки и техники является на протяжении многих лет основной задачей научных и производственных лабораторий во всем мире. В ряде случаев желаемые свойства ПИ могут быть обеспечены за счет введения в их состав функциональных групп. Так, полинафтоиленимиды (ПИ с 6-членными имидными циклами), содержащие свободные сульфогруппы (в H⁺-форме) в цепи (СПНИ), были успешно апробированы в качестве материала для протонпроводящих мембран низкотемпературных топливных элементов (НТТЭ) на водороде или метаноле. В настоящее время в нескольких лабораториях мира ведется расширенный поиск наиболее универсального протонпроводящего материала на основе СПНИ, удовлетворяющего всем требованиям, предъявляемым к мембранам НТТЭ. Одновременно исследуются возможности получения новых типов функционализированных ПГА на основе современных каталитических, высокоэффективных синтетических методов, в частности, с использованием «click» (быстрой) химии.

Актуальность темы

Прекрасная пленкообразующая способность, механическая прочность, устойчивость к окислению, низкая газопроницаемость, возможность введения протоногенных групп делают полинафтоиленимиды (ПНИ) привлекательными для создания на их основе мембран для НТТЭ. Однако необходимость использования фенольных растворителей в процессе синтеза полимеров и полива пленок на их основе, сложности в получении сульфированных мономеров подходящего строения, склонность к гидролизу имидного цикла обуславливает поиск новых технологий получения СПНИ, пригодных для промышленного производства доступных протонпроводящих мембран для НТТЭ.

Представляется актуальным поиск новых ПГА в рамках распространения концепции «click» химии, в частности, с использованием одной из наиболее эффективных «click»-реакций, а именно, 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к терминальным ацетиленам, катализируемое соединениями меди (I), для получения функционализированных сульфогруппами политриазолов (СПТА).

Цель работы

Целями данного исследования являются:

1. Создание новых методов синтеза высокомолекулярных, пленкообразующих ПНИ на основе диангида 1,4,5,8 – нафталинтетракарбоновой кислоты и диаминов с функциональными группами, не требующих использования фенольных растворителей
2. Изучение полимераналогичных превращений ПНИ с гидроксигруппами с помощью реакций алкилирования функционализированными алкилгалогенидами и пропансультоном
3. Создание эффективных методов синтеза новых сульфированных ПНИ (СПНИ) и мономеров для их получения
4. Получение новых типов ПГА с сульфогруппами - СПТА, устойчивых к гидролизу и пригодных для использования в качестве протонпроводящих мембран в топливных элементах
5. Тестирование лучших образцов мембран на основе полученных СПНИ и СПТА в МЭБ (мембранно-электродном блоке) и сравнение их характеристик с коммерческими мембранами Nafion® 117 и Nafion® 212.

Задачи работы

- Поиск универсального апротонного растворителя, пригодного для синтеза высокомолекулярных, растворимых ПНИ на основе диангида 1,4,5,8 – нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНТК) и диаминов, содержащих различные функциональные группы
- Изучение возможности гибкого регулирования содержания сульфогрупп в ПНИ с гидроксигруппами на модельных реакциях и за счет полимераналогичных превращений
- Синтез и тестирование в синтезе СПНИ новых сульфированных ароматических диаминов, получение сополимеров с улучшенными свойствами
- Разработка методов получения качественных пленочных материалов на основе лучших представителей СПНИ и перевода их в протонпроводящее состояние из солевой в H^+ - форму
- Разработка метода получения пленкообразующих поли-1Н-1,2,3-триазолсульфокислот (СПТА) по реакции Хьюсгена из диазидов с терминальными ди- и триацетиленами
- Исследование возможности получения полувзаимопроникающих сеток на основе линейных высокомолекулярных СПНИ и сетчатых СПТА
- Изучение сорбции паров воды синтезированными протонпроводящими мембранами и исследование их термогидролитической устойчивости в воде при повышенных температурах
- Испытание мембран на основе исследуемых СПНИ и СПТА в составе МЭБ водородно- и метанольно- воздушных НТТЭ.

Научная новизна работы

В данной работе получены новые гомо- и сополинафтоиленимиды на основе ДНТК и диаминов с гидрокси-, сульфо- и карбоксигруппами (а именно, 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропан (6Н), 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропан (6F), СМДОТ (5,5'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан-2,2'-дисульфокислота), ОДАС (4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислота), МДАК (5,5'-метилендиантрахилоновая кислота)).

Разработан метод получения этих полимеров в ДМСО.

Впервые получены высокомолекулярные пленкообразующие 1Н-1,2,3-политриазолы, содержащие сульфогруппы, на основе сульфосодержащих ароматических диазидов, синтезированных из БДСК (4,4'-диаминобезидин-2,2'-дисульфокислота) и 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты по стандартным методикам, и двух- и

трехфункциональных терминальных алкинов. Метод получения таких СПТА был предварительно отработан на соответствующих модельных соединениях.

Для улучшения стабильности пленок из полинафтоиленимидов с сульфогруппами в водной среде впервые были созданы полувзаимопроникающие сетки (ПВПС) на основе полинафтоиленимида из мономеров ДНТК и ОДАС и сетчатого СПТА на основе 1,3,5-триэтинилбензола (ТЭБ) и 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (ДАСС).

Была исследована кинетика сорбции воды пленками наиболее перспективных из перечисленных выше, полученных впервые, полимеров.

Впервые были собраны МЭБ с использованием пленок из некоторых выше указанных сополинафтоиленимидов и сетчатого СПТА на основе ТЭБ и ДАСС.

Практическая значимость работы

В настоящей работе впервые получены новые высокомолекулярные пленкообразующие сульфированные полинафтоиленимиды на основе наиболее коммерчески доступного диангидрида 1,4,5,8 – нафталинтетракарбоновой кислоты с различными сульфированными и функционализированными диаминами, а также их сополимеры в среде нетоксичного ДМСО. ДМСО отнесён к «зеленым» растворителям и, в настоящее время, рекомендован для преимущественного использования в производстве⁵ высокотехнологичных полимеров для замены более токсичных растворителей, в частности, амидного типа. Также ДМСО может заменить и фенольные растворители.

Прочные и эластичные пленки на основе СПНИ легко могут быть переведены в кислотную H^+ -форму и использоваться в качестве мембран водородно- или метанольно-воздушных НТТЭ. МЭБ на основе таких мембран обладают вольтамперными характеристиками, сравнимыми с коммерческими мембранами Nafion®117 и Nafion® 212.

Впервые созданы, получаемые реакционным формованием, прочные и стабильные в условиях работы НТТЭ пленки из сетчатых СПТА с характеристиками, сравнимыми с коммерческими Nafion® 117 и Nafion® 212.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ получения высокомолекулярных, пленкообразующих ПНИ на основе диангидрида 1,4,5,8 – нафталинтетракарбоновой кислоты и диаминов с функциональными группами, не требующий использования фенольных растворителей.
2. Исследование возможных реакций полимераналогичных превращений ПНИ с гидроксигруппами на модельных соединениях.

3. Получение высокомолекулярных линейных СПТА и сетчатых СПТА методом реакционного формования.
4. Результаты тестирования образцов лучших из полученных мембран в МЭБ водородно- и метанольно-воздушных топливных элементов.

Личный вклад автора состоял в постановке цели и задач исследования, разработке подходов к их решению, непосредственном проведении экспериментов по синтезу мономеров, модельных соединений, полимеров, получении на их основе протонпроводящих мембран, участии в проведении сорбционных исследований, подготовке мембран к испытаниям, а также анализе и обобщении полученных результатов и их оформлении в виде научных публикаций и докладов.

Апробация работы Основные результаты работы были представлены на IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007 г.), IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2008 г.), 2-й Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии», (Астрахань, 2008 г.), XVI Международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов — 2009», (Москва, 2009г.), XX Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии (Москва, 2015г.), XXI симпозиуме «Поликонденсация 2016» (Москва, Санкт-Петербург, 2016 г.).

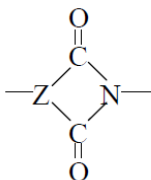
Публикации Основное содержание работы опубликовано в 3-х статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК для опубликования материалов диссертаций, 1 патенте РФ и 6 тезисах в сборниках докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 151 источник. Работа изложена на 150 страницах, содержит 14 таблиц, 24 рисунка и 47 схем.

2. Литературный обзор

2.1. Полиафтаоиленимиды в качестве материала для мембраны НТТЭ

Полиимиды – это класс полимеров, которые содержат в основной цепи остаток общей формулы

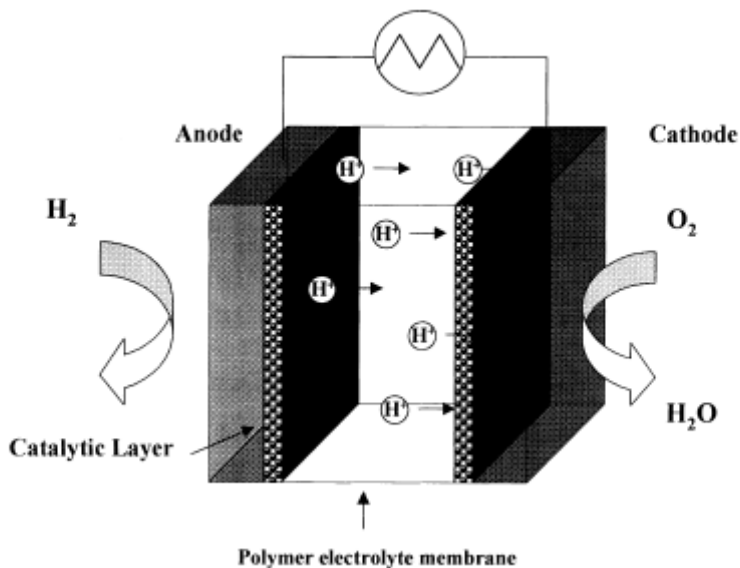


Где Z содержит 2, 3 или 4 атома углерода. Таким образом, существуют полиимиды с 5-, 6- и 7-членным циклом ⁶.

Наиболее изучены и широко применяются полиимиды, содержащие в своей цепи 5-членный имидный цикл. Такие полимеры легче получить из-за их лучшей растворимости по сравнению с 6-членными полиимидами.

Благодаря своей хемо- и термостойкости, а также отличному пленкообразованию, полиимиды, содержащие протоногенные группы, выглядят привлекательным материалом для мембраны НТТЭ (Схема 1).

Схема 1. Строение ТЭ на основе протонпроводящих мембран ⁷



Гидратированная сульфокислотная полимерно-электролитная протонпроводящая мембрана (ППМ) в ячейке ТЭ обеспечивает перенос протонов, образующихся в результате электрохимического окисления топлива на аноде, к катоду и разделяет анодное и катодное пространство.

К полимерным пленкам, используемым в качестве ППМ ТЭ, в частности, НТТЭ (с рабочей температурой не выше 90 °С), предъявляется ряд жестких и противоречивых требований, которые пока еще не всегда выполнимы. Так, наиболее распространенная перфторированная ППМ Nafion[®], обладая превосходными механическими свойствами и протонной проводимостью в гидратированном состоянии, легко теряет воду выше 60 °С и может обеспечивать эффективную работу ТЭ лишь в условиях принудительного увлажнения (≥ 80 % влажности), что снижает суммарный КПД ячейки и усложняет ее конструкцию⁸⁻¹². К тому же Nafion[®] имеет небольшой срок службы в условиях циклирования напряжения и высокую стоимость¹³.

Таким образом, уже в течение более, чем 20 лет, ведется поиск подходящего полимера для мембраны ТЭ. Были определены критерии для материала, пригодного для работы в ТЭ:

Протонпроводящие мембраны должны отвечать следующим требованиям для того, чтобы их можно было использовать в топливном элементе^{10, 11, 14}:

1. Относительно низкая стоимость.
2. Хорошее пленкообразование.
3. Достаточная протонная проводимость (≥ 100 мСм/см), слабо зависящая от относительной влажности. Для полиэлектролитов протонная проводимость зависит от ионообменной емкости, влагопоглощения, кислотности ионогенных групп и морфологии мембраны.
4. Способность удерживать влагу при повышенной температуре.
5. Термическая, окислительная и гидролитическая устойчивость.
6. Низкая проницаемость для топлива, например, для метанола $< 10^{-6}$ моль (мин см)⁻¹. Попадание метанола в катодное пространство и его последующее окисление приводит к расходованию части топлива впустую, ухудшению характеристик топливного элемента и может вызвать отравление катализатора промежуточными продуктами окисления, например, СО. Проницаемость мембраны зависит от концентрации метанола в подаваемом растворе и температуры и определяется двумя механизмами: переносом за счет диффузии и с перемещающимися от анода к катоду протонами.
7. Сохранение прочностных свойств при температурах эксплуатации ТЭ (80-200 °С) в течение необходимого времени, в зависимости от того, для чего он предназначен, например,
 - 2000 часов при работе в переносных устройствах
 - 5000-10000 ч в автомобилях
 - 40000 ч при использовании ТЭ в качестве стационарного источника энергии
8. Возможность утилизации отработанных мембран стандартными методами.

Для создания альтернативных Nafion[®] мембран были разработаны различные полисульфоны, полиарилэфиркетоны и т.п. Основными их достоинствами являются простота получения и низкая стоимость.

Полистирол, полифениленоксиды, полифениленсульфиды, полиэфиркетоны и др. легко сульфироваться концентрированной серной кислотой, хлорсульфоновой кислотой, метансульфоновой кислотой ¹⁵ (Схема 2).

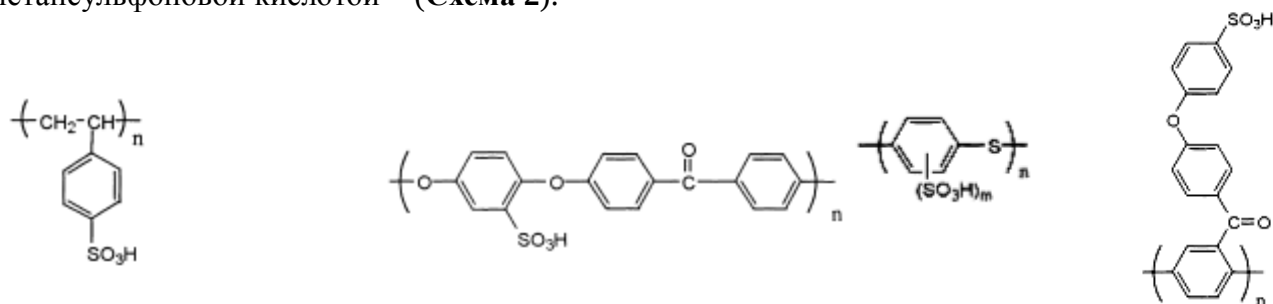


Схема 2. Структура полимеров для НТТЭ, получаемых полимераналогичными превращениями (сульфированием).

Термостойкость этих полимеров ограничивается обратимостью реакции сульфирования. Судя по данным динамического ТГА на воздухе в зависимости от химического строения конкретного полимера при 200-400 °С происходит его десульфирование ⁷.

Первые мембраны для ТЭ были получены на основе сульфированного полистирола, но слишком быстрая потеря ими прочностных свойств в процессе эксплуатации заставила отказаться от их дальнейшего использования. Сравнительно низкая устойчивость к окислению в условиях работы ТЭ является основным недостатком для остальных мембран на основе сульфоароматических полимеров ⁸.

В этих полимерах по сравнению с перфторированными полиэлектролитами адсорбированная вода распределяется более равномерно, сильно взаимодействуя с сульфогруппами, что приводит к менее резкому снижению протонной проводимости с повышением температуры ^{8, 16}. Однако сами по себе значения ионной проводимости оказались гораздо ниже, чем у Nafion[®]. К тому же мембраны на основе этих полимеров, как правило, очень хрупкие в неувлажненном состоянии ¹⁷.

Поиск более стабильных в условиях работы ТЭ (в частности, НТТЭ) материалов привел к созданию протонпроводящих мембран из полиимидов с сульфогруппами ¹⁸.

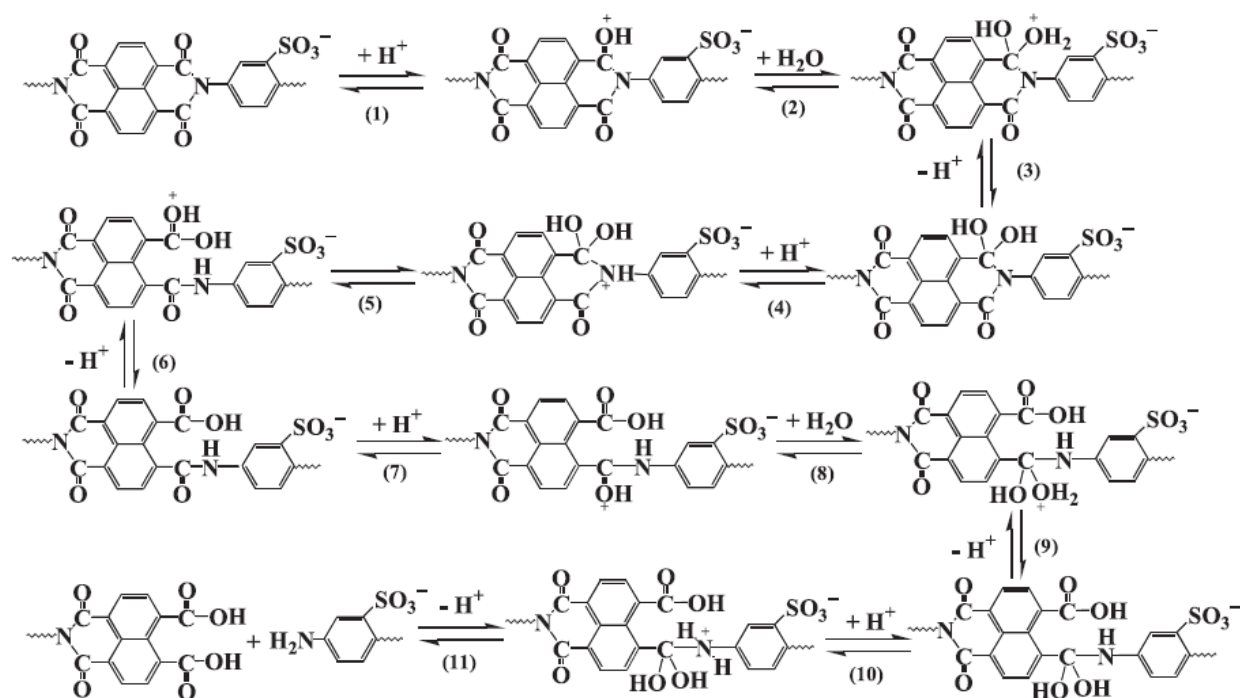
Вначале сульфированные полифталимиды предлагались для использования в качестве мембран для НТТЭ, и даже были собраны МЭБ на их основе ¹⁷. Однако сульфированные полиимиды с 5-членным имидным циклом во время работы в МЭБ быстро выходили из строя. Фталимидные мембраны становились хрупкими в течение нескольких часов, в то время как

нафтоиленимидные мембраны в этом исследовании проработали около 3000 ч (несмотря на то, что эти сополинафтоиленимиды имеют невысокую ионообменную емкость и протонную проводимость). Механизм деградации 5- и 6-членных полиимидов в условиях работы НТТЭ был изучен на модельных соединениях¹⁹.

В проведенном исследовании обнаружилось, что фталимид полностью гидролизался через 10 ч в дистиллированной воде при 80 °С. В случае нафталимида оказалось, что за 120 ч выдерживания в аналогичных условиях модельное соединение частично гидролизалось до имидодикарбоновой кислоты. Увеличение времени гидролиза до 1200 ч не увеличило количество продуктов гидролиза. Авторы исследования сделали вывод о том, что реакция гидролиза нафталимидного цикла - обратимый процесс, как и его образование, что, в общем известно для полиимидов^{2, 20, 21}. В случае изученного модельного соединения степень конверсии составила около 12%.

Таким образом, если рассматривать полиимидные материалы, для изготовления мембран НТТЭ должны использоваться пленки из СПНИ. Однако ресурс, в течение которого мембрана из этих полимеров сохраняет работоспособность в условиях работы топливного элемента, часто недостаточен из-за гидролиза имидного цикла^{18, 19, 22} (Схема 3).

Схема 3. Предполагаемый механизм гидролиза СПНИ в водной среде¹⁸.



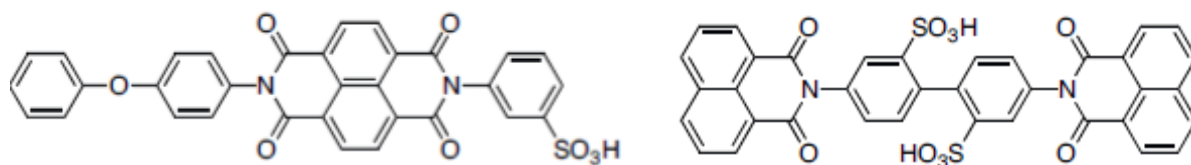
Считается, что гидролиз начинается с присоединения протона к атому кислорода карбонильной группы имидного цикла. Затем молекула воды атакует атом углерода

карбонильной группы. Если на соседнем атоме азота электронная плотность снижена, то это облегчает присоединение молекулы воды и, следовательно, гидролиз имидного цикла.

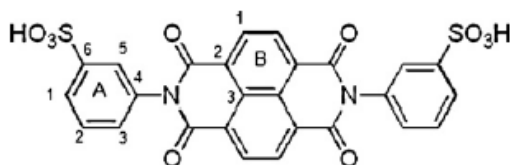
Эта проблема отчасти решается за счет дизайна элементарного звена СПНИ^{10, 18, 22, 24}. Варьирование строения диамина позволяет повысить электронную плотность на атоме азота за счет положительного индуктивного и мезомерного эффекта от донорных групп или за счет выведения сульфогрупп, обладающих отрицательным индуктивным и мезомерным эффектом, из бензольного кольца, с которым соединен атом азота имидного цикла. Дизайн молекул диаминов более подробно будет рассмотрен ниже.

Также была проведена работа по количественной оценке глубины гидролиза модельных 6-членных имидов, содержащих сульфогруппы (Схема 4).

Схема 4. Структура модельных нафтоиленимидов в эксперименте по гидролизу в водной среде²⁵.



В проведенном исследовании модельные соединения выдерживались в течение 120 ч при 80 °С и при 130 °С (диимид ДНТК) и при 130 °С (бис-имид 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты). Результаты гидролиза оценивались методами ВЭЖХ, УФ, ЯМР и ИК-спектроскопии. Было обнаружено, что в первом случае при 80 °С гидролиз протекал в небольшой степени. При 130 °С гидролизовалось около 50% диимида ДНТК и 15% бис-имида 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты. В продуктах гидролиза отсутствовала амидокислота, зато в случае первого соединения в продуктах гидролиза присутствовало значительное количество диимида следующего строения:



Таким образом, авторы данного исследования подтвердили, что при повышении температуры в водной среде быстрее протекает не только гидролиз, но и обменные реакции с рекомбинацией образующихся кислот и аминов обратно в имид.

Кроме лучшей гидролитической устойчивости 6-членный имидный цикл придает полимерам и большую термостойкость. С другой стороны, ПНИ уступают полифталимидам близкого строения в растворимости. Наиболее доступный мономер–диангидрид ДНТК для ПНИ также обладает низкой растворимостью. ДНТК отличается низкой реакционной способностью².

Эти ограничения потребовали разработки новых методов синтеза и изучения реакции образования 6-членного имидного цикла, в частности, поиска эффективных катализаторов и подходящих растворителей.

2.1.1. Синтез полинафтоиленимидов

Для синтеза полиимидов используются 2 метода синтеза^{2, 20, 21}:

- Двухстадийный способ с образованием на первом этапе растворимых форполимеров – полиамидокислоты (ПАК).

Первая стадия протекает в каком-либо полярном растворителе (ДМАА, ДМСО, N-МП) при низкой температуре и приводит к образованию ПАК. Стадия образования полиамидокислоты является обратимой. Для того, чтобы получить полимер с высокой молекулярной массой, критически необходимо удалять воду из сферы реакции².

Вторая стадия – циклизация ПАК при высокой температуре или с помощью дегидратирующих агентов.

На второй стадии также проявляется обратимость образования ПАК. При термической циклизации сначала происходит уменьшение молекулярной массы полимера, затем она вновь начинает нарастать².

В две стадии обычно получают нерастворимые и неплавкие полиимиды.

- Одностадийный способ с использованием каталитических систем.

Жесткоцепные полиимиды, особенно ПНИ на основе ДНТК, отличаются пониженной растворимостью в органических растворителях. Однако 2х-стадийный синтез через форполимер (ПАК) для них не подходит: амидокислотная группировка очень быстро замыкается в 6-членный имидный цикл. При этом ПНИ выпадает в осадок, который обычно не растворим в органических растворителях²¹.

Однако исследования связи строения полимерной цепи с растворимостью позволили найти закономерности, с помощью которых можно получать растворимые в органических растворителях высокомолекулярные полиимиды.

Жесткоцепные полимеры лучше растворяются, если обладают асимметрией элементарного звена, если в его состав входят шарнирные группы или объемистые боковые заместители².

Применение этих закономерностей в синтезе полинафтоиленимидов позволило разработать одностадийный метод их получения.

В отсутствие катализаторов проводится высокотемпературная поликонденсация в нитробензоле, сульфолане, м-крезоле и др. растворителях при быстром нагреве смеси растворителя и мономеров до 200-210 °С. Эта температура поддерживается в течение нескольких часов в токе инертного газа (Схема 5).

Использование кислотных катализаторов (в частности, бензойной кислоты) позволяет уменьшить температуру процесса (до 140-160 °С) и его продолжительность. Кстати, весьма перспективным является синтез ПИ в среде бензойной кислоты, разработанный в ИСПМ РАН²³.

Реакцию образования полиимидов также ускоряют каталитические системы, состоящие из уксусного ангидрида и различных третичных аминов. Наилучшие результаты, оцениваемые по вязкости полимера, получаются при использовании высокоосновных третичных алифатических аминов или ароматических азотсодержащих гетероциклов, обладающих основными свойствами (пиридин, изохинолин)²⁰. Катализ реакций полиимидизации и условия их проведения были в первую очередь изучены на 5-членных полиимидах.

Исследование закономерностей реакции образования 6-членных полиимидов также показало эффективность каталитической системы, состоящей из органической кислоты и азотсодержащего органического основания²¹.

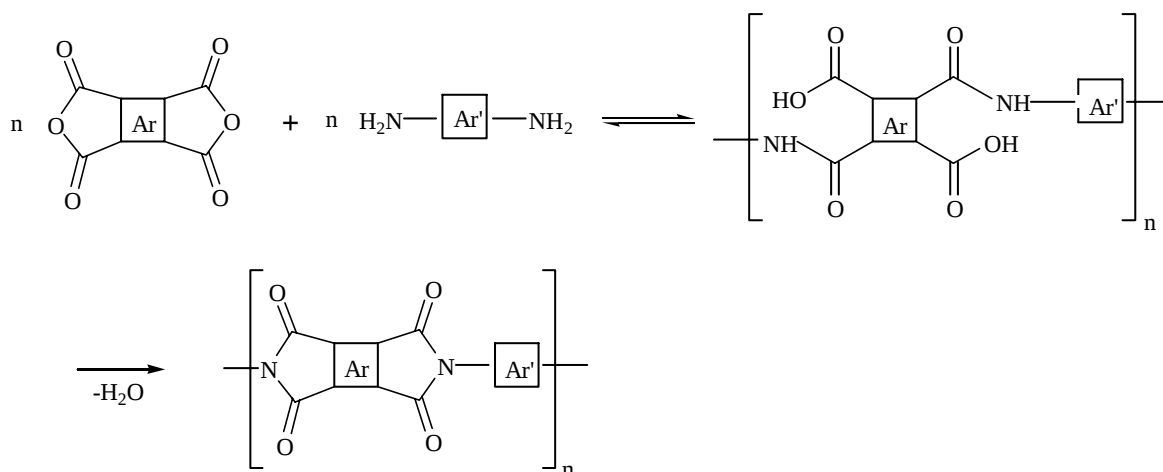


Схема 5. Общая схема синтеза полиимидов.

Как правило, синтез ПНИ проводится в фенольных растворителях с добавлением бензойной кислоты и триэтиламина (или другого органического основания) в качестве катализаторов при ступенчатом повышении температуры от 80 до 200 °С^{10, 17, 21, 22, 24, 26, 28}.

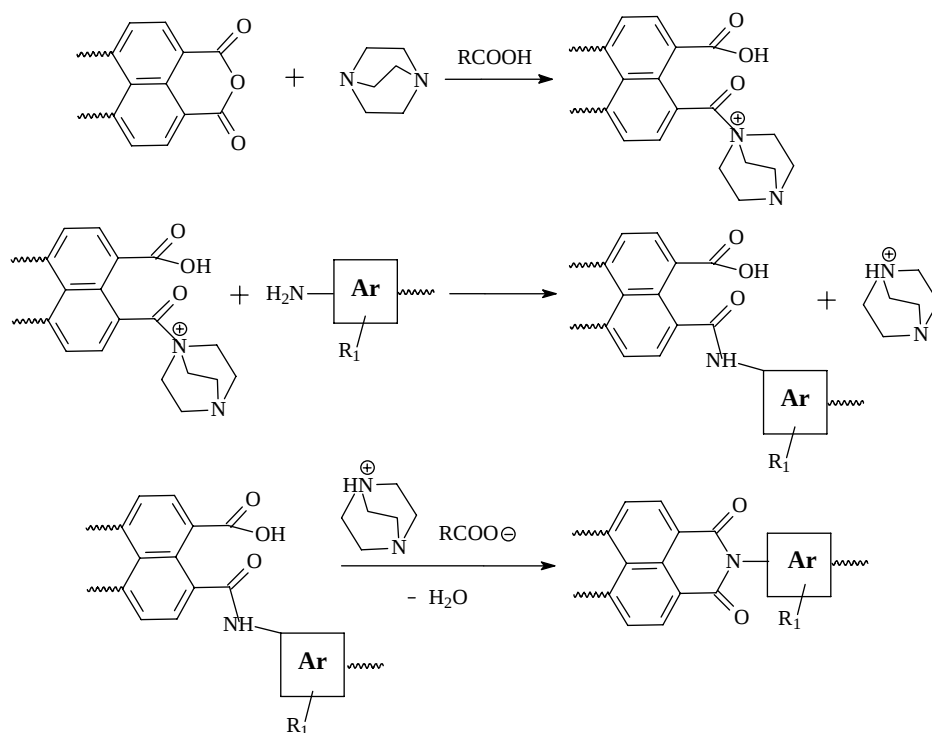
На первой стадии реакции образуется амидокислота, которая затем циклизуется в имид.

Для протекания второй стадии необходима высокая температура (140-200 °С) и эффективное удаление циклизационной воды из реакционной массы. При проведении поликонденсации в постоянном токе инертного газа вода автоматически выводится за пределы реактора в виде азеотропной смеси с фенолом.

Предполагается, что каталитическое действие бензойной кислоты сводится к тому, что она облегчает нуклеофильную атаку амина, протонируя атом кислорода карбонильной группы, или отрыв RCOO^- группы, предоставляя протон, на лимитирующей стадии реакции. Основание же может активировать нуклеофил, отщепляя от него протон, или способствовать размыканию ангидридного цикла (**Схема 6**).

Оптимальные концентрации катализаторов составляют около 0,7 моль/моль мономера²¹. При использовании диаминов с сульфогруппами триэтиламин также повышает их растворимость в реакционной среде, образуя аммонийные соли^{14, 22, 24, 26, 27}.

Схема 6. Катализ реакции образования имида карбоновой кислотой и азотсодержащим органическим основанием²¹ (для примера изображен DABCO)



Реакция образования ПНИ может протекать как в растворе, так и с выпадением полимера в осадок (осадительная полигетероциклизация).

Использование токсичных фенольных растворителей в этом методе получения ПНИ оправдывается низкой растворимостью ДНТК и конечного ПНИ в других органических растворителях.

Синтез ПНИ в фенольных растворителях, как правило, требует выделения продукта через осаждение его из реакционной массы ²⁴. Таким образом, расход растворителей при получении ПНИ значительно увеличивается.

Хотя ПНИ часто нерастворимы в апротонных полярных растворителях, было обнаружено, что наличие некоторых функциональных групп, например, хлор- или гидроксигрупп в о-положении к имидному циклу, улучшает растворимость ПНИ в этих растворителях ²¹.

Показано, что некоторые ПНИ с функциональными группами способны вступать в полимераналогичные превращения с участием этих групп ²¹. Таким способом с помощью полимераналогичных превращений за счет содержащихся в полимере функциональных групп можно ввести в полимер ионогенные группы.

Привлекательность использования полимераналогичных превращений для получения полиэлектролитов состоит в том, что, контролируя степень замещения, можно получать материалы с различной ионообменной емкостью и растворимостью в органических растворителях и воде.

Ранее предпринимались попытки получать полиимиды с сульфогруппами за счет полимераналогичных превращений ^{29, 30}, в частности, взаимодействием с сульфорирующими агентами. Эти реакции проводились на 5-членных полиимидах с использованием хлорсульфоновой кислоты или аддукта триоксида серы с триэтилфосфатом. Реакции с хлорсульфоновой кислотой приводили к деградации полимера, а использование второго, более мягкого сульфорирующего агента, позволяло получать полиимиды только с низкой ионообменной емкостью.

Хотя на основании проведенных исследований предполагается, что этот метод введения в ПНИ сульфогрупп неприменим, недавно все же появилась публикация, посвященная сульфированию ПНИ на основе мономеров, содержащих оксифениленовые последовательности (Схема 7). Сульфирование проводилось с помощью концентрированной серной кислоты. Авторам удалось получить пленкообразующие СПНИ с ионообменной емкостью, достигающей 2,78 мЭкв·г⁻¹ (по результатам титрования). Однако, судя по результатам прочностных испытаний, в процессе сульфирования все же заметно снижалась молекулярная масса полимеров.

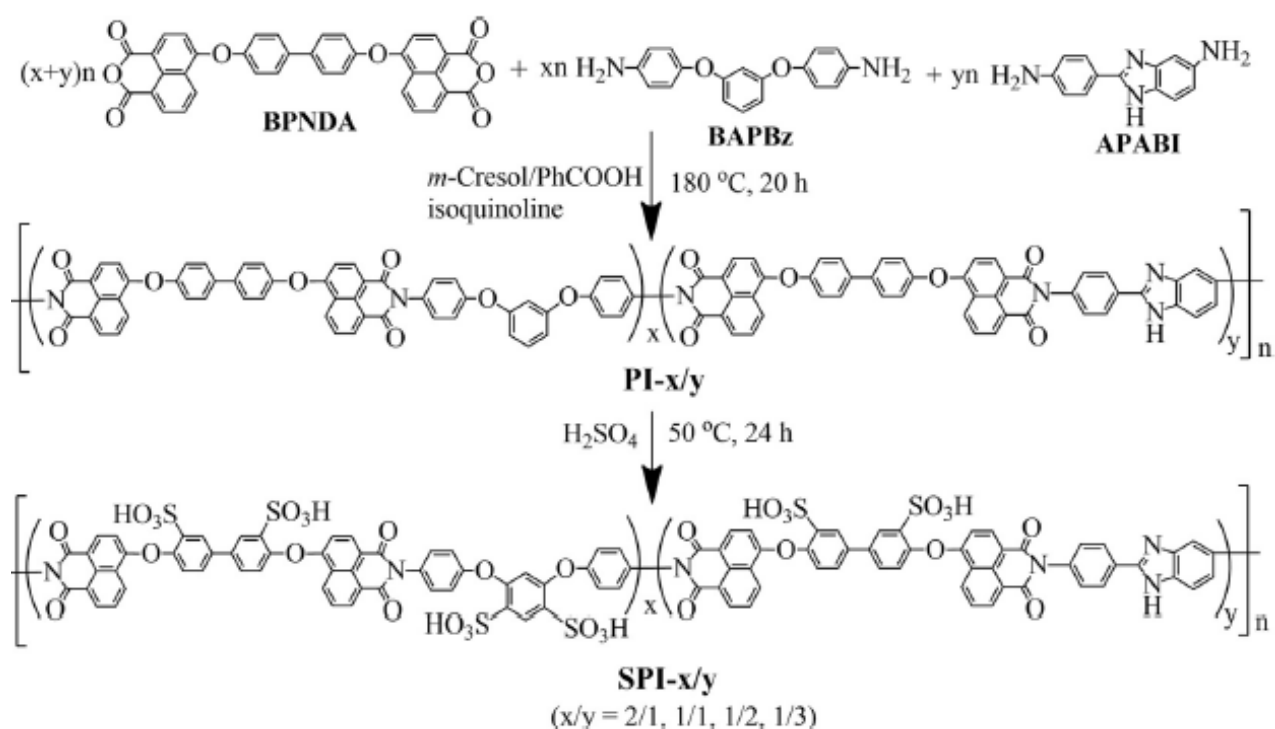


Схема 7. Синтез некоторых ПНИ и последующее их сульфирование³¹.

Протонная проводимость этих СПНИ, как правило, оказывалась на уровне или ниже мембраны Nafion® 112.³¹

2.1.2. Исследования связи молекулярного строения ПНИ с их гидролитической устойчивостью.

Основным недостатком СПНИ при применении мембран на их основе в НТТЭ является их сравнительно невысокая гидролитическая стабильность. Многолетние исследования показали, что на устойчивость ПНИ в воде влияет морфология мембраны, молекулярный вес полимера, химическое строение мономеров. От химического строения мономеров зависит то, насколько легко атакуется имидный цикл протонами и молекулами воды. В частности, это взаимодействие затрудняют стерически о-заместители ароматического ядра, соединенного с имидным циклом. Большое значение имеет величина электронной плотности у атома азота, которая зависит от электронных эффектов заместителей в бензольном кольце при атоме азота имидного цикла.

Химическое строение мономеров (и зависящая от него упаковка полимерных цепей), как было отмечено выше, влияет как на растворимость СПНИ в органических растворителях, так и в воде. Для получения высокомолекулярного, хорошо перерабатываемого полимера необходима его хорошая растворимость в апротонных полярных растворителях. Однако

высокая растворимость в этих растворителях часто сочетается со слишком высокой степенью набухания в воде и даже частичной растворимостью в ней.

Таким образом, в рамках поиска наиболее устойчивого в водной среде СПНИ было получено большое количество новых мономеров-диаминов и несколько мономеров-диангидридов, а также синтезировано множество гомо- и сополинафтоиленимидов, исследованы их свойства. Наиболее интересные примеры рассмотрены ниже.

Влияние мономера-диамина на растворимость СПНИ, их стабильность в воде и некоторые электрохимические свойства.

В промышленности выпускаются диамины с сульфогруппами следующего строения (Схема 8):

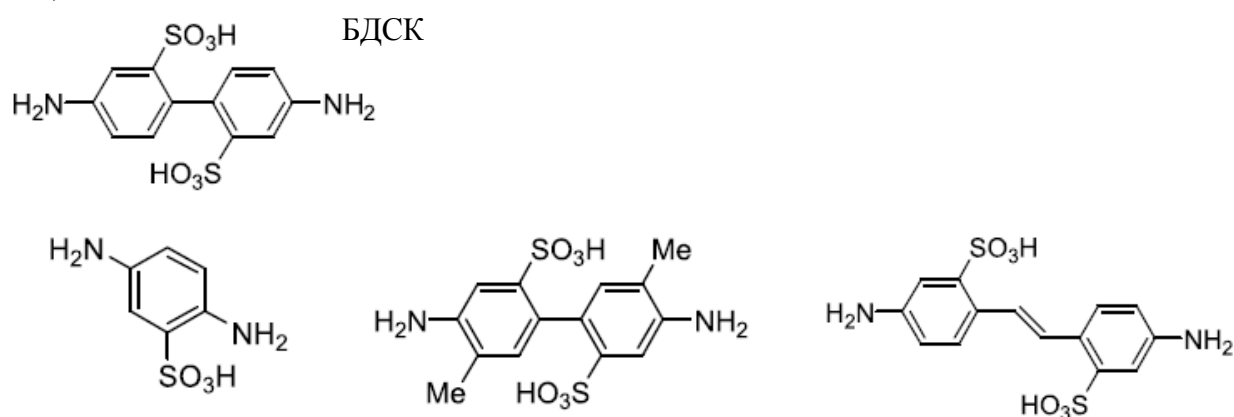


Схема 8. Строение диаминов с сульфогруппами, выпускаемых в промышленности.

Для синтеза СПНИ из них наиболее активно использовалась 4,4'-диаминобезидин-2,2'-дисульфокислота (БДСК), в качестве сомономера было апробировано множество различных диаминов^{16, 17, 27, 32-37}. Однако, как было написано выше, наиболее легко перерабатываются ПНИ на основе диаминов, в которых есть не только полярные группы, но и мостиковые фрагменты. В коммерчески доступных диаминоарилсульфокислотах таких фрагментов нет. К тому же оказалось, что сополиимиды на основе ДНТК и БДСК обладают недостаточной гидролитической устойчивостью^{10, 22, 24}.

Для изготовления ППМ можно синтезировать как полимеры, используя в качестве мономеров ДНТК и только диамин, содержащий ионогенные сульфогруппы, так и сополимеры с диаминами без сульфогрупп (статистические или блок-сополимеры). Варьирование мономеров диаминов позволяет не только влиять на растворимость полимера, но и вводить в него функциональные группы, придающие новые физико-химические свойства, а также влиять на гидролитическую стабильность СПНИ в водной среде¹⁰.

Для высокой протонной проводимости необходима высокая ионообменная емкость мембраны, обеспечиваемая высоким содержанием ионогенных групп. Физико-механические свойства материала в рабочей среде при этом ухудшаются. Нередко пленка из гомополиимида на основе диамина с сульфогруппами растворяется в воде при нагревании. Сополимеры, полученные из диангида 1,4,5,8 - нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНТК), ароматических диаминов с сульфогруппами и ароматических или алифатических несulfированных аминов обладают большей стабильностью в воде, что связано с уменьшением числа сульфогрупп (и, соответственно, ионообменной емкости). Таким образом, существуют оптимальные значения ионообменной емкости, при которых пленка достаточно стабильна в водной среде и в то же время обладает хорошей протонной проводимостью^{8, 24}.

Считается, что для успешной работы в ТЭ ионообменная емкость мембран для sulfированных ароматических полимеров должна быть в интервале от 1,2 мЭкв·г⁻¹ до 2,5 мЭкв·г⁻¹²⁴ (обычно выше 2,5 мЭкв·г⁻¹ СПНИ начинают заметно растворяться в воде). Различают расчётную (теоретическую) ионообменную емкость, используемую при планировании соотношения диаминов в синтезе СПНИ, и рабочую ионообменную емкость, определяемую титрованием полимера. Вторая величина часто бывает немного ниже первой, т.к., по-видимому, некоторые протоны оказываются недоступными для обмена.

В первую очередь, нестабильность полиимидов в водной среде является следствием гидролиза имидного цикла в результате нуклеофильной атаки молекулы воды на его карбонильную группу. Гидролитическая устойчивость также сильно зависит от основности атома азота имидного цикла. Повышение электронной плотности на азоте приводит к увеличению стабильности полимера в водной среде.

Некоторые исследователи пытались улучшить стабильность полиимидных мембран, полученных из ДНТК, БДСК и диамина без сульфогрупп тем, что варьировали строение несulfированного диамина. Однако заметного возрастания стабильности не произошло^{28, 32, 38}.

Позже, Okamoto с соавторами провел серию исследований, в которых изучил влияние строения диамина с сульфогруппами на стабильность полиимидных мембран в водной среде.

В первую очередь они синтезировали такие мономеры, как 4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислота (на рисунке ODADS, или ОДАС)³⁹ и 9,9-бис(аминофенил)флуоренил-2,7-дисульфокислота (на рисунке BAPFDS)⁴⁰.

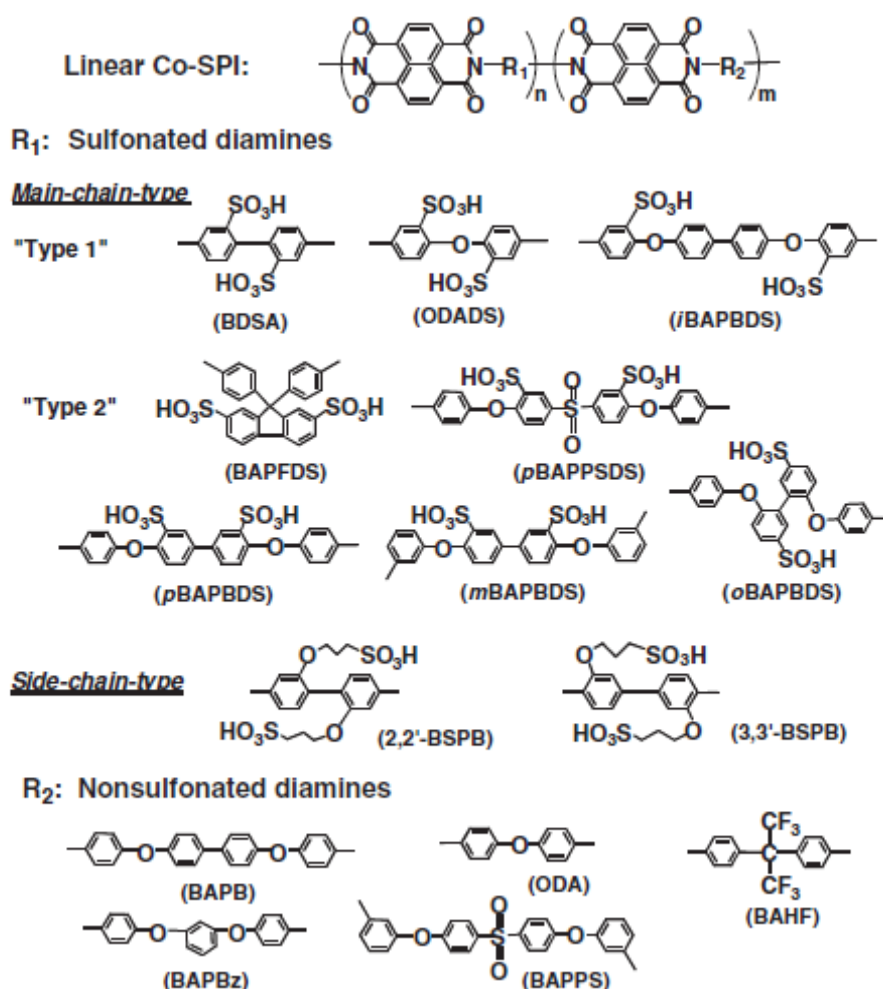
Когда исследователи испытали СПНИ, полученные на основе выше названных диаминов, в условиях работы ТЭ, они обнаружили, что стабильность новых мембран выше, чем полученных из БДСК с такой же ионообменной емкостью.

Эти результаты навели их на мысль о том, что для улучшения стабильности СПНИ в качестве мономеров нужно выбирать такие сульфированные диамины, у которых в бензольном кольце, связанном с имидным циклом, есть донорный заместитель в о- или п-положении, и/или сульфогруппы находятся в другом бензольном кольце, не связанном непосредственно с имидным циклом^{10, 18}.

Для подтверждения второго условия Okamoto с соавторами получил изомерные друг другу ароматические диамины с сульфогруппами. Диамины отличались расположением сульфогрупп и/или аминогрупп¹⁰ (Схема 9).

На основе данных диаминов были получены сополиимиды, из них политы пленки и протестированы в воде при нагревании (в H⁺-форме).

Схема 9. Схема разделения диаминов по расположению сульфогрупп в молекуле^{10, 18}.



Во-первых, авторами была отмечена различная растворимость полимеров в органических растворителях. СПНИ на основе диаминов, у которых аминогруппа располагалась в п-положении к оксифениленовому мостику, растворялись только в м-крезоле. СПНИ с более

изогнутой цепью (у исходных аминов аминогруппа в о- или м-положении к оксифениленовой группировке), обладали гораздо лучшей растворимостью. Следует отдельно отметить, что, например, сополиимид на основе ДНТК, ОДАС (на **Схеме 9** ODADS) и 4,4'-бис(4-аминофенокси)бифенила (соотношение диаминов 1:1) растворялся только в м-крезоле.

При исследовании старения мембран их выдерживали в воде при 80 или 100 °С. Измерялось время, за которое мембрана рассыпалась в воде или становилась хрупкой (ломалась при небольшом изгибе). У исходных и состаренных мембран также сравнивались физико-механические характеристики.

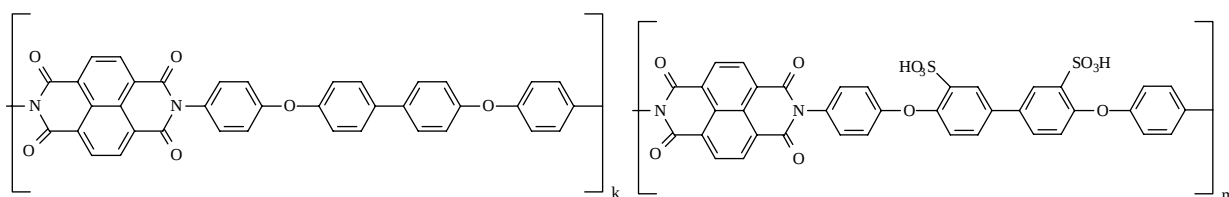
Okamoto и соавторы оценивали, как влияет на стабильность в воде гибкость полимерных цепей, их конфигурация и электронные эффекты заместителей в кольце, куда входит имидный цикл.

Так, если сравнивать со-СПНИ на ОДАС (на **Схеме 9** ODADS) с со-СПНИ на основе БДСК (на **Схеме 9** BDSA), то стабильность пленки первого полимера оказалась гораздо выше пленки из второго, что они объяснили большей гибкостью цепей со-СПНИ на основе ОДАС.

При сравнении двух жесткоцепных полимеров: со-СПНИ на основе ВАРФДС, несущего флуоренильный фрагмент с сульфогруппами, и со-СПНИ на основе БДСК (BDSA), первый оказался гораздо стабильнее в воде при нагревании, что объяснили большей величиной электронной плотности на атоме азота имидного цикла.

При тестировании со-СПНИ на основе изомерных друг другу диаминов (р-, м-, о-ВАРБДС и i-ВАРБДС) выяснилось, что здесь сочетается влияние конфигурации полимерных цепей и электронные эффекты заместителей. Например, со-СПНИ на основе о-ВАРБДС оказался наименее стабильным из них из-за своей частичной растворимости в воде (**Схема 9**).

В общем, оказалось, что наиболее стойкой (> 1000 ч при 100 °С) была мембрана из полиимида следующего строения

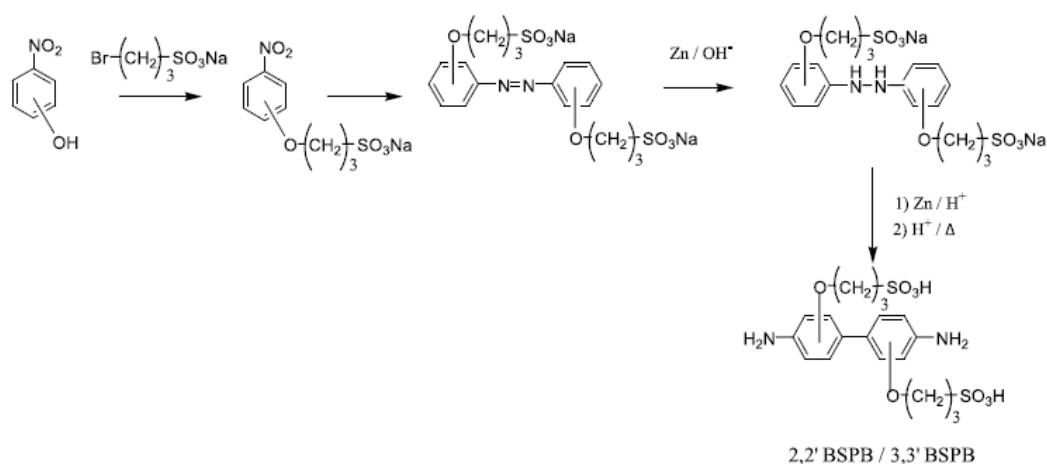


Сульфированный гомополиимид такого строения также демонстрировал относительно высокую стабильность (1000 ч при 80 °С) в водной среде. Однако при количественном измерении стабильности предел прочности и модуль Юнга заметно снижались у всех СПНИ. Исследователи обратили внимание на то, что наиболее быстро молекулярный вес полимера снижался в начале его выдерживания в воде (48-96 ч), затем снижение заметно замедлялось¹⁰.

Также исследовались ПНИ, содержащие сульфогруппы в боковых цепях.

Различными исследователями, например, были синтезированы высокосульфированные полинафтоиленимиды на основе 3-(2',4'-диаминофенокси)пропансульфокислоты ⁴¹, 2,2'-бис(3-сульфопропокси)бензидина, 3,3'-(3-сульфопропокси)бензидина ^{42, 44-48} (Схема 10), 2,2'-бис(4-сульфопенил)бензидина ^{43, 49-51}, 2,2'-бис(3-сульфопениленметокси)бензидина ⁵², 2,2'-бис(4-сульфобутоксид)бензидина ⁵³.

Схема 10. Схема получения 2,2'-бис(3-сульфопропокси)бензидина, 3,3'-(3-сульфопропокси)бензидина.

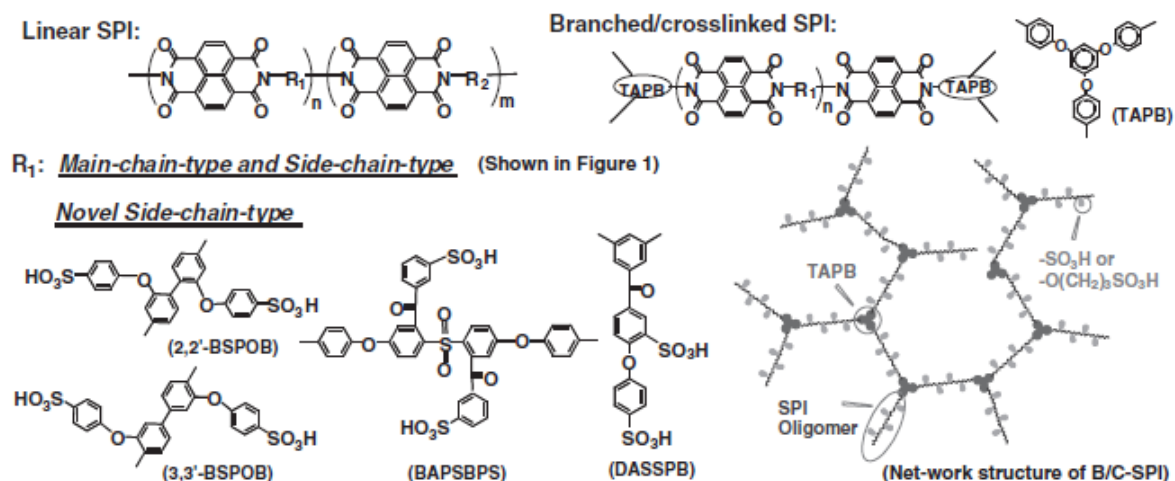


Был приведен синтез этих диаминов, причем стоит отметить, что в некоторых случаях он требовал много времени и усилий.

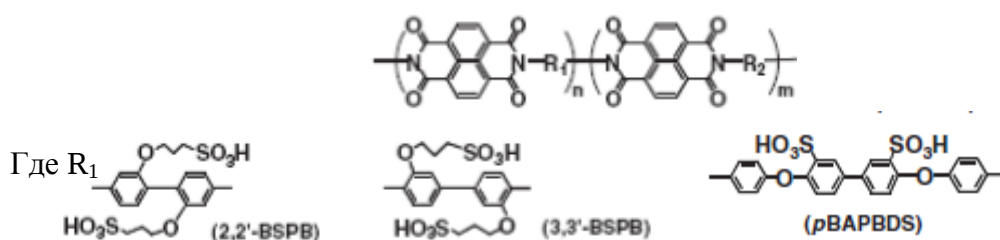
В вышеприведенном исследовании Okamoto и соавторов ¹⁰ также были исследованы некоторые СПНИ на основе диаминов с сульфогруппами в боковых цепях и несulfированных диаминов. Были также получены сетчатые СПНИ, при введении в реакционную массу несulfированного триамина при проведении поликонденсации ¹⁰ (Схема 11).

При выдерживании пленок со-СПНИ на основе этих диаминов оказалось, что все они выдерживали в воде 300 ч при 100 °С, причем у сетчатых полимеров в меньшей степени снижались физико-механические свойства.

Схема 11. СПНИ с сульфоярильными боковыми группами и сетчатые СПНИ¹⁰.



со-СПНИ на основе диаминов, содержащих сульфопропоксигруппы, оказались менее стабильны, они теряли заметно больше серы по сравнению с со-СПНИ, в которых сульфогруппы были связаны с бензольным кольцом, отнесенных исследователями к «типу 2» (Схема 12). Полинафтоиленимиды, полученные на основе этих мономеров, должны отличаться большей гидролитической устойчивостью имидного цикла из-за того, что акцепторная сульфогруппа связана с ароматическим ядром через алкильную цепь. Однако оказалось, что и простая эфирная связь в этих соединениях также подвергается гидролизу¹⁰. Исследователями было сравнено старение пленок на основе ПНИ, содержащих сульфопропоксигруппы в сравнении с ПНИ, содержащих сульфогруппы в ароматическом кольце, не связанном непосредственно с имидным циклом (Схема 12).



R₂ –диаминная компонента, не содержащая ионогенных групп

Схема 12. СПНИ, старение которых было исследовано методами хромато-масс-спектрометрии¹⁰.

Пленки выдерживались в воде при 130 °С в течение 48 ч. Данные хромато-масс-спектрометрии водных растворов показали, что отщепление сульфогрупп происходит как в первом, так и во втором случае. Но при анализе раствора, в котором выдерживалась пленка из ПНИ, содержащего сульфопропоксигруппы, в спектре был обнаружен интенсивный пик, приписанный в соответствии с данными масс-спектрометрии пропансульфокислоте (**Рис. 1**).

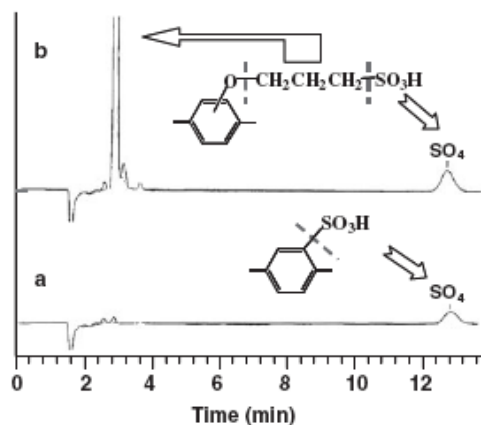
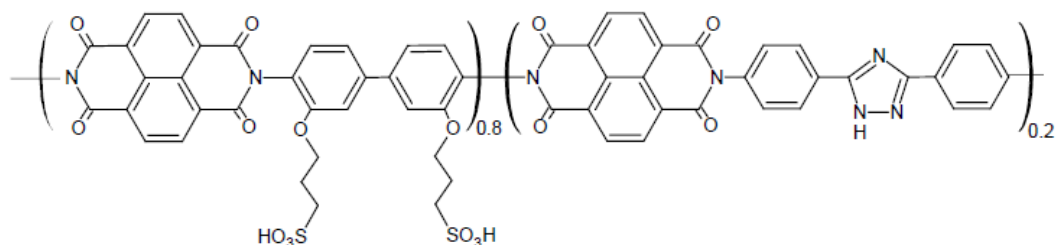


Рис 1. Спектр ионной хроматографии продуктов старения СПНИ со схемы 12 ¹⁰.

Пленки из ПНИ, содержащие сульфогруппы в боковой оксифениленовой цепи (**Схема 11**), оказались значительно стабильнее в таких условиях, качественно сохранив свои физико-механические свойства в течение 300 ч при 130 °С.

Сульфопропоксигруппы оказались также термически менее стабильными (сульфогруппы начинают отщепляться при 250 °С) по сравнению с ПНИ с сульфоароматическими группами в основной (стабильны до 300 °С) и боковой (стабильны до 350 °С) цепях ¹⁰.

Однако позднее Watanabe с соавторами ⁴⁵ сообщили о том, что получили СПНИ следующего строения:

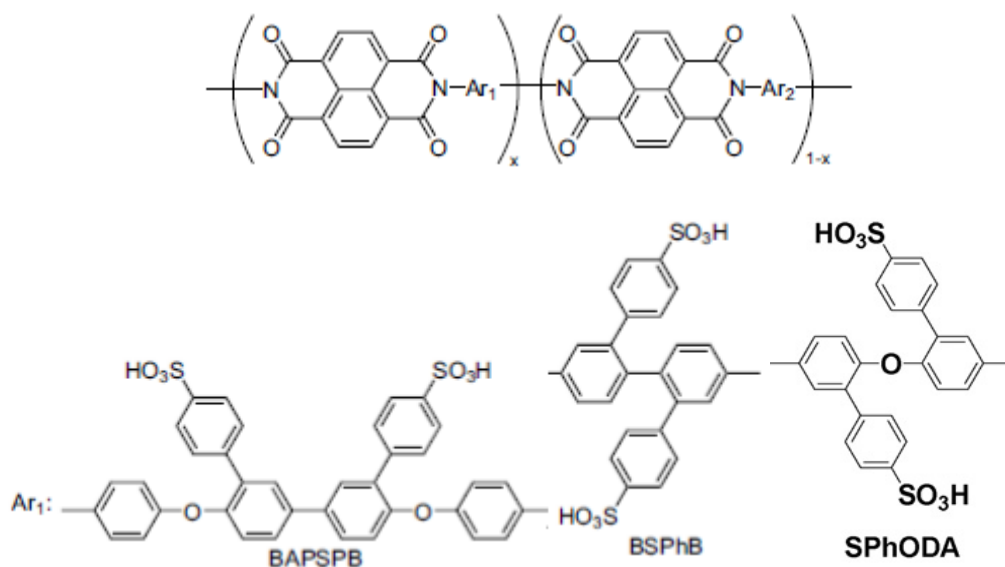


Мембрана на основе этого со-СПНИ проработала в составе МЭБ в течение 5000 ч ⁴⁶.

Повышать гидролитическую устойчивость имидного цикла может также введение заместителей в о-положение к атому азота. Так, сообщалось о положительном эффекте введения CF_3 -группы в о-положение, хотя и не во всех случаях. Несмотря на то, что это акцептор, ее гидрофобность может затруднять атаку воды по карбонильной группе ⁴⁷.

Японскими и китайскими исследователями были получены диамины с фенилсульфогруппами в боковой цепи и со-СПНИ на их основе⁴⁹⁻⁵¹ (Схема 13).

На основе этих СПНИ были собраны МЭБ, работавшие на водороде⁵⁰ в течение 300 ч при 72 °С и на метаноле⁴⁹ в течение двух недель. Вольтамперные характеристики этих мембран оказались на уровне мембран сравнения Nafion®.



Ar_2 – несulfированный диамин

Схема 13. СПНИ с боковыми фенилсульфогруппами^{49, 50, 51}.

Химическое строение диаминов-мономеров влияет на морфологию мембран. Так, было отмечено, что у ПНИ с боковыми сульфогруппами более выраженная микрогетерогенность пленки по сравнению с ПНИ с сульфогруппами в основной цепи. Предполагается, что это увеличивает протонную проводимость пленки, поскольку в этом случае создаются ионные каналы для переноса протонов¹⁰.

Для создания микрогетерогенности в пленке СПНИ также получают сополимеры, используя сульфированные диамины и диамины, содержащие объемные заместители. Так, некоторыми исследователями были получены со-СПНИ следующего строения, в пленках которых по данным электронной микроскопии происходило заметное разделение гидрофильной и гидрофобной микрофаз⁵⁴⁻⁵⁸ (Схема 14). При наличии объемных заместителей в полимерной цепи эти СПНИ хорошо растворялись в полярных апротонных растворителях.

Среди них был получен со-СПНИ на основе ДНТК, ОДАС и диамина, содержащего объемистый силоксановый фрагмент⁵⁷. Авторы предполагали, что такой диамин способен дать сополимер с повышенной протонной проводимостью. Проводимость мембран из таких

сополимеров оказалась в интервале 100-132 мСм см⁻¹, что сравнимо с мембраной Nafion[®], однако эти сополимеры обладали невысокими прочностными характеристиками.

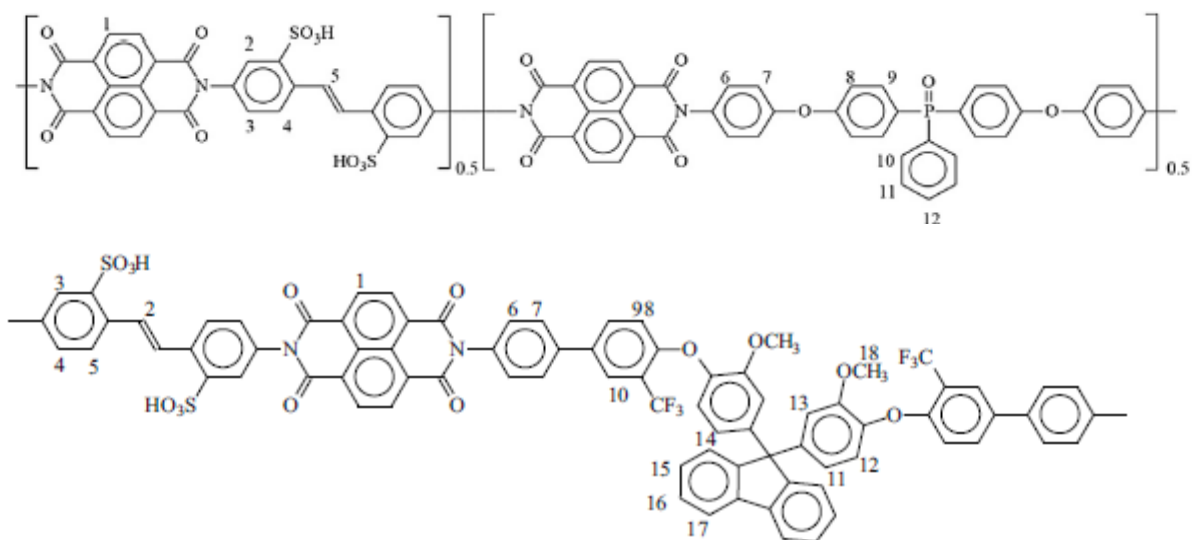
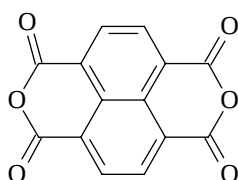


Схема 14. Некоторые СПНИ с объемными боковыми группировками, хорошо растворимые в апротонных полярных растворителях⁵⁴⁻⁵⁸.

Влияние мономера-диангирида на растворимость СПНИ, их стабильность в воде и некоторые электрохимические свойства

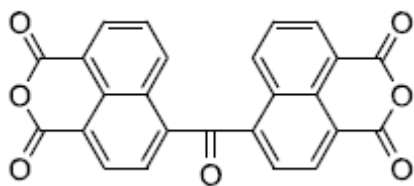
В большинстве случаев в качестве мономера-диангирида используется ДНТК (Схема 15). Он коммерчески доступен⁶. Однако этот мономер и полинафтоиленимиды на его основе отличаются пониженной растворимостью в органических растворителях.

Схема 15. Диангидрид 1,4,5,8 – нафталинтетракарбоновой кислоты



В некоторых лабораториях были синтезированы диангидриды нафталинтетракарбоновых кислот другого строения. Так, в ИНЭОС РАН был впервые синтезирован диангидрид 4,4'-кетодинафтил-1,1',8,8'-тетракарбоновой кислоты⁵⁹ (Схема 16).

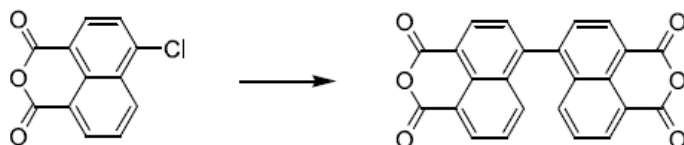
Схема 16. Диангидрид 4,4'-кетодинафтил-1,1',8,8'-тетракарбоновой кислоты ⁵⁹.



На основе этого диангидрида были получены СПНИ, обладающие хорошей растворимостью в полярных апротонных растворителях ⁶⁰. Что касается их механических свойств, то после старения пленок в воде при 130 °С в течение 300 ч, вязкость раствора полимера падала вдвое, предел прочности на разрыв – в 1,5-3 раза. Протонная проводимость сополиимида на основе диангидрида 4,4'-кетодинафтил-1,1',8,8'-тетракарбоновой кислоты оказалась немного ниже мембраны Nafion[®] 112.

Сообщалось также о синтезе диангидрида 4,4'-динафтил-1,1',8,8'-тетракарбоновой кислоты, полученном в одну стадию из коммерчески доступного ангидрида 4-хлор-1,8-нафталиндикарбоновой кислоты ^{61, 62} (Схема 17).

Схема 17. Синтез диангидрида 4,4'-динафтил-1,1',8,8'-тетракарбоновой кислоты ⁶².



Проводились попытки получить СПНИ на основе диангидрида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты, однако он обладает очень низкой растворимостью в органических растворителях ⁶³.

Okamoto с соавторами изучил влияние строения мономера-диангидрида на стабильность мембран СПНИ в воде, их проводимость и прочностные характеристики ⁶⁴. Этим коллективом авторов были получены сополинафтоиленимиды на основе диангидридов, приведенных на Схеме 18.

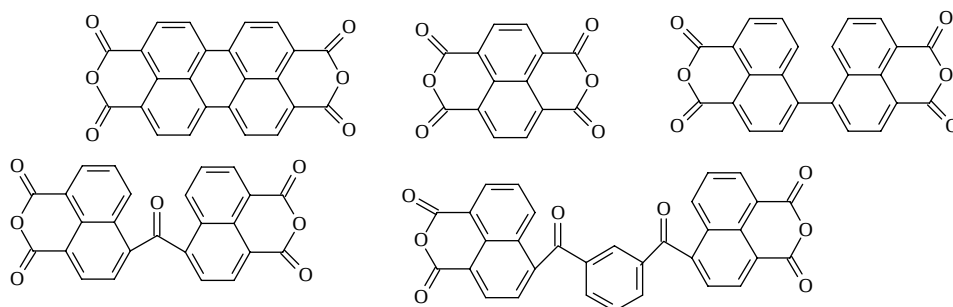
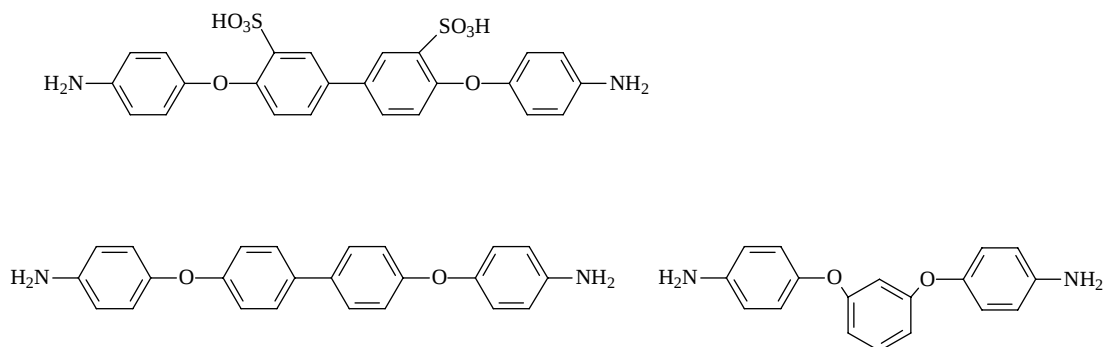


Схема 18. Строение диангидридов для синтеза ПНИ, выбранных в сравнительном исследовании зависимости стабильности СПНИ от строения диангидрида ⁶⁴.

На основе каждого из этих диангидридов и диаминов изображенного ниже строения (Схема 19) были в м-крезоле получены сополинафтоиленимиды (расчетные ионообменные емкости этих сополиимидов изменялись в интервале 1,42...1,96 мЭкв·г⁻¹). Затем исследовалось их поведение в воде и протонная проводимость.

Схема 19. Диамины, выбранные для исследования стабильности СПНИ на основе некоторых 6-членных диангидридов⁶⁴ (см. Схему 18).



СПНИ с наибольшей приведенной вязкостью получались при использовании ДНТК в качестве мономера. Они же показали наиболее высокие прочностные характеристики (модуль Юнга до 1,9 МПа, предел прочности до 130 МПа).

СПНИ на основе диангидридов с кетогруппой продемонстрировали хорошую растворимость в полярных апротонных растворителях как в триэтиламиновой, так и в Н⁺-форме, на основе диангида 4,4'-бинафтил-1,1', 8,8'-тетракарбоновой кислоты (ДБТК) растворялись хорошо в ДМСО, N-МП, ДМАА, ДМФА только в солевой форме, на основе ДНТК и ДПТК – только в м-крезоле.

При набухании в воде их линейные размеры изменялись не более, чем на 10%, что согласуется со значениями их ионообменной емкости. Мембраны демонстрировали анизотропный характер набухания, увеличиваясь в толщину на 10-20%.

При измерении протонной проводимости пленок оказывалось, что ее значения приближались к проводимости пленки Nafion[®] 112 при 60 °С только при высокой относительной влажности (> 80%).

Наихудшую проводимость демонстрировали пленки на основе диангида с двумя кетогруппами, этот же полимер получался с наименьшим молекулярным весом, оцененным по приведенной вязкости.

Наилучшей проводимостью обладали пленки на основе ДНТК и ДПТК, при 100% влажности практически достигая проводимости мембраны Nafion[®] 112.

При исследовании старения этих мембран в насыщенном водяном паре при 130 °С в течение 192 ч оказалось, что наиболее гидролитически устойчивыми являются мембраны на основе ДНТК и ДПТК, несколько уступают им мембраны на основе диангирида 4,4'-бинафтил-1,1',8,8'-тетракарбоновой кислоты. Снижение прочностных свойств при старении оценивалось качественно и количественно (по прочностным характеристикам). Интересно отметить, что, несмотря исходно разные значения предела прочности, модуля Юнга и удлинения при разрыве у пленок на основе разных диангидридов, после их старения физико-механические характеристики становились близкими.

Поскольку ранее сообщалось о лучшей стабильности к гидролизу у СПНИ на основе ДБТК по сравнению с СПНИ на основе ДНТК^{62, 65-66}, Okamoto с соавторами провел исследование гидролитической стабильности модельных соединений на основе ДБТК, ДНТК и метаниловой кислоты. Эти диимиды нагревались в смеси дейтерированных ДМСО и воды с добавлением серной кислоты при 100 °С в течение 300 ч. В результате диимид на основе ДНТК гидролизировался на 70%, в то время как диимид на основе ДБТК – на 23%.

Сравнение характеристик мембран на основе выше названных новых диангидридов в МЭБ не проводилось.

Таким образом, на скорость гидролиза в пленках СПНИ более существенно влияет природа диамина, морфология пленок и растворимость этих полимеров в полярных растворителях.

2.1.3. Увеличение стабильности СПНИ за счет сшивки, сетчатой структуры и ПВПС

Для того, чтобы СПНИ обладали высокой протонной проводимостью, как уже было отмечено выше, необходима высокая ионообменная емкость. Чтобы при этом такие мембраны оставались стабильными, различными исследователями разрабатывались методы сшивки СПНИ или получения сетчатых структур.

Так, были получены СПНИ, содержащие цианогруппы. Предполагалось, что сильное взаимодействие этих групп с сульфогруппами приведет к увеличению стабильности мембран на основе таких полимеров, что и наблюдалось в некоторой степени⁶⁷.

Был получен ряд СПНИ, в которые были введены бензимидазольные, триазольные или пиримидиновые фрагменты. Предполагалось, что их взаимодействие с сульфогруппами будет также способствовать сохранению механических свойств мембраны^{45, 46, 68-70}. Однако при этом часть сульфогрупп скорее всего перестанет участвовать в переносе протонов (особенно если будут присутствовать бензимидазольные или пиримидиновые фрагменты) и, следовательно, снизится проводимость.

со-СПНИ, содержащие бензимидазольные фрагменты, также сшивались ковалентно за счет реакции бензимидазольных NH-групп с эпоксидами, которые добавлялись в раствор полимера при поливе пленки. Затем прогрев пленки при 150 °С давал сшитый материал ⁷¹.

Некоторые исследователи создавали сетчатые СПНИ за счет введения в реакцию трифункциональных аминов ^{10, 22, 72-76}. В этих работах использовались меламин, трис(аминоэтил)амин, 1,3,5-трис(4-аминофенокси)бензол.

Создание сетчатых СПНИ возможно также при использовании мономеров, содержащих реакционноспособные группы, инертные в условиях поликонденсации. Так, сообщалось о получении со-СПНИ на основе ДНТК, ОДАС и диамин, содержащего винильный фрагмент. Когда пленка из такого полимера прогревалась при 260 °С, винильные группы реагировали и образовывали полимерную сетку. При измерении протонной проводимости эти материалы показали хорошие результаты, в некоторых условиях даже превышающие мембрану сравнения Nafion® 117^{77, 78}.

Yaguchi с сотрудниками разработал сшитые СПНИ, в которых сшивка происходила за счет сульфогрупп. Пленка из СПНИ, содержащего оксифенилсульфогруппы, выдерживалась в смеси P₂O₅ и метансульфокислоты при 30 °С, при этом сульфогруппы реагировали с доступным бензольным кольцом, образуя SO₂-мостики ⁷⁹. Однако такая структура должна постепенно разрушаться в условиях работы ТЭ. Тем не менее, при испытаниях этой мембраны в водородо-воздушном ТЭ она выдержала 300 ч при токе 0,25 А и 1000 ч в условиях разомкнутой цепи ⁷⁹.

Одним из способов получить стабильный в воде, при этом гидрофильный и протонпроводящий материал, является создание ПВПС. В этом случае линейный полимер с сульфогруппами можно заключить в матрицу сетчатого полимера. Формирование сетчатой структуры проводится в процессе полива пленки или после него с помощью высокореакционноспособных групп, которые добавляются к реакционной массе по окончании синтеза линейного полимера. При этом важно подобрать совместимые полимеры и такое их соотношение, чтобы линейный полимер не вымывался из матрицы сетчатого ⁸⁰.

ПВПС на СПНИ для мембран НТТЭ были получены для гомополимера с сульфогруппами и сополимера, включавшего алкилдиамин. В качестве сетчатого компонента были выбраны поли(этиленгликоль)диакрилат и простой полиэфир, полученный из соответствующего эпоксида. К сожалению, эти материалы показали невысокие значения протонной проводимости ⁸¹.

2.1.4. Композитные мембраны на основе СПНИ и неорганических соединений

При снижении влажности мембраны на основе СПНИ часто заметно теряют сорбированную ими воду. Для того, чтобы влага удерживалась дольше внутри мембраны, в ее состав включают оксиды кремния, циркония, титана, высокодисперсные частицы платины⁸²⁻⁸⁶. Первые обладают высокой гидрофильностью, а роль Pt состоит в том, чтобы создавать воду из проникающих в мембрану H_2 и O_2 .

Для исследования поведения пленки из СПНИ при различных влажностях проводят сорбционные измерения.

2.1.5. Сорбция воды пленками на основе СПНИ

Полиимиды сорбируют воду, поскольку содержат карбонильные группы в имидном цикле. Количество поглощенной воды при этом составляет 1,5 – 15% масс.⁸⁷⁻⁸⁹.

При введении сульфогрупп влагопоглощение резко возрастает, доходя до 80% массовых в насыщенной водяном паре. Высокое значение влагопоглощения часто приводит к частичному или полному растворению в воде при высоком содержании сульфогрупп^{90, 91}.

Величины сорбции воды пленками можно измерять гравиметрически. Также можно измерять кинетику сорбции весовым методом.

Изотермы сорбции были получены ранее для различных СПНИ^{24, 90, 92}. Полученные кривые имеют S-образный характер, поэтому рассматриваются как суперпозиция различных механизмов сорбции^{89, 93}. При проведении циклов сорбция-десорбция обнаруживается гистерезис, т. е. десорбция протекает в этих полимерах медленнее⁹³. С помощью кинетических кривых были определены коэффициенты диффузии^{92, 93}. Принято считать, что диффузия воды в пленке СПНИ подчиняется закону Фика, причем коэффициенты диффузии зависят от содержания воды и температуры⁹⁴. Оказалось, что они максимальны при примерно 50% относительной влажности⁹³.

Взаимодействие воды с СПНИ также исследовалось с помощью ИК-спектроскопии⁹⁵.

2.2. Политриазолы, содержащие сульфогруппы

Уязвимость ПНИ по отношению к гидролизу вызывает необходимость поиска новых полигетероариленов, пленкообразующих, стабильных по отношению к окислителям и воде и обладающих протонной проводимостью.

Новая химическая реакция применима к поликонденсационному синтезу, если она идет с достаточно высокой скоростью и дает целевой продукт с высоким выходом.

В 2001 году Sharpless с соавторами представил новый подход к синтезу новых соединений. Он предложил сосредоточить усилия в первую очередь на поиске новых реакций, идущих с высокой скоростью, с высокой селективностью и выходом, а не на поиске новых структур, которые иногда доступны только с низким выходом после многостадийного синтеза⁹⁶. Область исследования и применения таких реакций он предложил назвать «Click»-химией.

Одной из наиболее популярных click-реакций является катализируемое соединениями меди (I) 1,3-диполярное циклоприсоединение азидов к терминальным ацетиленам^{97, 99-102}. Эта реакция в некатализируемом варианте была открыта Хьюсеном⁹⁸. Однако в таком варианте она не была стереоселективной и не давала высокие выходы.

Механизм реакции исследовался различными авторами^{99, 100} (Схема 20). Были сделаны выводы о том, что присутствие соединений меди увеличивает скорость реакции до 10^5 раз, дает только 1,4-замещенный триазол, скорость реакции снижается при значительном увеличении содержания катализатора в реакционной массе.

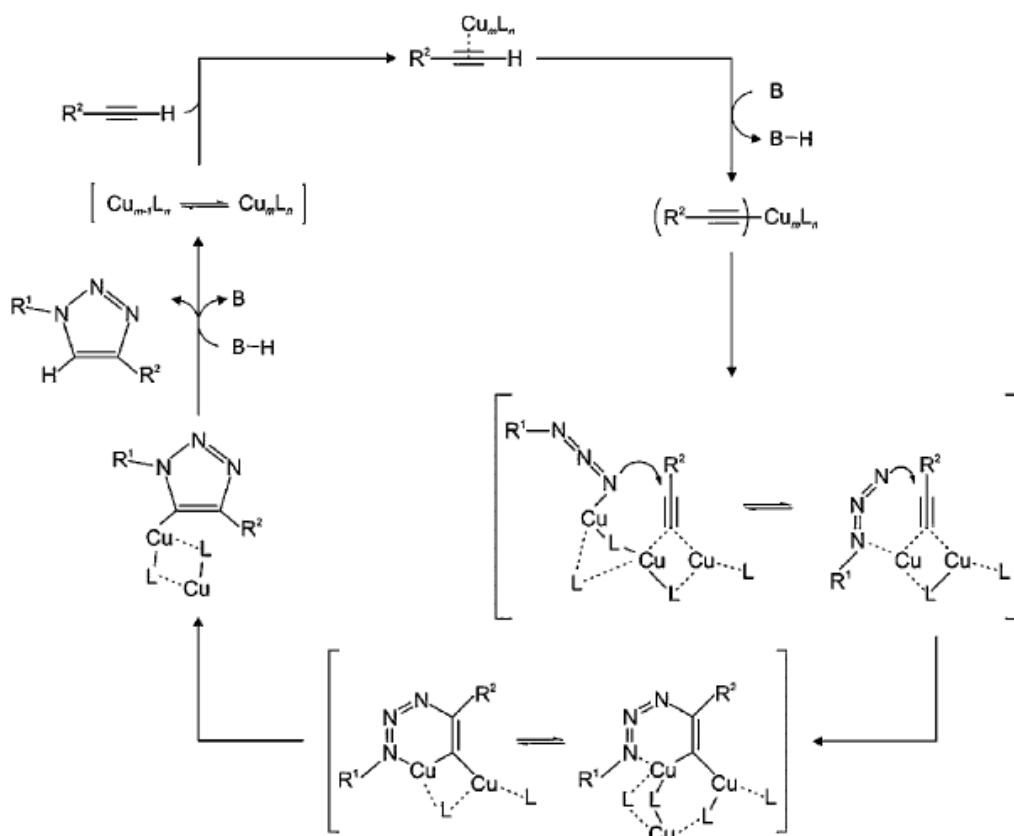


Схема 20. Механизм реакции Хьюсена¹⁰⁰

В полимерной химии реакция Хьюсена тоже нашла свое применение. Она используется для получения ПТА, полимераналогичных превращений, введения концевых функциональных

групп, для модификации биополимеров и функционализации поверхностей полимерных материалов^{101, 102}.

В 2005 году van Steenis с соавторами сообщал о получении серии жесткоцепных полисопряженных ПТА, содержащих в цепи фенильные/пиридиновые и флуоренильные фрагменты¹⁰³. В процессе реакции они анализировали, как изменялись молекулярные массы образующихся полимеров. Оказалось, что через 6 часов в реакционной массе присутствовали олигомеры из 4, 6, 12 звеньев; через 24 часа 90% реакционной массы состояло из полимера с 46 звеньями, а через 170 часов – с 73 звеньями. По их данным наиболее высокомолекулярный полимер состоял из фракций, молекулярная масса которых составляла $M_w = 60 \cdot 10^3$ и $360 \cdot 10^3$.

В других публикациях, посвященных синтезу линейных ПТА, сообщалось о менее высокомолекулярных полимерах¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

ПТА, содержащие сульфогруппы, также могут быть перспективны для создания на их основе протонпроводящих мембран, т. к. могут оказаться более стабильными к окислению и гидролизу, чем полимеры. В литературе сообщается о высокой устойчивости триазольного цикла к действию окислителей, воды и повышенных температур¹⁰⁷.

По синтезу протонпроводящих ПТА опубликовано небольшое количество статей. Также есть публикации, посвященные получению композитных материалов на основе СПТА для мембран ТЭ.

Так, Huang с соавторами получил СПТА¹⁰⁸, подобные и идентичные разработанным в данной диссертационной работе¹⁰⁹ (**Схема 21**). Синтез проводился в ДМФА с иодидом меди (I) в качестве катализатора. На основе таких сополимеров авторами были получены пленки и измерена их протонная проводимость. Она составила от 72 до 149 мСм·см⁻¹ при 80 °С в зависимости от ионообменной емкости мембраны. Физико-механические свойства полученного авторами работы СПТА, оказались близкими к свойствам СПТА, синтезированного нами в ДМСО^{108, 109}.

Другие авторы также сообщали о синтезе СПТА, где сомономерами служили бис-пропаргилированный бисфенол А, ДАСС и диазид без сульфогрупп¹¹⁰. Был получен СПТА, идентичный впервые полученному в рамках данной диссертационной работы. Его физико-механические свойства уступали полимеру, полученному в нашей лаборатории, а протонная проводимость составила 129 мСм·см⁻¹ при 80 °С и оказалась максимальной среди серии исследованных СПТА.

Закономерности получения сетчатых ПТА исследовались не менее активно¹¹¹⁻¹¹⁸, как правило, в рамках поиска связующих, отверждающихся при невысокой температуре.

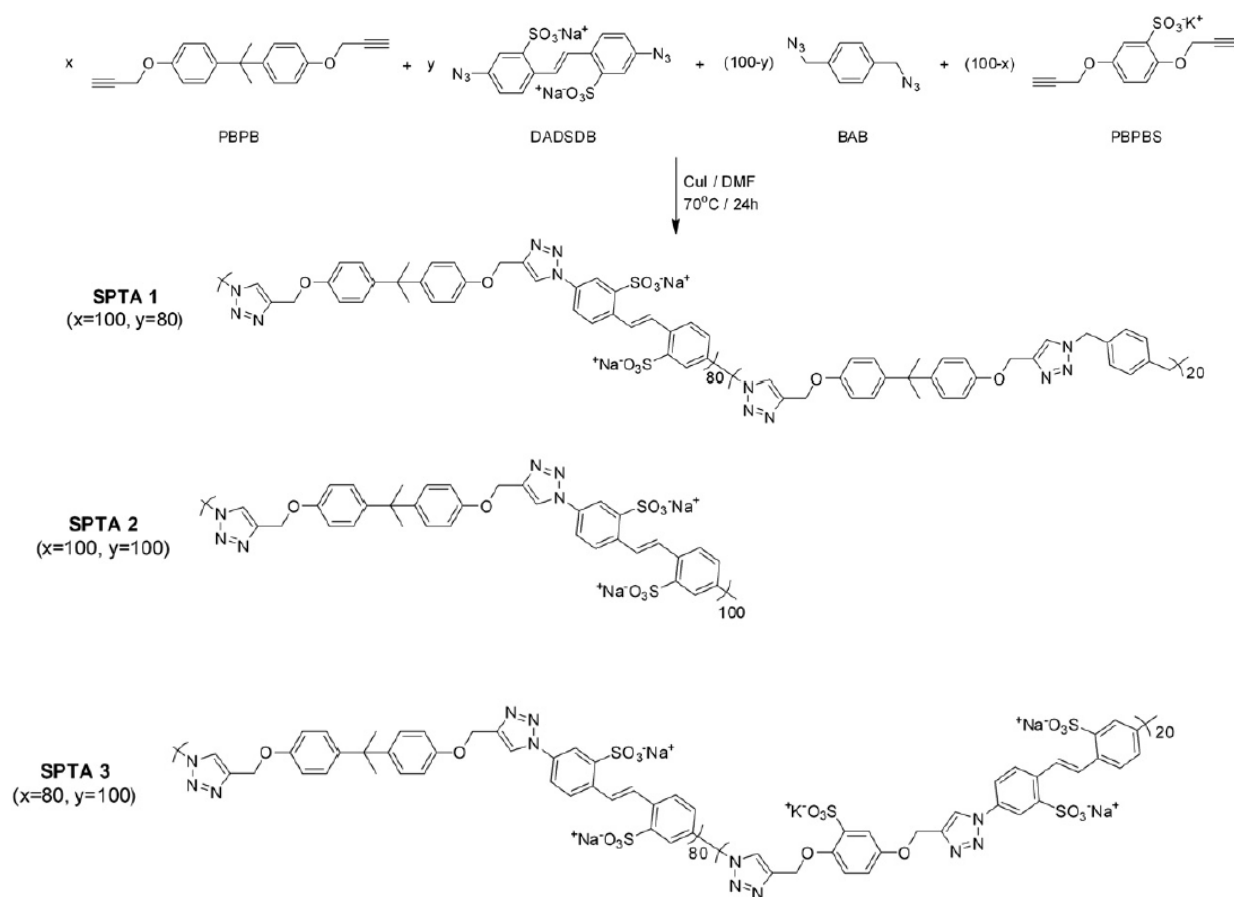


Схема 21. Синтез некоторых линейных СПТА¹⁰⁸.

2.3. Тестирование мембран на основе СПНИ и СПТА в МЭБ

Мембраны из СПНИ и СПТА могут работать в НТТЭ. В этих ТЭ со стороны анода подается водород, как правило, увлажненный, или раствор метанола в воде, а со стороны катода – кислород или воздух, с увлажнением или без него.

НТТЭ, работающие на метаноле, предполагается использовать в переносных устройствах благодаря их высокой плотности энергии и более удобному в обращении виду топлива¹¹⁹. Мембраны на основе СПНИ перспективны для их применения именно в метанольных НТТЭ, поскольку они гораздо менее проницаемы для метанола по сравнению с Nafion[®] и сульфированными полиариленэфирами^{119, 120}.

Сборке и работе МЭБ на основе полинафтоиленимидных мембран посвящено небольшое количество публикаций.

Okamoto с соавторами исследовал поведение этих мембран как в водородных, так и в метанольных ТЭ. Этими исследователями были собраны и протестированы водородные МЭБ с мембранами из линейных и сетчатых со-СПНИ^{10, 121}. На **Схеме 22** изображено строение этих

со-СПНИ. Такие МЭБ показали хорошие результаты, сравнимые с Nafion® 112 и даже в некоторых случаях превосходящие мембрану сравнения. Они проработали в течение 300 ч при температуре 90 °С и давлении 0,3 МПа с увлажнением газов при напряжении 0,75 В и плотности тока 0,5 А/см². Их характеристики все же снижались в процессе работы, а скорость снижения составляла 20 мкВ/ч¹⁰.

Такие МЭБ показали хорошие результаты, сравнимые с Nafion® 112 и даже в некоторых случаях превосходящие мембрану сравнения. Они проработали в течение 300 ч при температуре 90 °С и давлении 0,3 МПа с увлажнением газов при напряжении 0,75 В и плотности тока 0,5 А/см². Их характеристики все же снижались в процессе работы, а скорость снижения составляла 20 мкВ/ч¹⁰.

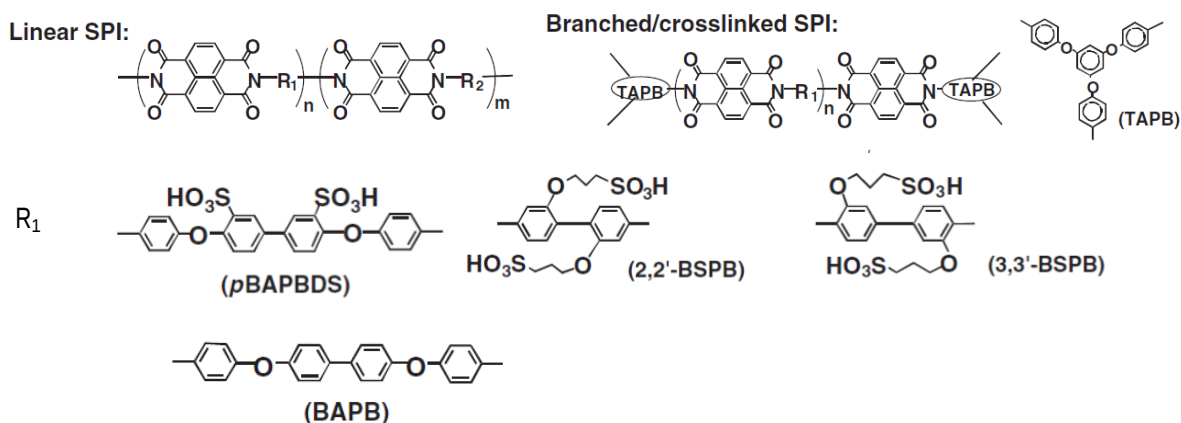
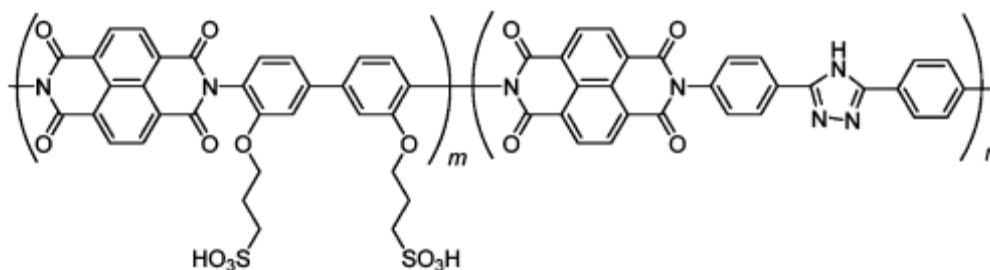


Схема 22. со-СПНИ, протестированные в МЭБ^{10, 121}.

На таких же мембранах были собраны и МЭБ, работающие на метаноле¹⁰.

Как уже было отмечено выше, Watanabe с соавторами собрали МЭБ, работающий на водороде и воздухе, на основе пленок из со-СПНИ следующего строения⁴⁶:



МЭБ тестировали при 80 °С, атмосферном давлении и плотности тока 0,2 А/см².

МЭБ на этой мембране проработал 5000 ч. НРЦ этого МЭБа в течение всего времени работы оставался постоянным и составлял около 0,95 В, что свидетельствует о том, что мембрана оставалась целостной все время работы МЭБ (Рис. 2).

Хотя при высоких влажностях СПНИ-мембраны показывают хорошие результаты в НТТЭ, при снижении влажности их проводимость начинает резко падать. Например, если переходить от относительной влажности 80% к 20%, то их проводимость уменьшается на 3 порядка⁸⁶. Такое поведение мембраны характерно для нефторированных материалов.

Композитные мембраны из СПНИ и неорганических оксидов кремния, титана, циркония обладают лучшей способностью удерживать влагу. Watanabe с соавторами разработал композитную мембрану, состоящую из СПНИ и наноразмерного оксида кремния (AEROSIL380®)⁸⁶. Эта мембрана была протестирована в МЭБ, работавшем на водороде и кислороде. Испытания проводились при 100% и 53% влажности подаваемых газов. Исследователи обнаружили, что при 100% влажности результаты на мембранах с SiO₂ и без него мало отличались, а при 53% относительной влажности композитные мембраны показывали более высокие значения плотности тока.

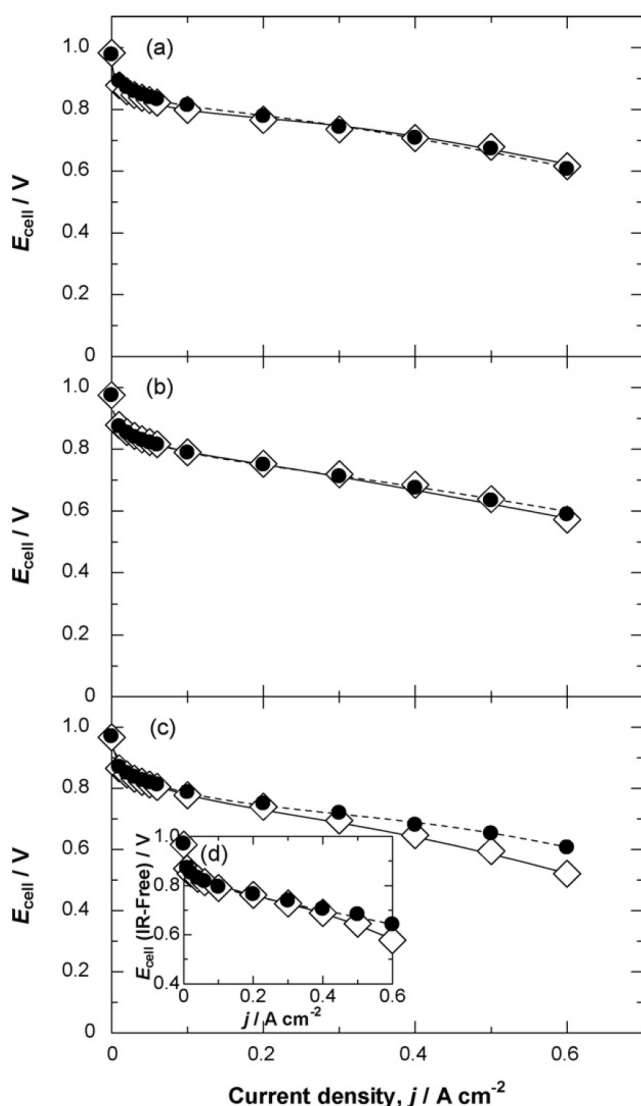


Рис 2. Вольтамперные характеристики мембран на Nafion[®] NRE212 и вышеуказанного СПНИ⁴⁶.

(•) – в начале теста

(◊) – в конце теста через 5000 ч

(a) – для мембраны из Nafion[®] NRE212 при увлажнении (100% отн. влажности) обоих газов (H₂ и воздуха)

(b) – для мембраны из СПНИ при увлажнении обоих газов

(c) - для мембраны из СПНИ при увлажнении H₂, воздух при 40% влажности.

По тестированию СПТА мембран в НТТЭ опубликованы пока что только исследования нашей лаборатории ¹²², однако есть данные о работе СПТА, допированного фосфорной кислотой, в высокотемпературном ТЭ ¹²³.

Таким образом, из обзора публикаций по протонпроводящим полигетероариленам для НТТЭ следует, что СПНИ являются доступным и перспективным материалом для мембран НТТЭ за счет отличных физико-механических характеристик, низкой газопроницаемости и проницаемости по метанолу, по сравнению с остальными протонпроводящими полимерами, они обладают также достаточно высокой протонной проводимостью.

Наибольших исследовательских усилий требует увеличение их гидролитической стабильности.

Необходимо создать более безопасную и экологически чистую технологию их получения.

В случае протонпроводящих СПТА основной задачей является разработка пленок на их основе, обладающих достаточно хорошими физико-механическими характеристиками.

Решению этих вопросов посвящено данное исследование.

3. Обсуждение результатов

В литературном обзоре рассмотрены основные проблемы в области разработки протонпроводящих мембран для НТТЭ на основе СПНИ и СПТА и идеи, направленные на их решение.

В рамках проведенных исследований получены новые пленочные материалы, перспективные для их использования в НТТЭ. С этой целью решены следующие проблемы:

- был разработан метод синтеза ПНИ с функциональными группами, в котором в качестве растворителя используется нетоксичный ДМСО
- были исследованы возможности полимераналогичных превращений ПНИ с гидрооксигруппами в реакциях с такими алкилирующими реагентами, как пропансультон, бромдифторэтилацетат, пропаргилбромид, бромпропансульфонат натрия в апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО, N-МП).
- был разработан метод получения линейных и сетчатых СПТА в апротонных полярных растворителях.

Вначале все предполагаемые реакции были подробно изучены на модельных соединениях, а затем перенесены на полимерные синтезы.

3.1. Модельные нафтоиленимиды

3.1.1. Получение модельных нафтоиленимидов

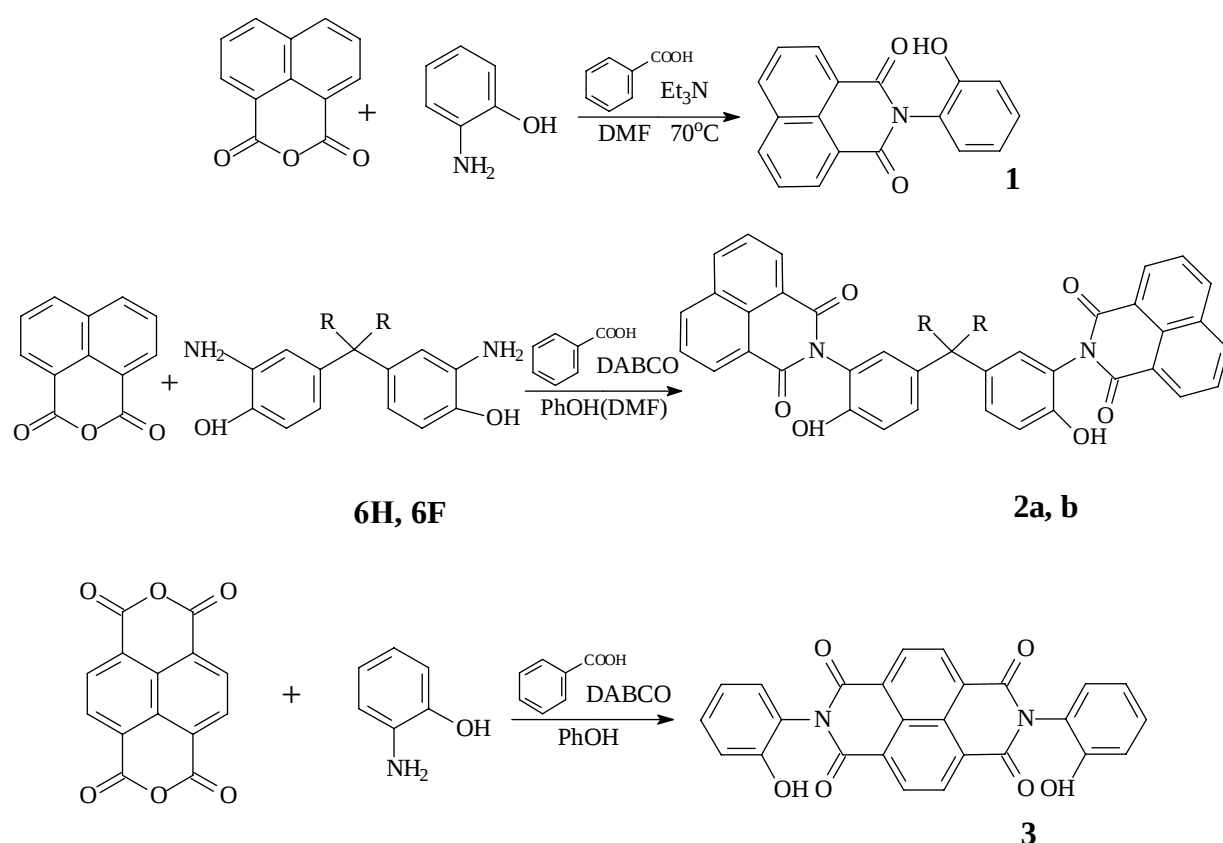
Для моделирования элементарного звена поли- *o*-(гидроксифенилен)нафтоиленимидов были синтезированы следующие соединения: 6-членные имиды из ДНТК и *o*-аминофенола, ангидрида 1,8 – нафталиндикарбоновой кислоты и *o*-аминофенола, 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана (6Н), 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана (6F) (Схема 23).

Полученные в данной работе нафтоиленимиды описаны не были, за исключением 2-(гидроксифенил)1,8-нафтоиленимида (1) ¹²⁴.

Синтез модельных соединений (1, 2a, 2b, 3) проводился в апротонных полярных растворителях (ДМФА, N-метилпирролидон-2, ДМСО). Следует отметить, что в фенолах

реакция протекает существенно быстрее, а в случае полимерного синтеза приводит, как правило, к более высокомолекулярным полиимидам, но апротонные полярные растворители, в частности ДМСО, гораздо перспективнее для создания промышленного производства ПНИ.

Схема 23. Схема синтеза «модельных» нафтоиленимидов.



В качестве катализатора-кислоты использовалась бензойная кислота, катализатора-основания – триэтиламин, диазабициклооктан (DABCO). DABCO более удобен, чем триэтиламин, так как он не испаряется во время проведения реакции.

Было установлено, что реакции образования модельных соединений (**1**, **2a**, **2b**, **3**) в среде апротонных полярных растворителей протекают с количественным выходом.

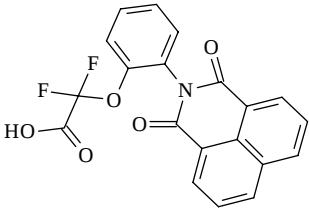
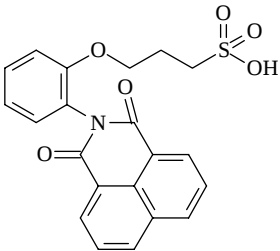
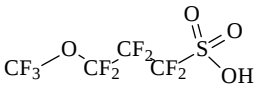
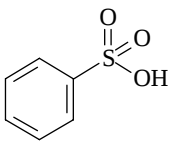
Модельный нафтоиленимид, несущий сульфогруппы на основе ангидрида 1,8 – нафталиндикарбоновой кислоты и БДСК был исследован ранее в нашей лаборатории¹²⁵. Очевидно, что нафтоиленимид на основе ангидрида 1,8 – нафталиндикарбоновой кислоты и ОДАС или СМДОТ должен получаться в аналогичных условиях.

3.1.2. Реакции модельных соединений ¹²⁶

Особое внимание в работе уделено исследованию модельных взаимодействий (о-гидроксифенилен)нафтоиленимидов (1, 2a, 2b, 3) с пропансульфоном, бромдифторэтилацетатом, пропаргилбромидом, бромопропансульфонатом натрия, поскольку в литературе не было обнаружено данных о получении подобных соединений.

Исследование взаимодействия гидроксигрупп нафтоиленимидов с бромдифторэтилацетатом представляет интерес также потому, что в литературе не было найдено упоминаний о протонпроводящих мембранах с перфторметилкарбоксигруппами. Для сравнения кислотности перфторметилкарбоксигрупп с сульфогруппами в нафтоиленимидах был проведен расчет их рКа в программе ACD/ChemSketch¹²⁷. По данным расчета значение этой величины для (1,8-нафтоиленимидо)феноксидифторуксусной кислоты вполне достаточно для того, чтобы предположить наличие протонной проводимости у полимеров с подобными группами (Таблица 1).

Таблица 1. Расчетные значения рКа для некоторых групп.

Вещество	Значение рКа
	-1,17
	-1,96
	-5,09
	-0,6

Очевидно, что из проделанных расчетов следует реальная возможность получения протонпроводящих материалов на основе ПНИ, в которых ионогенные группы находились бы в боковых цепях.

По литературным данным (см. литературный обзор ^{10, 18, 24}) это наиболее гидролитически стабильные СПНИ. Были выбраны 3 варианта таких групп: 1) гидроксиалкилсульфогруппы, 2) перфторметилкарбокисильные группы, 3) фениленсульфогруппы, связанные с основной цепью через оксиметилтриазольные фрагменты. Реакции модельных соединений рассматриваются далее.

А) Взаимодействие с пропансультоном и бромпропансульфонатом натрия

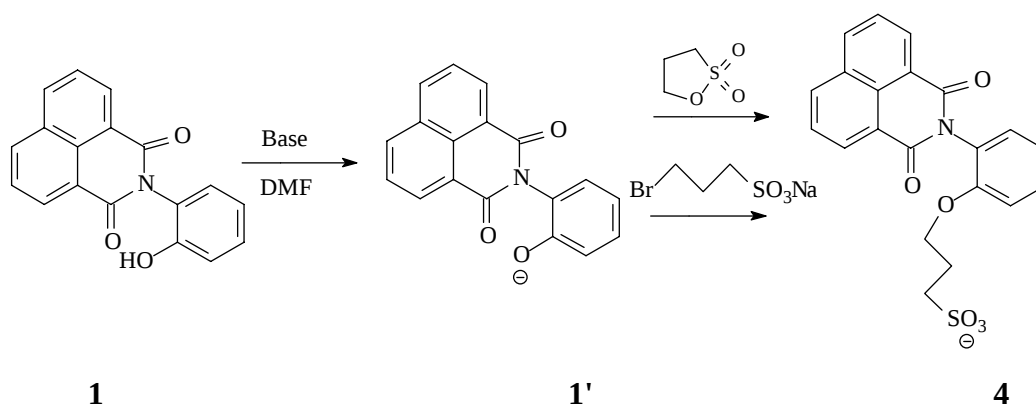


Схема 24. Взаимодействие (1) с пропансультоном и бромпропансульфонатом натрия.

Модификация простейшей модели (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимида (1) пропансультоном и бромпропансульфонатом натрия протекает с количественным выходом. Изменения, происходящие в реакции, можно отслеживать с помощью ИК-спектроскопии (**Рис. 3**).

Алкилирование модельных соединений (2а, 2b) пропансультоном и бромпропансульфонатом натрия проводилось в таких же условиях (**Схемы 25, 26**).

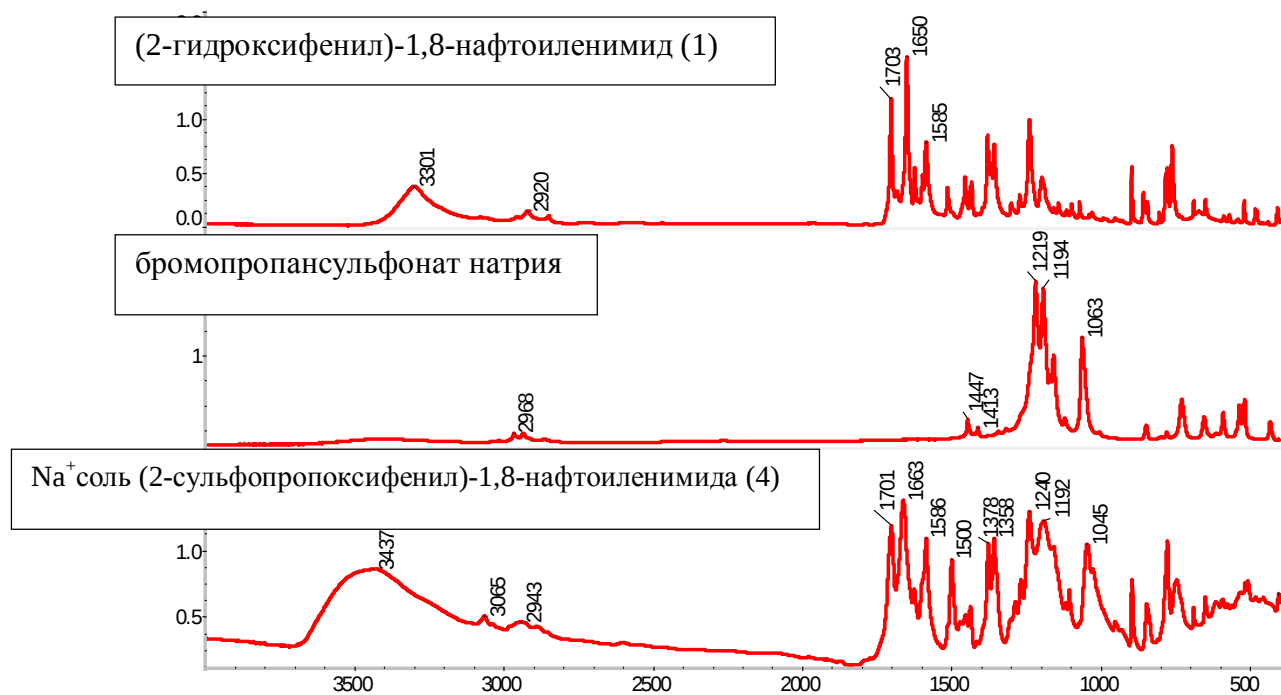


Рис 3. Изменение ИК-спектра после присоединения бромпропансульфоната натрия к (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимиду (1).

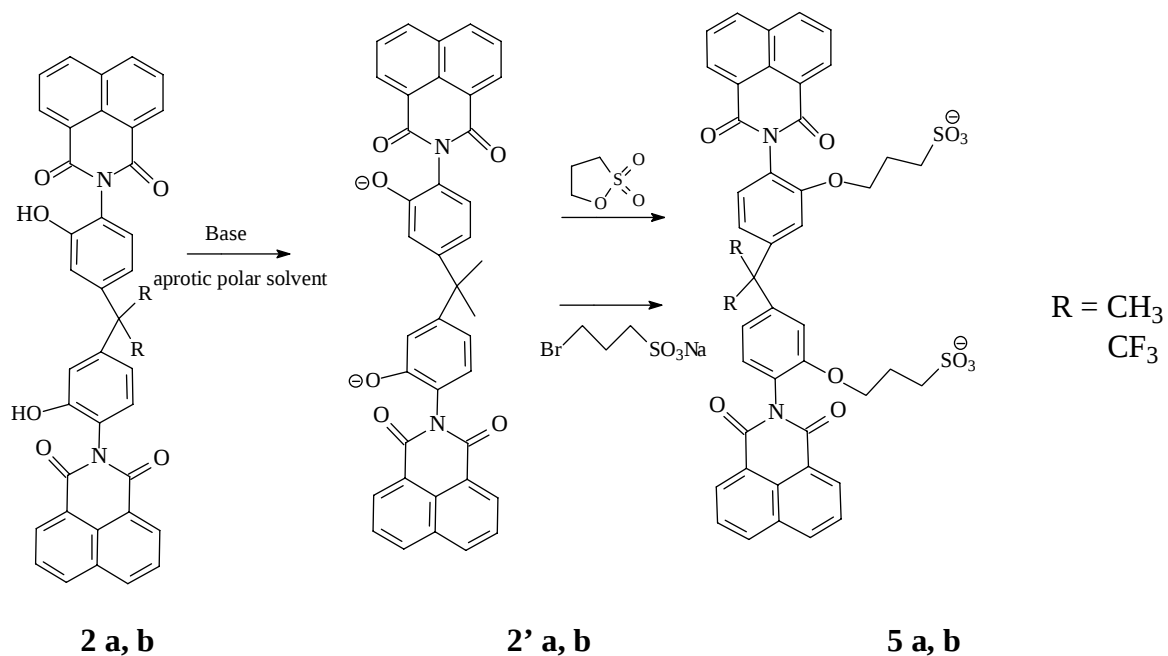


Схема 25. Модификации модельных соединений (2 a, b) пропансультоном и бромпропансульфонатом натрия.

На бис-моделях бис(2-гидроксифенил)-1,4,5,8-нафтоилендиимиде (3) и имидах 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана, 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана и 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты (2а, б) довести реакцию алкилирования до полного замещения не удалось.

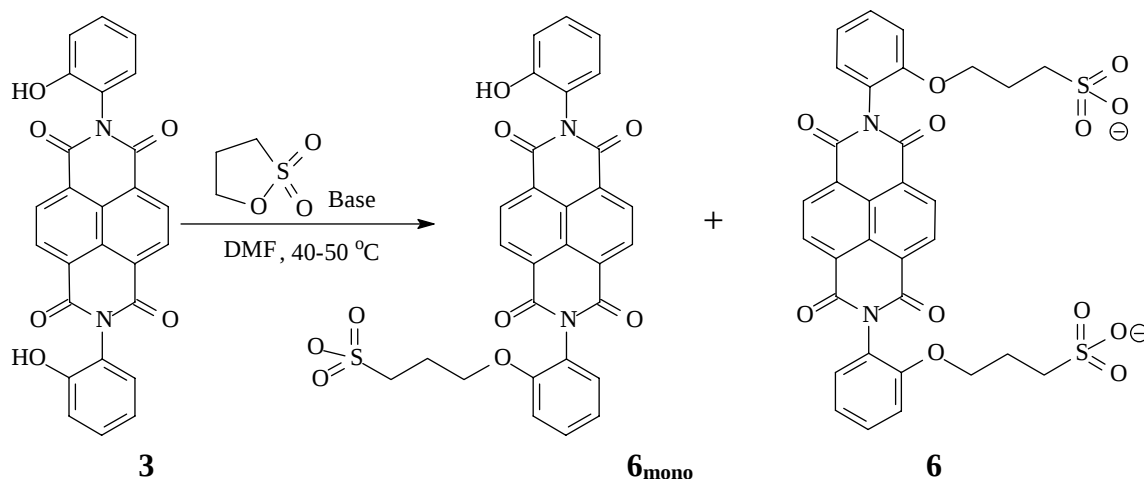


Схема 26. Модификация модельного соединения (3) пропансультоном.

При алкилировании модельных соединений бромпропансульфонатом натрия была достигнута более высокая степень превращения по сравнению с реакциями алкилирования пропансультоном.

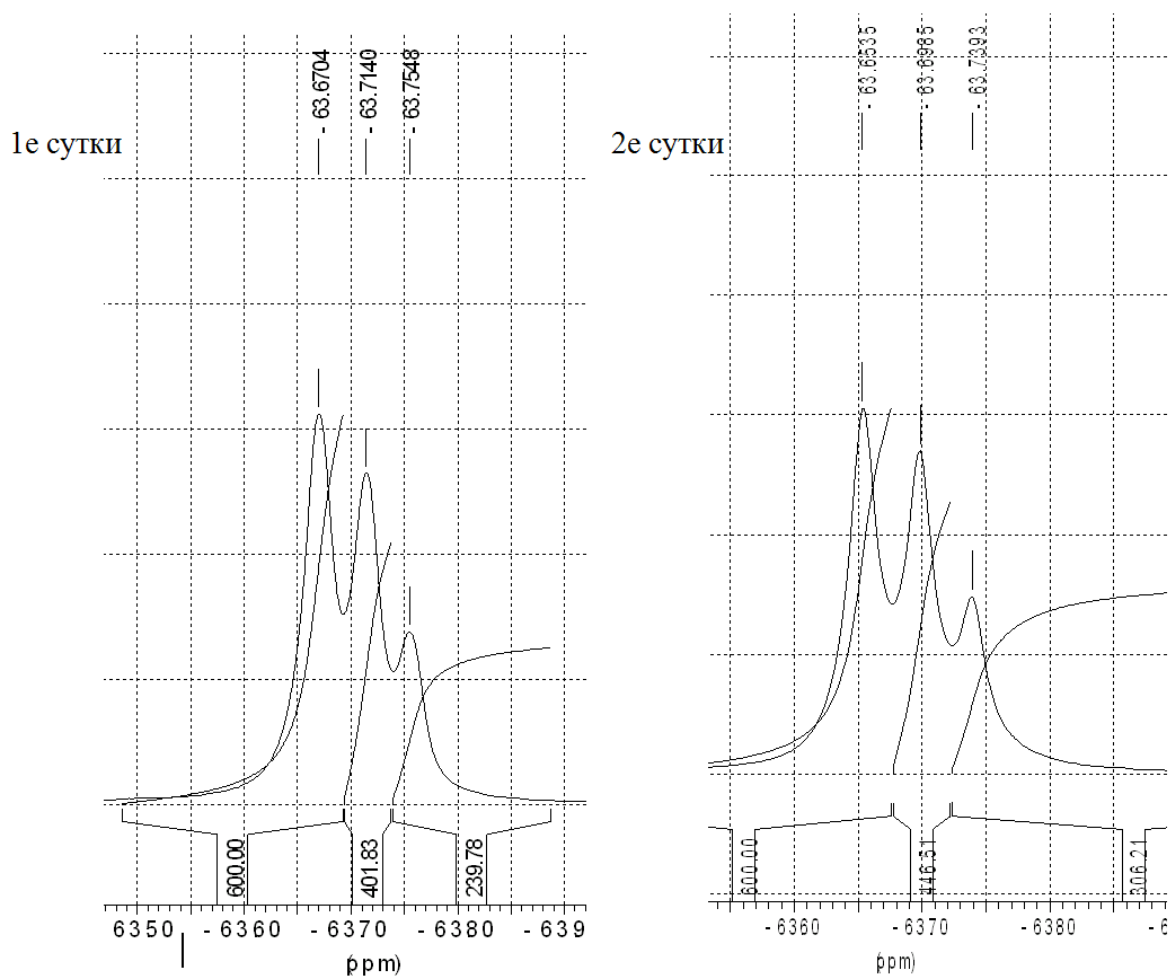
Такой результат может быть связан с тем, что пропансультон способен взаимодействовать с водой¹²⁸, остающейся в растворителе и попадающей в реакционный раствор из воздуха, давая гидроксипропансульфокислоту.

Вполне возможно, что пропансультон взаимодействует и с растворителем (ДМФА). В пользу невысокой селективности реакций пропансультона при взаимодействии его с фенолятами говорит и то, что при проведении аналогичной реакции с бромпропансульфонатом натрия, кроме простейшей модели, высокий выход был получен также на имиде 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана и 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты (2а). 6F-модель (2б), что вполне логично, продемонстрировала более низкую реакционную способность, дав смесь ди- и монозамещенных продуктов.

Предполагалось также выяснить, влияет ли появление заместителя у гидроксигруппы на химический сдвиг в ¹⁹F ЯМР спектрах у трифторметильных групп в нафтоиленимиде (2б), поскольку представляется целесообразным контролировать протекание реакции по смещению сигнала трифторметильных групп в алкилированном продукте.

На приведенных ^{19}F ЯМР-спектрах реакционной массы при взаимодействии нафтоиленимида (2b) с пропансультоном (**Рис.4**) видно, что влияние замещения заметно сказывается на химических сдвигах трифторметильных групп.

Рис 4. Спектры ^{19}F реакционной массы при взаимодействии модельного соединения (2b) с пропансультоном:



Однако вряд ли это можно применить к процессу модификации полимера, так как в этом случае сигналы от разных звеньев, скорее всего, не будут разрешаться. По **Рис. 4** можно сделать вывод о том, что по каким-то причинам реакция резко замедляется через некоторое время, несмотря на невысокую степень замещения. Самое простое объяснение, высказанное также выше: пропансультон быстрее расходуется на побочные реакции, чем на основную.

Б) Взаимодействие с бромодифторэтилацетатом

В случае замещения гидроксигрупп в исследованных нафтоиленимидах (1, 2а, 2b) с бромдифторэтилацетатом реакция также не проходит до конца даже на простейшей модели (1) (Схема 27).

Из спектров ^{19}F ЯМР можно сделать вывод о том, что бромдифторэтилацетат расходуется на побочные реакции, поскольку в них появляются дополнительные сигналы, кроме отнесенных к бромдифторэтилацетату и (2-(этоксияцетилдифторокси)-фенил) – 1,8-нафтоиленимиду (7). Остается неясным, почему взаимодействие фенолята (1') с бромдифторэтилацетатом протекает только в течение первых суток, несмотря на присутствие эфира в реакционной массе еще в течение нескольких дней и добавление избытка основания для более полного депротонирования гидроксигрупп.

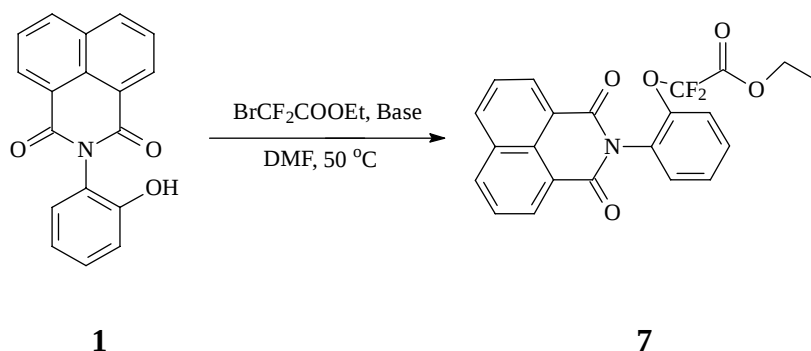


Схема 27. Взаимодействие (1) с бромодифторэтилацетатом.

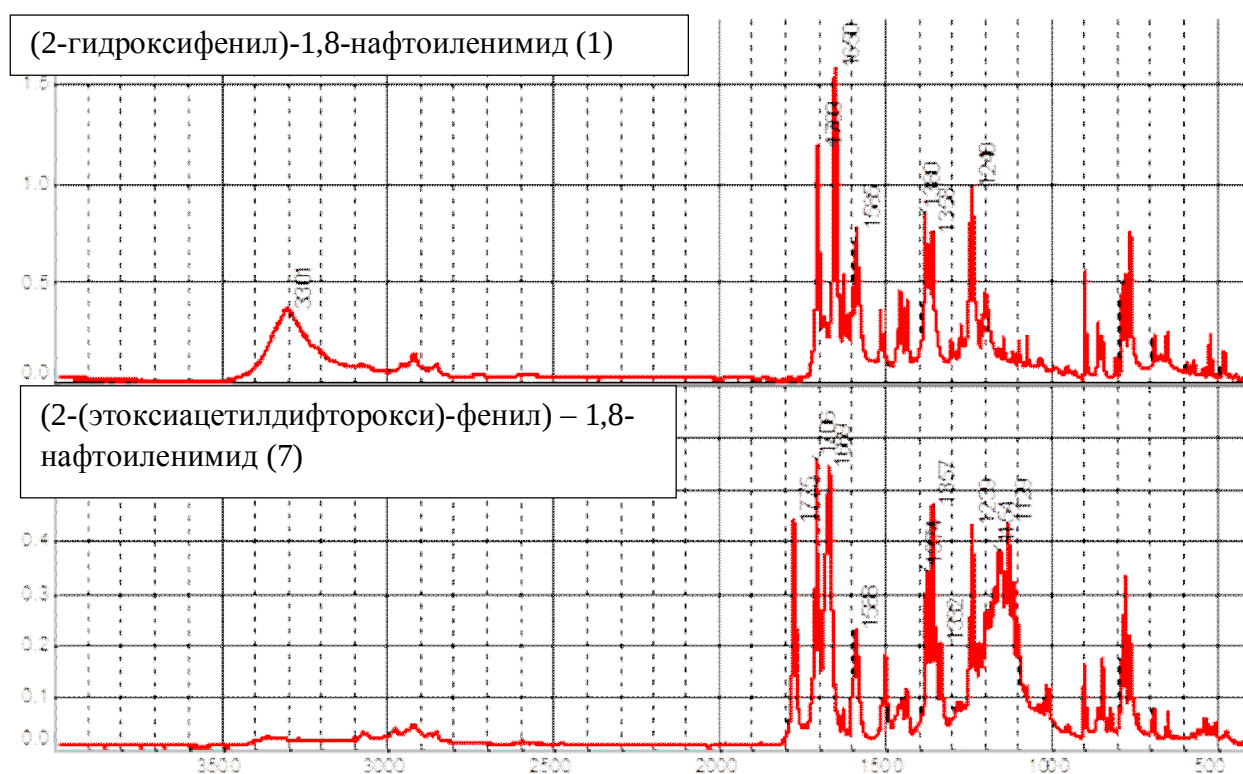
Для оптимизации процесса варьировалось соотношение реагентов и температура проведения реакции. В результате было установлено, что температура не оказывает сильного влияния на протекание реакции, хотя при повышенной температуре образуется несколько больше побочных продуктов; дополнительная очистка бромдифторэтилацетата перегонкой не оказывает никакого влияния. При изменении соотношений реагирующих компонентов оказалось, что избыток бромдифторэтилацетата заметно повышает выход целевого продукта (с 25% при использовании 2 экв. эфира бромдифторуксусной кислоты до 70% при использовании 4 экв.). Заметная разница в положении сигналов атомов фтора исходного и замещенного бромдифторэтилацетатов (-62,19 м.д. и -75,53 м.д. соответственно, спектры сняты в DMSO-d_6) дает возможность контролировать реакцию по ЯМР ^{19}F – спектрам. Количественная оценка затруднена, поскольку соотношение интегральных интенсивностей сигналов не всегда соответствует действительной глубине протекания целевой реакции. Возможно, интегрирование этих сигналов будет более адекватным при наличии в молекуле исходного

нафтоиленимида атомов фтора, с которыми и будут соотноситься сигналы, возникающие по мере протекания реакции.

Но при проведении аналогичной реакции на 6F-модельном соединении (2b) низкие степени замещения и наличие побочных продуктов не позволили проверить это предположение, даже при точном отнесении сигналов в ЯМР ^{19}F спектрах.

Была установлена возможность качественного контролирования протекания реакции по ИК-спектрам (Рис.5).

Рис 5. (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимид (1) и продукт его взаимодействия с бромодифторэтилацетатом (7).



В исходном нафтоиленимиде (1) ОН-группы имеют широкий сигнал при 3300 cm^{-1} . По мере замещения должны появляться полосы поглощения, характерные для простых эфиров, сложных эфиров и дифторметильных групп. В ИК-спектре (2-(этоксиацетилдифторокси)-фенил) – 1,8-нафтоиленимида (7) хорошо заметна новая по сравнению с исходным широкая полоса поглощения в области 1230-1100 cm^{-1} , характерная для дифторзамещенных соединений.

В этой области также проявляются сигналы простой эфирной связи. Карбонильная группа сложного эфира имеет полосу поглощения при 1775 см^{-1} .

Оптимизация методики получения о-(гидроксифенил)1,8-нафтоиленимида (1) привела не только к заметному повышению выхода продукта (7), но и к возможности выделить монокристаллы этого соединения и подтвердить его молекулярное строение с помощью РСА.

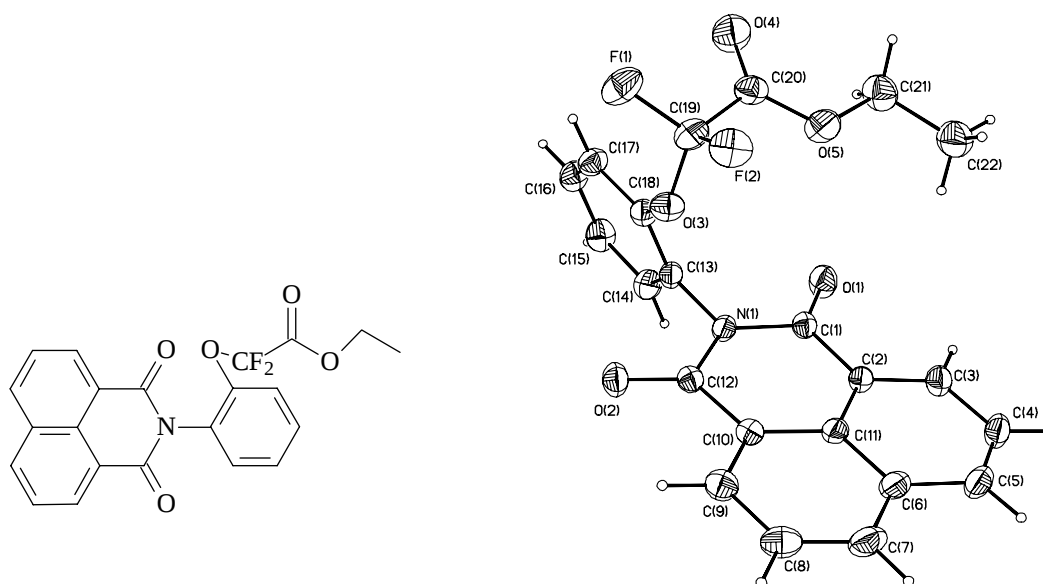


Рис. 6. Молекулярное строение продукта (7).

Также была охарактеризована кристаллическая упаковка молекул в (2-(этоксиацетилдифторокси)-фенил) – 1,8-нафтоиленимиде(7)¹²⁶.

Обсуждение кристаллической упаковки молекул в этом соединении будет приведено ниже, т.к. интересно сравнить ее с упаковкой в других, полученных нами кристаллах о-замещенных 1,8-нафтоиленимидах.

В) Реакции с пропаргилбромидом.

Пропаргилбромид оказался наиболее активным в реакциях замещения гидроксигруппнафтоиленимидов по сравнению с другими алкилирующими агентами (Схемы 28, 29). Например, дизамещенный продукт пропаргилирования на 6F-модели (2b) образуется с выходом 86%.

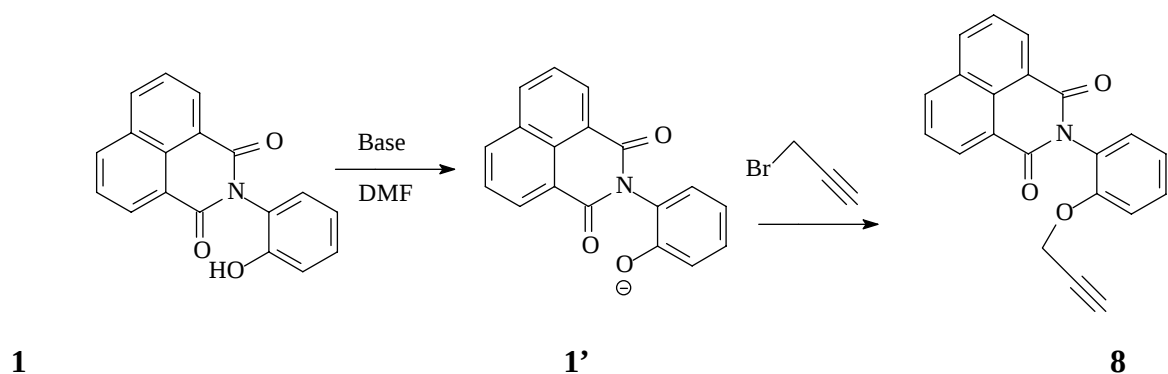


Схема 28. Взаимодействие (1) с пропаргилбромидом.

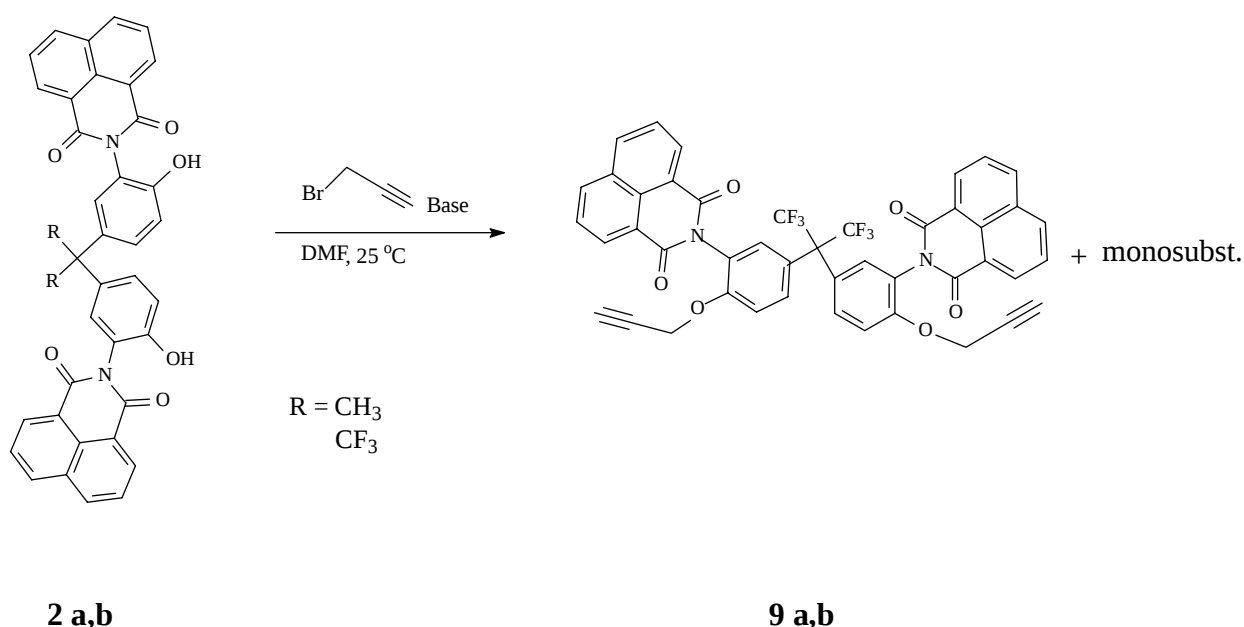
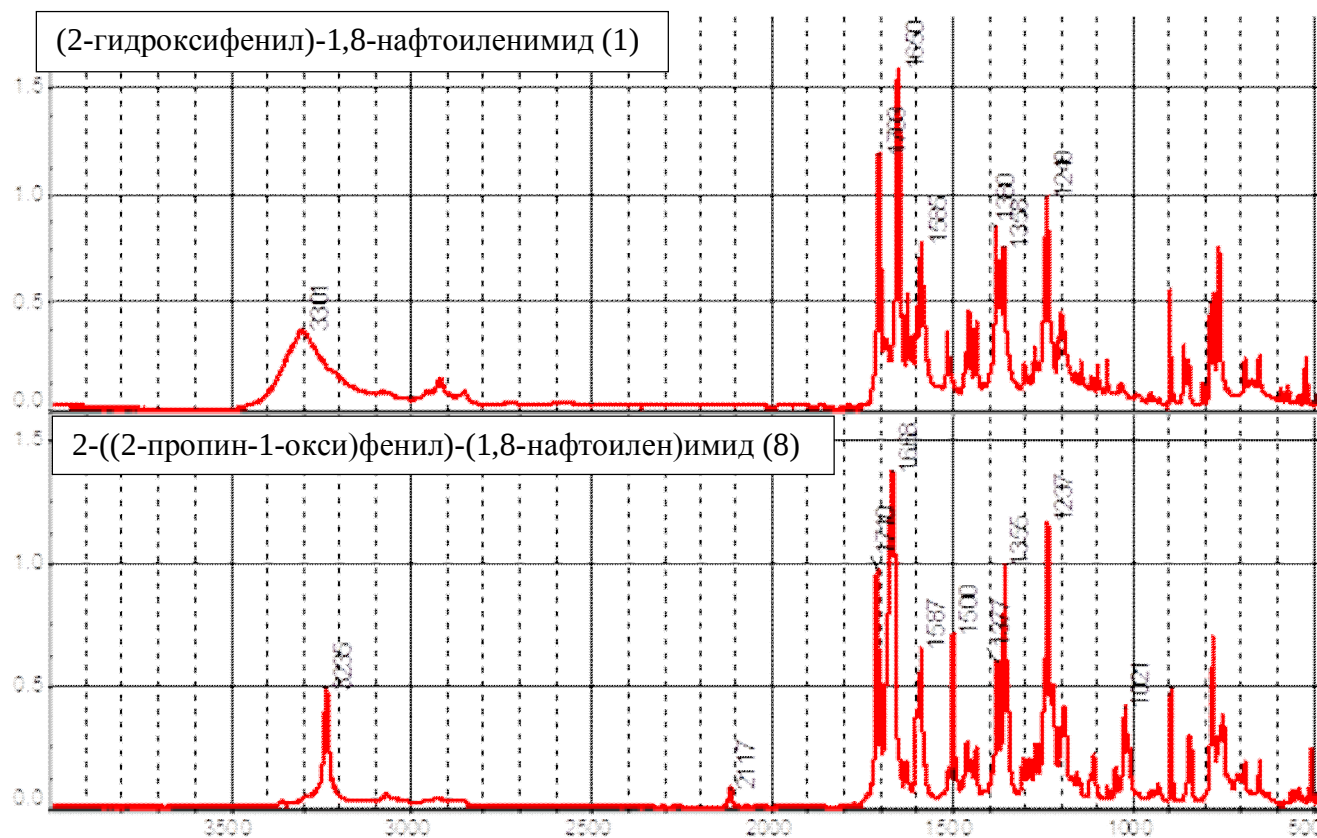


Схема 29. Взаимодействие (2 a,b) с пропаргилбромидом.

При проведении пропаргилирования представлялась интересной проверка возможности качественно оценивать протекание реакции по ИК-спектрам, поскольку гидроксигруппы и терминальные ацетилены имеют достаточно характерные полосы поглощения (**Рис. 7**). Оказалось, что взаимодействие гидроксигрупп с пропаргилбромидом приводит к заметному изменению ИК-спектра нафтоиленимида. В модифицированном соединении (8) исчезает широкий сигнал ОН-групп при 3300 см^{-1} , появляются характерные полосы поглощения заместителя, изменяется картина сигналов в области $1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$. В пропаргилированном нафтоиленимиде (8) отчетливо проявляется полоса при 3225 см^{-1} , соответствующая С-Н колебаниям терминальной ацетиленовой группы.

Рис 7. Изменение ИК-спектра после реакции (1) с пропаргилбромидом.



Строение 2-((2-пропин-1-окси)фенил)-(1,8-нафтоиленимид (8) также было подтверждено данными РСА (Рис. 8).

Сравнение кристаллической упаковки его молекул с другими о-замещенными 1,8-нафтоиленимидами будет приведено ниже.

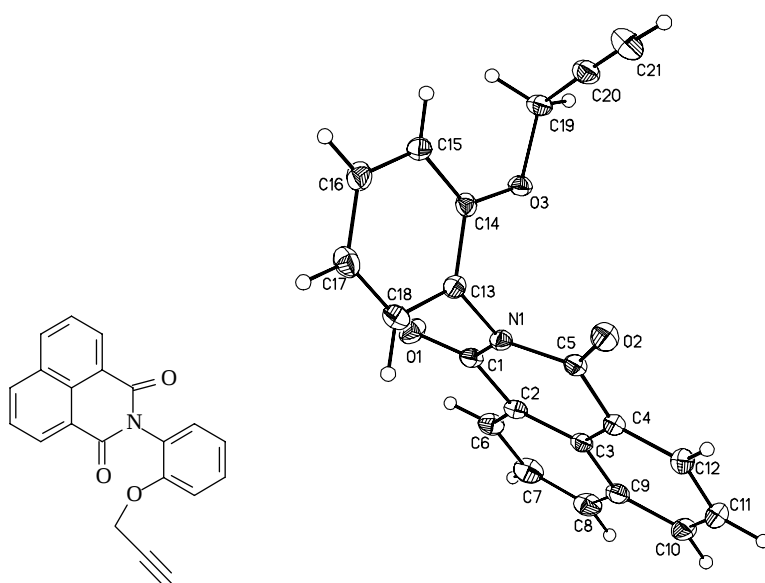


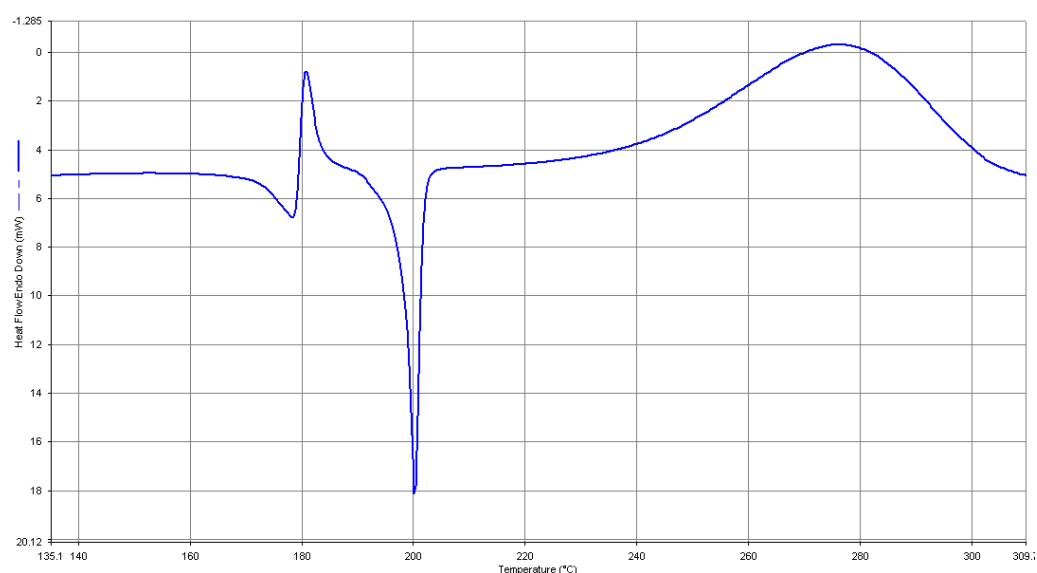
Рис 8. Молекулярное строение продукта (8).

Очевидно, что пропаргильные группы в полинафтоиленимидах можно использовать в качестве сшивающего агента и для химической модификации свойств полимерных материалов на их основе. В литературе есть сообщения о полимеризации и внутримолекулярной циклизации пропаргильной группы в ароматических соединениях ¹²⁹.

Методом ДСК была определена вероятная температура, при которой происходит эта реакция (**Рис. 9**). Навеска (2-(2-пропин-1-гидрокси)фенил)-1,8-нафтоиленимида (8) нагревалась от комнатной температуры до 350 °С с заданной скоростью. Во время нагрева измерялась теплоемкость навески. Пики, отображающие поглощение тепла, приписывались плавлению, выделение тепла - протеканию реакции. По графику видно, что при 178 °С начинается плавление (эндотерма), которое сопровождается протеканием реакции (экзотерма). Затем возможный продукт реакции плавится при 200 °С и при 275 °С опять происходит еще один процесс, протекающий с выделением тепла, возможно, другая реакция.

Далее 2-((2-пропин-1-окси)фенил)-(1,8-нафтоилен)имид (8) был прогрет в течение нескольких часов при 180 °С, затем при 200 °С в токе аргона.

Рис 9. Изменение теплоемкости навески (2-(2-пропин-1-окси)фенил)-1,8-нафтоиленимида (8) при нагревании.



Полученный расплав, застывающий в стеклообразную массу, был проанализирован с помощью ИК-спектроскопии (**Рис.10**).

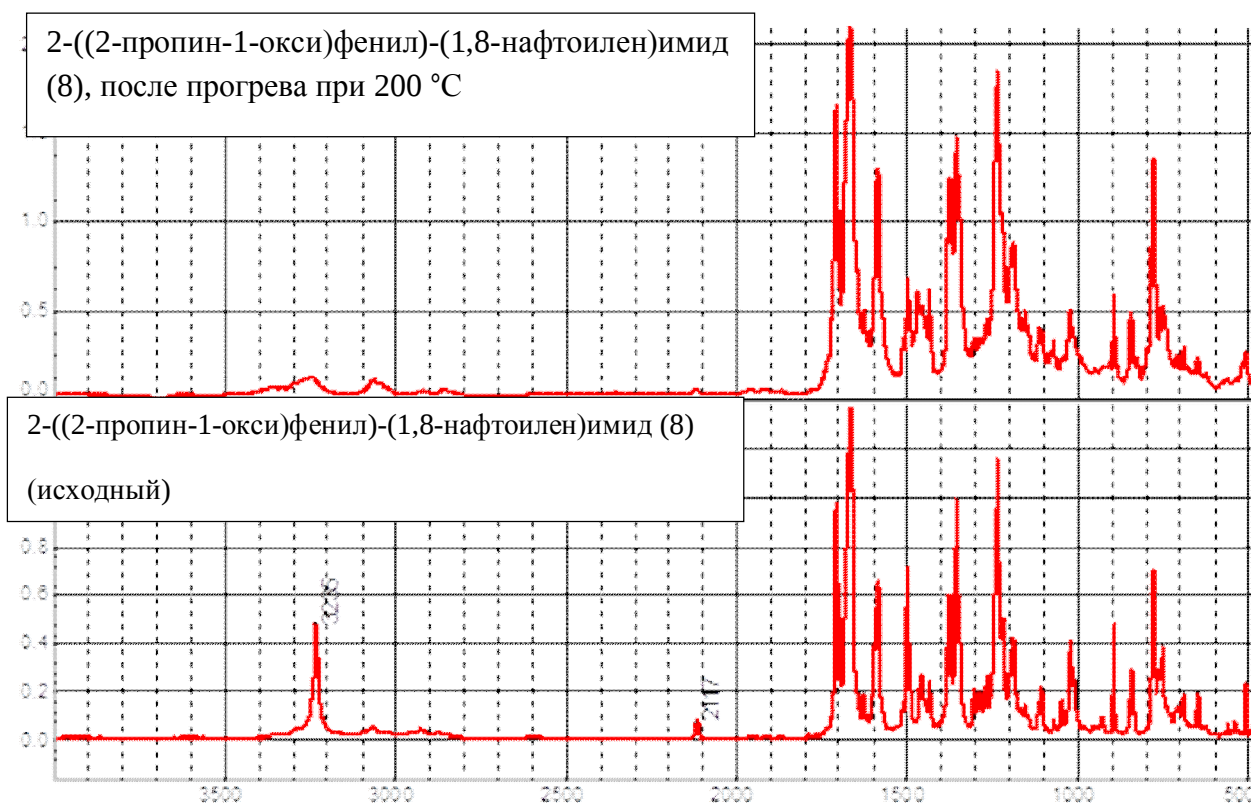


Рис 10. Изменения в ИК-спектре после прогрева (8) при 200 °C в токе аргона.

Исчезновение сигналов, соответствующих $\equiv\text{C}-\text{H}$ колебаниям при 3235 см^{-1} , и изменение картины сигналов в области $1500-500\text{ см}^{-1}$ позволило предположить, что эта реакция действительно протекает, но вполне возможно, что не только внутри-, но и межмолекулярно. Таким образом, например, после алкилирования полимера каким-либо реагентом с ионогенными группами непрореагировавшие оксигруппы можно пропаргилировать и затем термически сшить полимерные пленки, повысив таким образом их устойчивость в водной среде.

Г) Реакции пропаргилированных нафтоиленимидов с натриевыми солями азидосульфокислот

Для дальнейших превращений в пропаргилированные производные гидроксинафтоиленимидов можно ввести ионогенные группы, например, с помощью реакции 1,3-диполярного присоединения азидов к терминальным ацетиленам (так называемые “click”

реакции). По литературным данным эта реакция протекает, как правило, с высокими выходами и, при добавлении катализатора, соли Cu (I), региоселективно (**Схема 30**).

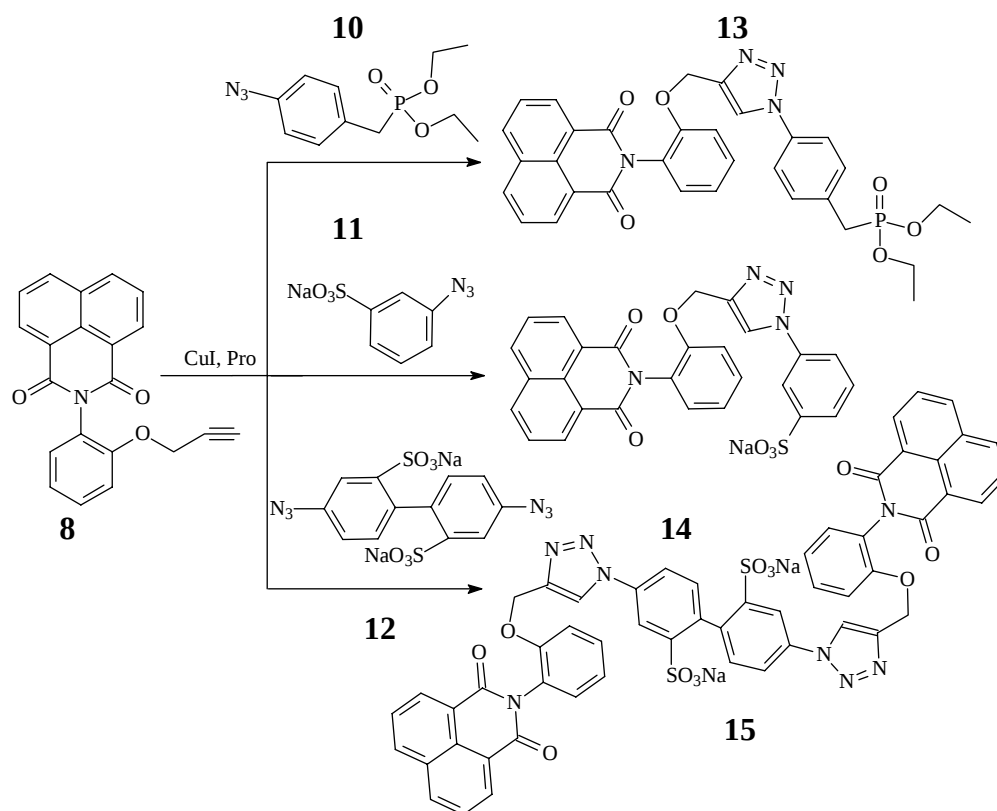


Схема 30. Реакция 1,3-диполярного присоединения различных азидов к (8).

В некоторых случаях существенное влияние на скорость реакции оказывает добавление третичного амина (обычно триэтиламина или пролина) или гетероциклического азотсодержащего соединения, способного координироваться с Cu (I)¹³⁰. В случае 2-((2-пропин-1-окси)фенил)-1,8-нафтоиленимида (8) скорость протекания реакции Хьюсгена существенно возросла при добавлении пролина.

Для проведения реакции 1,3-диполярного присоединения были синтезированы азиды (10, 11, 12). Эти соединения были получены с высокими выходами из соответствующих аминов в 2 стадии: 1) диазотирование, 2) взаимодействие солей диазония с азидом натрия.

Азидогруппа дает интенсивный сигнал в ИК-спектрах в области 2000-2400 см⁻¹¹³¹. В случае азидов, синтезированных в этой работе (для азидов с сульфогруппами) азидная группа проявлялась при 2100-2120 см⁻¹ (**Рис. 11**).

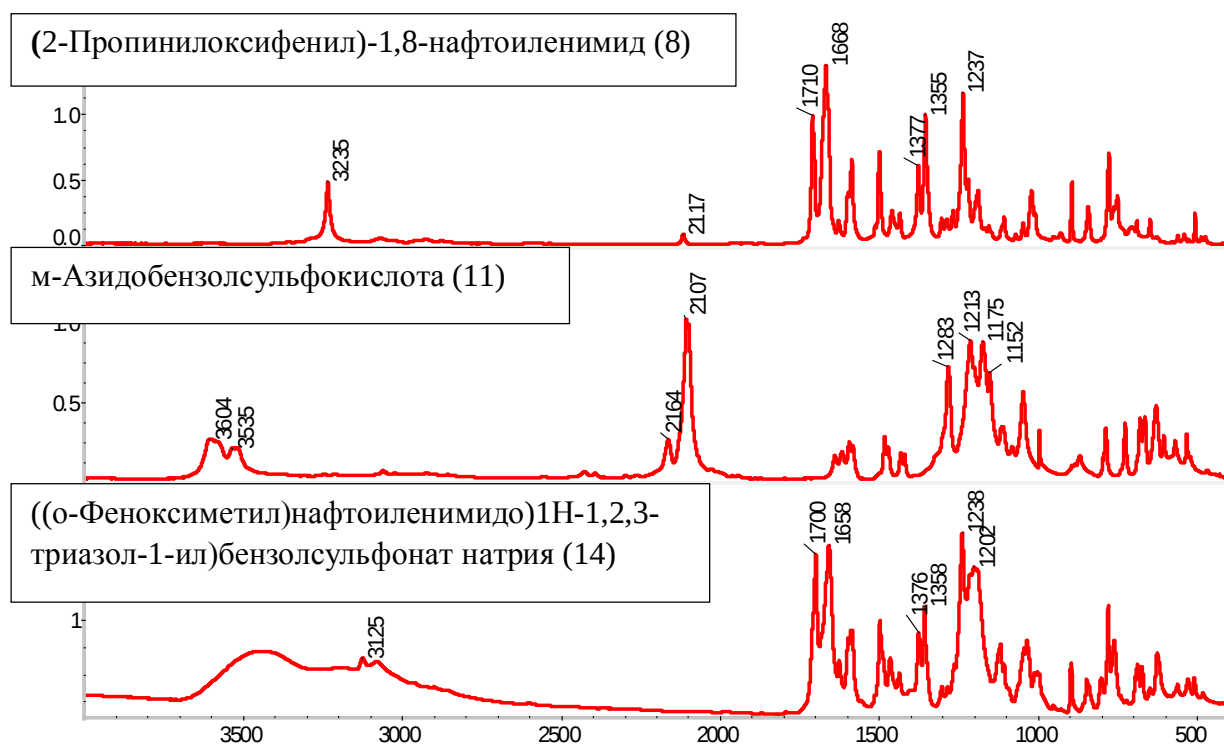


Рис 11. Изменение ИК-спектра после присоединения м-азидобензолсульфокислоты (11) к (2-пропилоксифенил)-1,8-нафтоиленимиду (8).

При присоединении азидов к пропаргильным группам модельных соединений ИК-спектры хорошо отображали происходящие превращения: сигналы от концевой тройной связи исчезали (**Рис.11**).

Диазиды в данном случае интересны тем, что они, реагируя с высокопропаргильрованным полимером, могут приводить к появлению поперечных сшивок между цепями макромолекул. Полимер, сшитый таким образом, не будет водорастворимым, несмотря на большую ионогенную емкость.

При проведении реакции 1,3- диполярного присоединения обнаружилось, что в данном случае она гладко протекает при добавлении пролина, причем одинаково с высокими выходами образуются как бис-, так и моно – триазолы (13, 14, 15). Данные РСА, полученные на монотриазоле (13) (**Рис.12**), а также данные ЯМР-спектров полученных замещенных триазолов (13, 14, 15) полностью подтверждают их химическое строение и региоселективность этой реакции.

Рентгеноструктурные исследования продуктов замещения (7, 8, 13) дают возможность сделать некоторые обобщения по поводу пространственного расположения молекул (арилен)-1,8-нафтоиленимидов, имеющих *o*-заместители в фенильном кольце, и способа упаковки их кристаллов.

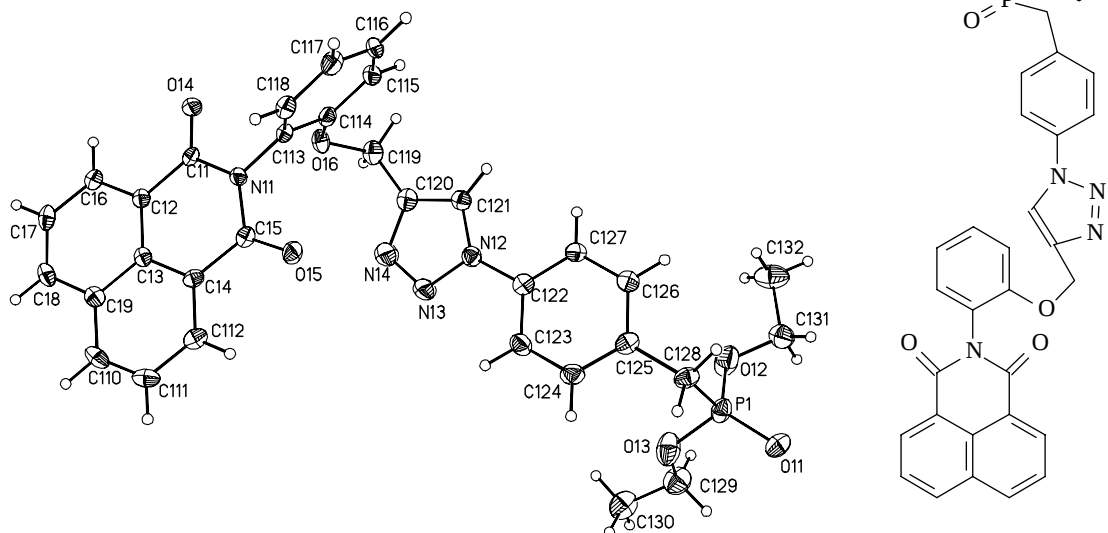


Рис. 12. Молекулярное строение продукта (13). Приведена одна из двух кристаллографически независимых молекул.

Строение *o*-(гидроксифенилен)-1,8-нафтоиленимидного остова во всех молекулах (**Рис. 6, 8, 12**) одинаково: трициклическая система плоская, фенильный цикл повернут по связи C-N на угол 108,9 (1), 95,3° (2), в двух кристаллографически независимых молекулах 103,2 и 102,3° (3). Длина связи C-N 1,438(2), 1,440(1), 1,441(3) и 1,450(3) Å в 1-3 соответственно. Отклонение атома кислорода, связанного с фенильным циклом, незначительно (0,01-0,09Å), средняя длина связи C(ph)-O 1,365Å. Увеличение разветвленности О-заместителя оказывает влияние только на угол поворота фенильного цикла относительно трициклической системы. Длины связей и валентные углы во всех молекулах имеют стандартные значения.

Упаковка молекул в кристаллических структурах (7, 8, 13) определяется π - π -стэкинг взаимодействием между ароматическими циклами и усложняется с увеличением числа ароматических циклов в молекуле (1,2→3).

Так, в структуре (8) объединяются две молекулы за счет π - π -стэкинг взаимодействия только между трициклическими фрагментами (расстояние между плоскостями $d = 3,35$ Å) с образованием межмолекулярных димеров (**Рис. 13**).

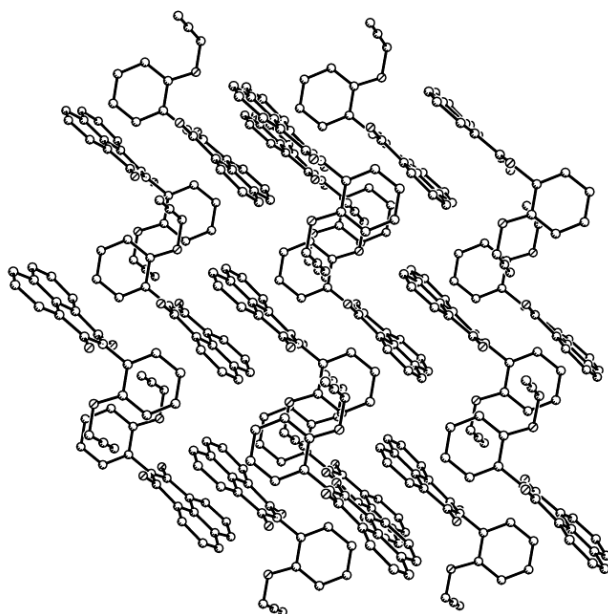


Рис.13. Кристаллическая структура (8).

В структуре (7) π - π - стэкинг взаимодействие наблюдается также между трициклическими фрагментами с образованием стопок молекул (**Рис. 14**), вытянутых вдоль оси a (расстояние между плоскостями $d = 3,40$ и $3,57$ Å).

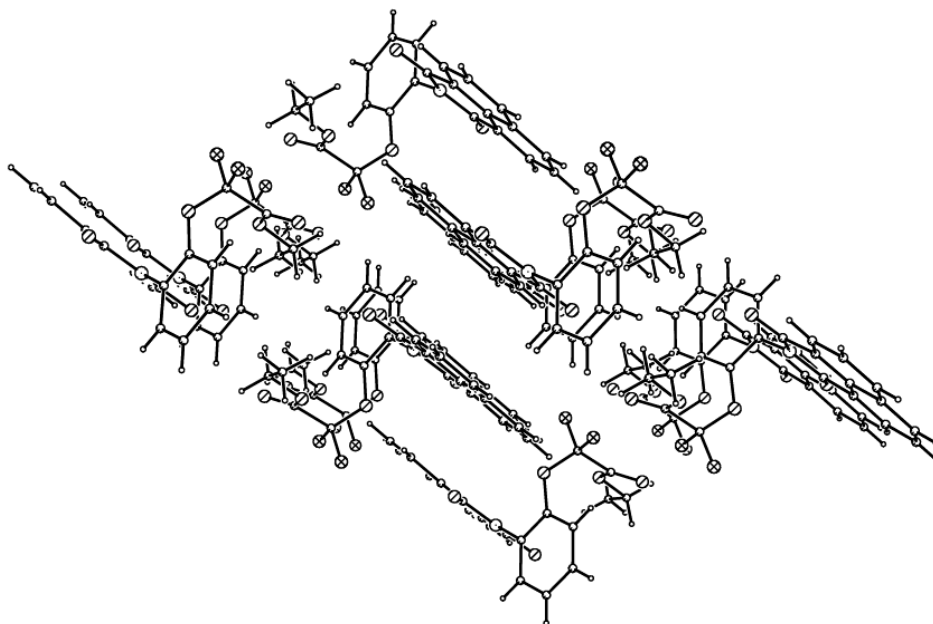


Рис.14. Кристаллическая структура (7).

В молекуле (13) фенил-триазольный фрагмент расположен ортогонально N-фенильному фрагменту, но параллельно трициклическому фрагменту (двугранный угол между плоскостями 4,0°). Это приводит к тому, что π - π -стэкинг взаимодействие осуществляется между всеми ароматическими фрагментами (межплоскостные расстояния 3,4-3,5 Å). В кристаллической структуре образуются сдвоенные слои (параллельные плоскости ab, разделяющиеся O=P(OEt)₂ заместителями (**Рис.15**).

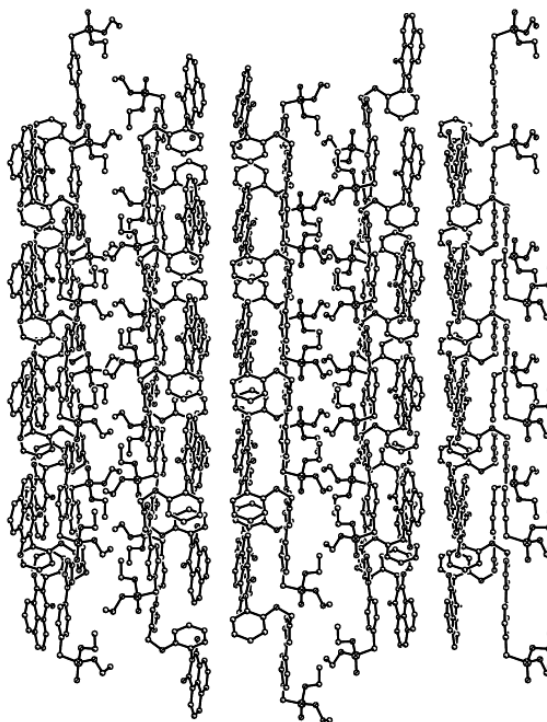


Рис. 15. Кристаллическая структура (13).

В итоге, возвращаясь к нашим целям, мы можем сделать заключение о том, что в настоящей работе найдены условия алкилирования гидроксигруппы в соединениях (1, 2a, 2b, 3) некоторыми функциональными реагентами, перечисленными выше. На основе полученных данных в дальнейшем исследовались соответствующие полимераналогичные превращения поли-(о-гидроксифенилен)нафтоиленимидов, описанные ниже.

3.2. Получение модельных 1H-1,2,3-триазолов¹⁰⁹

Как было отмечено в литературном обзоре: хотя и представляется возможным разработать СПНИ с повышенной устойчивостью к гидролизу, исключить взаимодействие имидного цикла

с водой в кислой среде невозможно. Одним из возможных путей решения этой проблемы представляется поиск новых полигетероариленов, в частности, политриазолов, получаемых с помощью Cu(I)-катализируемой реакции Хьюсгена - 1,3-диполярного присоединения азидов к терминальным ацетиленам. Эта реакция уже активно используется в полимерном синтезе в основном для модификации и функционализации полимеров¹⁰², также есть и публикации, посвященные синтезу линейных и разветвленных ПТА^{101-106, 108-118}. Для доказательства возможности синтеза полимеров сначала были подробно изучены закономерности протекания реакции Хьюсгена с азидами, содержащими сульфогруппы, на модельных соединениях (Схемы 31-32). Был получен ряд триазолов, моделирующих элементарное звено линейных или сетчатых ПТА:

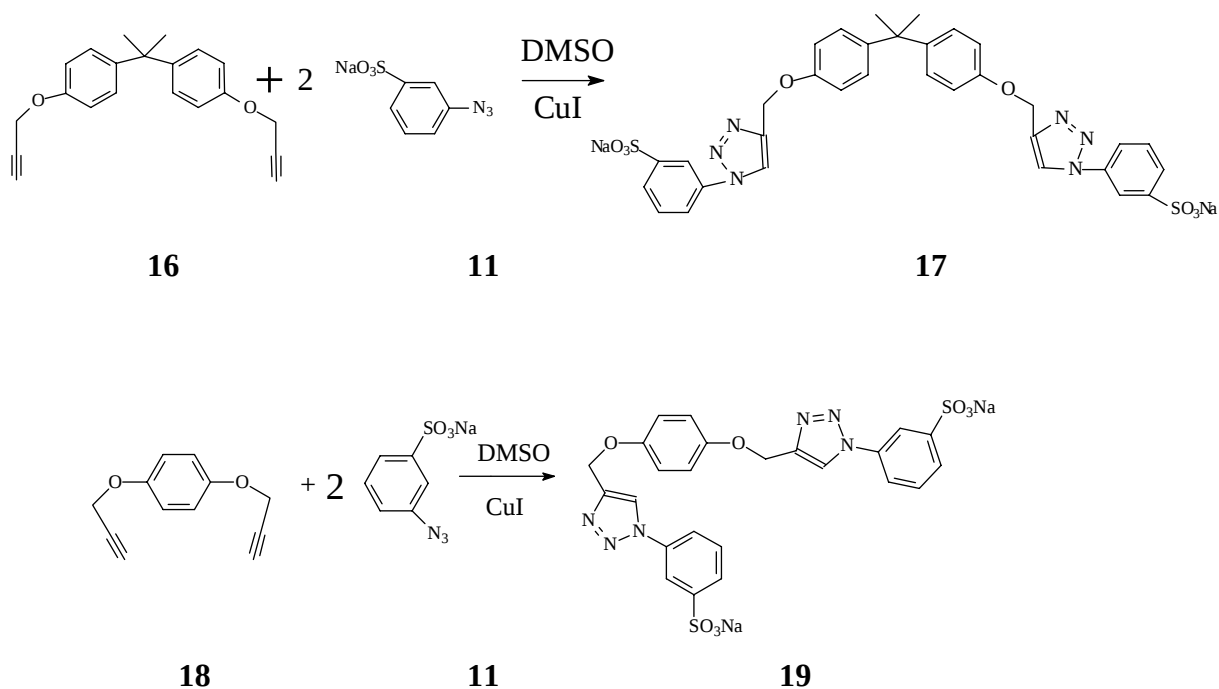


Схема 31. Получение модельных бис-триазолов.

Первые 3 мономера (16, 18, 20) были получены в нашей лаборатории по известным методикам^{132, 133}, ТЭБ (22) – коммерчески доступный реагент.

Триазолы (17, 19, 21, 23) на основе этих соединений были синтезированы при взаимодействии с м-азидобензолсульфонатом натрия в ДМСО при катализе иодидом меди (I) или смесью сульфата меди (II) с аскорбатом натрия.

Реакцию 1,3-диполярного присоединения 1,4-ди(пропаргилокси)бензола (18) с азидобензолсульфонатом натрия (11) пытались проводить в этаноле, но целевой продукт получался с очень низким выходом.

В модельных превращениях обнаружилось, что, хотя реакция легко идет в ДМСО и дает продукт с хорошим выходом, в осадке, выделенном из реакционной массы, все равно присутствует монозамещенный продукт. После дополнительной очистки бис-триазолы (17,19) были охарактеризованы данными ЯМР- и ИК-спектроскопии. По этим данным сигналы от ацетиленовых групп полностью отсутствовали.

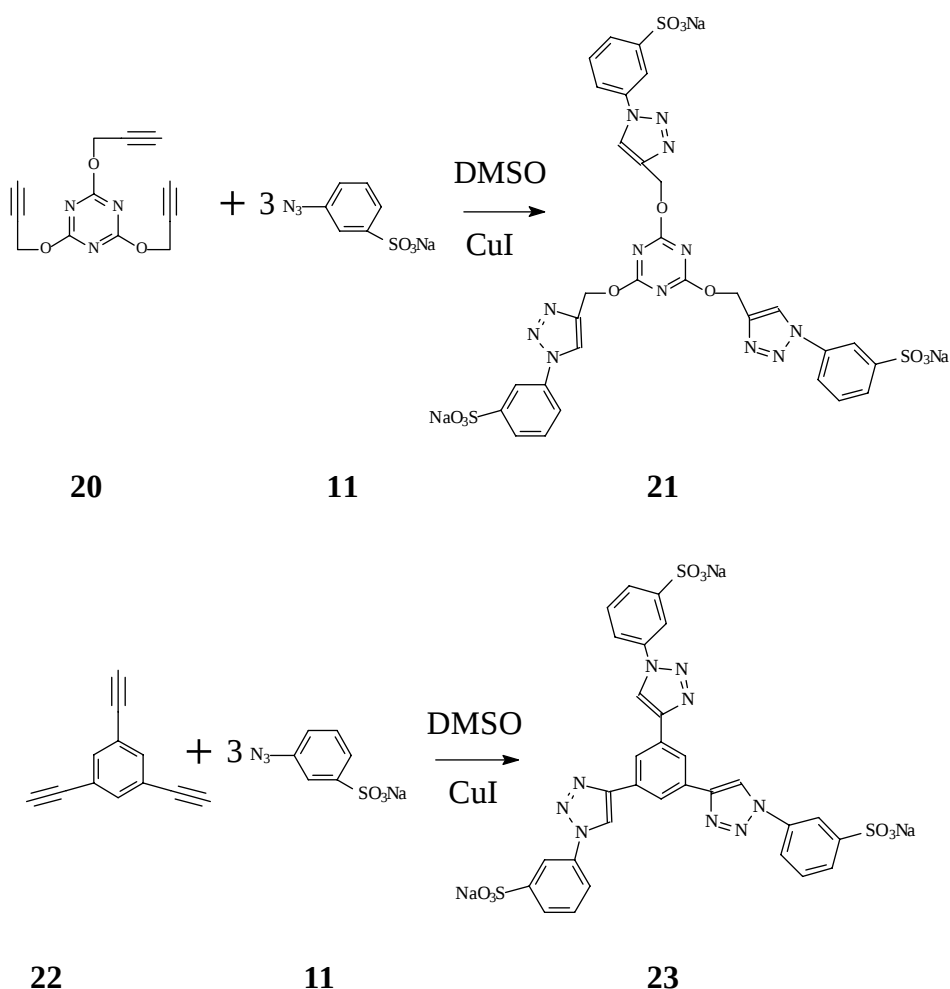


Схема 32. Получение модельных трис-триазолов.

Наиболее быстро протекало взаимодействие ТЭБ (22) с азидобензолсульфонатом натрия (11) в ДМСО при катализе иодидом меди (I) или смесью сульфата меди (II) с аскорбатом натрия. Однако небольшое количество моно- и дизамещенных продуктов все же

присутствовало в выделенном продукте. Вероятно, в реакционной массе образовывались или присутствовали вещества, которые затрудняли образование промежуточного комплекса с Cu (I).

Известно, что одним из замедляющих эту реакцию процессов является образование полиядерных комплексных соединений меди с алкинами. В таком случае азид не может попасть в координационную сферу ацетилида меди и прореагировать с ним. Образование этих полиядерных комплексов обратимо, но скорость целевой реакции заметно снижается. Также известно, что соединения Cu (I) термодинамически нестабильны и способны окисляться до Cu (II) или диспропорционировать в смесь аддуктов с Cu (II) и Cu (0). Эти соединения меди неактивны как катализаторы, а соли и комплексы Cu (II) даже ускоряют окислительное сочетание алкинов¹³⁴. Добавка аскорбата натрия способствует регенерации соединений Cu (I), однако его количество неодинаково в разных исследованиях¹³⁰.

Протекание реакции Хьюсгена с высокими, но не количественными выходами может препятствовать получению высокомолекулярных линейных политриазолов, однако это не мешает получению сетчатых ПТА с достаточно хорошими физико-механическими свойствами. Оба варианта: синтез линейных и синтез сетчатых ПТА были опробованы нами на практике. Протекание этой реакции хорошо отражается ИК-спектрами (Рис 16).

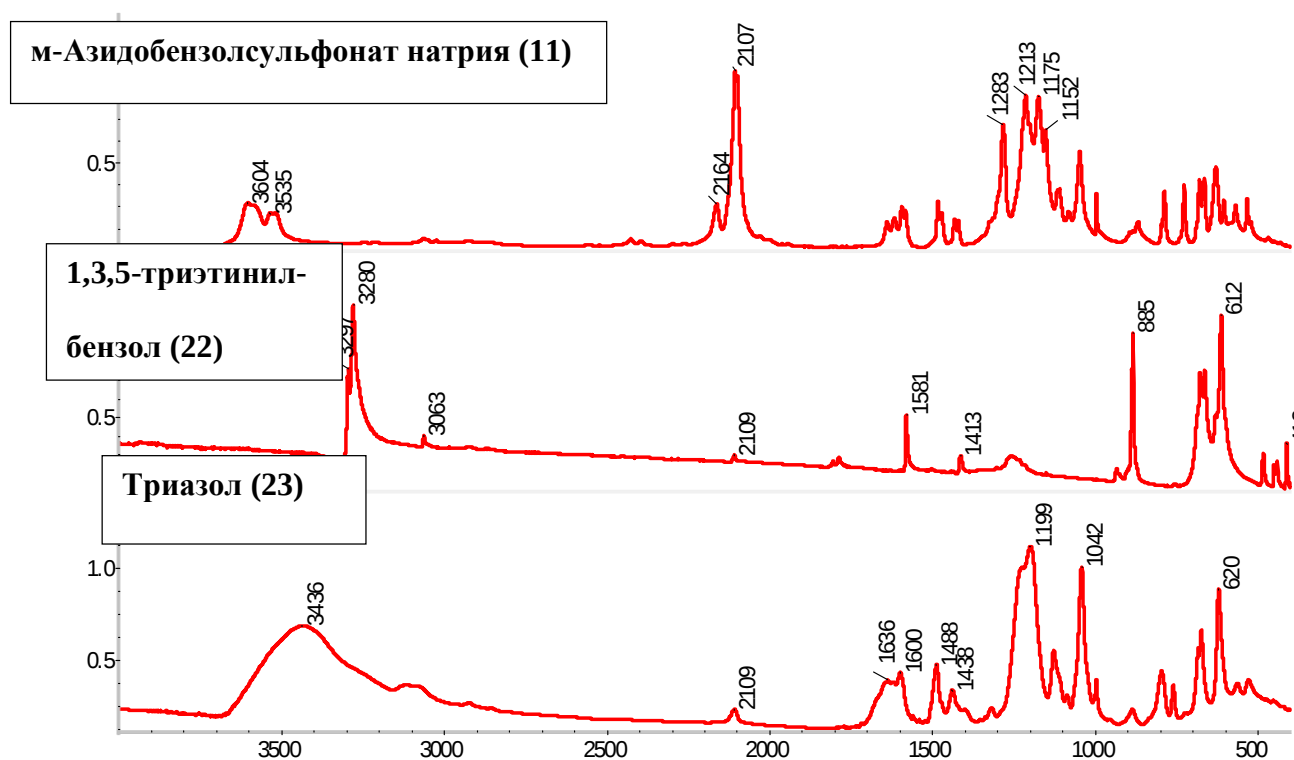


Рис 16. Изменение ИК-спектра при присоединении м-азидобензолсульфоната натрия (11) к 1,3,5-триэтинилбензолу (22).

3.3. Получение и свойства 1Н-1,2,3-политриазолов¹⁰⁹

Выбранные для синтеза СПТА мономеры представлены на **Схеме 33**.

Синтез линейных полимеров проводили при эквимольном соотношении диазида и диацетилен в среде ДМСО при 60-100 °С в присутствии 5-10 % мольных иодида меди (I) и суммарной концентрации мономеров 40-50% (**Схема 34**).

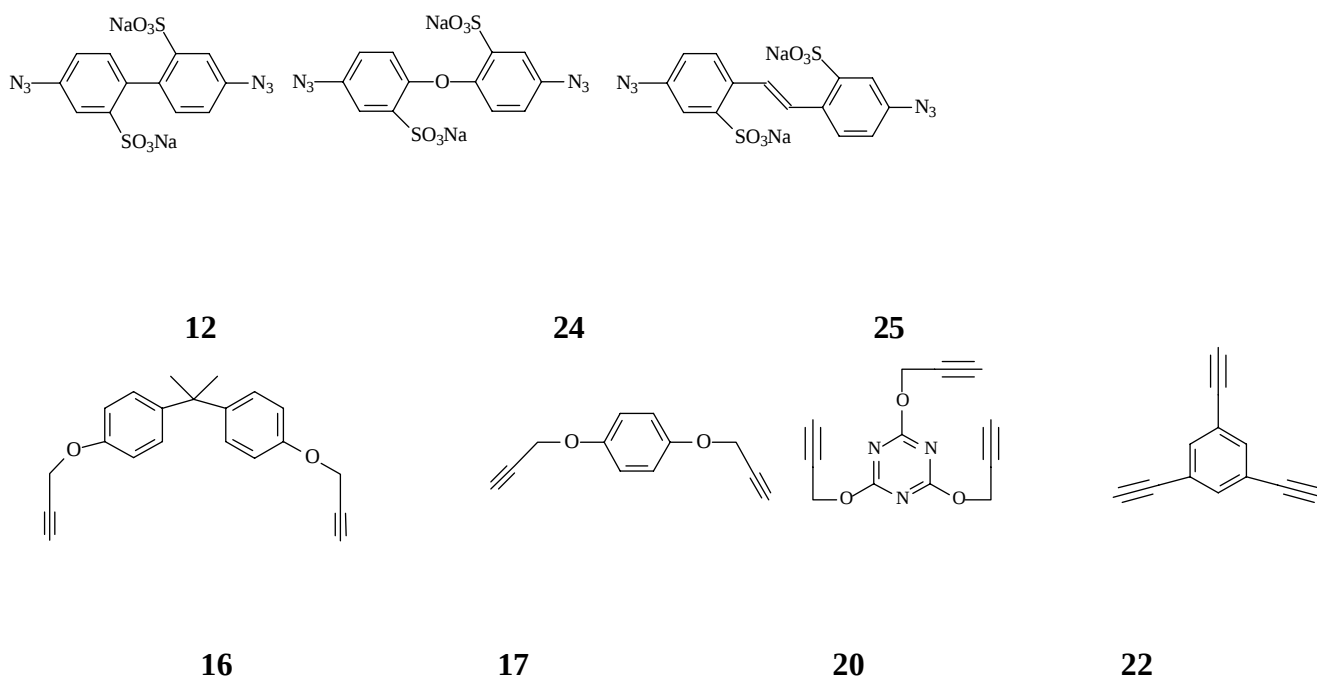


Схема 33. Строение мономеров для получения СПТА по реакции 1,3-диполярного присоединения диазидов к терминальным алкинам.

В процессе полимеризации в реакционный раствор периодически добавляли эквимольное по отношению к CuI количество аскорбата Na для регенерации одновалентной меди. По данным ИК-спектроскопии через 5 часов после начала реакции мономеров не оставалось. По окончании реакции вязкий раствор полимера разбавляли ДМСО до 5% и, либо осаждали изопропанолом, либо фильтровали и выливали на обогреваемую стеклянную подложку для получения пленок. Синтезированные полимеры после осаждения в виде порошков растворяются в апротонных диполярных растворителях (ДМФ, ДМСО, N-МП), в воде при нагревании, как в Na-солевой, так и H⁺-формах. Полученные СПТА были охарактеризованы, кроме данных ЯМР и ИК-спектроскопии, данными ТГА (**Таблица 2**) и ТМА (**Таблица 3**).

При сравнительно невысоких приведенных вязкостях: 0,4 - 0,8 дл/г (при C = 0,5 г/дл) все полимеры образуют снимающиеся с подложки пленки, которые могут быть переведены в H⁺-

форму при выдерживании в смеси MeOH/HCl (10:1 по объему). Гидратированные пленки на их основе значительно изменяют свои линейные размеры (на 20-40%) в зависимости от температуры и времени выдерживания в воде. Это может резко ограничивать возможность практического использования ППМ на их основе в ячейке ТЭ.

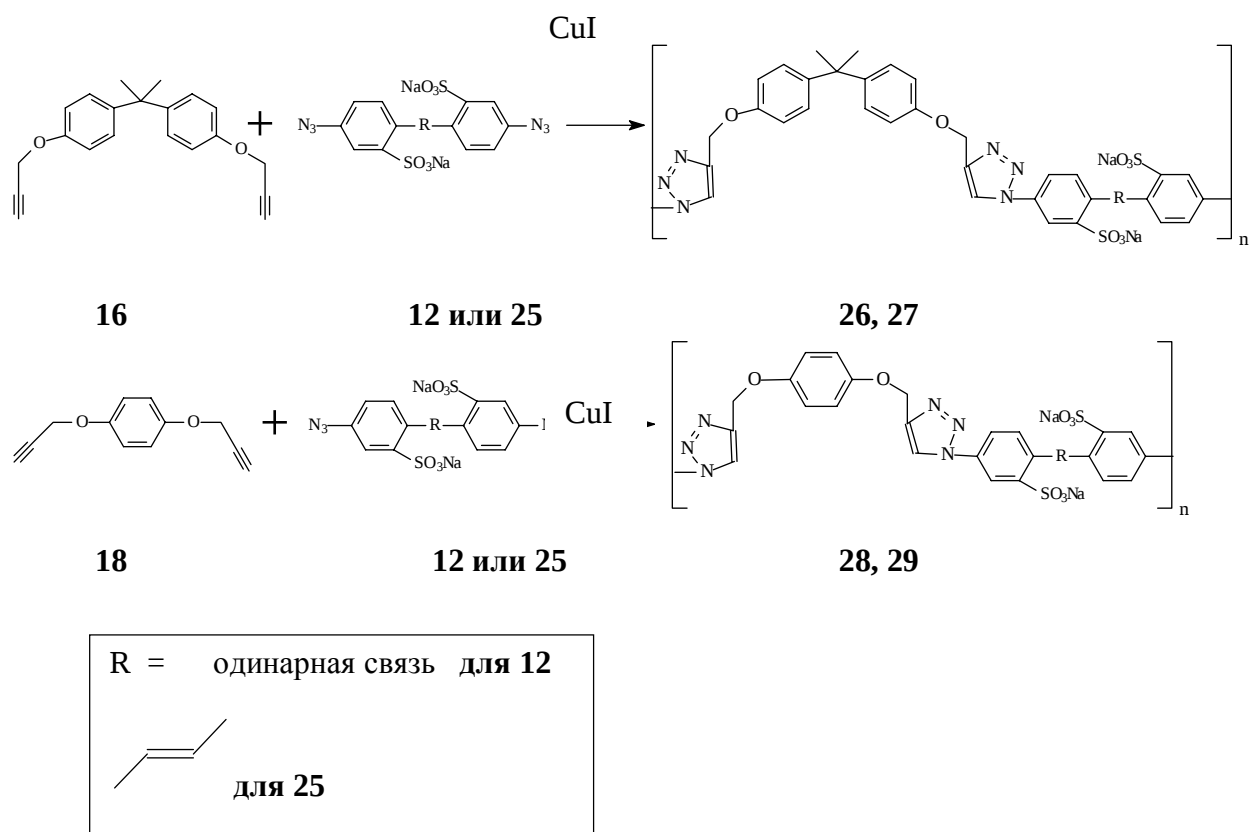


Схема 34. Синтез линейных СПТА.

К тому же мембраны, полученные из линейных ПТА, не всегда достаточно прочны для сборки на их основе МЭБ с хорошим ресурсом работы.

По литературным данным⁹⁹ проведение синтеза ПТА в инертной атмосфере способно уменьшить окисление соединений Cu (I) до Cu (II) и соответственно окисление алкинов, которое ускоряется в присутствии Cu (II). Также протекание этой реакции в среде протонного растворителя уменьшает вероятность образования полиядерных ацетиленидных комплексов меди, замедляющих протекание целевой реакции. Мы решили учесть это и изменили условия проведения реакции.

Так, был проведен пробный синтез на 1,4-(дипропаргилокси)бензоле (18) и ДАСС (25) в воде (наиболее рекомендуемой в качестве растворителя в обзоре⁹⁹), в атмосфере аргона. В

реакционную массу добавлялась смесь сульфата меди (II) и аскорбата натрия. Процесс протекал гетерогенно. Через 20 часов был получен осадок полимера (29), однако он оказался нерастворим в N-МП, серной кислоте и ДМСО.

Таблица 2. Некоторые физико-химические характеристики линейных СПТА.

Полимер (в Na ⁺ -форме)	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г (C = 0,5 г/дл)	T _p , °C	T _{5%} , °C	Ионообменная емкость рассч., мЭкв·г ⁻¹
27 (16+25)	0,8	330	160	2,76
26 (16+12)	0,6	260	160	2,86
29 (18+25)	0,6	220	160	3,33
28 (18+12)	0,4	290	160	3,43

Как уже было отмечено в литературном обзоре, некоторые исследователи повторили синтез впервые полученного нами СПТА на основе 2,2-бис(4-пропаргилоксифенил)пропана (16) и ДАСС (25) ^{108, 110}. Синтез проводился в атмосфере азота, в среде ДМФА при 70° С, в качестве катализатора использовали CuI. Из полученных СПТА авторам работы удалось приготовить пленки и измерить их протонную проводимость. Физико-механические характеристики этого СПТА и сополимеров (при добавке других диазида и диацетилен) оказались в одном случае близки к характеристикам нашего СПТА такого же строения (в другом ниже), что позволяет сделать вывод о близкой степени полимеризации и повторении наших результатов.

Протонная проводимость линейных СПТА оказалась выше 0,1 См·см⁻¹ ^{108,110}. Но по нашему опыту работы с пленками таких полимеров неудобно работать из-за их повышенной хрупкости и набухания в воде. Поэтому было решено получить сетчатые ПТА на основе ди- и трифункциональных мономеров, которые могут оказаться более прочными за счет сшитой структуры.

Как было рассчитано Флори ¹³⁵, формирование сшитых структур при помощи поликонденсации a₂ и b₃-мономеров (при эквимольных соотношениях функциональных групп) возможно в том случае, когда степень конверсии более 71,5%, на практике – не менее 76% ¹³⁶.

¹³⁷. Хотя при проведении модельных реакций синтеза трис-триазолов полностью избавиться от моно- и бис-триазолов не удавалось, степень превращения составляла около 90%. Этого достаточно, чтобы прогнозировать легкое образование сетчатых структур в полимерах. Для того, чтобы шитая структура образовывалась после полива пленки, необходимо очень точно отрегулировать концентрацию мономеров. Она должна быть достаточно высокой, чтобы реакция протекала в нужной степени и в то же время достаточно низкой, чтобы можно было оперировать с реакционным раствором. Также известно, что иногда совместная поликонденсация a_2 и b_3 -мономеров может приводить к макроциклизации, что отрицательно сказывается на средней молекулярной массе полимера ¹³⁸⁻¹⁴⁰. На строение образующихся полимерных структур (преимущественно макроциклы, сетчатый полимер или сверхразветвленный полимер) влияет концентрация, соотношение реагирующих групп, начальная концентрация мономеров и их пространственное строение ¹⁴¹⁻¹⁴³. Для определения условий, при которых происходит образование сетчатых ПТА, мы выбрали умеренные концентрации мономеров (0,01-0,1 моль/л) и эквивалентное их соотношение (Схема 35).

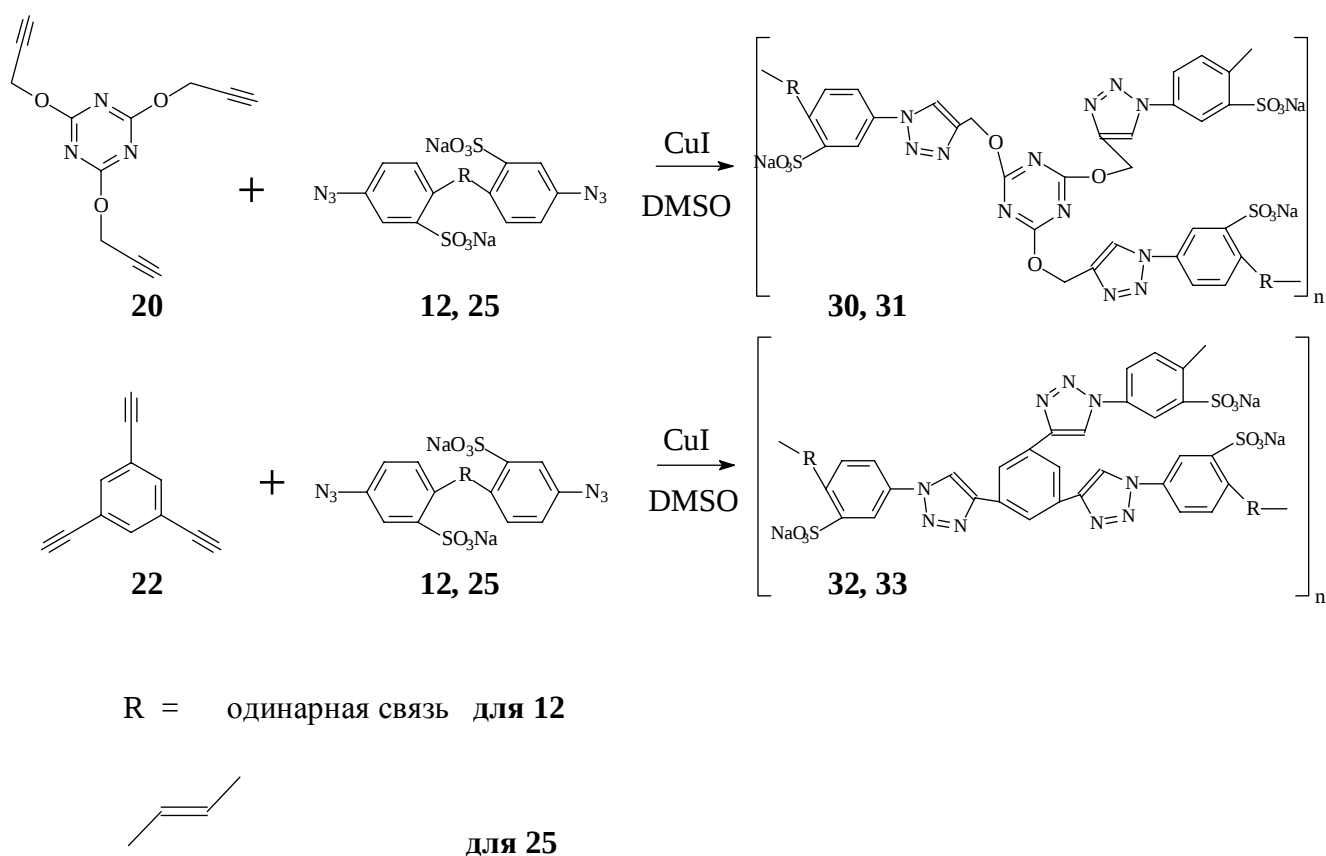


Схема 35. Синтез сетчатых СПТА.

Сначала были проведены пробные реакции гелеобразования различных мономеров для получения сетчатых ПТА в растворе ДМСО (0,05-0,1 моль/л). Было отмечено, что если при использовании диазида (25) и трис-ацетиленов (20) и (22) твердый прозрачный гель образовывался в течение 10-15 мин при температуре 60-80 °С, то в случае диазида (12) реакционная масса не желировалась в течение нескольких часов нагревания. Также не получалось прочных пленок при использовании диазида (12).

В реакции с трис-ацетиленами был опробован диазид, полученный из ОДАС (24) (натриевая соль 4,4'-диазидодифенилокси-2,2'-дисульфокислоты) (Схема 36).

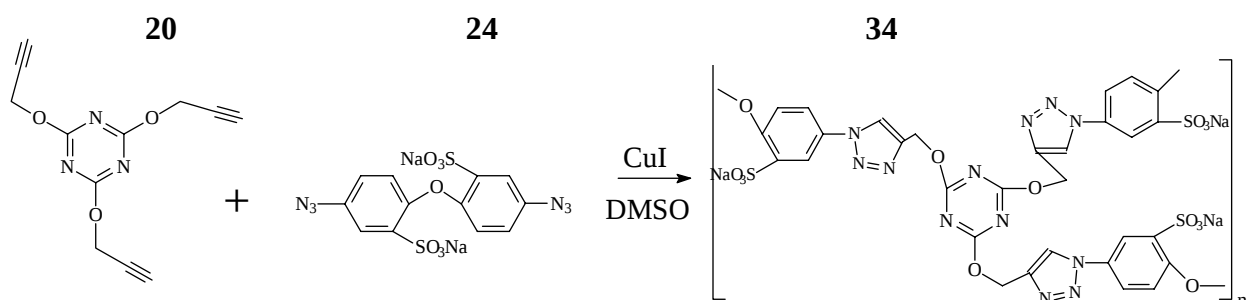


Схема 36. Пробный синтез сетчатого СПТА (34) на основе натриевой соли 4,4'-диазидодифенилокси-2,2'-дисульфокислоты (24) и 2,4,6-три(2-пропиноилокси)-1,3,5-триазина (20).

На его основе гель не образовывался, а при высыхании растворов, не давших гель, формировались очень хрупкие пленки. По данным ИК-спектроскопии в них присутствовали в большом количестве азидные группы.

Если судить по строению азидов, то выглядит маловероятным, что диазиды, полученные из БДСК (12) и ОДАС (24) проявляли более низкую реакционную способность по сравнению с ДАСС (25), к тому же в реакции 1,3-диполярного присоединения Хьюсена азидогруппа малочувствительна к окружению¹³⁰.

Однако отличия в пространственной конфигурации (Схема 37) могли приводить к образованию значительного количества макроциклов¹⁴⁴, как было показано для других a_2+b_3 поликонденсационных процессов. При этом непрореагировавшие алкиновые фрагменты могли стать стерически недоступными для присоединения, оказавшись внутри макроцикла. Этим может объясняться присутствие азидных групп после проведения синтеза. Более детальные исследования состава реакционной массы не проводились.

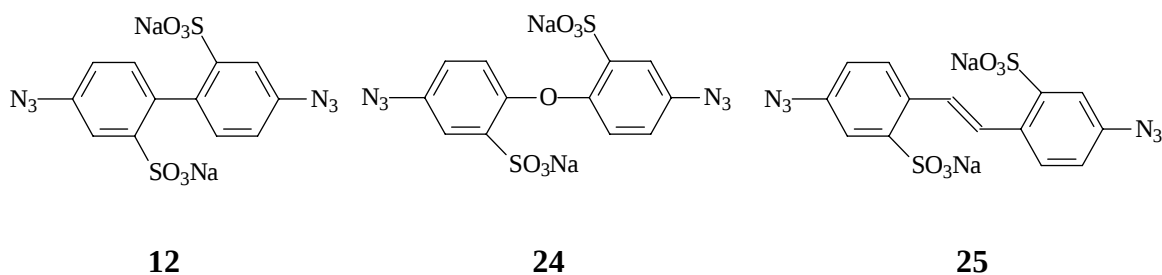


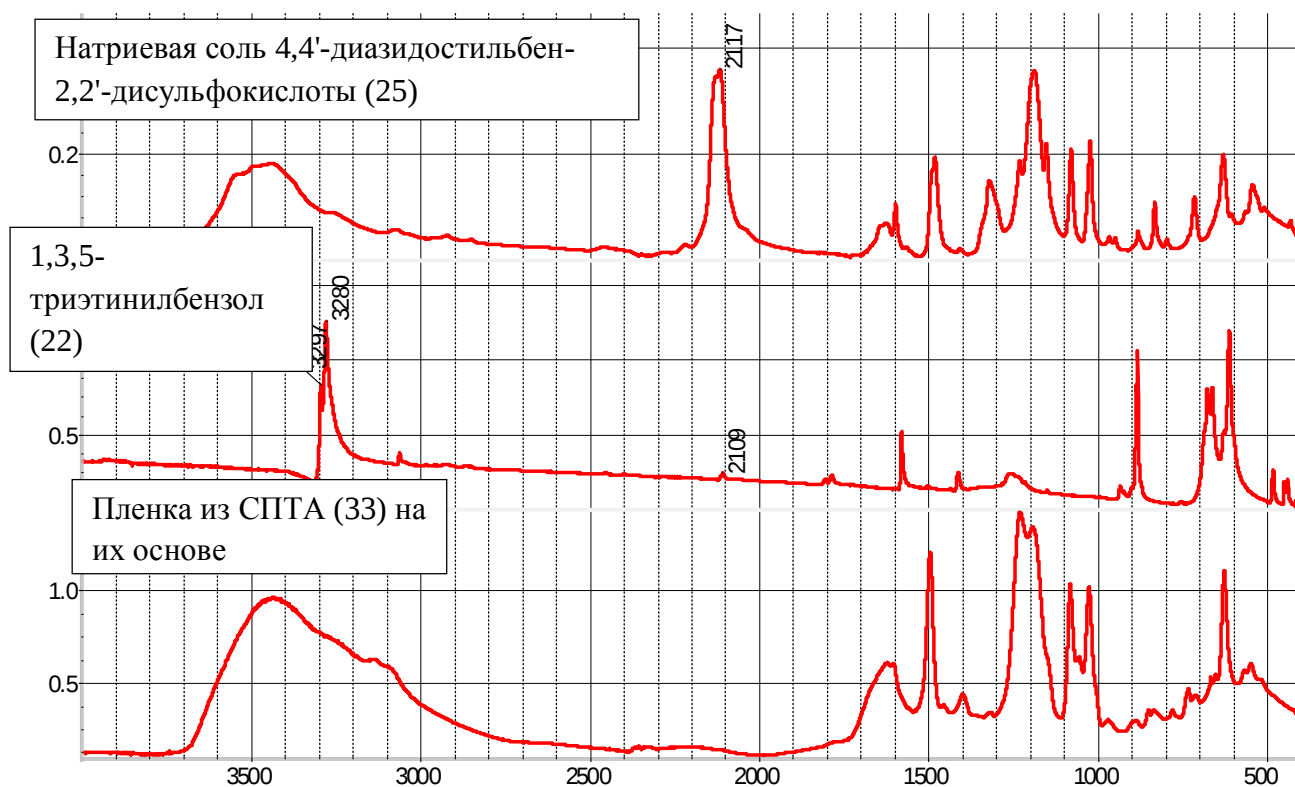
Схема 37. Строение диазидов.

Таким образом, для получения сшитых пленок СПТА реакционным формованием нами были выбраны следующие мономеры: 1) ТЭБ (22) и ДАСС (25), 2) 2,4,6-Три(2-пропилилокси)-1,3,5-триазин (20) и ДАСС (25) (Схема 35).

Для этого смесь мономеров в мольном соотношении 1/1,5 (в соответствии с функциональностью) растворяли в ДМСО, добавляли в качестве катализатора CuI, выливали на стеклянную подложку и испаряли растворитель при 40 °С в течение 20 часов.

ИК-спектры хорошо отражали изменения, происходящие в реакции (Рис. 17).

Рис 17. Эволюция ИК-спектров в реакции получения сетчатых СПТА реакционным формованием.



Концентрация мономеров подбиралась экспериментальным путем. Пленки, полученные реакционным формованием на основе сетчатых полимеров, отличаются большей прочностью по сравнению с пленками на основе линейных ПТА.

При выдерживании в воде они практически не увеличивают свои линейные размеры (до 5%) и набухают преимущественно в толщину. Такие свойства мембран, наряду с простотой получения материала, дают синтезированным в настоящей работе сетчатым ПТА большое преимущество перед другими типами известных полииономеров.

Из **Таблицы 3** можно видеть, что пленки на основе сетчатых СПТА получаются более прочными, к тому же метод реакционного формования технологически проще, чем классическое проведение поликонденсации в колбе с последующим выделением полимера или поливом реакционной массы на подложку.

Таблица 3. Физико-механические характеристики некоторых ПТА.

Полимер	σ , МПа	ε , %	$E \cdot 10^{-3}$, МПа
31 (20+25) , Na ⁺ -форма	70	5	2,3
33(22+25) , Na ⁺ -форма	127	6	3,7
33(22+25) , H ⁺ -форма	121	8	3,4
27 (16+25) , Na ⁺ -форма	56	5	1,8

Таким образом, нами были впервые получены и охарактеризованы линейные и сетчатые поли-1Н-1,2,3-триазолы, содержащие сульфогруппы, с помощью реакции 1,3-диполярного присоединения. Пленки на основе таких полимеров весьма перспективны для их применения в качестве мембран в МЭБ низкотемпературных водородных или метанольных ТЭ.

3.4. Функционализированные полинафтоиленимиды.

К настоящему времени синтезировано огромное количество разнообразных ПНИ с сульфогруппами в рамках поиска наиболее стабильной и обладающей максимальной протонной проводимостью полиимидной мембраной для НТТЭ. Результаты этих работ подробно отражены в литературном обзоре.

Однако многостадийные методы получения многих сульфированных диаминов и проведение поликонденсации в м-крезоле (или других токсичных фенольных растворителях) усложняют промышленное воспроизведение этих лабораторных реакций.

Поликонденсация в апротонных полярных растворителях

Ранее в нашей лаборатории было обнаружено, что ПНИ, полученные из диаминов с мостиковыми фрагментами и боковыми полярными группами, могут быть растворимы в органических растворителях ²¹.

Например, было обнаружено, что ПНИ на основе ДНТК и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (Диамет Х) хорошо растворяется в N-МП. При проведении реакции в этом растворителе процесс протекал как осадительная полигетероциклизация и приводил к полимеру с $\eta_{\text{пр}} = 0,8$ дл/г. Получение других ПНИ в диполярных апротонных растворителях привело к выводу о том, что наиболее хорошо поликонденсация в этих условиях идет с высокоосновными ароматическими диаминами²¹. Это привело нас к уверенности в том, что можно получить ПНИ на основе ДНТК и мостиковых диаминов с гидроксигруппами в отношении к аминогруппам (2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропан (6Н)) и 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропан (6F).

Ранее в нашей лаборатории было показано, что ПНИ на основе ДНТК и 3,3'-диокси-4,4'-диаминодифенилметана дает высокомолекулярный полимер при проведении реакции в среде N-МП или ДМАА²¹.

Получение модельных соединений для выбранных нами (о-гидрокси)полиафтоиленимидов прошло гладко. Успешное протекание модельных превращений позволило нам сделать вывод о том, что полимерный синтез возможен в аналогичных условиях.

3.4.1. Получение ПНИ с -ОН-группами в среде апротонных полярных растворителей

В качестве растворителей для синтеза ПНИ были выбраны ДМСО и N-МП. Реакция поликонденсации проводилась при ступенчатом повышении температуры от 60 до 120 °С в течение 18 ч (Схема 38).

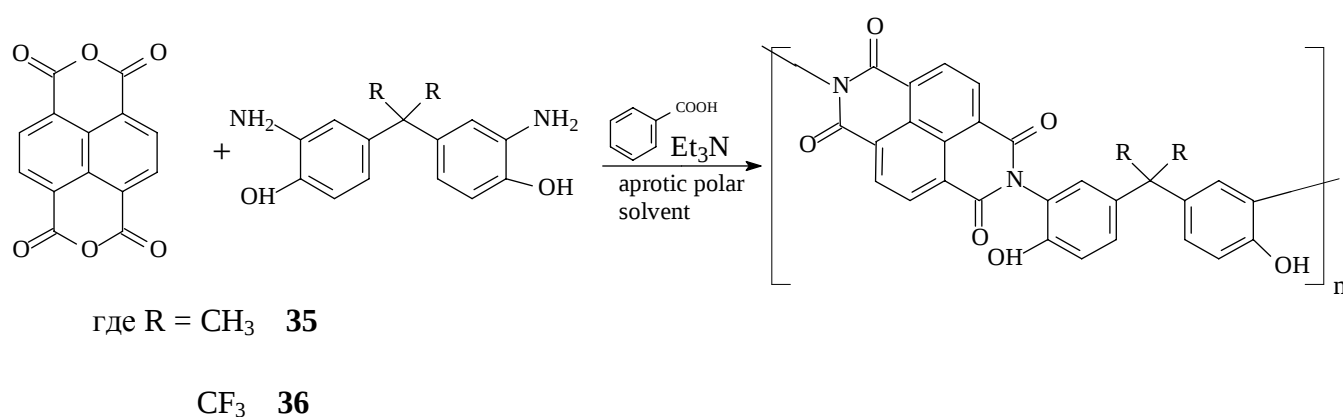


Схема 38. Синтез ПНИ с гидроксигруппами.

Катализаторами служили бензойная кислота (БК), бензимидазол (БИ) и/или третичный алкиламин. Синтез проводился в токе аргона с использованием безводных растворителей. Для удаления воды, образующейся в процессе реакции, добавляли толуол. После проведения реакции полимер получали в виде пленки, поливая реакционный раствор на подогреваемую стеклянную подложку, или в виде волокон, при осаждении его ацетоном. Оказалось, что при проведении синтезов в ДМСО образуются более высокомолекулярные полимеры (до $\eta_{пр} = 1,7$ дл/г), чем в N-МП (до $\eta_{пр} = 1,3$ дл/г), для C = 0,5 г/дл. К тому же в реакции с участием диамина 6F, протекавшей в N-МП, полимер (36) не полностью растворяется в реакционной массе, что делает его переработку в пленку невозможной. В результате из реакционных растворов удалось получить прочные эластичные пленки. Предел прочности составлял 87-91 МПа, удлинение при разрыве 17-23%, модуль Юнга до $2,6 \cdot 10^3$ МПа.

3.4.2. Полимераналогичные превращения о-(гидроксифенилен)-полинафтоиленимидов

Полимераналогичные превращения проводили, как и модельные реакции замещения гидроксигрупп в имидах, в среде полярных апротонных растворителей, в токе аргона при 50-80 °С.

Взаимодействие ПНИ (35, 36) с пропансультоном протекало в среде ДМФА и ДМСО, в качестве оснований оспользовались трет-бутилат калия, карбонат калия и гидрид натрия (Схема 39). Синтезы, проводимые с первыми двумя основаниями, давали ПНИ со степенью замещения около 10% (степень замещения оценивалась по ЯМР ^1H спектрам). При использовании гидрида натрия для депротонирования гидроксигрупп степень замещения достигала 40%. Расчетная ионообменная емкость для такого ПНИ составляет $1,36 \text{ мЭкв} \cdot \text{г}^{-1}$. Это значение входит в допустимый диапазон для работоспособных мембран НТТЭ²⁴, однако есть сомнения, что мембрана с такой ионообменной емкостью покажет хорошие результаты.

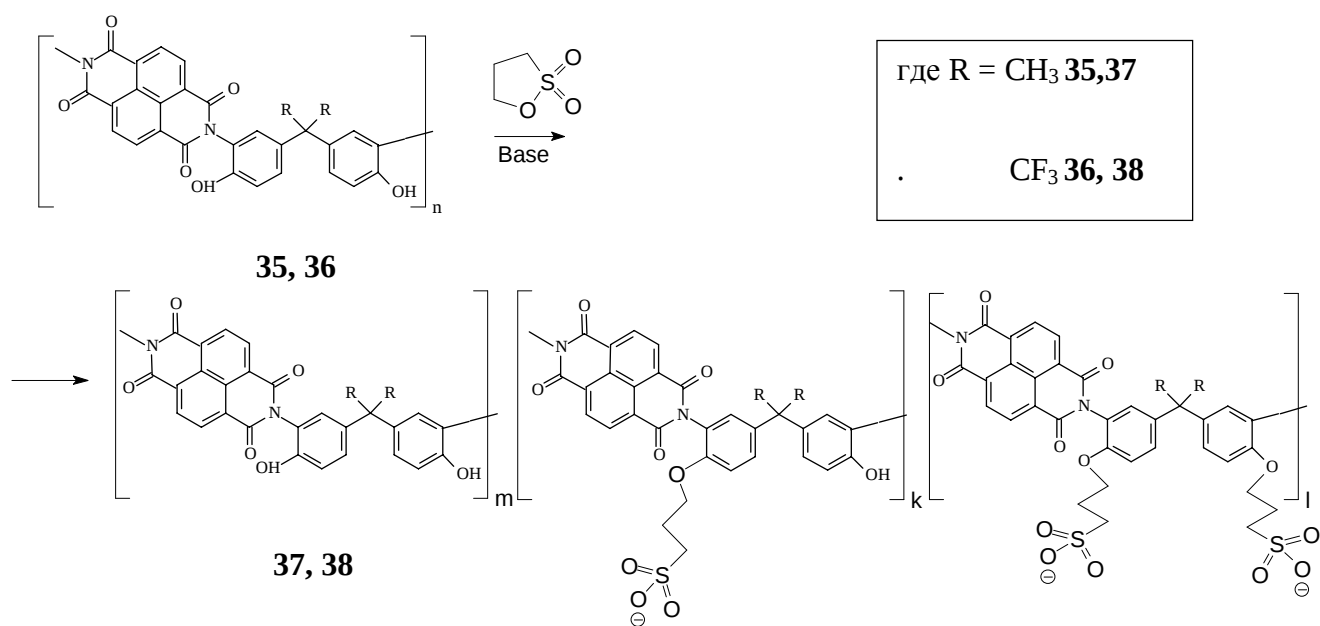


Схема 39. Взаимодействие ПНИ (35, 36) с пропансультоном.

Получение окипропилсульфозамещенных модельных гидроксинафтоиленимидов существенно лучше протекало с бромпропансульфонатом натрия по сравнению с пропансультоном. Однако в случае полимераналогичных превращений, как было показано

выше, реакция с пропансульфоном дает более высокие степени замещения. С бромпропансульфонатом натрия при использовании гидрида натрия в качестве депротонирующего агента в полимере замещалось примерно 25% гидроксигрупп (также оценивалось по ЯМР ^1H спектрам замещенных ПНИ) (Схема 40).

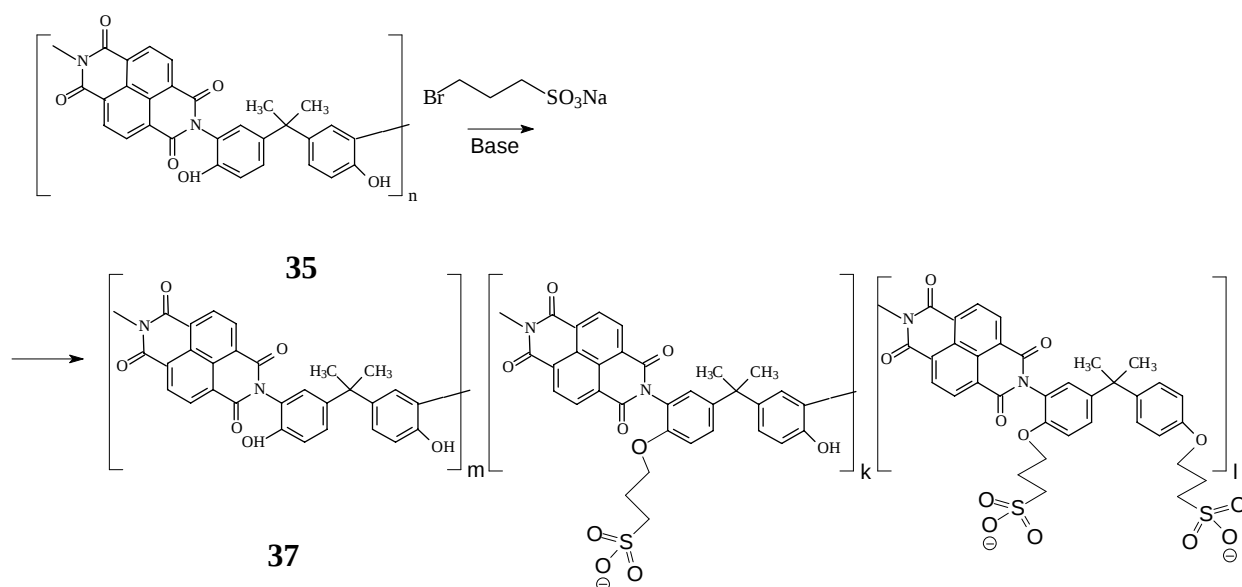


Схема 40. Взаимодействие ПНИ (35) с бромпропансульфонатом натрия.

При взаимодействии гидроксизамещенных ПНИ с бромодифторэтилацетатом степень замещения составляла лишь от 6 до 14 %, и была оценена по данным элементного анализа на фтор (Схема 41).

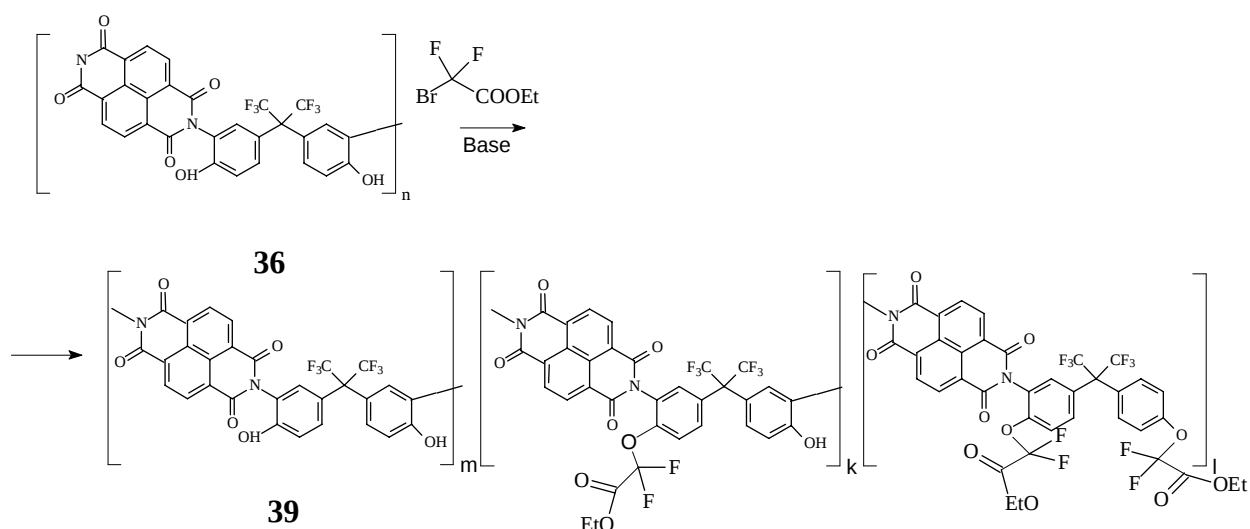


Схема 41. Взаимодействие ПНИ (36) с бромодифторэтилацетатом.

Исходя из данных, полученных на модельных соединениях, можно было предположить, что при проведении реакций модификации ПНИ (35, 36) наиболее высокие степени замещения будут достигнуты при использовании пропаргилбромидом (и затем моно- или диазидов) и бромопропансульфоната натрия, а в качестве основания – гидрида натрия.

Однако при проведении реакций алкилирования гидроксигрупп пропаргилбромидом на ПНИ (при использовании гидрида натрия в качестве депротонирующего агента) степени замещения также оказались невысокими: до 35% для ПНИ (35) и до 25% для ПНИ (36) (Схема 42).

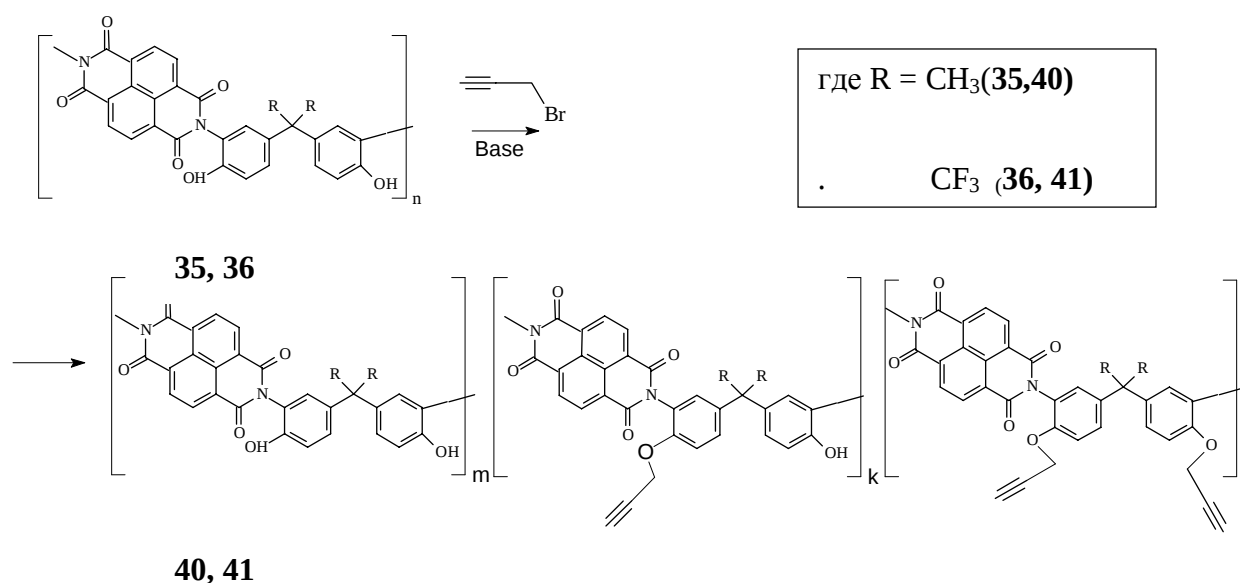


Схема 42. Взаимодействие ПНИ (35, 36) с пропаргилбромидом.

Невысокие степени замещения в исследованных реакциях полимераналогичных превращений позволяют сделать предположение о том, что, в отличие от модельных соединений, как депротонирование гидроксигрупп в полимерах, так и самим реакции замещения могут происходить довольно медленно из-за повышенной вязкости растворов. Вязкость полимерного раствора увеличивается также и при добавлении основания. Возможно, что меньшая доступность гидроксигрупп внутри клубков макромолекул как для основания, так и для электрофила, не позволяет увеличить глубину протекания реакции и замещаются главным образом только «внешние» гидроксигруппы.

3.4.3. Получение ПНИ с -COOH и -SO₃H-группами в среде апротонных полярных растворителей

Для определения возможностей синтеза ПНИ в ДМСО нами также был получен полимер на основе ДНТК и МДАК (Схема 43).

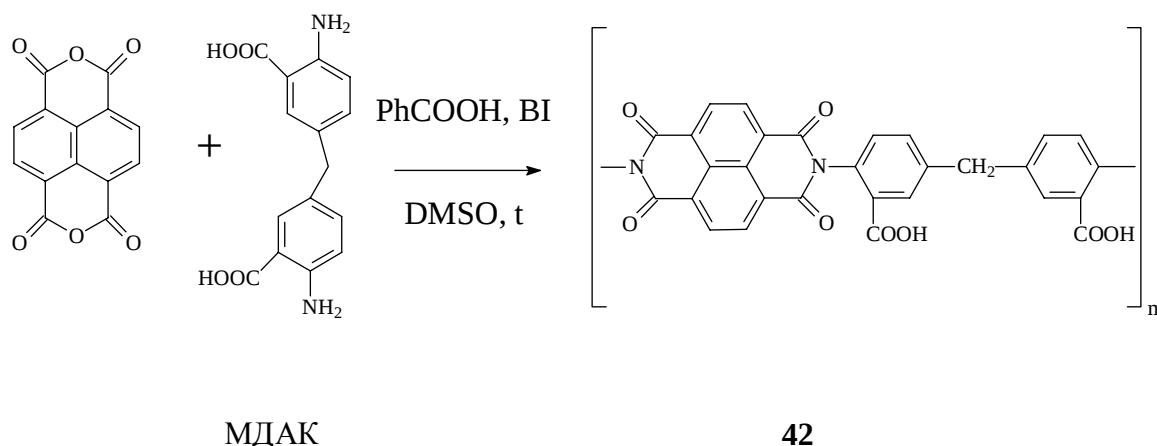


Схема 43. Получение ПНИ на основе ДНТК и МДАК.

Поликонденсация протекала гетерогенно, приводя к пленкообразующему полимеру (42) с $\eta_{\text{пр}} = 0,95$ (ДМСО, $C = 0,5$ г/дл, 25 °С). Пленка была полита после разбавления реакционной массы ДМСО. Затем пленку экстрагировали и прогревали при 170 °С в вакууме. Интересно то, что после прогрева пленка уже не растворялась в органических растворителях и концентрированной серной кислоте, что позволяет предположить в пленке образование межмолекулярных ангидридных мостиков.

В рамках разработки мембран для НТТЭ нами также были получены различные СПНИ с помощью каталитической поликонденсации в ДМСО (Схема 44).

В качестве сульфированной составляющей сначала был выбран ОДАС. Его химическое строение отвечает условиям дизайна растворимых и более стабильных в водной среде СПНИ (гибкий оксифениленовый фрагмент, донорная фенилоксигруппа в бензольном кольце, куда входит аминогруппа). Этот диамин получается из коммерчески доступного 4,4'-диаминодифенилового эфира при сульфировании его олеумом³⁹.

Для того, чтобы найти оптимальные условия для синтеза ПНИ в апротонных полярных растворителях, варьировали растворитель и каталитическую систему.

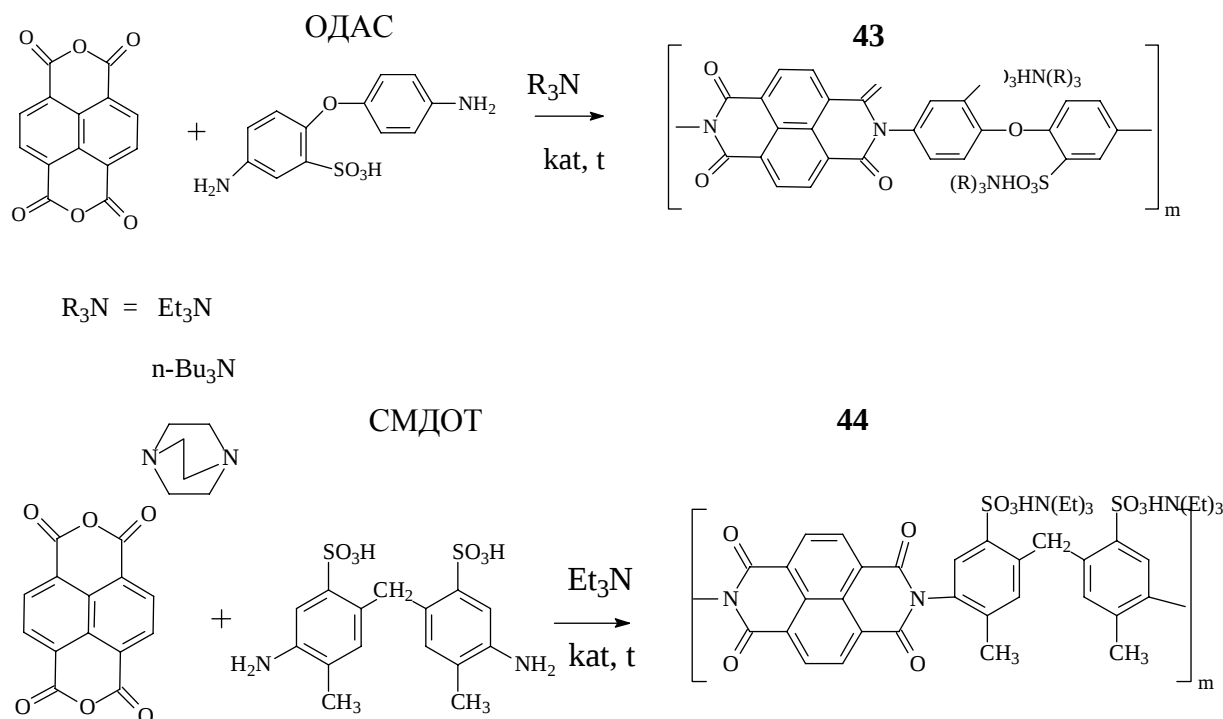
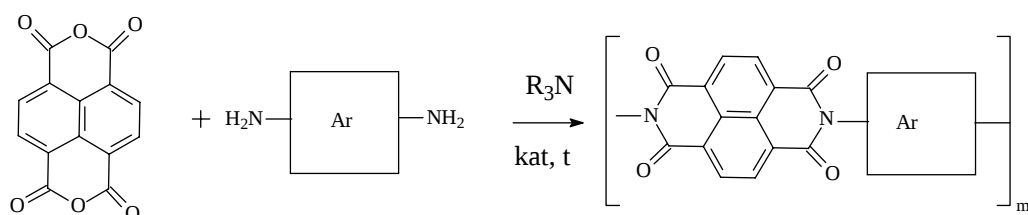


Схема 44. Получение ПНИ с сульфогруппами.

При изучении условий синтеза ПНИ на основе ОДАС (43) было обнаружено, что природа противоиона на сульфогруппе (сульфогруппы в процессе получения полимера переводятся в солевую форму для улучшения растворимости диамина, а затем и полимера) влияет на его растворимость в апротонных полярных растворителях (**Таблица 4**).

Так, оказалось, что при использовании три-(н-бутил)-амина в качестве солюбилизатора-катализатора синтеза ПНИ на основе ОДАС (43) хорошо растворяется, как в ДМСО, так и N-МП, при использовании же триэтиламина или DABCO растворимость полимера в выше указанных растворителях становится заметно ниже. Ухудшение растворимости приводит к тому, что полимер начинает выпадать в осадок в процессе поликонденсации, давая продукт меньшей молекулярной массы (судя по приведенным вязкостям), чем при гомогенном протекании реакции.

Таблица 4. Гомополинафтоиленимиды, полученные каталитической поликонденсацией в апротонных полярных растворителях.

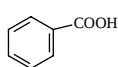


Условные обозначения:

DAVCO



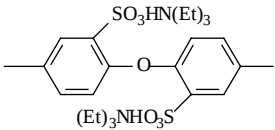
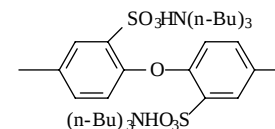
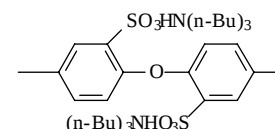
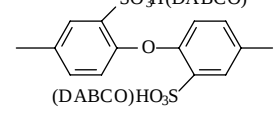
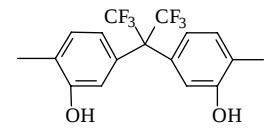
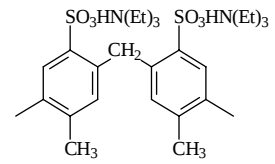
БК



БИ



1	2	3	4	5	6
Ar	Р-ль для синтеза	Вид процесса	Кат. система	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г 0,5 г/дл, 25°C	IES _{расч} мЭкв·г ⁻¹ 1
	ДМСО	гомогенный	БИ/БК	1,7 (ДМСО)	----
	N-МП	гомогенный	БИ/БК	0,79 (ДМСО)	----
	ДМСО	гетерогенный	БИ/БК	0,95 (ДМСО)	----
	N-МП	гетерогенный	Et ₃ N /БК	0,7 (H ₂ SO ₄)	2,97

1	2	3	4	5	6
	ДМСО	гетерогенный	БИ/БК	0,94 (ДМСО/ LiCl)	3,29
	ДМСО	гомогенный	n- Bu ₃ N/БК	1,13 (ДМСО/ LiCl)	3,29
	N-МП	гомогенный	n-Bu ₃ N/БК	1,0 (ДМСО/ LiCl)	3,29
	ДМСО	гетерогенный	DABCO/БК	0,8 (H ₂ SO ₄)	3,29
	N-МП	гетерогенный	DABCO/БК	1,2 (H ₂ SO ₄)	--
	ДМСО	гомогенный	БИ/БК	1,7 (H ₂ SO ₄)	3,24

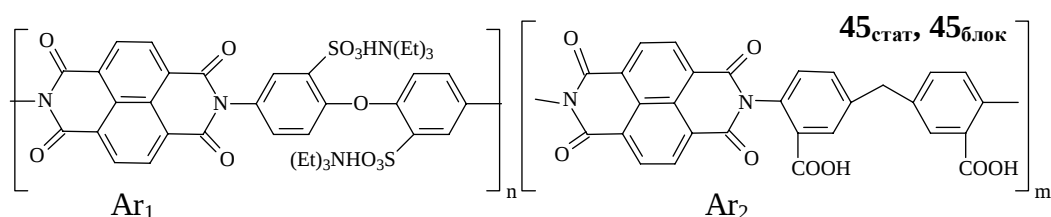
Следует отметить, что, хотя реакция поликонденсации с триэтиламинном в качестве солюбилизатора протекает гетерогенно, то при разбавлении реакционной массы до 3-5% поливочной концентрации, полимер переходит в раствор, который легко фильтруется через стеклянные пористые фильтры. Интересным также представляется тот факт, что ПНИ на основе ОДАС (43) плохо растворяется в серной кислоте, при тех же концентрациях давая раствор в ДМСО или N-МП.

В дальнейшем был получен ПНИ с сульфогруппами на основе ДНТК и СМДОТ (44) в среде ДМСО. Этот полимер, по-видимому, лучше растворим в ДМСО, чем ПНИ на основе ОДАС, т.к. при использовании триэтиламина в качестве солюбилизатора поликонденсация протекала гомогенно.

Способ получения диамина СМДОТ был разработан в процессе настоящего исследования и запатентован¹⁴⁵. Диамин СМДОТ был впервые описан Li с сотр.¹⁴⁶, но способ этих авторов требует дорогого исходного вещества и трудно осуществим в промышленном масштабе. Из **Таблицы 4** видно, что при проведении поликонденсации в апротонных полярных растворителях получают достаточно высокомолекулярные ПНИ, способные образовывать прочные пленки (для пленок толщиной 50-60 мкм предел прочности на разрыв достигает 130 МПа, модуль Юнга – 2500 МПа и удлинение при разрыве – 30%). В ДМСО эти полимеры получают заметно лучше, чем в N-метилпирролидоне.

Как было отмечено в литературном обзоре, гомополинафтоиленимиды на основе диаминов с сульфогруппами часто обладают низкой стабильностью в водной среде, поскольку частично или полностью растворяются в воде при нагревании. Один из путей увеличения стабильности полиимидной пленки – получение сополимеров (**Таблица 5**) при добавлении диаминов без сульфогрупп. Чтобы обеспечить растворимость ПНИ, такие диамины, как было отмечено выше, должны иметь мостиковые фрагменты и полярные группы.

Таблица 5. Сополинафтоиленимиды на основе ОДАС и МДАК, полученные каталитической поликонденсацией в апротонных полярных растворителях.



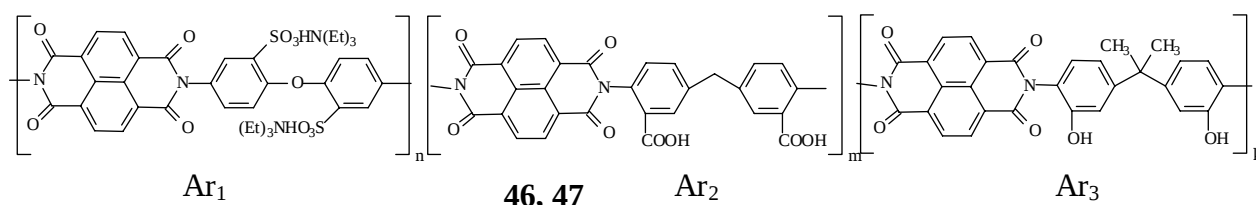
Ar_1 / Ar_2	Р-ль для синтеза	Вид процесса	Кат. система	$\eta_{пр}$, дл/г 0,5 г/дл, 25°C	IES _{расч.} , мЭкв·г ⁻¹
70 / 30 статистический	ДМСО	гомогенный	БИ/БК	1,8 (H ₂ SO ₄)	2,45
68 / 32 блок- статистический	ДМСО	гетерогенный –на стадии синтеза блоков,гомогенный – при соединении блоков	БИ/БК	1,0 (H ₂ SO ₄)	2,35

Мы выбрали 2 диамин, удовлетворяющих этим требованиям: 5,5'-бис-метилендиантраниловая кислота (МДАК), 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)-пропан (6Н).

МДАК также интересна тем, что карбоксильные группы в о-положении могут катализировать ресинтез имидного цикла при возможном гидролизе сополимера, увеличивая стабильность СПНИ в водной среде. На основе ДНТК, ОДАС и МДАК были получены статистические и блок-статистические со-СПНИ.

В Таблице 6 представлены данные со-СПНИ, полученных на основе ДНТК, ОДАС, 6Н и МДАК.

Таблица 6. Сополинафтоиленимиды на основе ОДАС, МДАК и 6Н, полученные каталитической поликонденсацией в апротонных полярных растворителях.



$\text{Ar}_1 / \text{Ar}_2 / \text{Ar}_3$	Р-ль для синтеза	Вид процесса	Кат. система	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г 0,5 г/дл, 25°C	IES _{расч.} , мЭкв·г ⁻¹
70 / 0 / 30 статистический (46)	ДМСО	гомогенный	БИ/БК	1,7 (ДМСО/LiCl)	2,16
70 / 15 / 15 статистический (47)	ДМСО	гомогенный	БИ/БК	1,2 (ДМСО/LiCl)	2,15

Для того, чтобы получить действующие протонпроводящие мембраны после полива из реакционного раствора из пленки полимера, необходимо удалить остаточный растворитель и катализаторы, а также перевести полимер в H⁺-форму, выдерживая материал, который может служить полиэлектролитом в ТЭ, в растворах сильных кислот.

С целью получения качественных пленок из ПНИ в H⁺-форме их прогревали при 170 °С, для удаления остаточного растворителя, увеличения молекулярного веса полимера и фиксации

линейных размеров, выдерживали в метанольном растворе HCl в течение нескольких суток для нейтрализации третичного амина, а затем экстрагировали метанолом для полного удаления низкомолекулярных примесей.

Пленки на основе СПНИ обладают хорошими физико-механическими характеристиками: разрывная прочность σ до 130 МПа, модуль Юнга E до 3500 МПа, относительное удлинение при разрыве ϵ до 30 %.

Полученные сополинафтоиленимиды были также охарактеризованы данными ЯМР-спектроскопии и вискозиметрии.

В выбранных нами условиях синтеза наиболее хорошо получались СПНИ (45) на основе ДНТК, ОДАС и МДАК, диамины были взяты в соотношении 70:30 мольных % соответственно.

Очевидно, что протонной проводимостью в H^+ -форме обладают пленки ПНИ, содержащие достаточное количество гидратной воды, поэтому перед использованием их подвергают кондиционированию в воде²⁴.

3.4.4. Исследование поведения в воде пленок некоторых СПНИ, СПТА (33) и ПВПС на основе СПТА (33) и СПНИ (43) в H^+ -форме

Для определения степени допирования пленок и количественного изменения их линейных размеров, образцы пленок в H^+ -форме выдерживали в воде при комнатной температуре в течение суток.

Таблица 7. Изменение массы и размеров пленок сополиимидов при выдерживании их в воде.

Сополимер	Прирост линейных размеров, %	Прирост толщины, %	Прирост массы, % масс
ПНИ-ОДАС-6Н (70:30)	11	30	40-50
ПНИ-ОДАС-МДАК (70:30)	20	45	60-70
ПНИ-ОДАС-6Н-МДАК) (70:15:15)	18	38	50-60

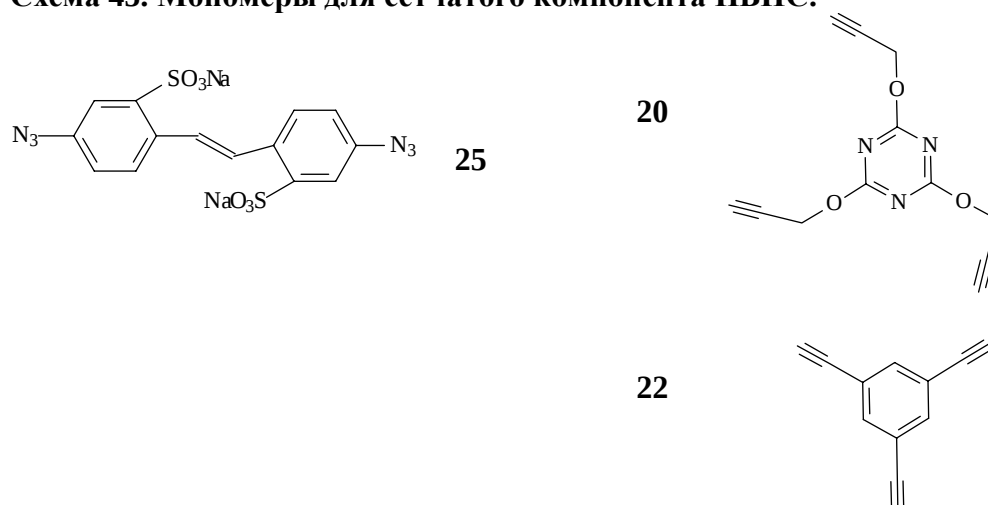
В случае СПНИ на ОДАС (43) оказалось, что пленка слишком сильно набухает в воде (прирост массы 800% от исходной, изменение размеров в ширину и длину ≈ 100 %, в толщину ≈ 270 %). Для стабилизации пленок в них вводили некоторые сшивающие агенты: диазид (12), ацетилацетонат циркония (по 3% мольных сшивающего агента в каждом случае). Эффективность сшивки проверяли, растворяя сшитые пленки в ДМСО при нагревании, констатируя их нерастворимость. Пленку из СПНИ на ОДАС прогревали в течение 2 ч при 180 °С. При проведении опытов по допированию водой при комнатной температуре оказалось, что в длину и ширину пленки увеличивались на 20-25 %, в толщину 50-70 %. Прирост массы составлял 70-140% масс. Меньше всего воды набирала пленка, сшитая диазидом (12).

Была рассчитана степень допирования и определены изменения линейных размеров в набухом состоянии у пленок сополиимидов с сульфогруппами. Данные представлены в **Таблице 7**.

Пленка из СПНИ на основе СМДОТ оказалась вполне стабильна в воде в H^+ -форме (прирост массы 45%, увеличение линейных размеров на 20%).

В рамках работы по созданию слабо набухающих в воде материалов с высокими ИЕС был разработан новый метод «связывания» СПНИ путем получения ПВПС из СПНИ и сетчатого ПТА с сульфогруппами. Для сшивки ПНИ использовалась реакция Хьюсгена между диазидом (25) и трифункциональными терминальными алкинами (20 или 22) (**Схема 45**), которую проводили в растворе ПНИ в ДМСО в присутствии солей одновалентной меди.

Схема 45. Мономеры для сетчатого компонента ПВПС.



Сначала мономеры растворялись в растворе ПНИ, затем добавлялся катализатор, и раствор поливался на подогреваемую стеклянную подложку. Пока испарялся ДМСО, протекала

реакция полиприсоединения. Степень завершенности реакции оценивали по ИК-спектрам полученных пленок. У мономеров-диазидов есть интенсивная полоса колебаний N_3 -группы в области 2100-2120 cm^{-1} . По мере протекания реакции Хьюсгена ее интенсивность снижается.

С помощью данных ИК-спектроскопии образующихся пленок удалось подобрать оптимальный температурный режим сушки и концентрацию реагентов в реакционном растворе для полной конверсии сшивающих мономеров. Что интересно, прочные и прозрачные ПВПС получались при использовании в реакции полиприсоединения только диазида ДАСС (25) и ТЭБ (22). Полученные пленки переводили в H^+ -форму, как описано выше (см. стр. 87). Изменение линейных размеров и массы пленок отражено в **Таблице 8**.

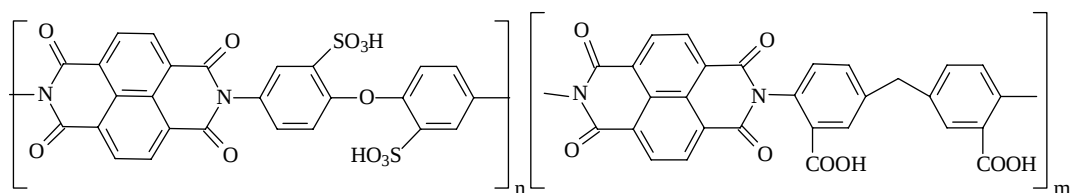
Таблица 8. Изменение массы и размеров пленок СПНИ (43) на основе ОДАС, СПТА (33) и ПВПС на основе этих полимеров при выдерживании их в воде (в H^+ -форме).

Полимер	Прирост линейных размеров, %	Прирост толщины, %	Прирост массы, % масс
ПНИ-ОДАС(43)	25	70	140
СПТА (ТЭБ+ДАСС) (33)	3-5	30	45
ПВПС из (43 и 33) 50:50	16	40	60

3.4.5. Качественное исследование термогидролитической устойчивости у серии пленок сульфокатионитов в H^+ -форме

Нами были выбраны СПТА (33) и СПНИ, содержащие сульфо- и карбоксигруппы, термогидролитическая устойчивость которых ранее не исследовалась (**Схема 46**).

Образцы пленок в H^+ -форме помещали в воду в закрывающуюся емкость и нагревались до 80 °C и 120 °C в течение 48 ч, затем качественно оценивалась хрупкость пленок – по методике, предлагаемой в литературе^{10, 24}.



n: m = 70: 30

n: m = 0: 100

n: m = 100: 0 (в виде ПВПС с СПТА (33))

СПТА (33)

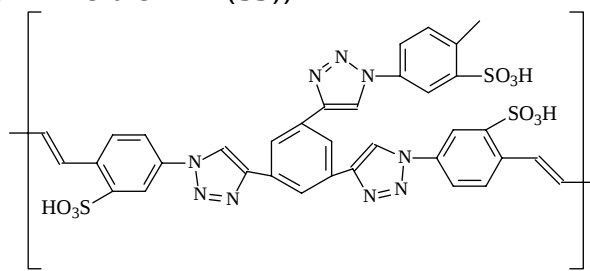


Схема 46. ПГА, исследованные на термогидролитическую устойчивость.

Из **Таблицы 9** видно, что, как и сообщается в литературе ^{10, 24}, сульфогруппы ускоряют гидролиз ПНИ. Карбоксильные группы, хотя и являются акцепторными и гидрофильными, и в исследованном ПНИ находятся в о-положении к имидному циклу, если и оказывают отрицательное влияние на стабильность ПНИ в воде, то в меньшей степени, чем сульфогруппы.

Таблица 9. Качественное исследование термогидролитической устойчивости.

Полимер	Время, сутки	Температура, °С	Результат
СПНИ(45 _{стат})	2	120	стала хрупкой
СПНИ (45 _{блок})	2	80, 120	стала хрупкой
ПНИ (42)	2	80, 120	стала немного более хрупкой
ПВПС(43+33)	2	80	деформировалась и стала хрупкой
СПТА(33)	12	80, 120	нет изменений

Пленка из СПТА (33) подтвердила полную устойчивость к гидролизу, что дает таким ПГА явное преимущество перед СПНИ.

3.5. Сорбция воды некоторыми полученными полииономерами.

Сохранение мембраной ее физико-механических свойств определяется кроме гидролитической стабильности также ее влагопоглощением. Количество сорбируемой полимером влаги зависит от морфологии мембраны и ИЕС. Влагопоглощение должно быть оптимальным, т.к. его низкие значения могут привести к низкой протонной проводимости, а при высоких значениях влагопоглощения мембрана сильно изменяет свои размеры, к тому же протонная проводимость в этом случае также может снижаться из-за уменьшения концентрации протонов в полимерной матрице.

Исследование специфики взаимодействия макромолекул полииономеров с молекулами воды может определить особенности морфологии и химического строения полимеров, которые позволят достичь оптимального содержания воды в мембране функционирующего ТЭ.

В данной работе изучалась сорбция паров воды пленками СПНИ (43) на основе ОДАС; СПТА (33), полученного из 1,3,5 – триэтинилбензола и 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфоната натрия; ПВПС на основе СПНИ (43) и ПТА (33) (1:1). Все полимеры исследовались в H^+ -форме.

Использовался традиционный метод проведения сорбционных измерений. Все измерения осуществлялись на вакуумных весах Мак–Бена с кварцевой спиралью чувствительностью не менее 1мг/мм и оптической системой регистрации.

Сорбция паров воды определялась при 18, 24, 34 и 44 °С.

По полученным данным были построены кинетические кривые сорбции при различных относительных давлениях пара и изотермы сорбции.

Кинетика установления сорбционного равновесия у образцов имеет в основном фиковский характер.

Изотермы сорбции исследованных полимеров имеют S-образный характер, хотя в некоторых случаях он выражен довольно слабо и графики близки к изотермам Генри. S-образные изотермы обычно наблюдаются для гидрофильных полярных полимеров. При 24°С максимальной сорбционной емкостью обладает пленка на основе СПТА (33), при более высоких температурах – пленка на основе СПНИ (43) (**Рис. 18**).

Интересно отметить, что изотерма сорбции ПВПС на основе СПНИ и сетчатого СПТА не является просто суммой изотерм составляющих ее полимеров. Она лежит ниже гипотетической аддитивной кривой. Это может быть связано с уменьшением свободного объема композита из-за взаимопроникновения компонентов ПВПС.

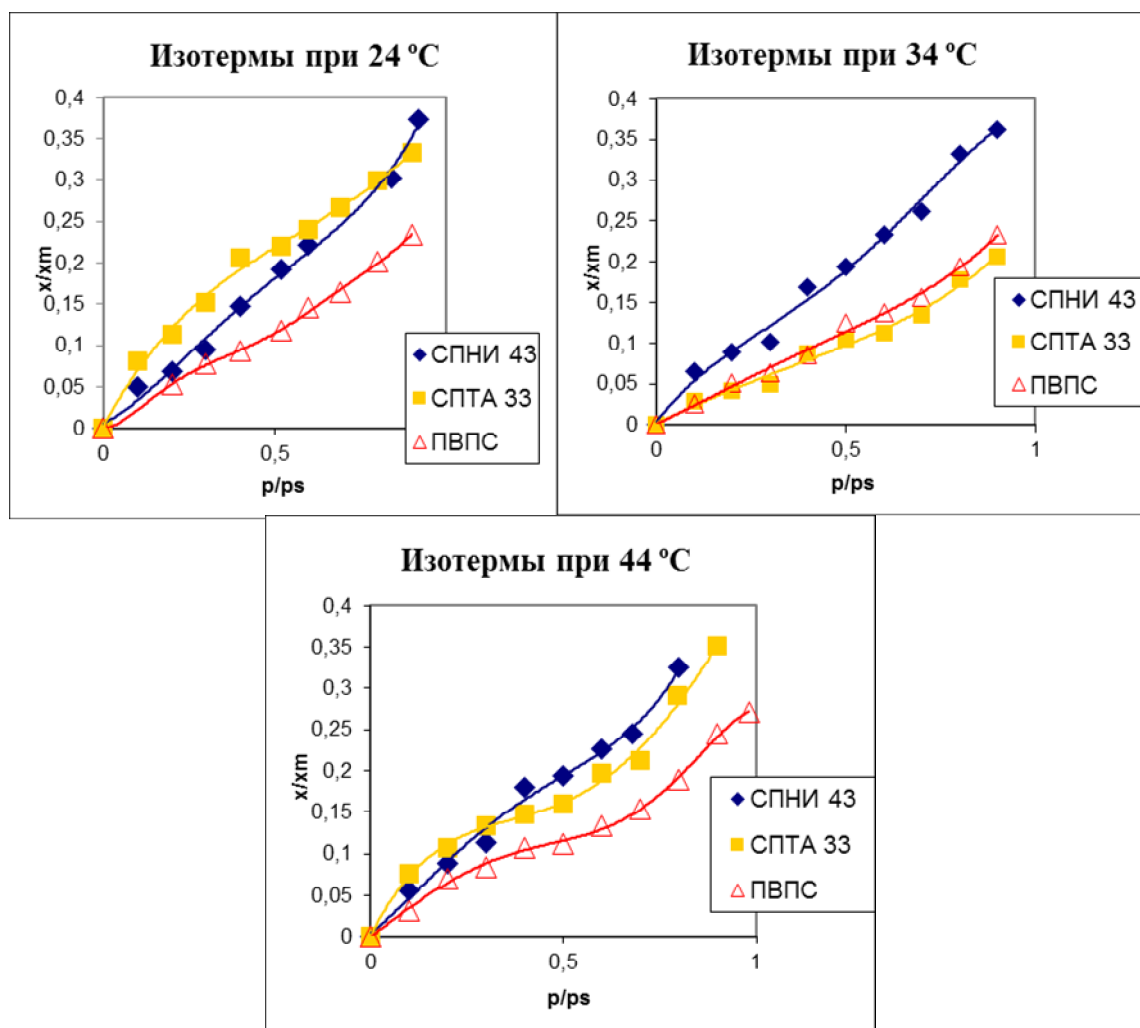


Рис 18. Изотермы сорбции пленок СПНИ (43) на основе ОДАС, СПТА (33), и ПВПС на основе СПНИ (43) и ПТА (33) (1:1) при различных температурах.

Сорбционная емкость как пленки на основе ПТА, так и ПВПС неоднозначно зависит от температуры. Сорбционная емкость пленок λ (число молекул воды на сульфогруппу) при относительном давлении пара воды $p/p_s = 0,9$ приведена в **Таблице 10**.

Таблица 10. Сорбционная емкость пленок, выраженная в числе молекул воды на сульфогруппу (λ), при $p/p_s = 0,9$ и различных температурах.

Полимер/температура	24 °C	34 °C	44 °C
СПНИ (43)	12	12	14 ($p/p_s = 0,82$)
СПТА (33)	14	11	15
ПВПС (43+33)	9	9	8

У пленки из СПНИ (43) сорбционная емкость возрастает с ростом температуры. Это согласуется с данными, полученными ранее на полинафтоиленимидобензимидазоле, содержащем сульфогруппы⁸⁹.

Были рассчитаны коэффициенты диффузии пленок. Для расчетов использовались полученные в эксперименте кинетические кривые. В результате построены графики зависимости логарифма коэффициента диффузии от относительной влажности (**Рис. 19**). Максимальные значения коэффициента диффузии хорошо согласуются с данными, полученными для других СПНИ⁹³.

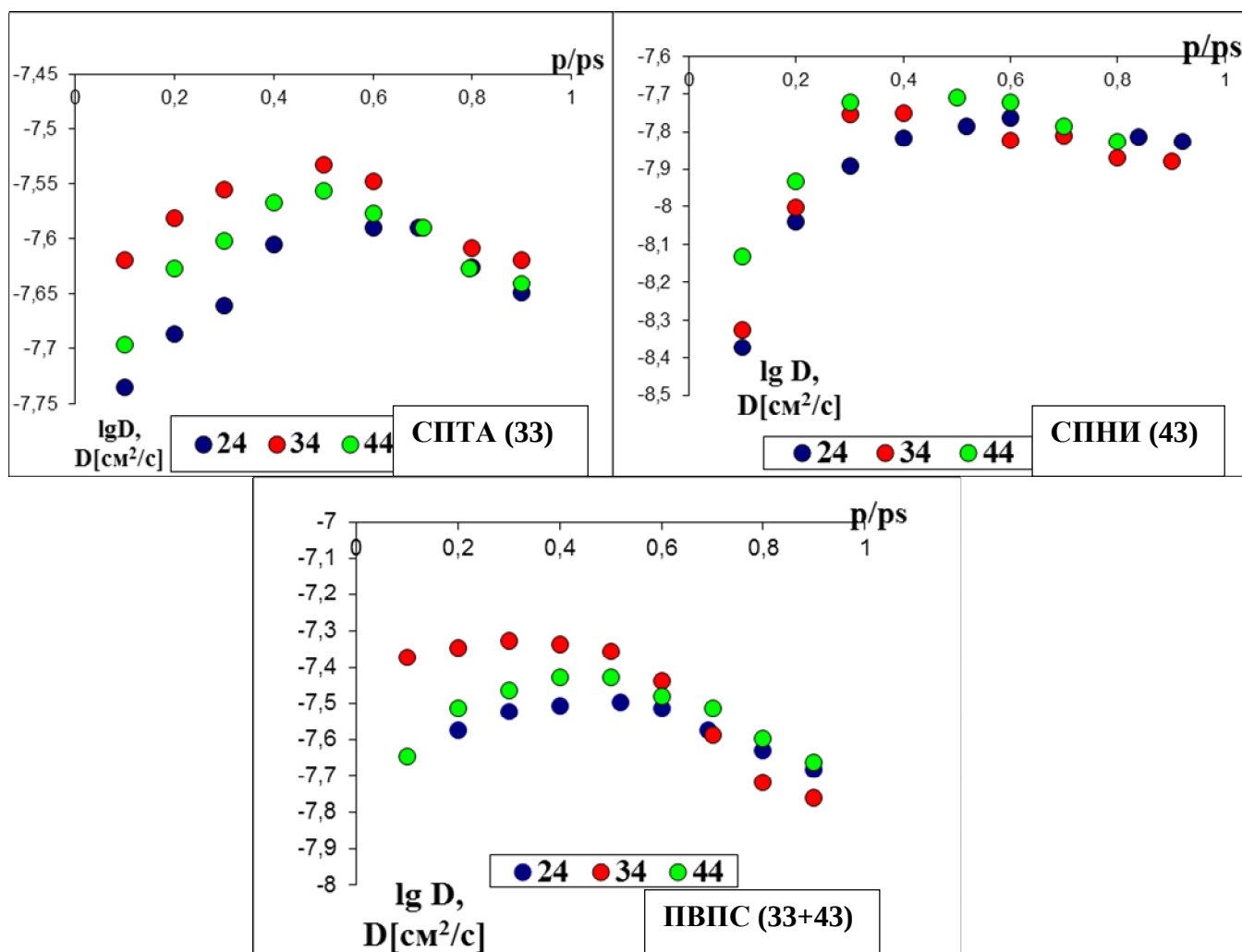
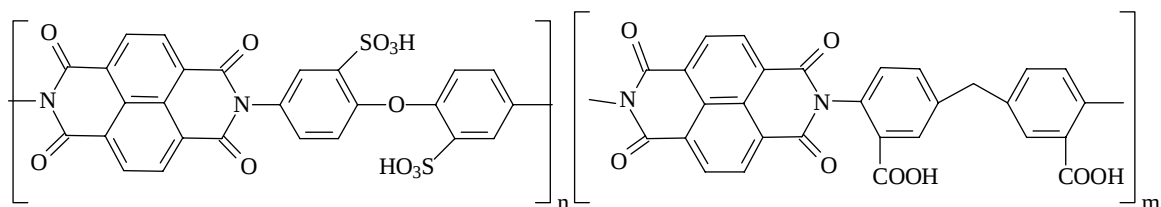


Рис 19. Графики коэффициента диффузии пленки из СПТА (33), СПНИ (43), ПВПС (33+43) при различных температурах.

В экспериментах по сорбции воды пленками СПНИ в H^+ -форме нам представлялось интересным сравнить, как сорбируют воду СПНИ одинакового химического состава, но разной регулярности и морфологии.

В качестве объекта исследования выбраны СПНИ на основе ДНТК, ОДАС и МДАК (70:30) (Схема 47). СПНИ (45), синтезированный в феноле, был получен в нашей лаборатории ранее. Изотермы сорбции этих СПНИ представлены на Рис. 20.

Схема 47. СПНИ на основе ДНТК, ОДАС и МДАК 45.



45_{стат} -статистический СПНИ 45 из ДМСО

45_{блок} -блок-статистический СПНИ из ДМСО

45_ф – статистический СПНИ из фенола

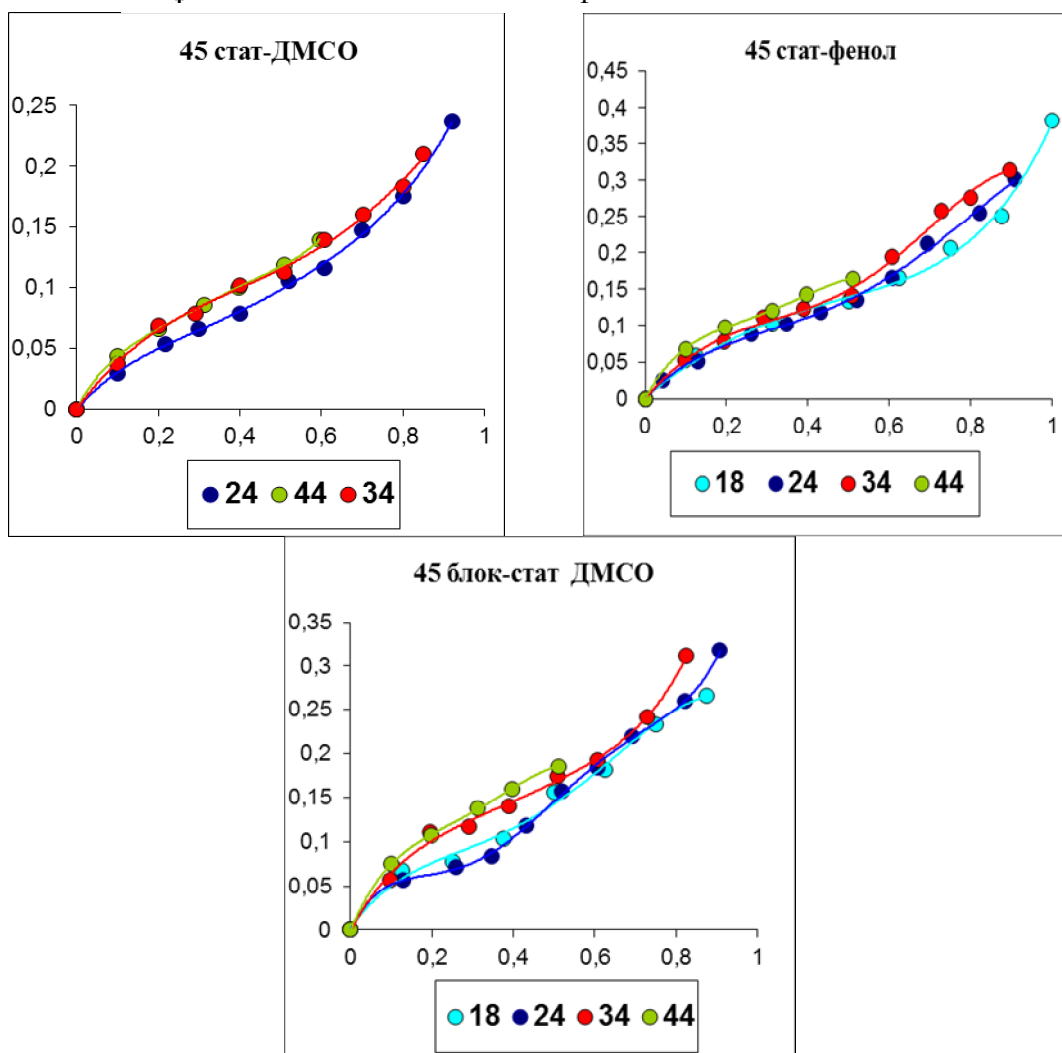


Рис 20. Изотермы сорбции пленок СПНИ (45) разной предыстории при нескольких температурах.

При проведении сорбционных измерений оказалось, что минимальная сорбционная емкость наблюдается у СПНИ (45_{стат}), полученного в ДМСО. СПНИ (45_{блок}) и СПНИ (45_ф) обладают сходной сорбционной емкостью при температурах 34 и 44 °С, однако при температурах 18 и 24 °С СПНИ (45_{блок}) в области давлений водяного пара меньше 0,5 сорбирует меньше воды, чем СПНИ (45_ф) (Рис 20).

Коэффициенты диффузии у этих пленок также отличались (Рис. 21).

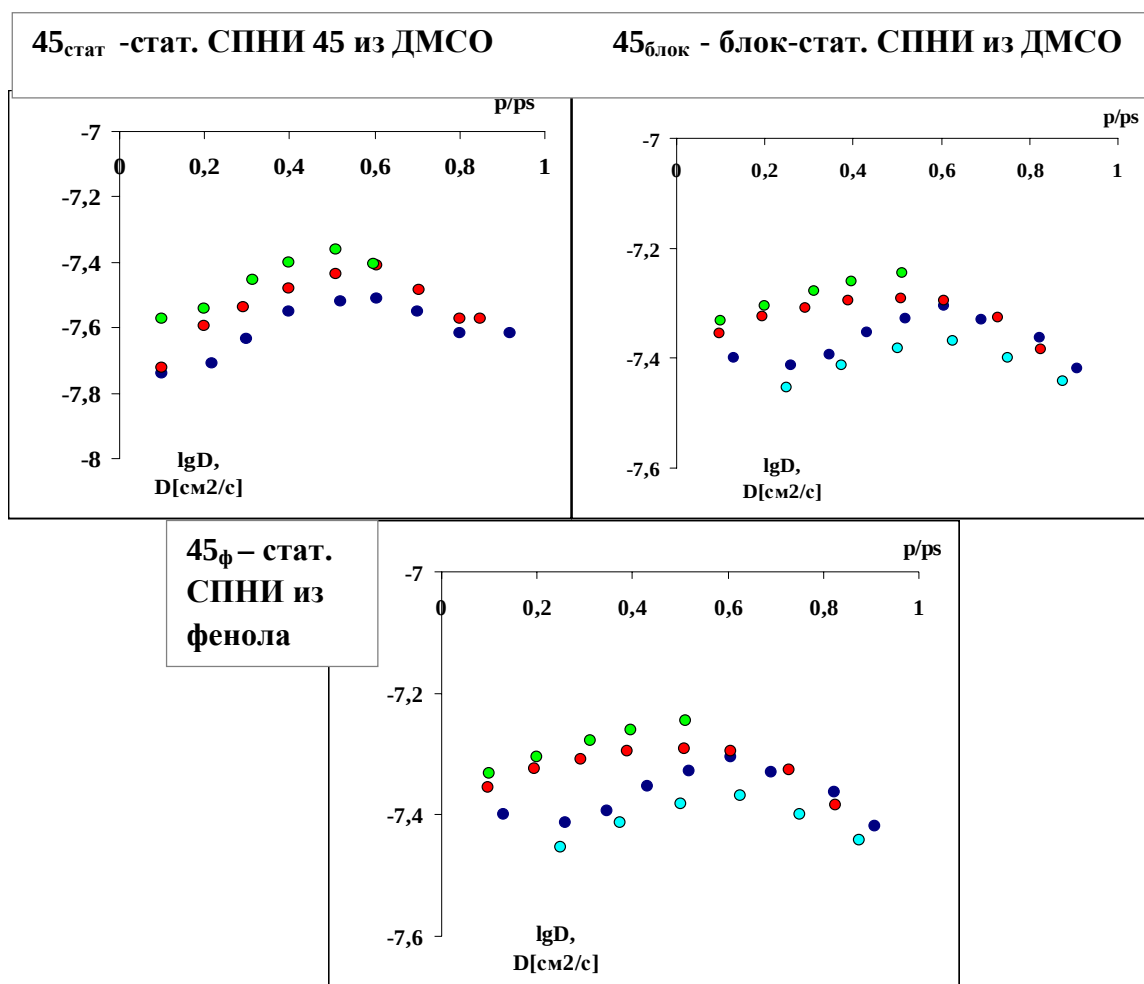


Рис 21. Графики коэффициента диффузии пленок из СПНИ (45) разной предыстории при нескольких температурах.

Вероятнее всего, разница в коэффициентах диффузии связана с различиями в морфологии этих пленок. Известно, что после полива пленки ПНИ из фенола остается значительное количество растворителя, которое трудно удаляется из ПНИ. После полной экстракции фенола возникает «избыточный свободный объем», который почти не релаксирует, поскольку ПНИ имеют очень высокие температуры стеклования (>400 °С)⁸⁹. Вероятно, блок-статистическая структура тоже обеспечивает больший свободный объем по сравнению со статистической (при

получении пленки ПНИ из ДМСО). Для того, чтобы делать более однозначные выводы о различии в морфологии пленок СПНИ разной предыстории необходимо отдельное, более обширное исследование, включающее и другие методы.

3.6. Испытания мембран на основе СПНИ и ПТА в МЭБ

Пленки на основе СПНИ (45) были выбраны для их испытаний в МЭБ НТТЭ. Испытывались как пленки, как из гомо-СПНИ (45), так и с добавкой с 10 вес. % $Zr(AsAc)_4$. Ацетилацетонат циркония в виде раствора добавлялся в раствор триэтиламиновой формы полимера (45) в ДМСО и из этой смеси поливали пленку. При переводе пленки в H^+ -форму, выдерживанием в разбавленной серной кислоте, ацетилацетонат циркония, вероятнее всего, переходил в кислый сульфат или оксид циркония, которые служат влагоудерживающими агентами⁸³.

В МЭБ также испытывались мембраны из СПНИ (43) на основе ОДАС с добавкой 5% наноразмерного SiO_2 (аэросил), который вводился в начале синтеза для лучшего распределения в пленке. Оксид кремния необходим для лучшего удержания влаги и снижения растворимости пленки в воде.

Мембраны из СПНИ (44) использовались в МЭБ без добавок.

Из политриазольных пленок для испытаний в МЭБ были выбраны СПТА (33) на основе ТЭБ и ДАСС.

3.6.1. Испытания мембран в метанольно-воздушных МЭБ¹²²

Для испытаний в МЭБ нами были отобраны 2 мембраны из разных классов полимеров, показавших лучшие результаты по стабильности в воде.

Были собраны МЭБ на основе мембраны СПНИ (45_{стат}) из ДНТК, ОДАС и МДАК, мембраны СПТА (33) из ТЭБ и ДАСС и мембраны Nafion[®] 117 (для сравнения).

Пленки полученных нами полимеров толщиной 50-60 мкм переводили в H^+ -форму выдерживанием в смеси метанола и 1 М HCl (9 : 1 по объему) или в смеси 1М H_2SO_4 с метанолом (1 : 9 по объему) в течение суток, затем промывались деионизованной водой до значений pH 6–7. Толщина пленок в гидратированном состоянии составляла 70–80 мкм.

У гидратированных пленок была измерена рабочая ионообменная емкость. В случае мембраны на основе СПНИ (45_{стат}) она составила 2,44 мЭкв·г⁻¹, что близко к теоретической (2,45 мЭкв·г⁻¹). Протонная проводимость мембран в воде при комнатной температуре составляла 0,100 См см⁻¹ для СПНИ, полученных в ДМСО соответственно.

В случае СПТА степень набухания в воде при комнатной температуре составляла 40%. Толщина гидратированных пленок 70 – 80 мкм. Полученное титрованием значение ионообменной емкости (IEC_w) составило 3,80 мЭкв·г⁻¹, что близко к его теоретической оценке: 3,83 мЭкв·г⁻¹. Протонная проводимость СПТА (33) мембраны в воде при комнатной температуре достигает 0,06 См·см⁻¹.

МЭБ в составе испытательной ячейки ElectroChem с рабочей площадью поверхности 5 см² тестировали на испытательном стенде TS-200-02. Со стороны анода с помощью перистальтического насоса прокачивали 1,5 М водный раствор метанола при температуре 40°C со скоростью 10 мл·мин⁻¹. Со стороны катода подавали воздух без дополнительного увлажнения и без избыточного давления со скоростью 100 мл·мин⁻¹. Разрядные характеристики макета МВТЭ оценивали в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА).

ЦВА регистрировали в интервале напряжений макета МВТЭ от напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) до 0 В с использованием потенциостата IPC-Pro. Скорость развертки составляла 10 мВ·с⁻¹. Измерение разрядных характеристик МЭБ проводили после выведения МЭБ на рабочий режим путем длительного циклирования в вышеуказанной области напряжений.

На **Рис.22** сопоставлены вольтамперные и мощностные характеристики макета МВТЭ с МЭБ на основе мембран СПНИ (45_{стат}), СПТА (33) и Nafion® 117. Прямой и обратный ход полученных поляризационных зависимостей практически совпадает, что свидетельствует о стабильности полученных характеристик. Следует также отметить, что длительное циклирование напряжения в интервале 0,6 – 0 В и испытания в условиях постоянной плотности тока (в интервале 50 – 75 мА·см⁻²) не приводит к изменению вольтамперных характеристик метанольно-воздушных топливных ячеек с МЭБ на основе мембран Nafion® 117, СПНИ (45_{стат}) и СПТА (33).

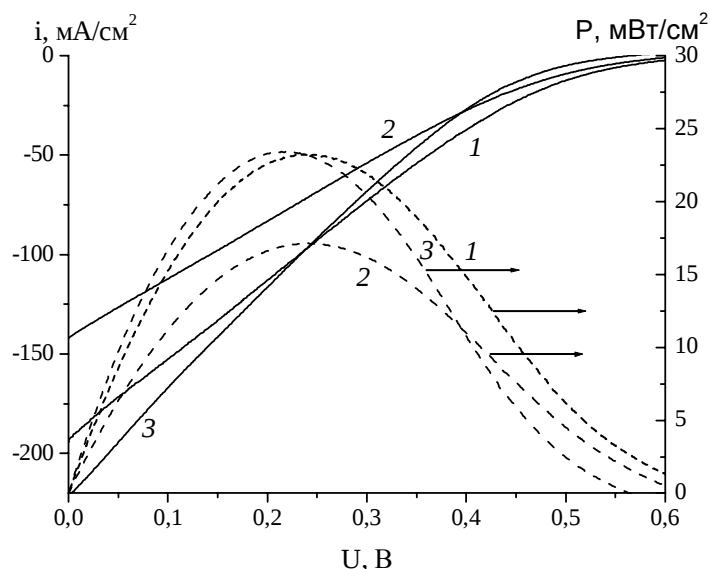


Рис 22. Зависимость плотности тока и плотности мощности от напряжения на единичной метанольно-воздушной топливной ячейке с МЭБ на основе мембраны: Nafion® 117 (1), СПНИ (45_{стат}) (2) и СПТА (33) (3). Условия испытаний: 1,5 М MeOH; 40°C. Загрузка: Pt (катод) – 2,5 мг·см⁻², PtRu (анод) - 2 мг·см⁻².

Рассчитанные значения плотности тока и плотности мощности МВТЭ с тремя указанными мембранами при напряжении $U = 0,3$ В приведены в **Таблице 11**. (Напряжение $U = 0,3$ В выбрано для сравнения мембран поскольку этому напряжению соответствуют наиболее близкие к рабочим плотности тока в интервале 50 – 75 мА·см⁻²). Напряжение 0,3 В остается стабильным длительное время при выбранной нагрузке. Характеристики мембран при максимальной плотности мощности также близки (**Рис. 22**).

Таблица 11. Плотность тока и плотность мощности лабораторного макета МВТЭ при напряжении 0,3 В (1,5 М MeOH, 40°C).

Тип мембраны	Nafion® 117	СПНИ (45 _{стат})	СПТА (33)
$I, \text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	73	54,5	68
$P, \text{мВт} \cdot \text{см}^{-2}$	22	16	20,5

Проводимость мембран СПНИ (45_{стат}) и СПТА (33) в H^+ - форме, оцененная непосредственно в условиях эксперимента, по величине суммарного сопротивления МЭБ, составила 0,010 См·см⁻¹ и 0,0095 См·см⁻¹, соответственно. Установлено, что аналогичная оценка проводимости мембраны Nafion® 117 при температуре 40°C в аналогичных условиях эксперимента составляет 0,02 См·см⁻¹.

Более низкие оценки протонной проводимости синтезированных мембран СПНИ (45_{стат}) и СПТА(33) и Nafion® 117 в условиях испытаний в МЭБ топливной ячейке, по сравнению с величинами протонной проводимости этих мембран, измеренной в воде в симметричной ячейке, по-видимому, связаны с тем, что в условиях работы МЭБ мембрана не так сильно увлажнена, как в деионизованной воде при измерении протонной проводимости.

Повторное измерение протонной проводимости мембран в воде в симметричной ячейке после электрохимического воздействия и их длительной промывки дает исходные значения протонной проводимости.

Для оценки кроссовера метанола через мембраны СПТА (33) и СПНИ (45_{стат}) проводили измерения хроноамперометрических кривых при напряжении 0,3 В. Установлено, что изменение тока во времени при работе макета МВТЭ в течение 24 часов для всех мембран не превышает 2%, что свидетельствует о незначительном кроссовере метанола в катодное пространство измерительной ячейки.

Из представленных результатов можно видеть, что поляризационные и мощностные характеристики МЭБ с мембранами СПНИ (45_{стат}) и СПТА (33) сходны с характеристиками МЭБ на основе коммерческой мембраны Nafion® 117. Близкие по значениям разрядные характеристики для метанольно-кислородной ячейки с МЭБ на основе СПНИ при 50 °С были получены Sung с соавторами¹⁴⁷.

3.6.2. Испытания мембран в водородно-воздушных МЭБ

В водородно-воздушных МЭБ испытывались следующие мембраны: СПНИ (43) с добавкой 5% SiO₂ (Аэросил), СПНИ (45_{стат}) с 10 вес. % Zr(АсАс)₄, СПНИ (44), СПТА (33). Мембраны переводили в H⁺-форму вышеописанным способом (3.6.1.).

Для сравнения рабочих характеристик МЭБ использовалась мембрана Nafion® 212 производства фирмы DuPont. Мембрану Nafion® 212 кипятили в 15% перекиси водорода, промывали водой, кипятили 1 час в воде, затем кипятили в течение 3 часов в 1М H₂SO₄ и многократно промывали бидистиллированной водой. В качестве анодного катализатора использовали коммерческий катализатор 20 масс. % Pt/C (Е-ТЕК), а в качестве катодного – 20 % массовых Pt/C (Е-ТЕК) или синтезированный 30 % массовых (PtFe)/C (соотношение Pt:Fe = 1:1). Газодиффузионным слоем (ГДС) катода и анода служила углеродная бумага Sigracet 35CC (SGL Group, Германия) площадью 5 см². Каталитические чернила напыляли на пористую

поверхность ГДС. Загрузка по платине для катода составляла $0.4 \text{ мг(Pt)·см}^{-2}$ для катализатора E-ТЕК и $0.32 \text{ мг (Pt)·см}^{-2}$ для катализатора (PtFe)/C. Загрузка по платине для анода составляла $0.2 \text{ мг (Pt)·см}^{-2}$.

МЭБ формировали следующим образом: квадраты электродов располагали друг против друга в окнах прокладок, толщина которых была на 30% меньше толщины электродов. Между электродами располагали мембрану размером 4х4 см.

Тестирование МЭБ с рабочей площадью 5 см^2 проводили в макетах ВВТЭ в топливных ячейках ElectroChem на испытательном стенде TS-200-02. Испытания проводили при комнатной температуре, без давления и увлажнения газов. Разрядные характеристики макета ВВТЭ оценивали в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА). ЦВА регистрировали в интервале напряжений макета ВВТЭ от напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) до 0 В с использованием потенциостата IPC-Pro. Скорость развертки составляла 10 мВ·с^{-1} . Измерение разрядных характеристик МЭБ проводили после выведения МЭБ на рабочий режим путем длительного циклирования в вышеуказанной области напряжений.

На **Рис. 23** сопоставлены зависимости величин плотности тока и плотности мощности от напряжения в макете ВВТЭ МЭБ с мембранами из сульфированных ПГА разных типов: СПНИ (43) с добавкой 5% SiO_2 (Аэросил), СПНИ (45_{стат}) с 10 вес. % $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$, СПНИ (44), СПТА (33), а также с мембраной Nafion[®] 212 (толщиной 50 мкм), полученные при комнатной температуре, без избыточного давления и дополнительного увлажнения. Из вольтамперных характеристик видно, что прямой и обратный ход поляризационной зависимости практически совпадает. Это свидетельствует о стабильности полученных характеристик.

Соответствующие значения плотности тока и плотности мощности ВВТЭ с указанными мембранами при напряжении $U = 0,5 \text{ В}$ приведены в **Таблице 11**. Из **Рис. 23** и **Таблицы 11** видно, что поляризационные и мощностные характеристики МЭБ с мембранами СПНИ (43) с добавкой 5% SiO_2 (Аэросил), СПНИ (45_{стат}) с 10 вес. % $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$, СПНИ (44), СПТА (33) выше характеристик МЭБ с мембраной Nafion[®] 212.

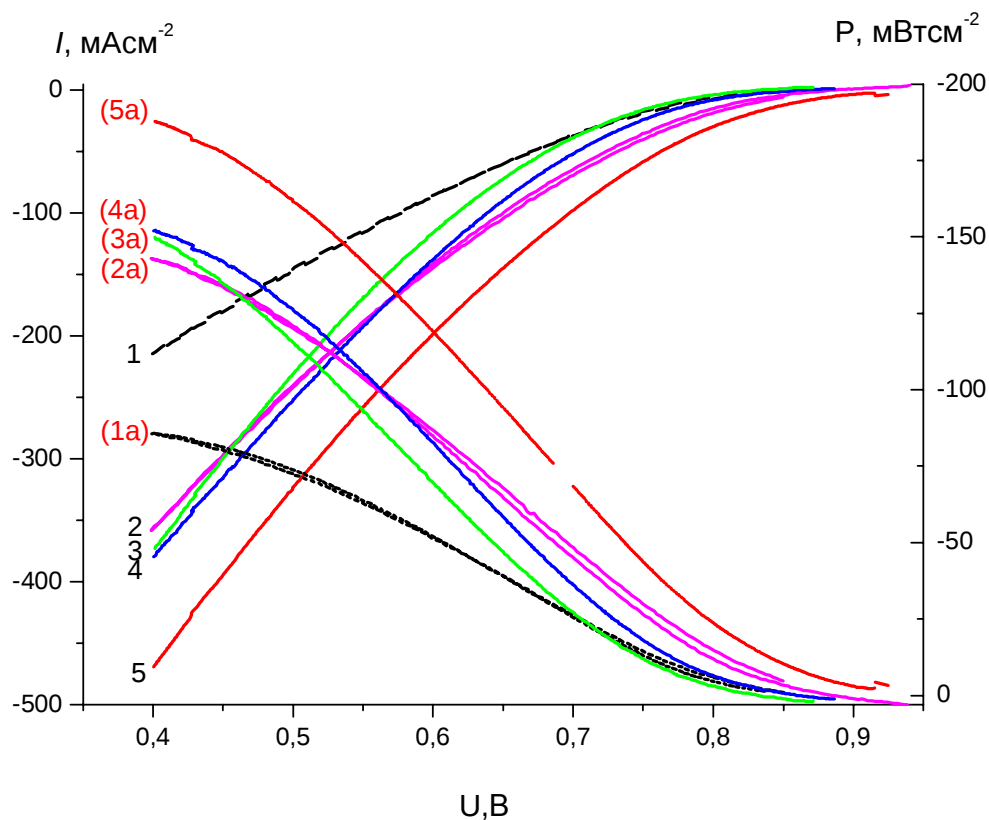


Рис.23. Зависимости величин плотности тока кривые 1-5 и плотности мощности (в скобках кривые 1а-5а) от напряжения в макете ВВТЭ для МЭБ с мембраной 1 (1а)-Nafion® 212 (пунктирная линия) и мембранами ПГА разных типов: 2 (2а)- ПНИ-(ОДАС/МДАК-70/30) с 10 вес. % Zr(AcAc)₄ (45_{стат}); 3 (3а)- ПНИ-(ОДАС/5%SiO₂) (43); 4 (4а) - ПНИ-СМДОТ (44); 5(5а) – СПТА (33).

Такой результат показывает, что мембраны из разработанных нами СПНИ и СПТА перспективны для создания на их основе портативных ВВТЭ.

Таблица 12. Плотности тока и мощности ВВТЭ для МЭБ при U=0.5 В.

Мембрана	Nafion®212	СПНИ-ОДАС SiO ₂ 5%(43)	СПНИ-(ОДАС/МДАК- 70/30)с 10 вес. % Zr(AcAc) ₄ (45 _{стат})	СПНИ- СМДОТ (44)	СПТА(33)
I, mA·cm ⁻²	145	230	240	255	320
P, mW·cm ⁻²	73	115	120	125	160

Для оценки омических потерь и проводимости мембран в составе ВВТЭ определяли общее омическое сопротивление ТЭ при $U = 0,6$ В с помощью IPC-Pro по спаду напряжения при скачкообразном изменении тока. Полученное таким образом сопротивление включает сопротивление гидратированной мембраны (полимерного электролита), электронное сопротивление АС, ГДС, концевых плит, а также их контактов. Проводимость оценивали в предположении, что основной вклад в общее сопротивление дает мембрана. Электросопротивление МЭБ зависит от способности мембраны удерживать воду и от интенсивности ионного транспорта.

Оказалось, что для Nafion[®] 212 $R_{OM} = 0,8 - 0,9$ Ом, для исследованных ПГА $0,2 - 0,4$ Ом.

Другой важной характеристикой мембраны, которая также имеет непосредственное влияние на характеристики МЭБ, является их газопроницаемость. Газопроницаемость мембран по водороду является одним из факторов, определяющих значение стационарного потенциала катода и напряжения ТЭ в целом.

Для определения плотности тока, соответствующего кроссоверу водорода через катодное пространство ТЭ подавали азот со скоростью $0,1 - 0,3$ л·мин⁻¹, а через анодное пространство с той же скоростью водород. Давление и влажность обоих газов были одинаковы.

Через 40 мин на ТЭ подавали напряжение $0,4$ В и измеряли величину тока электрохимического окисления водорода на катоде МЭБ. Газодиффузионный электрод-анод одновременно служил вспомогательным электродом и электродом сравнения. При напряжении на ТЭ больше $0,3$ В плотность тока окисления водорода лимитируется только скоростью проникновения водорода через мембрану, и таким образом соответствует кроссоверу водорода.

В одинаковых условиях скорость переноса водорода через мембрану Nafion[®] 212 и через мембраны исследуемых ПГА близки: для Nafion[®] 212 она составила $1,05$ мА·см⁻², для разработанных нами ПГА $0,9 - 1,05$ мА·см⁻².

Таким образом, выполненные в настоящей работе исследования и их результаты позволяют говорить о том, что нами получены мембранные материалы, обладающие характеристиками, не уступающими и даже иногда превосходящими существующие коммерческие мембраны для НТТЭ.

4. Экспериментальная часть

4.1. Методы исследований модельных соединений и полимеров

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P исследованных соединений зарегистрированы на приборе “Bruker AMX - 400” (400,13 MHz и 161,98 MHz соответственно) и ЯМР ^1H и ^{19}F “Bruker AMX - 300” (300,13 MHz и 282,40 MHz соответственно) в растворах $\text{DMCO}_{\text{d}6}$, CDCl_3 или их смесях, в т.ч. с не дейтерированными растворителями. Значения δ рассчитаны при использовании остаточных сигналов протонов дейтерированного растворителя в качестве внутреннего эталона (^1H), 85%-ной H_3PO_4 в качестве внешнего стандарта (^{31}P) и CCl_3F в качестве внешнего стандарта (^{19}F).

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Bruker APEX II CCD area detector при 100÷110 K (λ Mo-K $_{\alpha}$ -излучение, $2\theta_{\text{max}}^{\circ} = 60,00\text{-}63,00^{\circ}$). Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5.

Координаты атомов, длины связей и валентные углы, температурные параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 747698) и могут быть получены бесплатно через www.ccdc.cam.uk/conts/retrieving.html (или от CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; fax: +44 1223 335 033; или deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Инфракрасные спектры поглощения образцов снимались на ИК-Фурье спектрометре Magma-IR 750 Nicolet в области $4000\div 400\text{ см}^{-1}$, образцы готовились в виде тонких пленок или таблеток с KBr. Спектры получены с разрешением 2 см^{-1} , что гарантирует точность определения положения пиков соответствующих полос поглощения, в таблетках с KBr диаметром 10 мм или с пленок полимеров. В спектрах проводилась коррекция воды, присутствующей в исходном KBr. Положение пиков поглощения регистрировалось в автоматическом режиме.

Для контроля хода реакций и чистоты выделенных продуктов использовали ТСХ на пластине «Silufol UV-254», элюент этанол-толуол 3:1(А), этилацетат:толуол 1:5 (Б), ацетон:этанол 8:1 (С).

Емкость ионного обмена (по массе) (IEC_w) измеряли методом титрования: протонированные мембраны погружали в 1 М раствор NaCl для замены протонов сульфогрупп на Na^+ . После чего раствор титровали 0,01 М раствором NaOH, используя фенолфталеин в качестве индикатора.

Значения IEC_w вычисляли по уравнению

$$\text{IEC}_w(\text{мэкв/г}) = 0,01 (\text{экв/л}) \times V_{\text{NaOH}} (\text{мл}) / W_0 (\text{г})$$

где W_0 – масса сухой мембраны и V_{NaOH} – объем раствора NaOH, использованный для титрования раствора NaCl.

Механические свойства полимерных пленок определяли в процессе растяжения со скоростью деформации $1 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, используя испытательную разрывную машину 2166P-5 («Точприбор», Иваново), размеры образцов составляли $24 \times 2 \times 0,05 \text{ мм}$.

Протонную проводимость измеряли при комнатной температуре в воде, используя импедансметр «2В-1» (интервал частоты от 10 Гц до 2 МГц, амплитуда переменного тока до 100 мВ) в симметричных измерительных ячейках типа углерод/мембрана/углерод, размер образца мембраны изменяли от 0,3 до 0,5 см^2 . В качестве электродного материала использовали электродную бумагу «Унихимтек». Перед измерениями мембраны выдерживали 12 ч в деионизованной воде. Деионизованная вода (18,2 МОм·см) получена из установки Millipore.

Для оценки омических потерь и проводимости мембран в составе МВТЭ определяли общее омическое сопротивление ТЭ при $U = 0,3 \text{ В}$ с помощью IPC-Pro по спаду напряжения при скачкообразном изменении тока. Полученное таким образом сопротивление включает сопротивление гидратированной мембраны (полимерного электролита), электронное сопротивление АС, ГДС, концевых плит, а также их контактов. Проводимость оценивали в предположении, что основной вклад в общее сопротивление дает мембрана. Проводимость рассчитывали по известной формуле, принимая толщину СПНИ и СПТА мембран равной 75 мкм, а мембраны Nafion®117 180 мкм при площади поверхности мембран $\sim 5 \text{ см}^2$.

Тестирование МЭБ. МЭБ в составе испытательной ячейки ElectroChem с рабочей площадью поверхности 5 см^2 тестировали на испытательном стенде TS-200-02. Со стороны анода с помощью перистальтического насоса прокачивали 1,5 М водный раствор метанола при температуре 40°C со скоростью 10 $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Со стороны катода подавали воздух без дополнительного увлажнения и без избыточного давления со скоростью 100 $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Разрядные характеристики макета. МВТЭ оценивали в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА).

ЦВА регистрировали в интервале напряжений макета МВТЭ от напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) до 0 В с использованием потенциостата IPC-Pro. Скорость развертки составляла 10 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерение разрядных характеристик МЭБ проводили после выведения МЭБ на рабочий режим путем длительного циклирования в вышеуказанной области напряжений.

Динамический ТГА проводили на дериватографе Q-1000 фирмы «МОМ» на воздухе. Скорость подъема температуры 5 град/мин, навеска образца 40÷60 мг.

Температуры плавления измерены на нагревательном столике «Boetius» и не корректировались или получены на приборе Diamond DSC фирмы PerkinElmer. Скорость подъема температуры 10÷20 град/мин, воздух, навеска образца 2÷5 мг.

Вязкость растворов полимеров измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелюде при 25°C, концентрация растворов полимеров 0,5 г/дл. Растворы и растворители перед измерениями термостатировали в течение 5 мин.

При расчете приведенной вязкости использовали следующую формулу:

$$\eta_{\text{прив.}} = \frac{\tau_{\text{раствора}} - \tau_{\text{растворителя}}}{C \cdot \tau_{\text{растворителя}}}$$

4.2. Очистка исходных соединений и растворителей

Бензойная кислота (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $T_{\text{пл.}} = 122^\circ\text{C}$.

о-Аминофенол (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $T_{\text{пл.}} = 265-270^\circ\text{C}$.

Ангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $T_{\text{пл.}} > 300^\circ\text{C}$.

Бромдифторэтилацетат, 99,75% (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $T_{\text{кип}} = 118^\circ\text{C}$.

Нафталевый ангидрид (продукт фирмы Aldrich) очищали возгонкой. $T_{\text{пл.}} = 273-277^\circ\text{C}$.

2,2-Бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропан (продукт фирмы Aldrich) очищали перекристаллизацией, сушили в вакууме при 100 °C. $T_{\text{пл.}} = 258-263^\circ\text{C}$.

2,2-Бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропан (продукт фирмы Aldrich) очищали возгонкой. $T_{\text{пл.}} = 247-249^\circ\text{C}$.

1,3-Пропансультон (продукт Донецкого завода хим. реактивов, марки «ч») очищали перегонкой. $T_{\text{пл.}} = 29-30^\circ\text{C}$.

Триэтиламин (продукт фирмы Aldrich) очищали перегонкой. $T_{\text{кип}} = 89-90^\circ\text{C}$.

Пропаргилбромид (продукт фирмы Aldrich) очищали перегонкой. $T_{\text{кип.}} = 80-84^\circ\text{C}$.

Метаниловая кислота (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $T_{\text{пл.}} > 300^\circ\text{C}$.

4,4'-Диамино-1,1'-дифенил-2,2'-дисульфокислота (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $T_{\text{пл.}} = 175^\circ\text{C}$.

4,4'-Диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

2,2'-Безидиндисульфокислота (фирма Kodak) использовали без дополнительной очистки.

1,3,5-Триэтинилбензол (фирмы Alfa Aesar) использовали без дополнительной очистки.

Пропаргиловый спирт (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Гидрохинон (продукт фирмы Aldrich) очищали возгонкой. $T_{пл.}=172^{\circ}\text{C}$.

4,4'-Изопропилидендифенол (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Диэтил-4-аминобензилфосфонат (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки. $T_{пл.}=91-92^{\circ}\text{C}$.

Гидрид натрия, 60%ная суспензия в масле (продукт фирмы Lancaster) использовали без дополнительной очистки.

трет-Бутилат калия. (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Карбонат калия (K_2CO_3) (Реахим, марки «чда») перед использованием растирали, сушили в вакууме (0,133 Па) при 160°C в течение 5 часов.

Нитрит натрия (Реахим, марки «ч») дополнительной очистке не подвергали.

Азид натрия (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Цианурхлорид (продукт фирмы Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Гидроксид натрия (Реахим, марки «ч») дополнительной очистке не подвергали.

5,5'-Бис-метилендиантраниловая кислота (МДАК) (Vitas-M Laboratory) использовали без дополнительной очистки.

Олеум (65% SO_3) (продукт фирмы Acrus) использовали без дополнительной очистки.

Хлоргидрат о-толуидина (продукт фирмы TCI) использовали без дополнительной очистки.

Формальдегид (продукт фирмы Acrus) использовали без дополнительной очистки.

Растворители

Методы очистки и константы использованных в работе растворителей отражены в **Таблице 13**.

Таблица 13. Метод очистки и константы используемых растворителей.

№	Растворитель	Метод очистки	T _{кип} по лите- ратурным данным °C	T _{кип} , °C	Литератур- ная ссылка
1	Метанол	Промышленный продукт марки «ч». Использовали без дополнительной очистки	64,5	64-65	148
2	Этанол	Промышленный продукт марки «ч». Использовали без дополнительной очистки	78,3	78	148
3	Серный эфир	Промышленный продукт марки «ч». Использовали без дополнительной очистки	34,5	35	148
4	Изопропанол	Промышленный продукт марки «ч». Использовали без дополнительной очистки	82,4	83	148
5	Диметилсуль- фоксид (ДМСО)	Выдерживали 12 ч над NaOH и перегоняли (2-3 мм рт.ст., t.кип. 50 °C) над NaOH	189 с разл.	50 при 2-3 мм.рт.ст	148

6	Тетрагидро-фуран (ТГФ)	Сушили над гранулами КОН и перегоняли над CaH ₂	66	66	148
7	N,N-диметил-формамид (ДМФА)	Перегонка над P ₂ O ₅ и хранение с мол. ситами 4А	152	152	148
8	N-МП	Сушили 24 ч над CaH ₂ и перегоняли в токе аргона над P ₂ O ₅	202	202	148
9	Соляная кислота	Промышленный продукт марки «ч». Использовали без дополнительной очистки.	-	-	148
10	Серная кислота, марки «чда» (для определения вязкости)	Промышленный продукт марки «ч». Использовали без дополнительной очистки.	~305		148

4.3. Получение промежуточных соединений и мономеров

БДСА (натриевая соль 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфокислоты) (12) в литературе не описана, однако легко получена из соответствующего диамина по стандартной методике: БДСК сначала диазотировали в соответствии с ¹⁴⁹: 1,72 г БДСА (5 ммоль) добавили в раствор

соды (15 мл воды и 0,55 г Na_2CO_3), затем прибавили 0,7 г NaNO_2 . Раствор охладили до 20 °С и влили в смесь 10 мл воды, 2,5 мл HCl (конц) и 5 г льда при перемешивании.

Приготовили раствор 0,715 г NaN_3 в 2 мл воды.

Через 10 мин добавляли раствор NaN_3 по каплям к раствору соли диазония, наблюдая бурное вспенивание. По окончании реакции (по ТСХ, элюент этанол) реакционную массу упарили на роторном испарителе. Добавили этанол, довели до кипения, отфильтровали неорганические соли, затем перекристаллизовывали. Сушили в вакууме при 80 °С над P_2O_5 . Получено 1,6 г продукта (12) (74%). С нитратом серебра реакцию на Cl^- не дает.

Данные ^1H ЯМР : $\delta \text{HC}^{5,5'}$ 6,93-7,00 м.д. м. (2H), $\delta \text{HC}^{6,6'}$ 7,31-7,38 м.д. м. (2H), $\delta \text{HC}^{3,3'}$ 7,56 м.д. с. (2H).

Данные ИК: $-\text{N}_3$ 2116 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ 1465 cm^{-1} , SO_3^- 1233, 1205, 1043, 1032 cm^{-1} .

Данные ЭА: вычислено С 32.73% Н 1.37% N 19.09% Na 10.44% O 21.80% S 14.56% (для безводного продукта), найдено: С 29,92% Н 1,50% N 17,40% S 13,19% (был исследован продукт в виде гидрата).

ДАСС (25) (натриевая соль 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты) получена из соответствующего диамина по стандартной методике: 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоту сначала диазотировали в соответствии с ¹⁴⁹: 1,85 г 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты растворили в смеси 10 мл воды и 1,43 г соды, к раствору добавили 2,2 мл HCl (конц). Наблюдали выпадение мелкого осадка. Охладили до 5 °С, добавили по каплям раствор 0,7 г NaNO_2 в 2,5 мл воды. Образовался красный осадок. По окончании реакции (по ТСХ, элюент этанол) охладили до 0 °С, добавили по каплям раствор 0,715 г NaN_3 в 2 мл воды. Наблюдали сильное вспенивание и выпадение светло-желтого осадка. Реакционную массу упаривали на роторном испарителе, кристаллизовали из воды. Выход 1,76 г ДАСС (25) в виде тригидрата (70%) (по данным элементного анализа). С нитратом серебра реакцию на Cl^- не дает.

Данные ^1H ЯМР: $\delta \text{HC}^{5,5'}$ 7,14 м.д. д.д. (2H), $^4\text{JH-H} = 3,2$ Гц, $^3\text{JH-H} = 11,1$ Гц, $\delta \text{HC}^{3,3'}$ 7,52 м.д. д. (2H) $^4\text{JH-H} = 3,2$ Гц, $\delta \text{HC}^{6,6'}$ 7,65 м.д. д. (2H) $^3\text{JH-H} = 11,1$ Гц, $\delta \text{HC}_{\text{винил}}$ 8,05 м.д. с. (2H).

Данные ИК: $-\text{N}_3$ 2117 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ 1482 cm^{-1} , SO_3^- 1189, 1080, 1023, 631 cm^{-1} .

Данные ЭА: %S вычислено: 13,75% (для безводного продукта), найдено: 12,27%.

Для определения содержания воды сушили около 10 мг диазида (25) в ампуле для снятия ЯМР-спектров при 80 °С над P_2O_5 и пустую ампулу в течение нескольких часов. Добавили в обе ампулы DMSO-d_6 и сняли спектры. Сравнили в обоих случаях соотношение площади пиков воды и DMSO-d_6 . В ампуле с азидом (25) площадь пика воды была на 0,9% больше. Это говорит о том, что ДАСС (25) не является гидратом после его тщательной сушки.

Смесь натриевой соли 4,4'-диазидодифенилоксид-2,2'-дисульфокислоты и натриевой соли 4,4'-диазидодифенилоксид-2-сульфокислоты (24)

Получали аналогично ДАСС (25), за исключением того, что брали 1,675 г диамина (5 ммоль, по данным ^1H ЯМР соотношение моносульфо- и дисульфо- аминов 32:68). В реакционной массе выпал осадок. Отфильтровали, сушили в вакууме над P_2O_5 . Получили 0,8 г осадка. При упаривании маточного раствора на роторном испарителе и перекристаллизации из этанола получили еще 0,7 г осадка. Всего получили 1,5 г осадка (24) (75%).

Данные ^1H ЯМР (смесь моно- и дисульфонов, 400 МГц, DMSO-d_6): δ $\text{CH}_{\text{аром}}$ 6,79 м.д. д (1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Гц), 6,85 м.д. д. (2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Гц), 6,96 м.д. с. (1H), 6,98 м.д. с. (2H), 7,05-7,12 м.д. м., (4H), 7,44 м.д. д. (1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,8$ Гц), 7,49 м.д. д. (2H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,8$ Гц).

Данные ИК: $-\text{N}_3$ 2108 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ 1469 cm^{-1} , ArOAr , SO_3^- 1236, 1087, 1032 cm^{-1} .

м-Азидофенилсульфонат натрия (11) был получен аналогично БДАС, за исключением того, что брали 1,77 г метаниловой кислоты (10 ммоль, 98%ной) и растворяли в смеси 7 мл горячей воды и 0,55 г Na_2CO_3 . Охладили, добавили 1,17 г концентрированной серной кислоты. Выпал мелкий осадок. Охладили до 5 °С. Добавили 0,76 г нитрита натрия в 2,5 мл воды. Температуру поддерживали не более 12 °С. Соль диазония выпадала в осадок. Через 30 мин добавляли по каплям 0,72 г азидата натрия, растворенные в 2,5 мл воды. Наблюдали бурное вспенивание. В холодной реакционной смеси выпадал белый осадок. По окончании реакции (по ТСХ, элюент С) при нагревании реакционной массы до комнатной температуры осадок весь перешел в раствор. Упарили реакционную массу на роторном испарителе, перекристаллизовывали с фильтрованием из смеси метанол : этанол 5:4.

Выпавший осадок азидата (11) отфильтровали, сушили. Выход азидата после перекристаллизации 1,5 г (70%).

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ HC^4 7,04-7,09 м.д. м. (1H), δ HC^2 7,27-7,31 м.д. м. (1H), δ HC^5 7,38 м.д. т. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Гц, δ HC^6 7,42 м.д. д. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Гц.

Данные ИК: $-\text{N}_3$ 2107 cm^{-1} , SO_3^- 1213, 1175, 1047 cm^{-1} .

О,О-Диэтил 4-азидобензилфосфонат (10) Соль диазония получали из О,О-диэтил 4-аминобензилфосфоната по методике из ¹⁴⁹, использованной для толуидина.

0,608 г амина (2,5 ммоль) растворили в 6 мл воды. Добавили 0,6 мл концентрированной соляной кислоты. Охладили до 0 °С. Добавили раствор 0,19 г нитрита натрия в 0,5 мл воды при сильном перемешивании и температуре не более 5 °С.

К охлажденному до 0°С водному раствору соли диазония добавляли эквивалентное количество водного раствора азидата натрия (0,18 г в 0,5 мл воды) так, чтобы температура не

поднималась выше 5°C. Маточный водный раствор над выпавшим маслом декантировали. Масло сушили в вакууме над P₂O₅. Выход азида (10) – количественный.

Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆): 1.17 м.д., т, (6H, CH₃, ³J_{HH} = 7.2 Гц), 3.23 м.д. д, (2H, CH₂P, ²J_{HP} = 21.5 Гц), 3.95 м.д. д.к, (4H, CH₂O, ³J_{HH} ~ ³J_{HP} = 7.4 Гц), 7.07 м.д. д, [2H, C₆H₄^(3,5), ³J_{HH} = 8.5 Гц], 7.33 м.д. д.д, [2H, C₆H₄^(2,6), ³J_{HH} = 8.5 Гц, ⁴J_{HP} = 2.1 Гц].

Спектр ЯМР ³¹P{¹H}: 26.33 м.д. с.

Бис-пропаргилловые эфиры диана и гидрохинона (16, 18) синтезировали взаимодействием исходных бис-фенолов с пропаргилбромидом в присутствии K₂CO₃ по известным методикам¹³³.

2,2-Бис(4-пропаргилоксифенил)пропан (16) T_{пл} = 77-79 °C (лит. 74-76 °C). Выход 85%;

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-d₆): δ CH₃ 1,56 м.д. с. (6H), δ CH 3,54 м.д. т. (³J_{HH} = 2.3 Гц, 2H), δ CH₂ 4,71 м.д. д. (²J_{HH} = 2.3 Гц, 4H), δ C₆H₄ 6,83 м.д. д. (³J_{HH} = 8 Гц, 4H), δ C₆H₄ 7,09 м.д. д. (³J_{HH} = 12 Гц, 4H).

1,4-(Дипропаргилокси)бензол (18): T_{пл} = 41-43°C (лит. 49-51 °C). Выход 75%.

Спектр ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-d₆): δ CH 3,54 м.д. т (³J_{HH} = 2.3 Гц, 2H), δ CH₂ 4,73 м.д. д. (²J_{HH} = 2.5 Гц, 4H), δ C₆H₄ 6,94 м.д. с.

2,4,6-Три(2-пропинилокси)-1,3,5-триазин (20) получали из цианурхлорида и пропаргилового спирта в присутствии гидроксида натрия по известной методике¹³⁴.

T_{пл} = 73-75 °C (лит. 77-78 °C). Выход (20) 79%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-d₆): δ CH 3.20 м.д. т. (³J_{HH} = 2.3 Гц, 3H), δ CH₂ 4.60 м.д. д. (²J_{HH} = 2.5 Гц, 6H).

Данные ИК: C-H(при тройной связи) валентные 3266 см⁻¹, C≡C валентные 2133 см⁻¹, C=N 1570 см⁻¹, C-O 1135 см⁻¹.

4,4'-Диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислота (ОДАС) была синтезирована по методике³⁹ из 4,4'-диаминодифенилоксида и 65% олеума.

Спектр ЯМР ¹H (в виде триэтиламиновой соли) (400 МГц, DMSO-d₆): δ CH₃ 1,16-1,19 м.д. м. (18H), δ CH₂ 3,09-3,11 м.д. м. (12H), δ NH₂ 4,77 м.д. с. (4H), δ CH_{аром} 6,39 м.д. д.д. (³J_{HH} = 8,6, 2,9 Гц, 2H), δ CH_{аром} 6,73 м.д. д. (³J_{HH} = 8,6 Гц, 2H), δ CH_{аром} 7,00 м.д. д. (³J_{HH} = 2,9 Гц, 2H).

5,5'-Диметил-4,4'-диаминодифенилметан-2,2'-дисульфокислота (СМДОТ).

К 100 мл 10% раствора серной кислоты, содержащему 30 г (0,21 моль) хлоргидрата *орто*-толуидина, добавляли при комнатной температуре и перемешивании 12,5 г 24% раствора

формальдегида в воде (0,1 моль) при комнатной температуре и перемешивании. Реакционную массу нагревали на водяной бане до 80-100°C и выдерживали 4 часа. Затем отгоняли воду под вакуумом до образования твердого остатка сульфата 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметана. Выход этого продукта 30 г (94%) в виде гигроскопичного светло-жёлтого аморфного остатка. Сульфат 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметана дополнительно сушили в вакууме при 100°C, загружали в токе сухого аргона в трехгорлую колбу, снабжённую мешалкой, и охлаждали на водяной бане со льдом до 0 — (+5) °C, затем медленно прибавляли по каплям раствор 65% олеума (из расчета 1,5 г олеума на 1 г сульфата 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметана) до получения однородной массы. Колбу нагревали до 80 °C и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов, затем охлаждали до комнатной температуры и темный раствор целевого продукта медленно выливали на лед из расчета 10 г льда на 1 г раствора. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и растворяют в воде с добавкой NaOH до слабощелочной реакции. Раствор фильтровали на стеклянном фильтре для отделения механических примесей и целевой продукт осаждали 1М соляной кислотой до нейтральной реакции. Осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре, сушили в вакууме при 140°C до постоянного веса и получали целевой продукт — мономерно чистую 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан-2,2'-дисульфокислоту (20 г), суммарный выход - 56,4% на исходный хлоргидрат орто-толуидина.

Данные элементного анализа для целевого продукта в виде 5,5'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан-2,2'-дисульфокислоты (%): C - 46,02; N - 7,16 H - 4,84 S - 16,34. Вычислено для $C_{15}H_{18}N_2O_6S_2$: C - 46,62; N - 7,25 H - 4,69 S - 16,59. M 386,44.

ЯМР 1H (DMSO-d₆, 300 МГц): δ CH₃ 1,87 м.д. (6H,), δ CH₂ 4,47 м.д. (2H,), δ NH₂ 4,82 м.д. уш.с, (4H), δ CH_{аром} 6,66 м.д. с. и 7,11 м.д. с. (2H_{Ar}), протоны сульфогрупп находятся в обмене с водой.

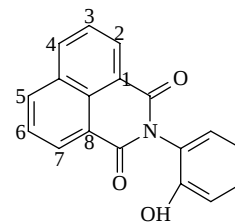
4.4. Получение модельных нафтоиленимидов и их функционализация

4.4.1. Синтез (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимида (1).

В плоскодонную колбу поместили 1,784 г ангидрида (9 ммоль) 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты, 1,03 г о-аминофенола (9,5 ммоль), 0,549 г бензойной кислоты (4,5 ммоль), добавили 6 мл ДМФА, затем 0,455 г триэтиламина (4,5 ммоль). Синтез проводили при 70°C при перемешивании на магнитной мешалке в течение 12 часов. В ходе реакции сначала наблюдалось растворение реагентов, затем выпадение осадка продукта. Контроль осуществляли по ТСХ. Осадок отфильтровали, промыли ацетоном. Сушили в вакууме при 140°C. Выход 90%. $t_{пл}$ = 328-331°C.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6), δ $\text{o-C}_6\text{H}_4$: 6,94 м.д. т. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Гц, 7,00 м.д. д. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$ Гц, 7,25 м.д. д. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Гц, 7,30 м.д. д. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Гц, δ $\text{HC}^{3,6}$: 7,90 м.д. т. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Гц, δ $\text{HC}^{2,4,5,7}$: 8,50 м.д. д. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Гц, δ HO : 9,69 м.д. ш.с. (1H).

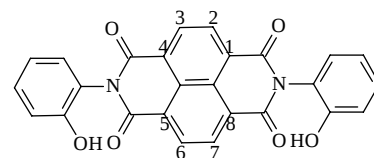
ИК- спектр: OH 3301 cm^{-1} , C=O 1703,1650 cm^{-1} .



4.4.2. Синтез бис(2-гидроксифенил)-1,4,5,8-нафтоилендиимида (3).

В коническую колбу поместили 2,01 г диангидрида 1,4,5,8 - нафталинтетракарбоновой кислоты (7,5 ммоль) 6, 1,719 г о-аминофенола 2 (15,8 ммоль), 0,95 г бензойной кислоты, 0,4 г диазабициклооктана (DABCO), 18,5 г фенола. Реакцию вели при перемешивании в токе аргона, сначала при температуре бани 70°C, через 2 часа температуру подняли до 120-130°C. Через 8 ч продукт (3) осадил смесью метанола и диэтилового эфира. Фильтровали, сушили. Технический продукт растворили в ДМСО при нагревании, добавили метанол, выпавший осадок фильтровали, промыли метанолом, сушили в вакууме при 120°C.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ $\text{o-C}_6\text{H}_4$ 6,97 м.д. т. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Гц, δ $\text{o-C}_6\text{H}_4$ 7,03 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$ Гц, δ $\text{o-C}_6\text{H}_4$ 7,28-7,39 м.д. м. (4H), δ $\text{HC}^{2,3,6,7}$ 8,72-8,77 м.д. м. (4H), δ OH 9,70 м.д. с. (1H), 9,73 м.д. с. (1H).

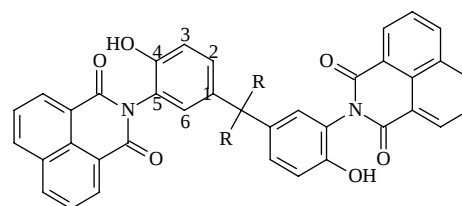


4.4.3. Синтез диимида на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана (6H) и ангидрида 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты (2a).

Таким же образом синтезировали диимид (2a) на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил) пропана и ангидрида 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты, за исключением того, что загружали 1,51 г ангидрида (7,6 ммоль), 0,969 г диамина (3,75 ммоль), 0,46 г бензойной кислоты, 0,15 г DABCO, 5,6 г фенола.

Продукт осаждали из реакционной массы диэтиловым эфиром, фильтровали, сушили. Технический продукт очищали от примесей перекристаллизацией из ДМФА.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ CH_3 1,60 м.д. с. (6H), δ HC^5 6,89 м.д. д. (2H) $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Гц, δ HC^6 7,10 м.д. д.д. (2H) $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$ Гц, δ HC^2 7,19 м.д. д. (2H) $^4J_{\text{H-H}} = 2,4$ Гц, δ C_6H_{10} : 7,88 м.д. т. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Гц, 8,44 м.д. д. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Гц, 8,49 м.д. д. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Гц.



4.4.4. Синтез диимида на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана (6F) и ангидрида 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты (2b).

Аналогично 4.4.2. получали диимид 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана и 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты (2b), за исключением того, что загружали 1,83 г диамина (5ммоль), 2 г нафталенового ангидрида, 0,61 г бензойной кислоты, 0,2 г DABCO, 8 г фенола. Технический продукт очищали от примеси фенола кипячением в ацетоне, затем фильтровали, сушили в вакууме при 150 °С. Получено 3,1 г продукта (85%).

Аналогично проводили синтез диимида (2b) в ДМФА, за исключением того, что синтез вели при температуре 70 °С в течение 24 ч.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ HC^5 7,06-7,13 м.д. м. (2H), δ $\text{HC}^{2,6}$ 7,28-7,36 м.д. м. (4H), δ C_6H_{10} 7,92 м.д. т. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,7$ Гц, 8,43 м.д. д. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,3$ Гц, 8,53 м.д. д. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,3$ Гц, δ OH 10,22 м.д. ш.с. (2H).

ЯМР ^{19}F (300 МГц, DMSO-d_6): δ CF_3 -63, 51 м.д. с.

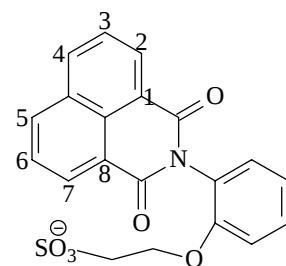
Модификация модельных соединений

4.4.5. Получение K^+/Na^+ соли (2-сульфопропоксифенил)-1,8-нафтоиленимида (4).

В плоскодонной колбе растворяли 0,289 г 2-гидроксифенил-1,8-нафтоиленимида (1) (1 ммоль) в 2 мл ДМФА, добавляли 0,173 г карбоната калия (1,25 ммоль) или 0,123 г трет-бутилата калия (1,1ммоль), через полчаса прикапали 0,134 г пропансультона (1,1ммоль), реакцию проводили при перемешивании в течение 8 часов при комнатной температуре. Реакцию контролировали с помощью ТСХ. По ее завершении разбавили реакционную массу водой и, выпавший при охлаждении осадок фильтровали, сушили. Перекристаллизовали из воды. Выход (4) - 0,35 г (78%) - в синтезе с карбонатом калия и 0,31 г (69%)-синтез с трет-бутилатом калия). Аналогично проводили синтез с использованием гидроксида натрия в качестве основания, за исключением того, что добавляли 0,042 г гидроксида натрия (1,05 ммоль), реакцию проводили в ТГФ при 50 °С. Выход (4) 0,239 г (60%).

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6), δ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$: 1,70-1,85 м.д. м. (2H), δ CH_2SO_3 : 2,22-2,40 м.д. м (2H), δ OCH_2 : 3,98-4,13 м.д. м. (2H), δ o- C_6H_4 : 7,07 м.д. т. (1H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,9$ Гц, 7,20 м.д. д. (1H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,9$ Гц, 7,35 м.д. д. (1H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,9$ Гц, 7,44 м.д. т. (1H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,8$ Гц, δ $\text{CH}^{3,6}$: 7,92 м.д. т. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,4$ Гц, δ $\text{CH}^{2,4,5,7}$ 8,53 м.д. д. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,0$ Гц.

ИК-спектр: C=O 1701, 1663 cm^{-1} , ArOCH_2 -, S=O 1240, 1192 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} .



4.4.6. Замещение гидроксигрупп пропансультоном в 2,2-бис(3-(1,4-нафтоиленамидо)-4-гидроксифенил)гексафторпропане (2b)

А) С использованием карбоната калия в качестве основания.

В плоскодонной колбе растворили 0,59 г диимида (2b) (0,81 ммоль) в 4 мл ДМФА, прибавили 0,247 г карбоната калия (1,79 ммоль), через полчаса прибавили по каплям 0,218 г пропансультона (1,79 ммоль). Реакцию вели при перемешивании при комнатной температуре 16 ч, при 50 °С также в течение 16 ч. По данным ТСХ в ходе реакции образовывалось 2 продукта— моно- и ди-замещенный диимид (5b). В реакционную массу добавили 3 мл воды, добавили катионит (Amberlyst® 15) до кислой реакции, затем отфильтровали, маточный раствор упарили досуха. Полученное масло растерли с диэтиловым эфиром. Порошок перекристаллизовали из ацетона. Получили 0,37 г смеси моно-и дизамещенного продукта. Повторной перекристаллизацией выделили дизамещенный продукт (5b).

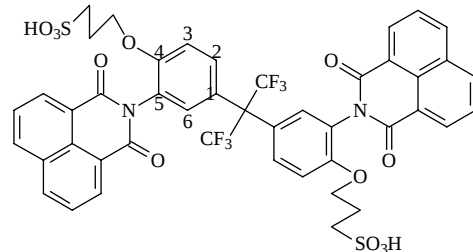
Б) С использованием трет-бутилата калия в качестве основания.

В плоскодонной колбе растворили 0,727 г имида (2b) (1 ммоль) в 5 мл ДМФА. Прибавили 0,247 г трет-бутилата калия (2,2 ммоль), через полчаса прибавили по каплям 0,269 г пропансультона (2,2 ммоль). Реакцию вели при перемешивании при 50 °С, в реакционной массе постепенно выпадал светлый осадок. Даже через 64 ч по данным ТСХ исходный диимид присутствовал в реакционной массе, и добавление 0,13 г пропансультона и 0,06 г трет-бутилата калия не привело к заметным изменениям.

В реакционную массу добавили ацетон, выпавший осадок фильтровали, промыли смесью эфира и ацетона, сушили в вакууме при 120°С. Получили 0,6 г смеси моно- и ди-замещенного продукта (5b). Выше описанным образом перевели эти соединения в H⁺-форму и выделили дизамещенный продукт в виде сульфокислоты.

ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO_{d6}): δ CH₂CH₂CH₂ 1,78 м.д. т.т. (4H), ³J_{H-H} = 6,7 Гц, ⁴J_{H-H} = 7,3 Гц, δ CH₂SO₃H 2,30 м.д. т. (4H), ³J_{H-H} = 7,4 Гц, δ OCH₂ = 4,10 м.д. т. (4H), ³J_{H-H} = 6,5 Гц, δ HC⁵ 7,34 м.д. д. (2H), ³J_{H-H} = 8,7 Гц, δ HC² 7,44 м.д. с. (2H), δ HC⁶ 7,46 м.д. д. (2H), ³J_{H-H} = 9,2 Гц, δ C₁₀H₆ 7,93 м.д. т. (4H), ³J_{H-H} = 7,8 Гц, 8,47 м.д. д. (4H), ³J_{H-H} = 7,2 Гц, 8,54 м.д. д. (4H), ³J_{H-H} = 8,1 Гц.

ЯМР ¹⁹F (300 МГц, DMSO_{d6}): δ CF₃ -63,75 м.д. с.

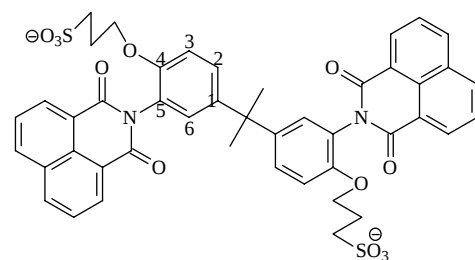


4.4.7. Замещение гидроксигрупп пропансультоном в 2,2-бис(3-(1,4-нафтоиленимидо)-4-гидроксифенил)пропане (2a)

К суспензии 0,619 г диимида (2a) (1 ммоль) в 6 мл ДМФА (частично растворяется) добавили 0,247 г трет-бутилата калия (2,2 ммоль), через некоторое время в 3 приема прикапали пропансультон (0,269 г, 2,2 ммоль). Реакцию проводили в токе аргона при перемешивании при 40-50 °С. Через 36 ч по данным ТСХ исходный диимид (5a) все еще присутствовал в реакционной массе. Реакционную массу вылили в ацетон, выпавший осадок отфильтровали. Получено 0,85 г смеси моно- и дизамещенного продукта (5a). 0,2 г осадка растворили, кристаллизовали в метаноле, полученный осадок фильтровали, сушили. По спектру ^1H ЯМР полученный осадок – дизамещенный продукт (5a).

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO-d_6): δ CH_3 1,66 м.д. с. (6H), δ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1,75 м.д. т.т. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 6,4$ Гц, $^4J_{\text{H-H}} = 7,2$ Гц, δ CH_2SO_3 2,28 м.д. т. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Гц, δ OCH_2 = 4,01 м.д. т. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$ Гц, δ HC^5 7,11 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ Гц, δ HC^6 7,27 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$ Гц, δ HC^2 7,31 м.д. с. (2H), δ C_{10}H_6 7,92 м.д. т. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Гц, 8,49 м.д. д. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Гц, 8,53 м.д. д. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Гц.

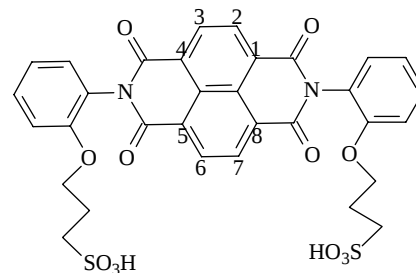
Данные ИК: CH_3 -, $-\text{CH}_2$ - 2964, 2927 cm^{-1} , C=O 1710, 1668 cm^{-1} , S=O и ArOCH_2 - 1239, 1191 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} .



4.4.8. Замещение гидроксигрупп пропансультоном в бис(2-гидроксифенил)-1,4,5,8-нафтоиленидимида (3).

К раствору 0,35 г диимида (3) (0,78 ммоль) в 3 мл ДМФА добавили 0,105 г трет-бутилата калия (0,936 ммоль), после прибавления выпал коричневый осадок. Затем прикапали 0,192 г пропансультона, осадок постепенно перешел в раствор. Реакцию проводили в токе аргона при перемешивании при 50 °С. После того, как по данным ТСХ исходного диимида не осталось в реакционной массе, в нее прибавили ацетон и выпавший темно-коричневый осадок отфильтровали. Перекристаллизовали из смеси изопропанол-вода. Полученный желтый осадок фильтровали, сушили. Продукт растворили в смеси метанол-вода, перевели катионитом (Amberlyst® 15) в H^+ -форму. Продукт растворили в изопропанол-воде, затем добавили эфира, выпавший светло-желтый осадок отфильтровали, сушили. По данным ТСХ и спектру ^1H ЯМР это смесь моно- и дизамещенного продукта (6). Дизамещенный продукт выделили перекристаллизацией из смеси метанол : вода. Для дизамещенного продукта:

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO_{d6}), δ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1,83 м.д. т.т. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ Гц, δ CH_2SO_3 2,38 м.д. т. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 6,5$ Гц, δ $\text{OCH}_2 = 4,11$ м.д. т. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$ Гц, δ $\text{o-C}_6\text{H}_4$ 7,10 м.д. т. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Гц, δ $\text{o-C}_6\text{H}_4$ 7,24 м.д. т. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$ Гц, δ $\text{o-C}_6\text{H}_4$ 7,36-7,58 м.д. м. (4H), δ $\text{HC}^{2,3,6,7}$ 8,66-8,66 м.д. м. (4H).



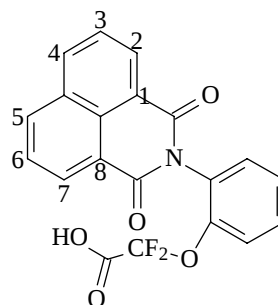
4.4.9. Замещение гидроксигрупп в (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимиде (1) бромдифторэтилацетатом – получение (2-(этоксияцетилдифторокси)-фенил) – 1,8-нафтоиленимида (7)

С трет-бутилатом калия

К 0,289 г (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоилимида (1) в 2 мл ДМФА добавили 0,123 г трет-бутилата калия (1,1 ммоль). Через некоторое время по каплям прибавили бромдифторэтилацетат (0,406 г, 2 ммоль), реакционная масса стала коричневой, начал выпадать осадок. По данным ТСХ образовывалось 2 продукта. Реакцию проводили при 50°C в течение 24 ч. По ТСХ реакция до конца не прошла. Реакционную массу вылили в холодную воду, выпал светло-желтый осадок, отфильтровали. Перекристаллизовали из смеси этанол-ацетон. По данным ТСХ и спектру ^1H ЯМР полученный осадок – смесь (2-(этоксияцетилдифторокси)-фенил) – 1,8-нафтоиленимида (7) и (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимида (1) в соотношении 2:1. Из маточного раствора выделили *o*-(1,8-нафтоиленимидо)оксидифторуксусную кислоту подкислением его катионитом, при этом кислота выпала в осадок. Осадок фильтровали, сушили.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO_{d6}), δ $\text{o-C}_6\text{H}_4$: 7,45-7,54 м.д. м. (2H), 7,55-7,65 м.д. м. (2H), δ $\text{CH}^{3,6}$: 7,93 м.д. т. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Гц, δ $\text{CH}^{2,4,5,7}$ 8,50-8,55 м.д. м. (4H).

ЯМР ^{19}F (300 МГц, DMSO_{d6}): δ CF_3 -76,50 м.д. с.



С карбонатом калия

Аналогично проводили реакцию в присутствии карбоната калия, за исключением того, что прибавляли 0,18 г карбоната (1,3 ммоль). Реакция протекала при 50 °С. При добавлении воды выпал белый осадок, фильтровали. К осадку прибавляли смесь этанол-ацетон и нерастворившуюся часть отфильтровывали. Согласно ТСХ это исходный имид (1). Выпавший из смеси растворителей осадок фильтровали, сушили. По спектру ^1H ЯМР полученный осадок –

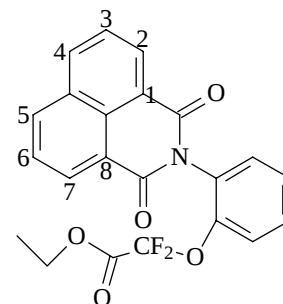
смесь (2-(этоксиди-фторацетил)-фенил) – 1,8-нафтоиленимида 7 и (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимида (1) в соотношении 1:2.

При использовании 4 эквивалентов бромдифторэтилацетата было получено 0,33 г осадка. По спектру ^1H ЯМР полученный осадок – смесь (2-(этоксиди-фторацетил)-фенил) – 1,8-нафтоиленимида (7) и (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимида (1) в соотношении 4:1. Продукт (7) отделяли от примеси исходного вещества перекристаллизацией из смеси ацетон-вода. Строение (7) подтверждено данными РСА. Кристаллографические данные см. в **Приложении и Обсуждении результатов** (стр. 55 и далее).

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO_{d6}), δCH_3 : 0,50 м.д. т. (3H) $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Гц, δCH_2 : 3,86 м.д. кв. (2H) $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Гц, $\delta \text{o-C}_6\text{H}_4$: 7,49-7,57 м.д. м. (2H), 7,58-7,67 м.д. м. (2H), $\delta \text{CH}^{3,6}$: 7,94 м.д. т. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,8$ Гц, $\delta \text{CH}^{4,5}$ 8,55 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ Гц, $\delta \text{CH}^{2,7}$ 8,53 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Гц.

ЯМР ^{19}F (300 МГц, DMSO_{d6}): δCF_3 -75,53 м.д. с.

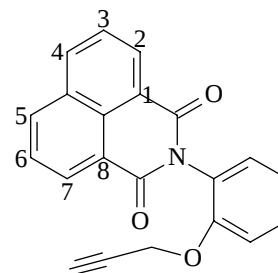
Данные ИК: $\text{C=O}_{\text{эфира}}$ 1775 cm^{-1} , $\text{C=O}_{\text{имида}}$ 1706, 1669 cm^{-1} , $-\text{OCF}_2-$ 1154, 1129 cm^{-1} .



4.4.10. Замещение гидроксигрупп в (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимиде (1) пропаргилбромидом – получение 2-((2-пропинил-1-окси)фенил)-(1,8-нафтоилени)мида (8)

К светло-желтому раствору 0,289 г (2-гидроксифенил)-1,8-нафтилимида (3) в 2 мл ДМФА добавили 0,123 трет-бутилата калия (1,1 ммоль), при этом раствор стал темно-красным. Затем прибавили по каплям 0,131 г пропаргилбромида (1,1 ммоль). Синтез проводили при перемешивании при комнатой температуре в течение 8 часов. Реакция прошла количественно. При добавлении в реакционную массу воды выпал осадок (8). Осадок отфильтровали, промыли водой до нейтральной реакции, сушили. Перекристаллизовали из смеси этанол-ацетон. Сушили в вакууме при 60°C. $t_{\text{пл}} = 173\text{-}176$ °C. Строение (8) подтверждено данными РСА. Кристаллографические данные см. в **Приложении и Обсуждении результатов** (стр. 58 и далее).

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO_{d6}), δCCH : 3,52 м.д. т. (1H) $^3J_{\text{H-H}} = 4,1$ Гц, δOCH_2 : 4,78 м.д. д. (2H) $^4J_{\text{H-H}} = 4,1$ Гц, $\delta \text{o-C}_6\text{H}_4$: 7,15 м.д. т. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Гц, 7,30 м.д. д. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Гц, 7,40 м.д. д. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Гц, 7,3 м.д. т. (1H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$ Гц, $\delta \text{CH}^{3,6}$: 7,92 м.д. т. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Гц, $\delta \text{CH}^{4,5}$ 8,52 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Гц, $\delta \text{CH}^{2,7}$ 8,53 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,3$ Гц.



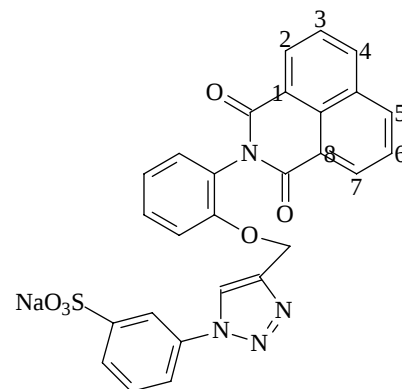
ИК- спектр: $\text{CH}_{\text{ацетилен}}$ 3235 см^{-1} , $\text{C}\equiv\text{C}$ 2117 см^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ 1710, 1668 см^{-1} , ArOCH_2 1237 см^{-1} .

4.4.11. Получение ((о-феноксиметил)нафтоиленимидо)1Н-1,2,3-триазол-1-ил)бензолсульфоната натрия (14).

К раствору 0,3 г (0,917 ммоль) (2-пропинил-1-оксифенил)-1,8-нафтоиленимида (8) в ДМСО добавляли 0,223 г (10%ный избыток) м-азидобензолсульфокислоту (11), иодид меди (I) и аскорбат натрия, пролин – в количествах 5 % мольных по отношению к (8). Реакцию проводили при 80 °С, контролировали по ТСХ. По окончании реакции выпавший осадок фильтровали, сушили. Кристаллизовали из смеси ацетон-вода. Реакция протекает количественно.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO_{d_6}), δ CH_2 5,27 м.д. с. (2H), δ C_6H_4 7,11-7,19 м.д. м. (1H), 7,39 м.д. д. (1H), $^3\text{J} = 7,6$ Гц, 7,47-7,57 м.д. м. (3H), 7,62 м.д. д. (1H), $^3\text{J} = 7,9$ Гц, 7,70 м.д. д. (1H), $^3\text{J} = 7,5$ Гц, $\delta\text{HC}^{3,6}$ 7,90 м.д. т. (2H), $^3\text{J} = 7,7$ Гц, δ м- C_6H_4 7,99 м.д. с. (1H), $\delta\text{HC}^{4,5}$ 8,50 м.д. д. (2H), $^3\text{J} = 8,2$ Гц, $\delta\text{HC}^{2,7}$ 8,52 м.д. д. (2H), $^3\text{J} = 7,2$ Гц, $\delta\text{HC}^{\text{гет}}$ 8,57 м.д. с. (1H).

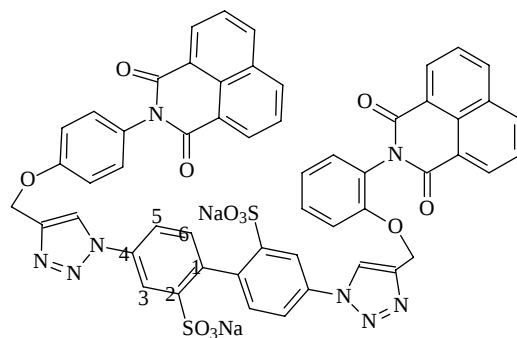
Данные ИК: $\text{C}=\text{O}$ 1700, 1658 см^{-1} , ArOCH_2 , $\text{S}=\text{O}$ 1238, 1202 см^{-1} .



4.4.12. 1,3-Диполярное присоединение 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфоната натрия 19 к (2-пропинил-1-оксифенил)-1,8-нафтоиленимиду (8).

К раствору 0,33 г (1 ммоль) (2-пропинил-1-оксифенил)-1,8-нафтоиленимида (8) в ДМСО добавляли эквивалентное количество водного раствора азида (12), иодид меди (I) и аскорбат натрия, пролин – в количествах 5 % мольных по отношению к (8). Реакцию проводили при 80 °С, контролировали по ТСХ. По окончании реакции выпавший осадок фильтровали, сушили. Кристаллизовали из смеси ацетон-вода. Реакция получения бистриазола (15) протекает количественно.

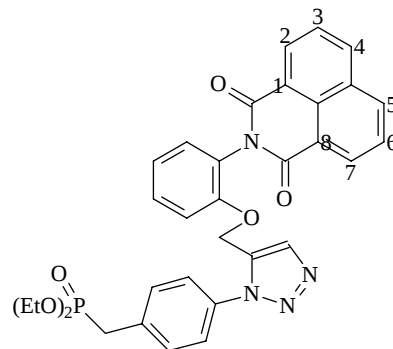
ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO_{d_6}), δCH_2 5,29 м.д. м. (4H), δ о- C_6H_4 7,11-7,19 м.д. м. (2H), δ о- C_6H_4 7,40 м.д. д. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,9$ Гц, δHC^6 7,46 м.д. д. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,8$ Гц, δ о- C_6H_4 7,48-7,55 м.д. м. (4H), δHC^5 7,62 м.д. д. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,0$ Гц, $\delta\text{C}_{10}\text{H}_6$ 7,87-7,98 м.д. м. (4H), δHC^3 8,28 м.д. с. (2H), $\delta\text{C}_{10}\text{H}_6$ 8,47-8,54 м.д. м. (8H), $\delta\text{HC}^{\text{гет}}$ 8,55 м.д. с. (2H).



4.4.13. 1,3-Диполярное присоединение диэтил-4-азидобензилфосфоната (10) к (2-пропинил-1-оксифенил)-1,8-нафтоиленимиду (8).

К суспензии 0,271 г (0,829 ммоль) (2-пропинил-1-оксифенил)-1,8-нафтоиленимида (8) в смеси этанол-вода добавляли этанольный раствор 0,23 г азидо (10), иодид меди (I) и аскорбат натрия, пролин – в количествах 5 % мольных по отношению к (8). Реакцию проводили при 80 °С, контролировали по ТСХ. По окончании реакции выпавший осадок фильтровали, сушили. Кристаллизовали из ацетона. Строение триазола (13) подтверждено данными РСА. Подробнее см. в **Приложении и Обсуждении результатов** (стр. 62 и далее).

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO_{d6}), δ CH_3 1,19 м.д. т. (6H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,0$ Гц, δ CH_2P 3,33 м.д. д. (2H), $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 21,8$ Гц, δ CH_3CH_2 3,95 м.д. д.к. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = ^3\text{J}_{\text{H-P}} = 7,3$ Гц, δ CH_2O 5,26 м.д. с. (2H), δ C_6H_4 7,10–7,20 м.д. м. (1H), 7,35 – 7,52 м.д. м. (5H), 7,63 м.д. д. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,2$ Гц, δ $\text{HC}^{3,6}$ 7,87 м.д. т. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,7$ Гц, δ $\text{HC}^{2,4,5,7}$ 8,49 м.д. д. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,8$ Гц, $\delta\text{HC}^{\text{гет}}$ 8,52 м.д. с. (1H).

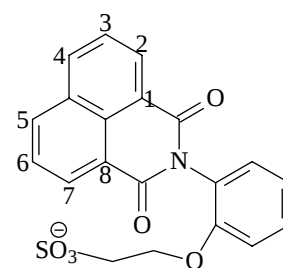


Данные ИК: $\text{C}=\text{O}$ 1707, 1672 cm^{-1} , $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$, $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2$ 1240, 1048, 1028 cm^{-1} .

4.4.14. Замещение гидроксигрупп в (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимиде (1) бромопропансульфонатом натрия.

В плоскодонной колбе растворяли 0,289 г (2-гидроксифенил)-1,8-нафтоиленимида (1) (1 ммоль) в 2 мл ДМФА, добавляли 0,044 г гидрида натрия (1,1 ммоль), через полчаса присыпали 0,248 г бромопропансульфоната натрия (1,1 ммоль), реакцию проводили при перемешивании в течение 8ч при комнатной температуре. Реакцию контролировали с помощью ТСХ. По ее завершении разбавили реакционную массу ацетоном, затем водой, выпавший осадок фильтровали, сушили. Перекристаллизовали из воды. Выход 0,35 г (78%).

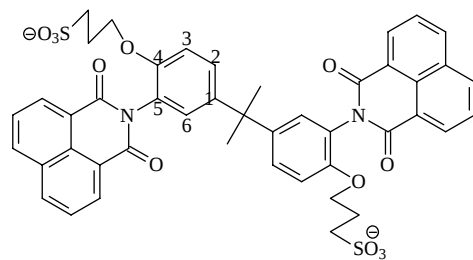
ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO_{d6}), δ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$: 1,70-1,85 м.д. м. (2H), δ CH_2SO_3 : 2,22-2,40 м.д. м (2H), δ OCH_2 : 3,98-4,13 м.д. м. (2H), δ $\text{o-C}_6\text{H}_4$: 7,07 м.д. т. (1H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,9$ Гц, 7,20 м.д. д. (1H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,9$ Гц, 7,35 м.д. д. (1H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,9$ Гц, 7,44 м.д. т. (1H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,8$ Гц, δ $\text{CH}^{3,6}$: 7,92 м.д. т. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,4$ Гц, δ $\text{CH}^{2,4,5,7}$ 8,53 м.д. д. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,0$ Гц.



4.4.15. Замещение гидроксигрупп в 2,2-бис(3-(1,4-нафтоиленимидо)-4-гидроксифенил)пропане (2a) бромпропансульфонатом натрия.

К раствору 1 ммоль (2a) в 5 мл ДМФА при 70 °С добавляли 2,2 ммоль гидроксида натрия, по окончании вспенивания присыпали 2,2 ммоль бромпропансульфоната натрия. Протекание реакции контролировали по ТСХ. По окончании реакции в реакционную массу добавляли ацетон, выпавший осадок фильтровали, сушили. Получено 0,9 г продукта. Кристаллизовали из метанола.

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO-d_6): δ CH_3 1,66 м.д. с. (6H), $\delta\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1,75 м.д. т.т. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,4$ Гц, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2$ Гц, δ CH_2SO_3 2,28 м.д. т. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,4$ Гц, δ OCH_2 = 4,01 м.д. т. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,3$ Гц, δ HC^5 7,11 м.д. д. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,7$ Гц, δ HC^6 7,27 м.д. д. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,6$ Гц, δHC^2 7,31 м.д. с. (2H), δ C_{10}H_6 7,92 м.д. т. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,8$ Гц, 8,49 м.д. д. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2$ Гц, 8,53 м.д. д. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,3$ Гц.

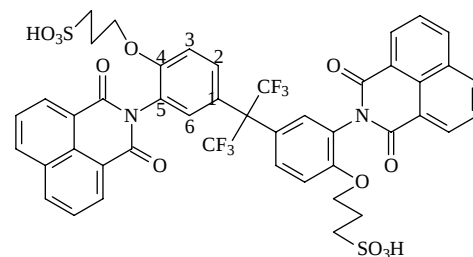


ИК- спектр: C=O 1710, 1668 cm^{-1} , ArOCH_2 1239 cm^{-1} , SO_3^- 1048 cm^{-1} .

4.4.16. Замещение гидроксигрупп в 2,2-бис(3-(1,4-нафтоиленимидо)-4-гидроксифенил)гексафторпропане (2b) бромпропансульфонатом натрия.

К раствору 1 ммоль (2b) в 5 мл ДМФА при 70 °С добавляли 2,2 ммоль гидроксида натрия, по окончании вспенивания присыпали 2,2 ммоль бромпропансульфоната натрия. Протекание реакции контролировали по ТСХ. В реакционную массу добавляли ацетон, полученную смесь из моно- и дизамещенного продуктов фильтровали, сушили. Получено 0,52 г осадка. Дизамещенный продукт отделяли с помощью перекристаллизации из смеси метанол-вода.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1,78 м.д. т.т. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,7$ Гц, $^4\text{J}_{\text{H-H}} = 7,3$ Гц, δ $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 2,30 м.д. т. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,4$ Гц, δ OCH_2 = 4,10 м.д. т. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,5$ Гц, δ HC^5 7,34 м.д. д. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,7$ Гц, δHC^2 7,44 м.д. с. (2H), δ HC^6 7,46 м.д. д. (2H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9,2$ Гц, δ C_{10}H_6 7,93 м.д. т. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,8$ Гц, 8,47 м.д. д. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,2$ Гц, 8,54 м.д. д. (4H), $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,1$ Гц.



ЯМР ^{19}F (300 МГц, DMSO-d_6): δ CF_3 -63,75 м.д. с.

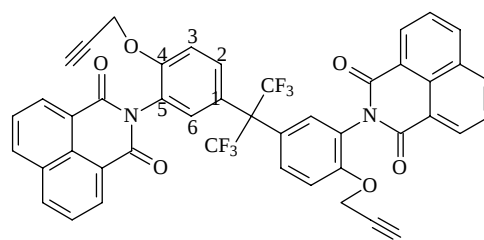
4.4.17. Замещение гидроксигрупп в 2,2-бис(3-(1,4-нафтоиленимидо)-4-гидроксифенил)гексафторпропане (5b) пропаргилбромидом.

К раствору 0,503 г (0,692 ммоль) (2b) в 5 мл ДМФА при 70 °С добавляли 0,061 г гидроксида натрия, после окончания вспенивания прикапали 0,2 г пропаргилбромида. Протекание реакции

контролировали по ТСХ. Выпавший осадок фильтровали, сушили. Получено 0,48 г (86%) дизамещенного продукта (9b).

ЯМР ^1H (600 МГц, DMSO-d_6): δ CCH 3,57 м.д. т. (2H), $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$ Гц, δ OCH₂ 4,84 м.д. д. (4H), $^4J_{\text{H-H}} = 2,3$ Гц, δ HC⁵ 7,43 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,9$ Гц, δ HC⁶ 7,50 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 10,9$ Гц, δ HC² 7,51 м.д. с. (2H), δ C₁₀H₆ 7,93 м.д. т. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,7$ Гц, 8,46 м.д. д. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Гц, 8,55 м.д. д. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,2$ Гц.

ЯМР ^{19}F (300 МГц, DMSO-d_6): δ CF₃ -62,95 м.д. с.



4.5. Получение модельных 1H-1,2,3-триазолов

4.5.1. Реакция 1,3-диполярного присоединения 2,2-бис(4-пропаргилоксифенил)пропана (16) к м-азидофенилсульфонату натрия (11).

В колбу, снабженную мешалкой, поместили 0,152 г 2,2-бис(4-пропаргилоксифенил)пропана, 0,232 г (с 5% мольных избытка) м-азидофенилсульфоната натрия и 0,5 мл ДМСО, довели до растворения при температуре 70°C. Добавили CuI в количестве 10% мольных и аскорбат натрия. Синтез проводили в течение 5 ч при 100°C до исчерпания исходных веществ и промежуточных продуктов. Продукт (17) осадил из реакционной массы ацетоном. Перекристаллизовали из метанола. Выход 0,31 г (85%).

Аналогично проводили синтез в этаноле. Выход 0,2 г (70%).

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ HC_{триазол} 9,00 м.д., с. (2H), δ HC_{аром} 8,12 м.д., с. (2H), 7,87 м.д., д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Гц, 7,72 м.д., д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,1$ Гц, 7,58 м.д., т. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 7,4$ Гц, 7,15 м.д., д. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Гц, 6,99 м.д., д. (4H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,1$ Гц, δ CH₂ 5,19 м.д., с. (4H), δ CH₃ 1,61 м.д., с (6H).

4.5.2. Реакция 1,3-диполярного присоединения 1,4-(дипропаргилокси)бензола (18) к м-азидофенилсульфонату натрия (11).

Аналогично 4.5.1. проводили синтез в этаноле. В этаноле реакция по данным ТСХ протекала в малой степени.

4.5.3. Реакция 1,3-диполярного присоединения 2,4,6-три(2-пропилиокси)-1,3,5-триазина (20) к м-азидофенилсульфонату натрия (11).

Синтез проводили аналогично 4.5.1., за исключением того, что взяли 0,091 г 2,4,6-три(2-пропилиокси)-1,3,5-триазина, 0,269 г м-азидофенилсульфоната натрия. Выход (21) 0,29 г (85%).

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ $\text{HC}_{\text{триазол}}$ 9,04 м.д., с. (3H), δ $\text{HC}_{\text{аром}}$ 8,13 м.д. с., 7,87 м.д., д. (3H) $^3\text{JH-H}$ = 7,8 Гц, 7,72 м.д., д. (3H) $^3\text{JH-H}$ = 7,6 Гц, 7,58 м.д., т. (3H) $^3\text{JH-H}$ = 7,8 Гц, δ CH_2 5,64 м.д., с. (6H).

ИК-спектр: C-H 3139-3088 cm^{-1} , C=C, C=N 1566 cm^{-1} , CH 1329 cm^{-1} , S=O 1222, 1198 cm^{-1} , C-O 1121 cm^{-1} .

4.5.4. Реакция 1,3-диполярного присоединения 1,3,5-триэтинилбензола (22) к м-азидофенилсульфонату натрия (11).

Синтез проводили аналогично 4.5.1., за исключением того, что взяли 0,09 г 1,3,5-триэтинилбензола, 0,438 г м-азидофенилсульфоната натрия (с 10% мольных избытка). Выход (22) 0,464 г (95%) смеси из 90% трис-триазола и 10% моно- и бис-триазолов.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ $\text{HC}_{\text{триазол}}$ 9,61 м.д., с. (3H), δ $\text{HC}_{\text{аром}}$ 8,66 м.д., с. (3H), 8,27 м.д., с. (3H), 8,04 м.д., д. (3H) $^3\text{JH-H}$ = 7,6 Гц, 7,77 м.д., д. (3H) $^3\text{JH-H}$ = 7,5 Гц, 7,65 м.д., т. (3H) $^3\text{JH-H}$ = 7,8 Гц.

ИК-спектр: C-H 3118-2923 cm^{-1} , остаточный $\text{C}\equiv\text{C}$ 2109 cm^{-1} , C=C, C=N 1600 cm^{-1} , CH 1329 cm^{-1} , S=O 1225, 1199 cm^{-1} .

4.6. Получение полинафтоиленимидов (ПНИ)

4.6.1. Получение поли-(о-гидроксифенил)нафтоиленимида (35) на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана (6H).

В коническую трехгорлую колбу, снабжённую мешалкой и трубкой для подачи сухого аргона, загрузили по 6 ммоль диангидрида 1,4,5,8 - нафталинтетракарбоновой кислоты (ДНТК) (1,609 г) и 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана (1,55 г), 0,8 г бензойной кислоты, добавили 6 мл ДМСО (или N-МП) и 2 мл толуола, нагрели реакционную массу до 60 °С при перемешивании, через некоторое время присыпали 0,7 г DABCO. Затем повысили температуру от 60 до 80 °С. Синтез проводили в течение 24 ч. Осаждали метанолом и, после фильтрования,

экстрагировали метанолом. Сушили в вакууме при 100-120 °С. При проведении синтеза в N-МП - $\eta_{\text{пр}} = 0,79$ дл/г (0,5 г/дл р-р в N-МП при 25 °С). При проведении синтеза в ДМСО - $\eta_{\text{пр}} = 1,7$ дл/г (0,5 г/дл р-р в ДМСО при 25 °С).

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO_{d6}): δ CH_3 1,64 м.д. с. (6H), δ C_6H_3 6,95 м.д. д. (2H), $^3J_{\text{H-H}} = 8,0$ Гц, δ C_6H_3 7,05-7,22 м.д. м. (2H), δ C_6H_3 7,23-7,50 м.д. м. (2H), δ C_{10}H_4 8,71 м.д. с. (4H), δ OH 9,55—9,56 м.д. д. $^3J_{\text{H-H}} = 9,63$ Гц (2H).

ИК-спектр: -OH 3382-3083 cm^{-1} , CH_3 , 2967, 2932, 2873 cm^{-1} , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 1347 cm^{-1} , C=O 1716, 1677 cm^{-1} .

4.6.2. Получение поли-(о-гидроксифенил)нафтоиленимида на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана (6F) (36).

В коническую трехгорлую колбу, снабжённую мешалкой и трубкой для подачи сухого аргона, загружали по 3 ммоль диангирида 1,4,5,8 - нафталинтетракарбоновой кислоты (6(0,805 г) и 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана (1,099 г), 0,5 г бензойной кислоты (4 ммоль), добавили 4 мл ДМСО (или N-метилпирролидона). Синтез проводили в токе аргона. Нагрели реакционную массу до 60 °С при перемешивании, через некоторое время добавили 0,5 г DABCO. В течение дня ступенчато повышали температуру от 60 до 120 °С. Проводили реакцию в течение 24 ч. Осаждали и, после фильтрования, экстрагировали метанолом. Сушили в вакууме при 100-120 °С. $\eta_{\text{пр}} = 0,93$ дл/г (0,5 г/дл р-р в N-метилпирролидоне-2 при 25 °С). Из 10% раствора полимера (36) в N-метилпирролидоне-2 полили пленку, после испарения основной части растворителя держали в воде в течение нескольких часов, затем сушили в вакууме при 150-170°С. При этом приведенная вязкость полимера (36) увеличилась и составила 1,27 дл/г (0,5 г/дл р-р в N-метилпирролидоне при 25 °С). Физико-механические свойства пленки: $\sigma_{\text{вз}} = 91$ МПа, $\epsilon_{\text{вз}} = 9$ %, $\sigma_{\text{р}} = 87$ МПа, $\epsilon_{\text{р}} = 23\%$, $E = 2,59 \cdot 10^3$ МПа.

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO_{d6}): δ C_6H_3 7,45-7,86 м.д. м.(6H), δ C_{10}H_4 9,03 м.д. с. (4H), δ OH 10,64 м.д. с.

ЯМР ^{19}F (300 МГц, DMSO_{d6}): δ CF_3 -63,44 м.д. с.

4.6.3. Получение СПНИ (42) на основе МДАК (5,5'-бис-метилендиантраниловой кислоты).

В коническую трехгорлую колбу, снабжённую мешалкой и трубкой для подачи сухого аргона, загружали по 4 ммоль диангирида 1,4,5,8 - нафталинтетракарбоновой кислоты (1,0727 г) и 6,6-бис-метилендиантраниловой кислоты (1,1451 г), 0,5 г бензойной кислоты (4 ммоль),

добавили 6 мл ДМСО, 0,6 мл толуола, нагрели реакционную массу до 60 °С при перемешивании, через некоторое время добавили 0,33 г бензимидазола. Синтез проводили в токе аргона. В течение дня ступенчато повышали температуру от 60 до 120 °С. На следующий день в вязкую реакционную массу добавили 2 мл ДМСО. В процессе реакции часть полимера (42) выпала в осадок. Через 24 ч довели объем ДМСО до 48 мл и полили реакционную массу на стеклянную подложку. Сушили, экстрагировали смесью метанол:ацетон 1:1. $\eta_{\text{пр}} = 0,96$ дл/г (0,5 г/дл р-р в ДМСО при 25 °С). Прогрели пленку (42) при 170 °С в вакууме. Пленка перестала до конца растворяться в органических растворителях и $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ CH_2 4,26-4,48 м.д. м.(2H), δ C_6H_3 7,53-7,58 м.д. м.(2H), δ C_6H_3 7,73-7,86 м.д. м.(2H), δ C_6H_3 8,14 м.д. с.(2H), δ C_{10}H_4 8,78 м.д. с. (4H).

4.6.4. Получение СПНИ (43) на основе ОДАС (4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислоты).

А) Синтез с триэтиламином.

В коническую трехгорлую колбу, снабжённую мешалкой и трубкой для подачи сухого аргона, загружали по 1 ммоль ДНТК (0,2682 г) и диамина (0,3351 г), по 0,7 ммоль катализаторов: 0,085 г бензойной кислоты и 0,083 г бензимидазола, 3 мл ДМСО. Нагрели реакционную массу до 60 °С при перемешивании, через некоторое время добавили 0,18 мл триэтиламина. Далее синтез проводили как 4.6.3. Сушили, пленку экстрагировали метанолом. $\eta_{\text{пр}} = 8$ дл/г (0,5 г/дл р-р в ДМСО при 25 °С), 8,8 дл/г (0,25 г/дл р-р в ДМСО при 25 °С), 11 дл/г (0,125 г/дл р-р в ДМСО при 25 °С). Для подавления электролитного эффекта измерили вязкость в 0,5 М NaBr в ДМСО, $\eta_{\text{пр}} = 0,7...1$ дл/г (0,5 г/дл р-р при 25 °С). Переводили (43) в H^+ -форму при выдерживании в смеси MeOH: HCl (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6) (в виде триэтиламиновой соли): δ CH_3 1,16-1,19 м.д. м.(18H), δ CH_2 3,09-3,11 м.д. м.(12H), δ C_6H_3 7,22 м.д. уш.с.(2H), δ C_6H_3 7,48 м.д. уш.с.(2H), δ C_6H_3 7,94 м.д. с.(2H), δ C_{10}H_4 8,75 м.д. с. (4H).

Б) Синтез с DABCO.

Реакцию проводили, как 4.6.4 А., за исключением того, что взяли 5 ммоль ДНТК (1,3409 г) и диамина (1,7739 г), 0,42 г бензойной кислоты, 2,04 г DABCO, 7 мл ДМСО, 1 мл толуола. Ступенчато повышали температуру от 60 до 120 °С. Реакция протекала гетерогенно. Полимер

осадили в ацетон. Фильтровали, экстрагировали смесью ацетон-метанол, сушили. $\eta_{\text{пр}} = 0,8$ дл/г (0,5 г/дл р-р, 0,5 М LiCl в ДМСО, при 25 °С). Переводили (43) в H^+ -форму при выдерживании в смеси MeOH: HCl (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой.

В) Синтез с трибутиламином.

Реакцию проводили, как **4.6.4 Б.**, но вместо DABCO добавили 2,6 мл трибутиламина. Реакция протекала гомогенно. По окончании синтеза объем ДМСО довели до 59 мл (концентрация полимера 5% массовых), полили реакцию массу на стеклянную подложку. Сушили, экстрагировали смесью ацетон-метанол. $\eta_{\text{пр}} = 1,13$ дл/г (0,5 г/дл р-р, 0,5 М LiCl в ДМСО, при 25 °С). При проведении этого синтеза в N-метилпирролидоне $\eta_{\text{пр}} = 1,0$ дл/г (0,5 г/дл р-р, 0,5 М LiCl в ДМСО, при 25 °С). Переводили (43) в H^+ -форму при выдерживании в смеси MeOH: HCl (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой.

4.6.5. Получение ПВПС из СПНИ (43) и СПТА (31, 33)

А) на основе СПТА (31)

В раствор СПНИ (43) (0,055 г в 2 мл) добавили 0,0158 г 2,4,6-три(2-пропинилокси)-1,3,5-триазина (20) и 0,0456 г ДАСС (25), перемешивали до растворения мономеров, затем прибавили CuI (0,003 г) и аскорбат натрия (0,003 г). Перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре, затем полили раствор на стеклянную подогреваемую подложку. Через 30 ч получили хрупкую пленку.

Б) на основе СПТА (33)

В раствор СПНИ (43) (0,055 г в 2 мл) добавили 0,0098 г ТЭБ (22) и 0,0456 г ДАСС (25), перемешивали до растворения мономеров, затем прибавили CuI (0,003 г) и аскорбат натрия (0,003 г). Перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре, затем полили раствор на стеклянную подогреваемую подложку. Через 30 ч получили пленку. Прогрели при 150°С. Пленка прозрачна и не растворима в ДМСО и $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$.

4.6.6. Получение СПНИ (44) на основе СМДОТ (5,5'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан-2,2'-дисульфокислоте).

Реакцию проводили, как 4.6.4., за исключением того, что взяли по 2 ммоль ДНТК (0,5364 г) и диамина (0,809 г), 0,2 г бензойной кислоты, 0,2 г бензимидазола, 2,5 мл ДМСО, 0,5 мл толуола. После размешивания мономеров добавили 0,5 мл триэтиламина. По окончании синтеза разбавили ДМСО до $C_{\text{ПНИ}} = 5\%$, полили реакционную массу на стеклянную подложку. Прогрели при 150 °С в вакууме. $\eta_{\text{пр}} = 0,96$ дл/г (0,5 г/дл р-р в $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ при 25 °С).

Переводили (44) в H^+ -форму при выдерживании в смеси $\text{MeOH} : \text{HCl}$ (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой.

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO_{d6}): δ CH_3 2,00-2,08 м.д. м. (6H), δ CH_2 5,01 м.д. уш. м. (2H), δ C_6H_3 7,34 м.д. с. (2H), δ C_6H_3 7,83, 7,86 м.д. д (2H) ($^3J_{\text{H-H}} = 9$ Гц), δ C_{10}H_4 8,77 м.д. с. (4H).

4.6.7. Получение статистического СПНИ (45_{стат}) на основе ОДАС (4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислоты) (70%) и МДАК (5,5'-бис-метилендиантраниловой кислоты) (30%).

Реакцию проводили, как 4.6.4.А. или 4.6.3., за исключением того, что взяли 5 ммоль ДНТК (1,3409 г), 1,5 ммоль МДАК (0,4295 г), 3,5 ммоль ОДАС (1,2417 г), 0,42 г бензойной кислоты, 0,41 г бензимидазола, 7 мл ДМСО, 0,75 мл толуола. После размешивания мономеров добавили 1,4 мл триэтиламина. Поликонденсация протекала гомогенно, при ступенчатом повышении температуры от 60 до 120 °С. По окончании реакции (24 ч) объем ДМСО довели до 61 мл, полили на стеклянную подложку (или осаждали в ацетон и получали ПНИ в виде волокон, затем фильтровали). Сушили, экстрагировали смесью метанол-ацетон. Прогревали при 170 °С в вакууме. $\eta_{\text{пр}} = 1,8$ дл/г (0,5 г/дл р-р в $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{к}}$ при 25 °С). Переводили (45_{стат}) в H^+ -форму при выдерживании в смеси $\text{MeOH} : \text{HCl}$ (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой. Физико-механические свойства пленки: $\sigma_{\text{р}} = 130$ МПа, модуль Юнга $E = 3500$ МПа, относительное удлинение при разрыве $\epsilon = 30\%$.

ЯМР ^1H (300 МГц, DMSO_{d6}): δ CH_3 1,16-1,19 м.д. м. (18H – от звена ОДАС), δ CH_2 3,10-3,13 м.д. м. (12H – от звена ОДАС), δ CH_2 4,36 м.д. уш.с. (2H – от звена МДАК), δ C_6H_3 7,15-7,27 м.д. м. (2H – от звена ОДАС), δ C_6H_3 7,43-7,51 м.д. м. (2H – от звена ОДАС), δ C_6H_3 7,57-7,63 м.д. м. (2H – от звена МДАК), δ C_6H_3 7,80-7,82 м.д. м. (2H – от звена МДАК), δ C_6H_3 7,92 м.д. с., 7,96 м.д. с. (2H – от звена ОДАС), δ C_6H_3 8,15 м.д. с. (2H – от звена МДАК), δ C_{10}H_4 8,77 м.д. с. (4H – от звена ОДАС), 8,96 м.д. с. (4H – от звена МДАК).

Получение пленки из СПНИ (45_{стат}) на основе ОДАС (70%) и МДАК (30%), содержащей Zr(AcAc)₄, 10% массовых.

0,53 ммоль полимера (0,293 г) растворили в 6,5 мл ДМСО при 70 °С. Приготовили раствор Zr(AcAc)₄ в метаноле (0,0244 г в 0,5 мл метанола). Добавили его к раствору полимера при перемешивании. После того, как смесь в колбе стала однородной, полили ее на стеклянную подложку. Переводили (45_{стат}) в H⁺-форму при выдерживании в смеси MeOH: HCl (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой.

4.6.8. Синтез СПНИ (45_{стат}) с добавлением 5% массовых наноразмерного SiO₂ (Aerosil®).

В трехгорлую колбу под током сухого аргона загрузили 4 ммоль ДНТК (1,0727 г), 1,2 ммоль МДАК (0,3436 г), 2,8 ммоль ОДАС (0,9384 г), 0,34 г бензойной кислоты, 0,33 г бензимидазола, 0,113 г SiO₂, 5,5 мл ДМСО. Перемешивали при температуре 60 °С, затем добавили 0,8 мл триэтиламина. Далее синтез проводили, как 4.6.3. Разбавленную реакционную массу (С_{пни}= 5%) полили на стеклянную подложку, экстрагировали ацетоном. Прогревали 170 °С в вакууме. Переводили (45_{стат}) в H⁺-форму при выдерживании в смеси MeOH: HCl (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой.

Аналогично получается пленка из ПНИ на основе ОДАС с наноразмерным SiO₂ (5% массовых).

4.6.9. Получение блок-статистического СПНИ (45_{блок}) на основе ОДАС (70%) и МДАК (30%).

Создание блока МДАК: в трехгорлую колбу под током сухого аргона загрузили 1,5 моль МДАК (0,4295 г), 1,125 ммоль ДНТК (0,3017 г), 0,1 г бензойной кислоты, 0,1 г бензимидазола, 2 мл ДМСО, 0,8 мл толуола. Перемешивали при ступенчатом повышении температуры от 60 до 120 °С.

Создание блока ОДАС: в трехгорлую колбу под током сухого аргона загрузили 2,625 ммоль ОДАС (0,9313 г), 3,5 ммоль ДНТК (0,9386 г), 0,2 г бензойной кислоты, 0,2 г бензимидазола, 5 мл ДМСО, 1 мл толуола. После размешивания мономеров добавили 1,4 мл триэтиламина. Перемешивали при ступенчатом повышении температуры от 60 до 120 °С.

Соединение блоков: растворы олигомеров соединили в колбе, добавили 0,5 ммоль ОДАС (0,1774 г), также добавили 0,2 мл триэтиламина, 1 мл толуола. Далее синтез проводили, как **4.6.3.** По окончании реакции (24 ч) объем ДМСО довели до 71 мл, полили на стеклянную подложку. Сушили, экстрагировали смесью метанол-ацетон. Прогревали при 170 °С в вакууме. $\eta_{\text{пр}} = 1,0 \text{ дл/г}$ (0,5 г/дл р-р в $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{к}}$ при 25 °С). Переводили (45_{блок}) в H^+ -форму при выдерживании в смеси $\text{MeOH} : \text{HCl}$ (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой.

4.6.10. Получение СПНИ (47) на основе ОДАС (4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислоты) (70%), МДАК (5,5'-бис-метилendiантраниловой кислоты) (15%), 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана (15%) (6Н).

Реакцию проводили, как **4.6.4 А.** или **4.6.3.**, за исключением того, что взяли 4 ммоль ДНТК (1,0727 г), 2,8 ммоль ОДАС (0,9384 г), 0,6 ммоль МДАК (0,1718 г), 0,6 ммоль 6Н (0,2583 г), 0,34 г бензойной кислоты, 0,33 г бензимидазола, 5 мл ДМСО, 0,6 мл толуола. После размешивания реакционной массы добавили 0,8 мл триэтиламина. Далее синтез проводили, как **4.6.3.** По окончании реакции объем ДМСО довели до 39 мл и полили на стеклянную подложку. Сушили, экстрагировали смесью метанол-ацетон. Прогревали при 170 °С в вакууме. $\eta_{\text{пр}} = 1,15 \text{ дл/г}$ (0,5 г/дл р-р, 0,5 М LiCl в ДМСО, при 25 °С). Переводили (47) в H^+ -форму при выдерживании в смеси $\text{MeOH} : \text{HCl}$ (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой.

ЯМР ^1H : при снятии спектра оказалось, что интерпретация спектра в ароматической части затруднена из-за перекрывания сигналов от протонов разных по химическому строению звеньев.

4.6.11. Получение СПНИ (46) на основе ОДАС (4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислоты) (70%), 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана (30%) (6Н).

Реакцию проводили, как **4.6.4 А.** или **4.6.3.**, за исключением того, что взяли 4 ммоль ДНТК (1,0727 г), 2,8 ммоль ОДАС (0,9384 г), 0,34 г бензойной кислоты, 0,33 г бензимидазола, 6 мл ДМСО, 0,6 мл толуола. После размешивания реакционной массы добавили 0,8 мл триэтиламина. Далее синтез проводили, как **4.6.3.** По окончании реакции объем ДМСО довели до 39 мл и полили на стеклянную подложку. Сушили, экстрагировали смесью метанол-ацетон. Прогревали при 170 °С в вакууме. $\eta_{\text{пр}} = 1,7 \text{ дл/г}$ (0,5 г/дл р-р, 0,5 М LiCl в ДМСО, при 25 °С).

Переводили (46) в H^+ -форму при выдерживании в смеси MeOH: HCl (9:1). Затем промывали бидистиллированной водой.

ЯМР 1H (400 МГц, $DMSO_{d6}$) (H^+ -форма): δCH_3 1,64 м.д. с. (6H – от звена 6H), δC_6H_3 6,94 м.д. д. (2H – от звена 6H), $^3J_{H-H} = 8,0$ Гц, δC_6H_3 7,12-7,20 м.д. м. (2H – от звена 6H и 2H – от звена ОДАС), δC_6H_3 7,34-7,38 м.д. м. (2H – от звена 6H), δC_6H_3 7,49 м.д.с. (2H – от звена 6H), δC_6H_3 7,95 м.д. с. (2H – от звена ОДАС), $\delta C_{10}H_4$ 8,73 м.д. с. (4H – от звена 6H), $\delta C_{10}H_4$ 8,76 м.д. с. (4H – от звена ОДАС), протоны OH-групп и сульфогрупп находятся в обмене с водой.

4.7. Полимераналогичные превращения

4.7.1. Получение поли-(о-(сульфопропоксифенил)-нафтоиленимидов (37, 38).

4.7.1.1. Замещение гидроксигрупп пропансультоном в ПНИ на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил) пропана (35).

К раствору 0,447 г (1 ммоль) полимера (35) в смеси 5 мл ДМФА и 3 мл ДМСО добавили при перемешивании 0,304 г карбоната калия (2,2 ммоль). Реакцию проводили в токе сухого аргона. После добавления основания вязкость раствора значительно возросла. Через некоторое время прикапали 0,269 г пропансультона (2,2 ммоль), при этом реакционная масса становилась менее вязкой. Реакцию проводили в течение 20 ч при температуре 50 °С при перемешивании. Полимер (37) осаждали смесью изопропанол-уксусная кислота, фильтровали, сушили в вакууме при 100 °С.

Аналогично проводили синтез с использованием трет-бутилата калия в качестве основания, за исключением того, что добавляли 0,247 г трет-бутилата калия (2,2 ммоль).

По данным 1H ЯМР спектра степень замещения не более 10%.

4.7.1.2. Замещение гидроксигрупп бромпропансульфонатом натрия в ПНИ на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил) пропана (35).

К раствору 0,447 г (1 ммоль) полимера (35) в смеси 6 мл ДМФА добавили при перемешивании 0,097 г гидрида натрия (2,2 ммоль). Реакцию проводили в токе сухого аргона. По окончании выделения газа присыпали 0,545 г бромпропансульфоната (2,2 ммоль). Реакцию

проводили в течение 20 ч при температуре 50-70 °С. Полимер (37) осаждали ацетоном, фильтровали, сушили в вакууме при 100 °С. По спектру ^1H ЯМР степень замещения около 25%.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1,92-2,02 м.д. м. (2H), δ CH_2SO_3 2,25-2,33 м.д. м. (2H), δ OCH_2 3,98-4,07 м.д. м. (2H), δ C_6H_3 6,88-7,69 м.д. м. (6H), δ C_{10}H_4 8,63-8,85 м.д. м. (4H), δ OH 9,61 м.д. с.

4.7.1.3. Замещение гидроксигрупп пропансультоном в ПНИ на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана (36).

Синтез в ДМФА

Синтез проводили аналогично 4.7.1.1. за исключением того, что растворяли 0,598 г полимера (36) (1 ммоль) в 10 мл ДМФА. В ходе реакции полимер выпал в осадок, который отфильтровали, растворили в смеси метанол-вода, с помощью катионита Amberlyst® 15 перевели в Н-форму, из раствора полили пленку. По данным ^1H ЯМР спектра пленки (38) трудно определить степень замещения гидроксигрупп из-за присутствия большого количества побочно образующейся оксипропансульфокислоты.

Синтез в ДМСО

Аналогично проводили синтез (38) в 16 мл ДМСО, за исключением того, что использовали 0,088 г 60%-го гидрида натрия (2,2 ммоль), поддерживали температуру реакции 80 °С, и добавляли пропансультон порциями в течение дня. Из реакционной массы полили пленку, экстрагировали ацетоном, перевели в H^+ -форму выдерживанием в разбавленной HCl , сушили в вакууме при 100 °С. Степень замещения - около 40%.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 1,72-1,90 м.д. м. (2H), δ CH_2SO_3 2,30-2,42 м.д. м. (2H), δ OCH_2 4,11-4,23 м.д. м. (2H), δ C_6H_3 7,08-7,86 м.д. м. (6H), δ C_{10}H_4 8,64-8,84 м.д. м. (4H), δ OH 10,41 м.д. с.

4.7.2. Модификация ПНИ на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана (36) бромодифторэтилацетатом.

К раствору 0,6 г (1 ммоль) полимера (36) в 9 мл ДМФА добавили 0,331 г карбоната калия (2,4 ммоль) при температуре 40-50 °С. Реакцию проводили в токе сухого аргона. Порциями добавили 0,812 г (4 ммоль) бромодифторэтилацетата. Полимер (39) осадили в воду. Фильтровали, сушили. Полили пленку из раствора ПНИ в циклогексаноне. Экстрагировали изопропанолом. Сушили в вакууме. По данным элементного анализа степень замещения от 6 до 14%.

Данные ЭА на F: вычислено %F 17,3, найдено от 17,6 % F до 18,0% F.

4.7.3. Модификация ПНИ на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)пропана (35) пропаргилбромидом.

К раствору 0,447 г (1 ммоль) полимера (35) в смеси 6 мл ДМФА добавили при перемешивании 0,097 г гидрида натрия (2,2 ммоль). Реакцию проводили в токе сухого аргона. По окончании выделения газа прикапали 0,25 г пропаргилбромида (2,2 ммоль). Реакцию проводили в течение 20 ч при температуре 50-70 °С. Полимер (40) осаждали ацетоном, фильтровали, сушили в вакууме при 100 °С. По данным ЯМР-спектра степень замещения около 35%.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ CH_3 1,64 м.д. с. (6H), δ CH 3,49 м.д. с. (1H), δ CH_2 4,76 м.д. с. (2H), δ C_6H_3 6,87-7,86 м.д. м. (6H), δ C_{10}H_4 8,55-8,88 м.д. м. (4H), δ OH 9,53 м.д. с, 9,56 м.д. с (2H).

ИК-спектр: -OH 3519-3390 cm^{-1} , CCH 3295 cm^{-1} , C=O 1717, 1678 cm^{-1} , CF_3 , ArOCH_2 1250-1100 cm^{-1} .

Образец пленки из полимера (40) поместили в водный 5% ный (г/мл) раствор 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфата натрия (12), добавили каталитические количества иодида меди (I), аскорбата натрия, пролина. Перемешивали при 70 °С в течение дня. Пленку извлекли, измельчили, выдержали в дистиллированной воде в течение 3 часов при перемешивании. Отфильтровали, сушили.

ИК-спектр: -OH 3519-3087 cm^{-1} , -N_3 2113 cm^{-1} , SO_3^- 1031 cm^{-1} .

4.7.4. Модификация ПНИ на основе 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)гексафторпропана (36) пропаргилбромидом.

Реакцию проводили аналогично **6.3.** за исключением того, что взяли 0,45 г ПНИ (36) (0,75 ммоль), растворили в 9 мл N-МП при 60 °С. Добавили 0,066 г гидрида натрия (1,5 ммоль 60%ного, с 10% избытком). После окончания вспенивания добавили 0,2 г пропаргилбромида в 1 мл N-МП. Реакцию проводили в течение 20 ч при 50-60 °С. Продукт (41) осадили в ацетон, фильтровали, экстрагировали смесью ацетон-метанол. Сушили в вакууме при 100 °С.

По данным ЯМР-спектра степень замещения около 25%.

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): δ_{CH} 3,60 м.д. с. (1H), δ_{CH_2} 4,88 м.д. с. (2H), $\delta_{\text{C}_6\text{H}_3}$ 7,15 м.д.с. (2H), $\delta_{\text{C}_6\text{H}_3}$ 7,30 м.д. с. (2H), $\delta_{\text{C}_6\text{H}_3}$ 7,57 м.д. м.(2H), $\delta_{\text{C}_{10}\text{H}_4}$ 8,73 м.д. с. (4H), δ_{OH} 10,33 м.д. с, 10,36 м.д. с (2H).

4.8. Получение линейных и сетчатых 1H-1,2,3-политриазолов

4.8.1. Реакция 1,3-диполярного присоединения 2,2-бис(4-пропаргилоксифенил)пропана (16) к натриевой соли 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфокислоты (12).

Реакцию проводили аналогично **4.8.1.** за исключением того, что взяли 0,8806 г диазида (12) и 0,6088 г 2,2-бис(4-пропаргилоксифенил)пропана (16). Часть реакционной массы полили на подложку, остальное осаждали в изопропанол, промывали изопропанолом, сушили в вакууме при 100 °С. При растворении в воде, ДМФА, муравьиной кислоте (26) образует гель, в ДМСО растворяется только при концентрации ниже 7 % массовых. $\eta_{\text{пр}}$ = 1 дл/г (ДМСО, 0,5 г/дл, 25 °С), 1,4 дл/г (ДМСО, 0,25 г/дл, 25 °С).

ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO-d_6): $\delta_{\text{HC}_{\text{триазол}}}$ 9,00 м.д., с. (2H), $\delta_{\text{HC}_{\text{аром}}}$ 8,40 м.д., с. (2H), 7,78 м.д., м. (2H), 7,58 м.д., м. (2H), 7,17 м.д., м. (4H) 7,00 м. д., м. (4H), δ_{CH_2} 5,22 м.д., с. (4H), δ_{CH_3} 1,61 м.д., м. (6H).

Данные ИК: CH_3 , $-\text{CH}_2-$ 2967, 2930, 2872 cm^{-1} , $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}_{\text{триазол}}$, $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ 1606, 1509 cm^{-1} , $\text{S}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 1235, 1186, 1033 cm^{-1} .

4.8.2. Реакция 1,3-диполярного присоединения 1,4-(дипропаргилокси)бензола (18) к натриевой соли 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфокислоты (12).

Реакцию проводили аналогично 4.8.1. за исключением того, что взяли 0,1862 г 1,4-(дипропаргилокси)бензола (16) и 0,4403 г натриевой соли 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфокислоты (12). Часть реакционной массы полили на подложку (очень хрупкая пленка (28)), остальное осаждали в изопропанол, промывали (28) изопропанолом, сушили в вакууме при 100 °С. $\eta_{\text{пр}} = 0,4$ дл/г (0,5 г/дл, N-МП, 25 °С).

Данные ИК: $\text{-CH}_2\text{-}$ 2922 см^{-1} , C=N , $\text{C=C}_{\text{триазол}}$, $\text{C=C}_{\text{аром}}$ 1605, 1507 см^{-1} , S=O , C-O 1227, 1202, 1030 см^{-1} .

4.8.3. Реакция 1,3-диполярного присоединения 2,2-бис(4-пропаргилоксифенил)пропана (16) к натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25).

В колбу, снабженную мешалкой, поместили 0,3040 г 2,2-бис(4-пропаргилоксифенил)пропана (16), 0,4664 г натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25) и 1,5 мл ДМСО, довели до растворения при температуре 70°С. Добавили CuI в количестве 10% мольных (0,009 г) и аскорбат натрия (0,009 г). После сильного загустевания через 4 ч V_{DMSO} довели до 6 мл. Далее реакцию проводили в течение 10 ч при 100°С. V_{DMSO} довели до 20 мл. Реакционную массу полили на стеклянную пластинку, сушили с подогревом. Экстрагировали пленку (27) метанолом. Сушили в вакууме при 100 °С. Масса пленки 0,7 г (90%). $\eta_{\text{пр}} = 0,8$ дл/г (0,5 г/дл, N-метилпирролидон, 25 °С).

Данные ИК: CH_3 , $\text{-CH}_2\text{-}$ 2966, 2931, 2872 см^{-1} , C=N , $\text{C=C}_{\text{триазол}}$, $\text{C=C}_{\text{аром}}$ 1605 см^{-1} , 1507 см^{-1} , S=O , C-O 1231, 1184 см^{-1} , 1026 см^{-1} .

4.8.4. Реакция 1,3-диполярного присоединения 1,4-(дипропаргилокси)бензола (18) к натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25).

Реакцию проводили аналогично 4.7.1. за исключением того, что взяли 0,1862 г 1,4-(дипропаргилокси)бензола (18) и 0,4664 г натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25). Осаждали (29) в изопропанол, промывали изопропанолом, сушили в вакууме при 100 °С. $\eta_{\text{пр}} = 0,52$ дл/г (0,5 г/дл, N-метилпирролидон, 25 °С).

Синтез в воде: Такую же загрузку мономеров добавили к раствору медного купороса (0,047 г купороса в 3 мл воды), добавили аскорбат натрия эквимольно к меди. Реакцию проводили в токе аргона при постепенном повышении температуры до 100 °С. Реакция протекала гетерогенно. Осаждали (29) в ацетон. Промывали. Сушили при 80 °С над P_2O_5 . Полимер не растворяется в N-метилпирролидоне, концентрированной серной кислоте, ДМСО.

Данные ИК: $\text{-CH}_2\text{-}$ 2924см^{-1} , C=N , $\text{C=C}_{\text{триазол}}$, $\text{C=C}_{\text{аром}}$ 1506 см^{-1} , 1605см^{-1} , S=O , C-O 1230 , 1185см^{-1} , 1030 см^{-1} .

4.8.5. Реакция 1,3-диполярного присоединения 2,4,6-три(2-пропилилокси)-1,3,5-триазина (20) к натриевой соли 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфокислоты (12).

В колбу загрузили 0,0243 г 2,4,6-три(2-пропилилокси)-1,3,5-триазина (20), 0,066 г 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфокислоты (12), CuI и аскорбат натрия (примерно 0,001 г CuI и 0,001 г аскорбата натрия), добавили 1 мл ДМСО. Перемешивали 30 мин при $60\text{-}80^\circ\text{C}$, фильтровали, полили на стеклянную подложку. Сушили при слабом подогреве. Получили хрупкую пленку (30).

Данные ИК пленки (30): остаточные полосы N_3 и $\text{C-H}_{\text{ацетилен}}$ 2114 см^{-1} (слабая полоса), C=C , C=N , CH 1609 , 1481 , 1418 , 1326 см^{-1} , S=O , C-O 1201 , 1129 , 1032 см^{-1} .

4.8.6. Реакция 1,3-диполярного присоединения 2,4,6-три(2-пропилилокси)-1,3,5-триазина (20) к натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25).

Пробная реакция гелеобразования: в колбу загрузили 0,0243 г 2,4,6-три(2-пропилилокси)-1,3,5-триазина (20), 0,0700 г натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25), 1 мл ДМСО, CuI и аскорбат натрия (примерно 0,001 г CuI и 0,001 г аскорбата натрия). Через несколько минут после растворения мономеров реакционная масса застыла в прозрачный гель (31).

Получение пленки (31): в колбу загрузили 0,0243 г 2,4,6-три(2-пропилилокси)-1,3,5-триазина (20), 0,0700 г натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25), 3 мл ДМСО, CuI и аскорбат натрия (примерно 0,001 г CuI и 0,001 г аскорбата натрия). Перемешивали до растворения мономеров, затем вылили на стеклянную подложку. Получили пленку. Пленка (31) стабильна в солевой форме. При переводе (31) в H^+ -форму (пленку переводили в H^+ -форму, выдерживая образец в смеси метанола и 1 М HCl (9:1 об.) в течение суток или в разбавленной серной кислоте) рассыпается.

Данные ИК пленки (31): C-H $3153\text{-}3095\text{ см}^{-1}$, C=C , C=N , $\text{CH}_{\text{аром}}$ 1570 , 1330 см^{-1} , S=O , C-O 1204 , 1026 см^{-1} .

4.8.7. Реакция 1,3-диполярного присоединения 1,3,5-триэтинилбензола (22) к натриевой соли 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфокислоты (12).

Реакцию проводили аналогично 4.8.5. за исключением того, что взяли 0,0238 г 1,3,5-триэтинилбензола (22) и 0,1050 г натриевой соли 4,4'-диазидодифенил-2,2'-дисульфокислоты

(12), 1,3 мл ДМСО, 0,0015 г CuI и примерно 0,0015 г аскорбата натрия. Также получили очень хрупкую пленку (32).

Данные ИК пленки (32): остаточные полосы N_3 и/или $C-H_{\text{ацетилен}}$ 2114 см^{-1} (слабая полоса), $C=C$, $C=N$, $CH_{\text{аром}}$ 1580 см^{-1} , $S=O$, $C-O$ 1204 , 1026 см^{-1} .

4.8.8. Реакция 1,3-диполярного присоединения 1,3,5-триэтинилбензола (22) к натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25).

Пробная реакция гелеобразования: реакцию проводили аналогично 4.8.5. за исключением того, что взяли 0,0238 г 1,3,5-триэтинилбензола (22) и 0,1112 г натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25). Через 10 мин реакционная масса застыла в твердый прозрачный гель (33).

Получение пленки (33): реакцию проводили аналогично 4.8.5. за исключением того, что взяли 0,0150 г 1,3,5-триэтинилбензола (22) и 0,0700 г натриевой соли 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты (25), 3 мл ДМСО. После растворения мономеров реакционную массу отфильтровали и полили на стеклянную подложку. Пленка (33) не растворима и стабильна в воде при кипячении, не растворима и не окрашивается в концентрированной H_2SO_4 . Пленку (33) переводили в H^+ -форму, выдерживая образец в смеси метанола и 1 М HCl (9:1 об.) в течение суток.

Данные ИК пленки (33): $C-H$ 3150 см^{-1} , $C=C$, $C=N$ 1600 см^{-1} , $S=O$ 1230 , 1194 , 1083 , 1027 см^{-1} .

4.8.9. Реакция 1,3-диполярного присоединения 2,4,6-три(2-пропилилокси)-1,3,5-триазина (20) к натриевой соли 4,4'-диазидодифенилоксид-2,2'-дисульфокислоты (24).

Пробная реакция гелеобразования: в колбу загрузили 0,0243 г 2,4,6-три(2-пропилилокси)-1,3,5-триазина (20), 0,0608 г натриевой соли 4,4'-диазидодифенилокси-2,2'-дисульфокислоты (24), 0,9 мл ДМСО, CuI и аскорбата натрия (примерно 0,001 г CuI и 0,001 г аскорбата натрия). Раствор быстро потемнел, но оставался жидким. Полили реакционную массу на стеклянную подложку, раствор высох в очень хрупкую коричневую пленку (34).

Данные ИК пленки (34): остаточные полосы N_3 и/или $C-H_{\text{ацетилен}}$ 2110 см^{-1} (средняя полоса), $C=C$, $C=N$, $CH_{\text{аром}}$ 1610 см^{-1} , $S=O$, $C-O$ 1240 см^{-1} .

Данные ТГА пленок из СПТА приведены на стр. 71, их физико-механические свойства - на стр. 76.

4.9. Сорбционные измерения

Сорбционные измерения проводились совместно с Борисевич А.А. В данной работе изучалась сорбция паров воды пленками СПНИ (43); СПТА (33), полученного из 1,3,5 – триэтинилбензола (ТЭБ) (22) и 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфоната натрия (ДАСС) (25); ПВПС на основе СПНИ (43) и СПТА (33) (1:1); пленками СПНИ (45_{блок}) и СПНИ (45_{стат}); СПНИ (45_{стат}), отлитой из фенола. Все полимеры исследовались в H^+ -форме.

Для перевода в H^+ -форму пленки в солевой форме, полученные после полива реакционной смеси на подложку, выдерживались в 1 М растворе серной кислоты, смешанной с метанолом в соотношении 1:9 об. или в смеси метанола и 1 М HCl (9:1 об.) в течение суток.

Использовался метод проведения сорбционных измерений на вакуумных весах Мак–Бена с кварцевой спиралью (внутри сорбционной ячейки) чувствительностью не менее 1 мг/мм и оптической системой регистрации (**Рис.24**). К сорбционной ячейке присоединен термостатируемый источник паров, ртутный U–образный манометр, вакуумный масляный насос. Все элементы сорбционной установки находятся в термостате, сорбционная ячейка снабжена термостатируемой рубашкой¹⁵⁰.

Методика проведения опытов. Сначала измерялась толщина (L) и масса (M_0) образца. Затем образец помещался в сорбционную ячейку на кварцевую спираль. Система тщательно вакуумировалась до установления постоянного веса образца, в это время также устанавливалась заданная температура (18, 24, 34 и 44⁰C). После установления температуры в сорбционную ячейку подавался водяной пар из термостатируемого источника.

Момент установления выбранного давления водяного пара, которое регистрировалось в ртутном U–образном манометре, считался началом процесса диффузии. Изменение массы образца в процессе сорбции фиксировалось с помощью катетометра по удлинению спирали с точностью ± 0.01 мм.

Измерения проводились до установления сорбционного равновесия, за которое принималось состояние с неизменяющейся во времени массой образца (M_∞) при постоянных p и T . За M_∞ принималось значение M_t , которое считалось неизменным в течение времени, вдвое большего времени установления равновесия.

Использовалась интегральная методика измерений. Сорбция паров воды определялась при температурах 18, 24, 34 и 44 °С.

По величинам удлинения спирали, зарегистрированным в процессе измерений, были рассчитаны величины прироста массы образцов мембран. По ним построены кинетические кривые сорбции при различных температурах и относительных давлениях водяного пара.

Для построения изотерм сорбции использовались данные максимальной сорбционной емкости на кинетических кривых (M_{∞}).

Статистическая обработка данных по сорбции и кинетике установления сорбционного равновесия, полученных на весах Мак-Бена ¹⁵⁰, дает общую погрешность в определении сорбционной емкости не более 5% .

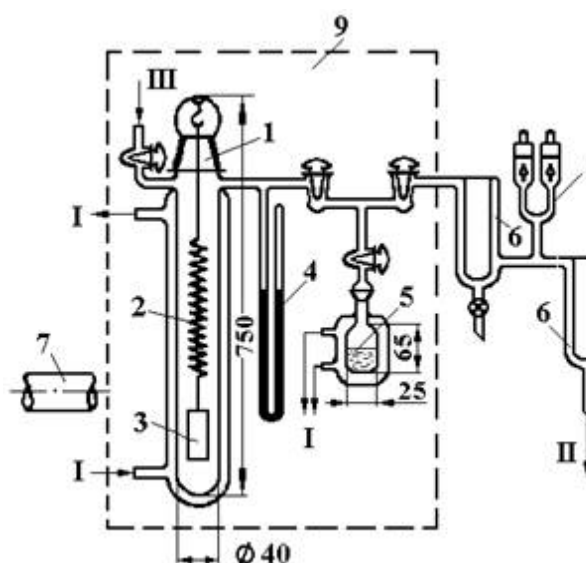


Рис 24. Схема вакуумной сорбционной установки Мак - Бена.

- 1 - сорбционная колонна,
- 2 - кварцевая спираль,
- 3 - образец,
- 4 - манометр,
- 5 - термостатируемый источник паров,
- 6 - ловушки, 7 - катетометр,
- 8 - манометрические лампы,
- 9 - воздушный термостат.

I - к ультрагерметичному

II - к высокому вакууму,

III - воздух.

Кинетические кривые установления сорбционного равновесия были использованы для расчетов коэффициентов диффузии ¹⁵¹. Использовали традиционные уравнения изотермической фиковской кинетики сорбции:

$$M_t/M_{\infty} = 4/\pi^{1/2} (Dt/L^2)^{1/2}, \quad (1)$$

$$M_t/M_{\infty} = [1 - \sum \{8 / ((2n+1)^2 \pi^2) \exp(-D(2n+1)^2 \pi^2 t / L^2)\}], \quad (2)$$

полученные для граничных и начальных условий:

$$C(x, 0) = C_1; \quad C(\pm L/2, t) = C_2, \quad (-L/2 < x < L/2). \quad (3)$$

При $M_t/M_\infty \geq 0,5$ обычно ограничиваются первым членом суммы:

$$\gamma = M_t/M_\infty = 1 - 8/\pi^2 \exp(-D\pi^2 t / L^2), \quad (4)$$

Здесь M_t и M_∞ – количество воды, сорбированное за время t и в состоянии равновесия, соответственно, γ – степень заполнения.

Для обработки опытных данных эти уравнения записывали в форме:

$$\gamma = 4/\pi^{1/2} (Dt/h^2)^{1/2}, \quad (5)$$

$$\ln(1-\gamma) = \ln 8/\pi^2 - D\pi^2 t / h^2. \quad (6)$$

Значение коэффициентов диффузии вычисляли по тангенсу угла наклона кривой зависимостей: $\gamma - t^{1/2}$, $\ln(1-\gamma) - t$:

$$D = \pi h^2 \operatorname{tg}^2 \alpha / 16, \quad D = h^2 / \pi^2 \operatorname{tg} \alpha, \quad \text{соответственно.} \quad (7)$$

4.10. Измерение проводимости пленок, сборка МЭБ, измерение вольтамперных характеристик МЭБ, собранных на основе различных СПНИ и СПТА

4.10.1. В метанольно-воздушных МЭБ

Были собраны МЭБ на основе мембраны СПНИ (45_{стат}) из ДНТК, ОДАС и МДАК, мембраны СПТА (33) из ТЭБ (22) и ДАСС (25) и мембраны Nafion[®] 117 (для сравнения). Пленки СПНИ и СПТА толщиной 50-60 мкм переводили в H⁺-форму выдерживанием в смеси метанола и 1 М HCl (9 : 1 по объему) или в смеси 1М H₂SO₄ с метанолом (1 : 9 по объему) в течение суток, затем промывались деионизованной водой до значений pH 6–7. Толщина пленок в гидратированном состоянии составляла 70–80 мкм. В случае СПТА (33) степень набухания в воде при комнатной температуре составляла 40%. Толщина гидратированных пленок 70 – 80 мкм.

4.10.2. В водородо-воздушных МЭБ

В водородо-воздушных МЭБ испытывались следующие мембраны: СПНИ (43) с добавкой 5% SiO₂ (Аэросил), СПНИ (45_{стат}) с 10 вес. % Zr(АсАс)₄, СПНИ (44), СПТА (33) и Nafion[®] 212

(для сравнения). Пленки на основе вышеуказанных СПНИ и СПТА переводились в H^+ -форму, как описано в **4.10.2**. Толщина гидратированных пленок 70 – 80 мкм, степень набухания в воде при комнатной температуре составляла 40 – 50 %.

Титрование пленок, измерение протонной проводимости, приготовление электродов, сборка МЭБ и снятие вольтамперных характеристик производились совместно с В.А. Гринбергом, В.В. Емцом, Н.А. Майоровой.

4.11. Приложение. Рентгено-структурные исследования (арилен)-1,8-нафтоиленимидов, имеющих *o*-заместители в фенильном кольце

Монокристаллы соединений получены при кристаллизации из ацетона (8, 12), смеси этилацетат-этанол (7).

Все параметры, характеризующие получение экспериментальных наборов интенсивностей, решения и уточнения структур приведены в **Таблице 14**.

Поглощение не учитывалось. Структуры решены прямым методом, все неводородные атомы локализованы в разностных синтесах электронной плотности и уточнены по F^2_{hkl} в анизотропном приближении; все атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и учтены при уточнении в модели «наездника» с $U(H) = nU(C)$, где $U(C)$ – эквивалентный температурный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом H, $n=1,5$ в CH-группах, $n=1,2$ в CH₂- и CH₃-группах.

Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTLPLUS 5.

Координаты атомов, длины связей и валентные углы, температурные параметры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC №770667-9) и могут быть получены бесплатно через www.ccdc.cam.uk/conts/retrieving.html (или от CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; fax: +44 1223 335 033; или deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Таблица 14. Кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений 7, 8, 13.

1	2	3	4
Соединение	7	8	13
Формула	C ₂₂ H ₁₅ F ₂ NO ₅	C ₂₁ H ₁₃ NO ₃	C ₃₂ H ₂₉ N ₄ O ₆ P
Мол. вес	411.35	327.32	596.56
Пр. группа	P-1	P-1	Pna2 ₁

1	2	3	4
Температура/K	295	100	100
a/Å	8.4013(5)	8.4541(7)	17.123(1)
b/Å	9.3718(6)	8.8692(8)	9.4125(6)
c/Å	11.9756(7)	11.0406(6)	35.270(2)
α /град.	78.657(1)	102.354(2)	90.0
β /град.	84.324(1)	104.074(2)	90.0
γ /град.	89.963(1)	93.840(2)	90.0
$V/\text{\AA}^3$	919.78(10)	778.18(11)	5684.4(6)
Z	2	2	8
$D_{\text{выч.}}/\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1.485	1.397	1.394
Цвет, форма кристалла	Бесцветная пластинка		
Размеры, мм	0.45 x 0.30 x 0.20	0.65 0.45 x 0.30	0.55 x 0.40 x 0.25
Дифрактометр	Bruker Apex II CCD		
$\mu/\text{см}^{-1}$	1.19	0.94	1.51
Тип сканирования	ϕ / ω		
$2\theta_{\text{max}}/\text{град.}$	60.0	56.0	54.0

1	2	3	4
Всего отражений	11964	6798	56927
Количество независимых отражений (R_{int})	5311 (0.0203)	3727 (0.0169)	12298 (0.0541)
R_1 (по F для отражений $I > 2\sigma(I)$)	0.0438 (3427 отр.)	0.0381 (3190 отр.)	0.0452 (10752 отр.)
wR_2 (по F^2 для всех отражений)	0.0973	0.1081	0.1045
Количество уточняемых параметров	272	226	775
Весовая схема	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, где $P = 1/3(F_o^2 + 2F_c^2)$		
a	0.0247	0.0584	0.0355
b	0.2690	0.2204	4.5353
GOOF	1.018	1.017	1.015
F(000)	424	340	2496

5. Выводы

1. На основе впервые синтезированных в работе сульфированных полигетероариленов созданы новые эффективные протонпроводящие мембраны, пригодные для использования в низкотемпературных водородных и метанольных топливных элементах. Разработанные мембраны сравнимы или превосходят по своим свойствам коммерческие мембраны семейства Nafion®.
2. Разработан новый метод синтеза высокомолекулярных, пленкообразующих функционализированных полинафтоиленимидов на основе диангида 1,4,5,8 – нафталинтетракарбоновой кислоты, не требующий использования токсичных фенольных растворителей.
3. На модельных соединениях впервые исследованы реакции алкилирования и 1,3-диполярного присоединения с целью функционализации полинафтоиленимидов с гидроксигруппами с помощью полимераналогичных превращений. Строение новых соединений подтверждено данными рентгеноструктурных исследований, ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии.
4. С помощью «click» реакции Хьюсена впервые получены новые типы высокомолекулярных, пленкообразующих сульфированных 1Н-1,2,3-политриазолов, а также сетчатых систем, устойчивых к гидролизу и пригодных для использования в качестве протонпроводящих мембран в топливных элементах.
5. На основе сульфированных полинафтоиленимидов и 1Н-1,2,3-политриазолов впервые получены полувзаимопроникающие сетки, образующие прочные и эластичные пленки с повышенной гидролитической стабильностью и высоким влагопоглощением. Изучены их сорбционные свойства и термогидролитическая устойчивость.
6. Существенно оптимизированы и усовершенствованы методы получения сульфированных диаминов и диазидов, а также терминальных ацетиленов с высокими конечными выходами и высокой степени чистоты, пригодных для синтеза высокомолекулярных полимеров.
7. Проведено широкое тестирование лучших образцов мембран на основе синтезированных сульфированных полинафтоиленимидов и политриазолов в мембранно-электродном блоке водородно-воздушного и метанольно-воздушного топливных элементов, которое показало их конкурентность и практическую значимость в качестве альтернативы дорогостоящим перфторированным коммерческим мембранам Nafion®117 и Nafion®212.

Список условных сокращений

АС – активный слой

БДСА – натриевая соль 4,4'-диазидобезидин-2,2'-дисульфокислоты

БДСК - 4,4'-диаминобезидин-2,2'-дисульфокислота (или ее соли)

ВВТЭ – водородно-воздушный топливный элемент

ГДС – газодиффузионный слой

ДАСС – натриевая соль 4,4'-диазидостильбен-2,2'-дисульфокислоты

ДНТК - диангидрид 1,4,5,8 – нафталинтетракарбоновой кислоты

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

МВТЭ – метанольно-воздушный топливный элемент

МДАК – 6,6-бис-метилendiантраниловая кислота

МЭБ – мембранно-электродный блок

ПАК – полиамидокислота

ПБИ - полибензимидазол

ПГА - полигетероарилен

ПИ – полиимид

ППМ - полимерно-электролитная протонпроводящая мембрана

ПНИ - полинафтоиленимид

НРЦ – напряжение разомкнутой цепи

НТТЭ – низкотемпературный топливный элемент

ОДАС – 4,4'-диаминодифенилоксид-2,2'-дисульфокислота (или ее соли)

РСА – рентгеноструктурный анализ

СМДОТ – 5,5'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан-2,2'-дисульфокислота (или ее соли)

СПНИ – полинафтоиленимид с сульфогруппами

со-СПНИ - сополинафтоиленимид с сульфогруппами

СПТА – поли-1Н-1,2,3-триазолсульфокислота (или ее соль)

ТГА – термогравиметрический анализ

ТЭ – топливный элемент

ТЭБ - 1,3,5-триэтинилбензол

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ДАВСО – диазобициклооктан

6F – 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)-гексафторпропан

6H – 2,2-бис(3-амино-4-гидроксифенил)-пропан

ИЕС - ионообменная емкость

N-МП - N-метилпирролидон-2

6. Список литературы

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А., *Полиимиды - класс термостойких полимеров*, Л.: Наука, 1983. - 328 с.
2. Виноградова С.В., Васнев В.А., *Поликонденсационные процессы и полимеры*, М.: Наука: МАИК "Наука/Интерпериодика", 2000. - 373 с.
3. Ghosh M.K., Mittal K.L., eds., *Polyimides: Fundamentals and Applications*, New York: Marcel Dekker, 1996. – 898 p.
4. Mittal K.L., eds., *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*, Vol. 1, Utrecht: VSP, 2001. - 320 p.
5. Constable D.J.C., Jimenez-Gonzalez C., Henderson R.K., Perspective on solvent use in the pharmaceutical industry, *Org Process Res Dev*, 2007, 11, 133.
6. Платэ Н.А., Сливинский Е.В., *Основы химии и технологии мономеров*, Учебное пособие. — М.: Наука: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. — 696 с.: ил.
7. Rikukawa M., Sanui K., Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Prog Polym Sci*, 2000, 25, 1463-1502.
8. Scott K., Shukla A.K., Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances, *Revs Environ Sci & Bio/Technol*, 2004, 3, 273–280.
9. Whittingham M.S., Savinell R.F., Zawodzinski T., Batteries and Fuel Cells, *Chem Revs*, 2004, 104 (10), 4243–4244.
10. Yin Y., Yamada O., Tanaka K., Okamoto K., On the Development of Naphthalene-Based Sulfonated Polyimide Membranes for Fuel Cell Applications, *Polymer J*, 2006, 38 (3), 197–219.
11. Neburchilov V., Martin J., Wan H., Zhang J., A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *J Power Sources*, 2007, 169, 221–238.
12. Broka K., Ekdunge P., Modelling the PEM Fuel Cell Cathode, *J Appl Electrochem*, 1997, 27, 117.
13. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, John Wiley, 2004. - 3826 p.
14. Kraytsberg A., Ein-Eli Y., Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Energy & Fuels*, 2014, 28, 12, 7303.
15. *Membranes for Energy Conversion*, Volume 2, edited by Peinemann K., Nunes S. P., WILEY-VCH, 2008. — 307 p.

16. Einsla B.R., Kim Y.S., Hickner M.A., Hong Y., Hill M.L., Pivovar B.S., McGrath J.E., Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells. II. Membrane properties and fuel cell performance, *J Membr Sci*, 2005, 255 (1–2), 141–148.
17. Faure S., Cornet N., Gebel G., Mercier R., Pineri M., Sillion B., *Proceedings of the Second International Symposium On New Materials for Fuel Cells and Modern Battery Systems*, Montr´eal, Canada, 1997, 818–827.
18. Yin Y., Chen S., Guo X., Fang G., Tanaka X., Kita X., Okamoto K., Structure-property Relationship of Polyimides Derived from Sulfonated Diamine Isomers, *High Perform Polym*, 2006, 18, 617–635.
19. Meyer G., Gebel G., Gonon L., Capron P., Marscaq D., Marestin C., Mercier R., Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions, *J Power Sources*, 2006, 157, 293–301.
20. Барштейн Р.С., Сорокина И.А., *Каталитическая поликонденсация*, М.: Химия, 1988. - 286 с.
21. Пономарев И.И., *Новые пути создания гетероциклических полимеров*, дисс. на соискание ученой степени д. х. н., ИХЭОС РАН, М: 1991. – 334 с.
22. Yin Y., Suto Y., Sakabe T., Chen S., Hayashi S., Mishima T., Yamada O., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Water Stability of Sulfonated Polyimide Membranes, *Macromolecules*, 2006, 39, 1189-1198.
23. Kuznetsov A.A., Yablokova M.Yu., Buzin P.V., Tsegelskaya A.Yu., Kaminskii V.A., New Alternating Copolyimides by High Temperature Synthesis in Benzoic Acid Medium, *High Perform Polym*, 2004, 16, 89-100.
24. Marestin C., Gebel G., Mercier R., Sulfonated Polyimides, *Adv Polym Sci*, 2008, 216, 185–258.
25. Perrot C., Gonon L., Marestin C., Gebel G., Hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells, *J Membr Sci*, 379, 2011, 207– 214.
26. Asano N., Aoki M., Suzuki S., Miyatake K., Uchida H., Watanabe M., Aliphatic/Aromatic Polyimide Ionomers as a Proton Conductive Membrane for Fuel Cell Applications, *J Am Chem Soc*, 2006, 128 (5), 1762 -1769.
27. Besse S., Capron P., Diat O., Gebel G., Jousse F., Marsacq D., Pineri M., Marestin C., Mercier R.J., Sulfonated Polyimides for Fuel Cell Electrode Membrane Assemblies (EMA), *New Mater Electrochem Syst*, 2002, 5, 109.
28. Zhang Y., Litt M., Savinell R.F., Wainrigh J.S., Molecular design considerations in the synthesis of high conductivity PEMs for fuel cells, *Polym Preprs*, 1999, 40, 480.

29. Jeon J.Y., Shim B.S., Preparation of sulfonated novel poly(bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfonepyromellite)imide derivatives by heterogeneous sulfonation, *J Appl Polym Sci.*, 2002, 85, 1881.
30. Kim I.C., Lee K.H., Tak T.M., Synthesis and asymmetric nanofiltration membrane performance of heterogeneously sulfonated aromatic polyimides, *J Appl Polym Sci*, 2003, 89, 2483.
31. Guo X., Yuan S., Fang J., Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides from 4,4'-(biphenyl-4,4'-diyl-di(oxo))bis(1,8-naphthalic anhydride), *Polymer*, 2015, 59, 207-214.
32. Genies C., Mercier R., Sillion B., Cornet N., Gebel G., Pineri M., Stability study of sulfonated phthalic and naphthalenic polyimide structures in aqueous medium, *Polymer*, 2001, 42, 359.
33. Miyatake K., Zhou H., Uchida H., Watanabe M., Highly proton conductive polyimide electrolytes containing fluorenyl groups, *Chem Commun*, 2003, 368.
34. Miyatake K., Zhou H., Matsuo T., Uchida H., Watanabe M., Proton Conductive Polyimide Electrolytes Containing Trifluoromethyl Groups: Synthesis, Properties, and DMFC Performance, *Macromolecules*, 2004, 37, 4961.
35. Miyatake K., Zhou H., Watanabe M., Proton Conductive Polyimide Electrolytes Containing Fluorenyl Groups: Synthesis, Properties, and Branching Effect, *Macromolecules*, 2004, 37, 4956.
36. Lee C., Sundar S., Kwon J., Han H., Structure–property correlations of sulfonated polyimides. I. Effect of bridging groups on membrane properties, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 3612.
37. A´lvarez-Gallego Y., Ruffmann B., Silva V., Silva H., Lozano A., de la Campa J. G., Nunes S. P., de Abajo J., Sulfonated polynaphthalimides with benzimidazole pendant groups, *Polymer*, 2008, 49, 3875–3883.
38. Kim H., Litt M., Molecular design of polyimides toward high proton conducting materials, *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div. Polym Chem)*, 2001, 42, 486.
39. Fang J., Guo X., Harada S., Watari T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application. 1. Synthesis, proton conductivity, and water stability of polyimides from 4,4'-diaminodiphenyl ether-2,2'-disulfonic acid, *Macromolecules*, 2002, 35, 9022.
40. Guo X., Fang J., Watari T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K. Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application. 2. Synthesis and proton conductivity of polyimides from 9,9'-bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic acid, *Macromolecules*, 2002, 35, 6707.

41. Yin Y., Fang J., Cui Y., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Synthesis, proton conductivity and methanol permeability of a novel sulfonated polyimide from 3-(2',4'-diaminophenoxy)propane sulfonic acid, *Polymer*, 2003, 44, 4509–4518.
42. Yin Y., Fang J., Kita H., Okamoto K., Synthesis and properties of highly sulfonated proton conducting polyimides from bis(3-sulfopropoxy)benzidine diamines, *J Mater Chem*, 2004, 14, 1062 – 1070.
43. Hu Z., Yin Y., Kita H., Okamoto K., Suto Y., Wang H., Kawasato H., Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides bearing sulfophenyl pendant groups for polymer electrolyte fuel cell application, *Polymer*, 2007, 48 (7), 1962–1971.
44. Asano N., Miyatake K., Watanabe M., Novel Sulfonated Polyimide Membranes Containing Aliphatic Groups For High Temperature PEFC Applications, *Chem Mater*, 2004, 16, 2841.
45. Saito J., Miyatake K., Watanabe M., Synthesis and Properties of Polyimide Ionomers Containing 1H-1,2,4-Triazole Groups, *Macromolecules*, 2008, 41, 2415-2420.
46. Kabasawa A., Saito J., Yano H., Miyatake K., Uchida H., Watanabe M., Durability of a novel sulfonated polyimide membrane in polymer electrolyte fuel cell operation, *Electrochim Acta*, 2009, 54, 1076–1082.
47. Miyatake K., Yasuda T., Watanabe M., Substituents Effect on the Properties of Sulfonated Polyimide Copolymers, *J of Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2008, Vol. 46, 4469–4478.
48. Okamoto K., Yin Y., Yamada O., Nurul Islam M. , Honda T., Mishima T., Suto Y., Tanaka K., Kita H., Methanol permeability and proton conductivity of sulfonated co-polyimide membranes, *J Membr Sci*, 2005, 258, 115.
49. Hu Z., Yin Y., Okamoto K., Moriyama Y., Morikawa A., Synthesis and characterization of sulfonated polyimides derived from 2,2'-bis(4-sulfophenyl)-4,4'-oxydianiline as polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, *J Membr Sci*, 2009, 329, 146–152.
50. Sun F., Wang T., Yang S., Fan L., Synthesis and characterization of sulfonated polyimides bearing sulfonated aromatic pendant group for DMFC applications, *Polymer*, 2010, 51, 3887-3898.
51. Chen K., Chen X., Yaguchi K., Endo N., Higa M., Okamoto K., Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides bearing sulfophenyl pendant groups for fuel cell application, *Polymer*, 2009, 50, 510–518.
52. Savard O., Peckham T.J., Yang Y., Holdcroft S., Structure–property relationships for a series of polyimide copolymers with sulfonated pendant groups, *Polymer*, 2008, 49, 4949–4959.
53. Yin Y., Du Q., Qin Y., Zhou Y., Okamoto K., Sulfonated polyimides with flexible aliphatic side chains for polymer electrolyte fuel cells, *J Membr Sci*, 2011, 367, 211–219.

54. Ganesh Kumar A., Bera D., Banerjee S., Veerubhotla R., Das D., Sulfonated poly(ether imide)s with fluorenyl and trifluoromethyl groups: Application in microbial fuel cell (MFC), *Eur Polym J*, 2016, 8, 114–128.
55. Ganeshkumar A., Bera D., Ali Mistri E., Banerjee S., Triphenyl amine containing sulfonated aromatic polyimide proton exchange membranes, *Eur Polym J*, 2014, 60, 235–246.
56. Kumar Mandal A., Bera D., Banerjee S., Sulfonated polyimides containing triphenylphosphine oxide for proton exchange membranes, *Mater Chem Phys*, 2016, 181, 265–276.
57. Wu Z., Zhang S., Li H., Liang Y., Qi Z., Xu Y., Tang Y., Gong C., Linear sulfonated polyimides containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in main chain for proton exchange membranes, *J Power Sources*, 2015, 290, 42–52.
58. Zhu X., Pan H., Liang Y., Jian X., Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides containing phthalazinone moieties for PEMFC, *Eur Polym J*, 2008, 44, 3782–3789.
59. Bulycheva E.G., Prigozhina M.P., Ponomarev I.I., Butskhrikide B.A., Tsiskarishvili R.P., Rusanov A.L., Vinogradova S.V., Jedlinski Z., Palivoda A., New bis(naphthalic anhydride)s with organoelement central groupings and poly(naphthaoylene benzimidazole)s on their basis, *Acta Polymerica*, 1991, 42, 2–3, 63–66.
60. Chen X., Yin Y., Chen P., Kita H., Okamoto K., Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides derived from naphthalenic dianhydride for fuel cell application, *J Membr Sci*, 2008, 313, 106–119.
61. Li N., Cui Z., Zhang S., Li S., Zhang F., Preparation and evaluation of a proton exchange membrane based on oxidation and water stable sulfonated polyimides, *J Power Sources*, 2007, 172, 511–519.
62. Yan J., Liu C., Wang Z., Xing W., Ding M., Water resistant sulfonated polyimides based on 4,4'-binaphthyl-1,1',8,8'-tetracarboxylic dianhydride (BNTDA) for proton exchange membranes, *Polymer*, 2007, 48, 6210–6214.
63. Lee C., Sundar S., Kwon J., Han H., Structure–property correlations of sulfonated polyimides. II. Effect of substituent groups on membrane properties, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 14, 3621.
64. Chen X., Chen K., Chen P., Higa M., Okamoto K., Hirano T., Effects of Tetracarboxylic Dianhydrides on the Properties of Sulfonated Polyimides, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48, 905–915.
65. Zhang F.; Li N.; Cui Z.; Zhang S.; Li S., Novel acid–base polyimides synthesized from binaphthalene dianhydride and triphenylamine-containing diamine as proton exchange membranes, *J Membr Sci*, 2008, 314, 24–32.

66. Li N.; Cui Z.; Zhang S.; Xing W., Sulfonated polyimides bearing benzimidazole groups for proton exchange membranes, *Polymer*, 2007, 48, 7255–7263.
67. Song Y., Jin Y., Liang Q., Li K., Zhang Y., Hub W., Jiang Z., Liu B., Novel sulfonated polyimides containing multiple cyano groups for polymer electrolyte membranes, *J Power Sources*, 2013, 238, 236-244.
68. Li W., Guo X., Aili D., Martin S., Li Q., Fang J., Sulfonated copolyimide membranes derived from a novel diamine monomer with pendant benzimidazole groups for fuel cells, *J Membr Sci*, 2015, 481, 44–53.
69. Chen K., Hu Z., Endo N., Fang J., Higa M., Okamoto K., Sulfonated polyimides bearing benzimidazole groups for direct methanol fuel cell applications, *J Membr Sci*, 2010, 351, 214–221.
70. Jin R., Li Y., Xing W., Qiu X., Ji X., Gao L., Preparation and properties of ionic cross-linked sulfonated copolyimide membranes containing pyrimidine groups, *Polym Adv Technol*, 2012, 23, 1–135.
71. Pan H., Chen S., Zhang Y., Jin M., Chang Z., Pu H., Preparation and properties of the cross-linked sulfonated polyimide containing benzimidazole as electrolyte membranes in fuel cells, *J Membr Sci*, 2015, 476, 87–94.
72. Yin Y., Yamada O., Kita H., Okamoto K., Branched/Crosslinked Sulfonated Polyimide Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26, 696.
73. Miyatake K., Zhou H., Matsuo T., Uchida H., Watanabe M., Proton Conductive Polyimide Electrolytes Containing Trifluoromethyl Groups: Synthesis, Properties, and DMFC Performance, *Macromolecules*, 2004, 37, 4961.
74. Miyatake K., Watanabe M., Emerging Membrane Materials for High Temperature Polymer. Electrolyte Fuel Cells: Durable Hydrocarbon Ionomers, *J Mater Chem*, 2006, 16, 4465-4467.
75. Miyatake K., Zhou H., Watanabe M., Proton Conductive Polyimide Electrolytes Containing Fluorenyl Groups: Synthesis, Properties, and Branching Effect, *Macromolecules*, 2004, 37, 4956.
76. Yin Y., Yamada O., Hayashi S., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Chemically modified proton-conducting membranes based on sulfonated polyimides: Improved water stability and fuel-cell performance., *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44-3751.
77. Yao H., Zhang Y., Liu Y., You K., Song N., Liu B., Guan S., Pendant-group cross-linked highly sulfonated co-polyimides for proton exchange membranes, *J Membr Sci*, 2015, 480, 83–92.

78. Yao H., Shi K., Song N., Zhang N., Huo P., Zhu S., Zhang Y., Guan S., Polymer electrolyte membranes based on cross-linked highly sulfonated co-polyimides, *Polymer*, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.09.049.
79. Yaguchi K., Chen K., Endo N., Higa M., Okamoto K., Crosslinked membranes of sulfonated polyimides for polymer electrolyte fuel cell applications, *J Power Sources*, 2010, 195, 4676–4684.
80. Chikh L., Delhorbe V., Fichet O., (Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes, *J Membr Sci*, 2011, 368, 1–17.
81. Lee S., Jang W., Choi S., Tharanikkarasu K., Shul Y., Han H., Sulfonated polyimide and poly(ethy-lene glycol)diacrylate based semi-interpenetrating polymer network membranes for fuel cells, *J Appl Polym Sci*, 2007, 104, 2965.
82. Watanabe M., Uchida H., Seki Y., Emori M., Stonehart P., Self-humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells, *J Electrochem Soc*, 1996, 143, 3847.
83. Watanabe M., Uchida H., Emori M., Polymer electrolyte membranes incorporated with nanometer-size particles of Pt and/or metal-oxides: experimental analysis of the self-humidification and suppression of gas-crossover in fuel cells, *J Phys Chem B*, 1998, 102, 3129.
84. Uchida H., Ueno Y., Hagihara H., Watanabe M., Self-humidifying electrolyte membranes for fuel cells–preparation of highly dispersed TiO₂ particles in Nafion® 112, *J Electrochem Soc*, 2003, 150, 57.
85. Hagihara H., Uchida H., Watanabe M., Preparation of highly dispersed SiO₂ and Pt particles in Nafion®112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells, *Electrochim Acta*, 2006, 51, 3979.
86. Sakamoto M., Nohara S., Miyatake K., Uchida M., Watanabe M., Uchida H., Effects of Incorporation of SiO₂ Nanoparticles into Sulfonated Polyimide Electrolyte Membranes on Fuel Cell Performance under Low Humidity Conditions, *Electrochim Acta*, 2014, 137, 213–218.
87. Han H., Gryte C.C., Ree M., Water diffusion and sorption in films of high-performance poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide): effects of humidity, imidization history and film thickness, *Polymer*, 1995, 36, 1663.
88. Seo J., Cho K.Y., Han H., Dependence of water sorption in polyimides on the internal linkage in the diamine component, *Polym Degrad Stab*, 2001, 74, 133.
89. Левенец М.С., Сорбция и диффузия воды в жесткоцепных стеклообразных полимерах, дисс. на соискание ученой степени к. х. н., Ин-т физ. химии РАН, М: 1996.–177 с.
90. Piroux F., Espuche E., Mercier R., Pinéri M., Water vapour transport mechanism in naphthalenic sulfonated polyimides, *J Membr Sci*, 2003, 223, 127.

91. Guo X., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides from 2,2'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-5,5'-disulfonic acid, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42, 1432.
92. Detallante V., Langevin D., Chappey C., Métayer M., Mercier R., Pinéri M., Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes, *J Membr Sci*, 2001, 190, 227.
93. Watari T., Wang H.Y., Kuwahara K., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Water vapor sorption and diffusion properties of sulfonated polyimide membranes, *J Membr Sci*, 2003, 219, 137.
94. Zawodzinski T.A., Neeman M., Sillerud L.O., Gottesfeld S., Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, *J Phys Chem*, 1991, 95, 6040.
95. Jamroz D., Maréchal Y., Hydration of Sulfonated Polyimide Membranes. II. Water Uptake and Hydration Mechanisms of Protonated Homopolymer and Block Copolymers, *J Phys Chem B*, 2005, 109 (19) 664.
96. Hartmuth C. K., Finn M.G., Sharpless K.B., Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions, *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40, 2004 – 2021.
97. Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B., A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper (I)-Catalyzed Regioselective «Ligation» of Azides and Terminal Alkynes, *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41, 2596.
98. Huisgen R., Kinetics and reaction mechanisms: selected examples from the experience of forty years, *Pure Appl Chem* 1989, 61, 613.
99. Rodionov V.O., Fokin V.V., Finn M.G., Mechanism of the Ligand-Free CuI-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Reaction, *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44, 2210.
100. Bock V.D., Hiemstra H., v. Maarseveen J.H., CuI-Catalyzed Alkyne–Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective, *Eur J Org Chem*, 2006, 51.
101. Binder W.H., Sachsenhofer R., ‘Click’ Chemistry in Polymer and Material Science: An Update, *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29, 952–981.
102. Jaffry U., Muñoz-Bonilla A., Herrasti P., Click chemistry reactions in polymer synthesis and modification, *Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects*, Editors: A. Méndez-Vilas, A. Solano-Martín, Formatex Research Center, 2016. – 591 p.
103. v.Steenis V.C.J.D., David O.R.P., van Strijdonck G.P.F., van Maarseveen J.H., Reek J.N.H., Click-chemistry as an efficient synthetic tool for the preparation of novel conjugated polymers, *Chem Commun*, 2005, 4333–4335.
104. Xue X., Zhu J., Zhang W., Zhang Z., Zhu X., Preparation and characterization of novel main-chain azobenzene polymers via step-growth polymerization based on click chemistry, *Polymer*, 2009, 50, 4512–4519.

105. Zhu Y., Huang Y., Meng W.-D., Li H., Qing F.-L., Novel perfluorocyclobutyl (PFCB)-containing polymers formed by click chemistry, *Polymer*, 2006, 47, 6272-6279.
106. Fidalgo D.M., Kolender A.A., Varela O., Poly(amide-triazole)s obtained by regioselective, microwave-assisted click polymerization of bio-based monomers, *Mater Today Commun*, 2015, 2, 70–83.
107. Santoyo-González F., Hernández-Mateo F. Azide–Alkyne 1,3-Dipolar Cycloadditions: a Valuable Tool in Carbohydrate Chemistry, *Top Heterocycl Chem*, 2007, 7, 133–177.
108. Huang Y.J., Ye Y.S., Yen Y.C., Tsai L.D., Hwang B.J., Chang F.C., Synthesis and characterization of new sulfonated polytriazole proton exchange membrane by click reaction for direct methanol fuel cells (DMFCs), *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36, 15333- 15343.
109. Пономарев И.И., Жаринова М.Ю., Петровский П.В., Клеменкова З.С., Новые поли-1,2,3-триазолсульфоокислоты для протонпроводящих мембран топливного элемента, *ДАН*, 2009, 429 (4), 490–495.
110. Singh A., Mukherjee R., Banerjee S., Komber H., Voit B., Sulfonated polytriazoles from a new fluorinated diazide monomer and investigation of their proton exchange properties, *J Membr Sci*, 2014, 469, 225–237.
111. Scheel A.J., Komber H., Voit B.I., Novel Hyperbranched Poly([1,2,3]-triazole)s Derived from AB₂ Monomers by a 1,3-Dipolar Cycloaddition, *Macromol Rapid Commun* 2004, 25, 1175–1180.
112. Le Baut N., Dí'az D.D., Punna S., Finn M.G., Brown H.R., Study of high glass transition temperature thermosets made from the copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction, *Polymer*, 2007, 48, 239-244.
113. Ha"ußler M., Qin A., Tang B.Z., Acetylenes with multiple triple bonds: A group of versatile A_n-type building blocks for the construction of functional hyperbranched polymers, *Polymer*, 2007, 48, 6181-6204.
114. Xue L., Wan L., Hu Y., Shen X., Huang F., Du L., Thermal stability of a novel polytriazole resin, *Thermochim Acta*, 2006, 448, 147–153.
115. Tian J., Wan L., Huang J., Hu Y., Huang F., Du L., Preparation and properties of a new polytriazole resin made from dialkyne and triazide compounds and its composite, *Polym Bull*, 2008, 60, 457–465.
116. Gorman I.E., Willer R.L., Kemp L.K., Storey R.F., Development of a triazole-cure resin system for composites: Evaluation of alkyne curatives, *Polymer*, 2012, 53, 2548-2558.
117. Li Y., Zhou H., E Y., Wan L., Huang F., Du L., Synthesis and characterization of a new series of rigid polytriazole resins, *Designed Monomers and Polymers*, 2013, 16 (6), 556-563.

118. Darsy G., Bouzat F., Muñoz M., Lucas R., Foucaud S., Diogo C. C., Babonneau F., Leconte Y., Maître A., Monitoring a polycycloaddition by the combination of dynamic rheology and FTIR spectroscopy, *Polymer*, 2015, 79, 283-289.
119. Arico A.S., Srinivasan S., Antonucci V., DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development, *Fuel Cells*, 2001, 1, 133.
120. Song J.M., Miyatake K., Uchida H., Watanabe M., Investigation of direct methanol fuel cell performance of sulfonated polyimide membrane, *Electrochim Acta*, 2006, 51 (21) 4497–4504.
121. Yamada O., Yin Y., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Polymer electrolyte fuel cells based on main-chain-type sulfonated polyimides, *Electrochim Acta*, 2005, 50, 2655.
122. Пономарев И.И., Гринберг В.А., Емец В.В., Майорова Н.А., Жаринова М.Ю., Волкова Ю.А., Разоренов Д.Ю., Скупов К.М., Пономарев Ив.И., Нижниковский Е.А., Разработка метанольно-воздушных топливных элементов с мембранными материалами на основе новых сульфированных полигетероариленов, *Электрохимия*, 2016, 52, 6, 589-596.
123. Boaventura M., Ponce M.L., Brandão L., Mendes A., Nunes S.P., Proton conductive membranes based on doped sulfonated polytriazole, *Int J of Hydrogen Energy*, 2010, 35, 21, 12054.
124. Cao H., Chang V., Hernandez R., Heagy M.D., Matrix Screening of Substituted N-Aryl-1,8-naphthalimides Reveals New Dual Fluorescent Dyes and Unusually Bright Pyridine Derivatives, *J Org Chem*, 2005, 70 (13) 4929–4934.
125. Timofeeva G.I., Ponomarev I.I., Khokhlov A.R., Mercier R., Sillion B., Synthesis and Investigation of New Water Soluble Sulfonated Rigid-Rod Poly-Naphthoyleneimide, *Macromol Symp*, 1996, 106, 345.
126. Пономарев И.И., Жаринова М.Ю., Клеменкова З.С., Петровский П.В., Старикова З.А., Синтез N-(2-гидроксифенил)-1,8-нафталимида и его модификации по гидроксигруппе, *Изв АН Сер хим*, 2011, № 3, 501-509.
127. ACD/ChemSketch, version 12.0, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2015.
128. Барановская О.Е., Об особенностях образования и разрыва 1,3-пропансультонового цикла, *Ж прикладной химии*, 1996, 69, 99-102.
129. Ishikawa T., Mizutani A., Miwa C., Oku Y., Komano N., Takami A., Watanabe T., Cesium Fluoride-mediated Claisen Rearrangements of Phenyl Propargyl Ethers: Substituent Effects of an ortho-Alkoxy Group on the Benzene Ring or Modified Propargyl Residues, *Heterocycles*, 1997, 45, 11, 2261-2272.
130. Hein J.E., Fokin V.V., Copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper (I) acetylides, *Chem Soc Rev*, 2010, 39, 1302–1315.

131. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М., *Спектроскопия органических веществ*, Мир, Москва, 1992 [Brown D., Floyd A., Sainsbury M., *Spectroscopy of Organic Molecules*, John Wiley, NewYork, 1988].
132. Сладков А.М., Коршак В.В., Махсумов А.Г., Синтез полиэфиров с ацетиленовыми связями в цепи, *Изв АН СССР, Сер хим* 1963, 7, 1343-1346.
133. Данилов С.Н., Ястребов Л.Н., Галка А.Л., Занина А.С., Получение пропаргиловых эфиров, *ЖОХ*, 1979, 15, 6, 1146–1151.
134. Siemsen P., Livingston R.C., Diederich F., Acetylenic coupling: a powerfull tool in molecular construction, *Angew Chem, Int Ed*, 2000, 39, 2632–2657.
135. Flory P.J., *Fundamental principles of polymer chemistry*, Cornell University press, Ithaca, NY, 1953 (Chapter IX). – 688 p.
136. Kienle R.H., van der Meulen P.A., Petke F.E., The polyhydric alcohol–polybasic acid reactions. III. Further studies of the glycerol–phthalic anhydride reaction, *J Am Chem Soc*, 1939, 61, 2258–68.
137. Kienle R.H., van der Meulen P.A., Petke F.E., The polyhydric alcohol–polybasic acid reactions. IV. Glyceryl phthalate from phthalic acid, *J Am Chem Soc*, 1939, 61, 2268–71.
138. Kricheldorf H.R., Behnken G., High molar mass poly(ϵ -caprolactone) by means of diphenyl bismuth ethoxide, a highly ractive single site initiator, *Macromolecules*, 2008, 41, 5651.
139. MsKee M.G, Unal S., Wilkes G.L., Long T.E., Branched polyesters: recent advances in synthesis and performance, *Prog Polym Sci*, 2005, 30, 507.
140. Smet M., Fu Y., Zhang X., Schacht E.H., Dehaen W., A convenient A_2+B_3 approach to hyperbranched poly(aryleneoxindole)s, *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26, 1458.
141. Kricheldorf H.R., Vakhtangishvili L., Fritsch D.J., Synthesis and Functionalization of Poly(ether sulfone)s Based on 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethane, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40, 2967.
142. Kricheldorf H.R., Fritsch D.J., Vakhtangishvili L., Schwarz G., Multicyclic Poly(ether sulfone) of Phloroglucinol Forming Branched and Cross-Linked Architectures, *Macromolecules*, 2003, 36, 4347.
143. Garaleh M., Polefka C., Schwarz G., Kricheldorf H.R., Multicyclic Poly(ether sulfone)s Derived from Tris(4-hydroxyphenyl)ethane, *Macromol Chem Phys*, 2007, 208, 747.
144. Kricheldorf H.R., *Polycondensation: History and new results*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014. – 219 p.
145. Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Жаринова М.Ю., Скупов К.М., Способ получения мономера для протонпроводящих полимерных мембран, *Патент РФ № 2547462* (2014).

146. Li N., Liu J., Cui Z., Zhang S., Xing W., Novel hydrophilic–hydrophobic multiblock copolyimides as proton exchange membranes: Enhancing the proton conductivity, *Polymer*, 2009, 50, 4505–4511.
147. Sung K.A., Kim W.-K., Oh K.-H., Choo M.-J., Park J.-K., Proton Conducting Membrane Based on Crosslinked Sulfonated Polyimide for Direct Methanol Fuel Cell, *J Korean Electrochem Soc*, 2009, 12, 245.
148. Гордон А., Форд Р., *Спутник химика*, М: Мир, 1976. - 541 с.
149. Фирц-Давид Г.Э., Бланже Д., *Основные процессы синтеза красителей*, М: Издательство иностранной литературы, 1957. – 382 стр. Н. Е. Fierz-David, L. Blangey, *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Wien: Springer-Verlag, 1952. – 364 p.
150. Малкин А.Я., Чалых А.Е., *Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения*. М.: Химия, 1979. - 301с.
151. Николаев Н.И., *Диффузия в мембранах*, М.: Химия, 1980. – 232 с.

Благодарности

Автор выражает благодарность за участие в работе над диссертацией В.А. Гринбергу, В. В. Емцу, Н.А. Майоровой, Борисевич А.А.; В.В. Казанцевой, З.С. Клеменковой, З.А. Стариковой, Е.М.Чайке; сотрудникам лаборатории ядерного магнитного резонанса, микроанализа, лаборатории синтеза гетероциклических полимеров ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН.