

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко, А. В. Стрюцкий,
Н. С. Клименко, Ю. В. Яковлев

Протонная олигомерная ионная жидкость гиперразветвленного строения

Разработан метод синтеза протонной анионоактивной гиперразветвленной олигомерной ионной жидкости (ОИЖ) на основе гиперразветвленного сложного олигоэфирполиола второй генерации. Химическое строение данного соединения исследовано методами ИК и ^1H ЯМР спектроскопии. Температура стеклования полученного соединения равна $-9,2$ °С, а начало термоокислительной деструкции составляет 270 °С. Ионная проводимость синтезированной ОИЖ в безводной среде характеризуется величинами $6,44 \cdot 10^{-5}$ См/см при 20 °С и $3,22 \cdot 10^{-3}$ См/см при 100 °С.

К органическим ионным жидкостям относятся соли органических соединений с температурой плавления ниже 100 °С [1]. Благодаря комплексу уникальных свойств, связанных с их химической и электрохимической стабильностью, низким давлением паров, высокой ионной проводимостью, растворяющей способностью и др., они нашли широкое практическое применение [1–3]. Синтезируемые на основе способных к полимеризации низкомолекулярных ионных жидкостей полимерные ионные жидкости привели к созданию нового типа полимерных электролитов, объединяющих свойства ионных жидкостей с макросвойствами полимерных систем [4, 5]. Последнее открыло новые перспективы использования таких соединений, однако за редким исключением была утрачена возможность их существования в жидком агрегатном состоянии [4, 5]. В этом аспекте полимерные ионные жидкости корректнее называть полимерными аналогами ионных жидкостей [6]. Как и низкомолекулярные ионные жидкости, их полимерные аналоги делятся на протонные и апротонные, а в их рамках, в отличие от первых, подразделяются на анионные и катионные [4, 5].

Учитывая возможности олигомеров как особого состояния конденсированной фазы, можно ожидать реализации нового комплекса свойств при придании ионным жидкостям олигомерной формы. Однако исследования в данной области носят фрагментарный характер, имеются только немногочисленные публикации [7–10]. При этом термин олигомерные ионные жидкости или аналоги ему не употребляется. К таковым по аналогии с низкомолекулярными ионными жидкостями мы относим ионсодержащие олигомеры, находящиеся в жидком состоянии ниже 100 °С.

В поисках эффективных ионпроводящих сред нами развивается направление создания олигомерных ионных жидкостей (ОИЖ) различного химического состава и молекулярной архитектуры. В этом плане привлекательными являются соединения гиперразветвленного строения, позволяющие достигать высокой плотности ионных групп в своем составе [7]. Отметим, что если для апротонных аналогов ОИЖ гиперразветвленного строения (в том числе жидкого [8]) имеется несколько публикаций [7–9], то протонные ОИЖ гиперразветвленного строения в литературе не описаны. Разработке способа получения первого представителя данного типа ОИЖ и исследованию его свойств посвящено настоящее исследование.

Экспериментальная часть. Циклический ангидрид 2-сульфобензойной кислоты (“Aldrich” $\geq 95\%$), N-метилимидазол (“Aldrich”, 99%) использованы без дополнитель-

ной очистки; гиперразветвленный алифатический олигоэфирполиол (НВР) Boltorn[®]Н30 (“Perstorp” Sweden) ММ 3500 [эквивалентная молекулярная масса полимера по гидроксильным группам, определенная методом ацилирования, составляет 117 г/г-экв] очищали путем переосаждения из ацетона в эфир с последующей сушкой в вакууме при температуре 25–30 °С в течение 6 ч; диметилформамид (ДМФА) перегнан при остаточном давлении 1–3 мм рт. ст.

Сульфопроизводное гиперразветвленного НВР-SO₃H получено взаимодействием 1,51 г (0,0135 г-экв) НВР Boltorn[®]Н30 с 2,49 г (0,0135 г-экв) циклического ангидрида 2-сульфобензойной кислоты в 7 мл ДМФА при 80–90 °С в токе азота, согласно с ранее разработанной методикой [11]. Полученное соединение представляет собой прозрачно-коричневое вязкое вещество. Выход продукта 94%, содержание сульфокислотных групп, определенное методом обратного кислотного титрования, 25,1%; расчетное — 26,8%.

Синтез гиперразветвленной ОИЖ [НВР-SO₃]⁻[Нmim]⁺ осуществляли взаимодействием 4,00 г (0,0087 г-экв) гиперразветвленного производного олигоэфирполиола НВР-SO₃H с 1,08 г (0,0131 г-экв) 1-метилимидазола в 16 мл ДМФА при комнатной температуре в течение суток. Растворитель удаляли при пониженном давлении, полученный продукт отмывали диэтиловым эфиром от 1-метилимидазола, который не вступил в реакцию. Синтезированную ОИЖ сушили в вакууме при 65–70 °С до постоянной массы. Полученное соединение представляет собою вязкую коричневую жидкость выше температуры 15 °С. Выход продукта 79,3%.

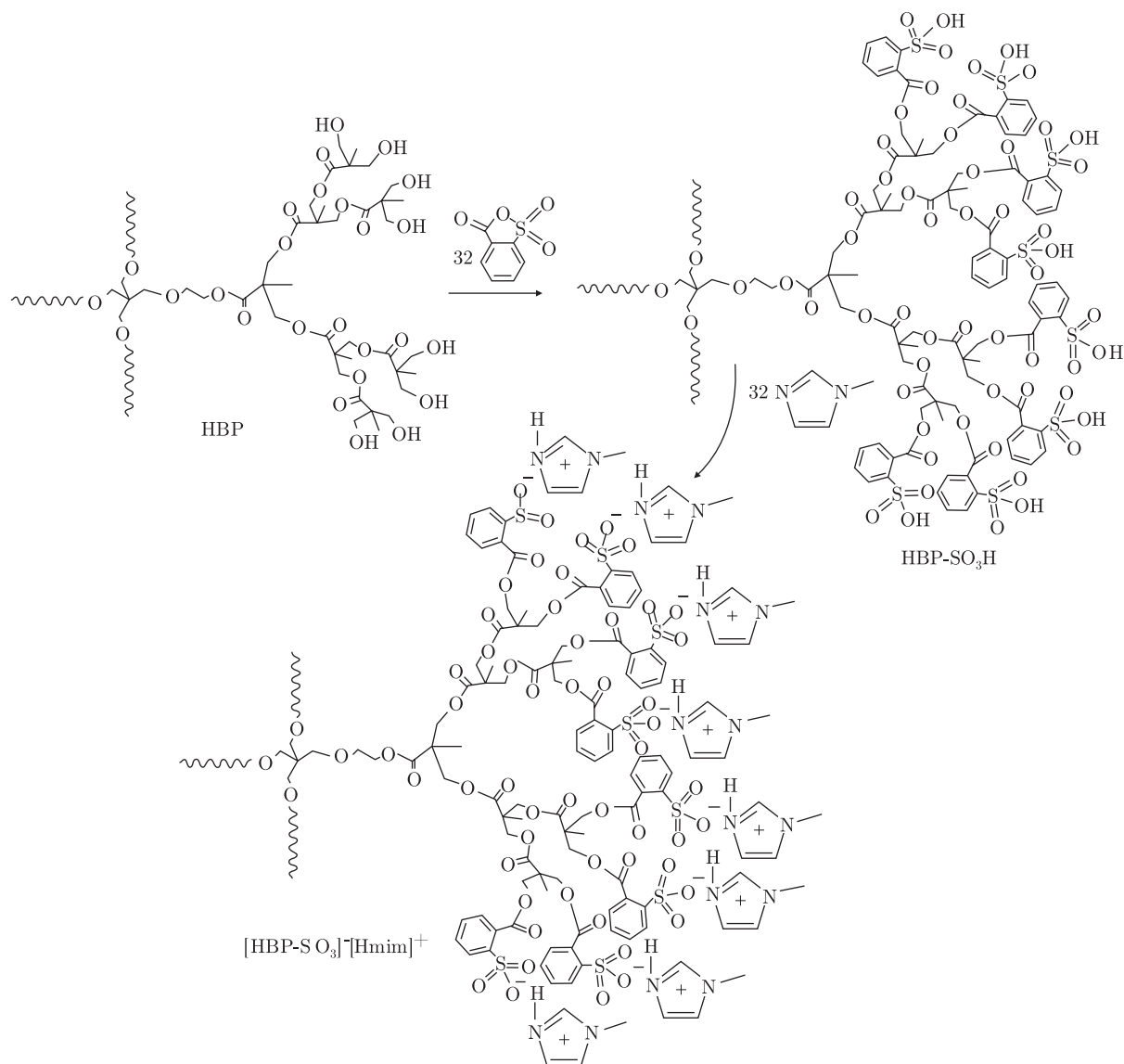
ИК-спектры с преобразованием Фурье сняты на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см⁻¹, ¹H ЯМР-спектры — на приборе “Varian” VXR-400 MHz с использованием растворителя ДМСО-d₆.

Теплофизические свойства синтезированных соединений изучали методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Потерю массы и температуру начала термоокислительной деструкции (*T_d*) определяли при помощи прибора Q50 (TA Instruments, USA) в интервале температур от комнатной до 700 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин в атмосфере воздуха; теплофизические характеристики — на приборе Q2000 (TA Instruments, USA) на воздухе в интервале температур от 90 до 200 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин.

Ионная проводимость (σ_{dc}) синтезированных ОИЖ измерена методом диэлектрической релаксационной спектроскопии при 20–120 °С с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока Р5083 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Частотный диапазон измерений составлял 0,1–100 кГц. Перед началом исследования образцы прогревали до 100 °С в течение 30 мин в токе сухого азота для удаления влаги, сорбированной из воздуха. Измерения проводились в токе сухого азота.

Результаты и их обсуждение. В основу синтеза протонной ОИЖ гиперразветвленного строения положено введение в оболочку гиперразветвленного олигоэфирполиола сульфокислотных групп с последующей их нейтрализацией N-метилимидазолом (mim). В качестве исходного соединения брали гиперразветвленный олигоэфирполиол второй генерации, полученный взаимодействием этоксилированного пентаэритрита с 2,2-диметилпропионовой кислотой и содержащий в оболочке 32 гидроксильные группы [2]. Введение сульфокислотных групп осуществлялось его реакцией с циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты в соотношении ОН : ангидрид = 1 : 1, а для их нейтрализации использовали типичное для низкомолекулярных ионных жидкостей основание — производное имидазола. Близость рассчитанной и установленной экспериментально величин содержания SO₃H-групп в по-

лученной гиперразветвленной сульфокислоте свидетельствует о нахождении примерно 32 сульфогрупп в синтезированном соединении, а, следовательно, такого же количества сульфонатимидазолиевых групп в составе целевого продукта ОИЖ $[\text{HBP-SO}_3]^- [\text{Hmim}]^+$ на его основе:



Синтезированное соединение является вязкой жидкостью при комнатной температуре, растворимой в воде, спиртах, ацетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, хлорированных растворителях, и не растворимой в простых и сложных эфирах, тетрагидрофуране, алифатических и ароматических растворителях. В ИК-спектре $[\text{HBP-SO}_3]^- [\text{Hmim}]^+$ (рис. 1) наблюдаются полосы поглощения $\nu \text{S=O}$ при $980\text{--}1225 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{sy as}} \text{S=O}$ при $1000\text{--}1420 \text{ см}^{-1}$, $\nu [\text{C-H}]$ связей CH_2 -групп $2840\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, $\delta \text{C-H}$ связей CH_2 -групп при $1450\text{--}1475 \text{ см}^{-1}$, $\nu \text{C-H}$ связей имидазолиевого катиона при 3070 и 3140 см^{-1} , $\nu_{\text{ar}} \text{C-H}$ при $3030\text{--}3080 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{ar}} \text{C-C}$ при $1575\text{--}1625 \text{ см}^{-1}$, $\nu \text{C=O}$ при $1650\text{--}1790 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}} \text{C-O-C}$ при $1000\text{--}1310 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{comb}} \text{N}^+-\text{H}$ при $3000\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ и $\delta \text{N}^+-\text{H}$ при $1460\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ [13].

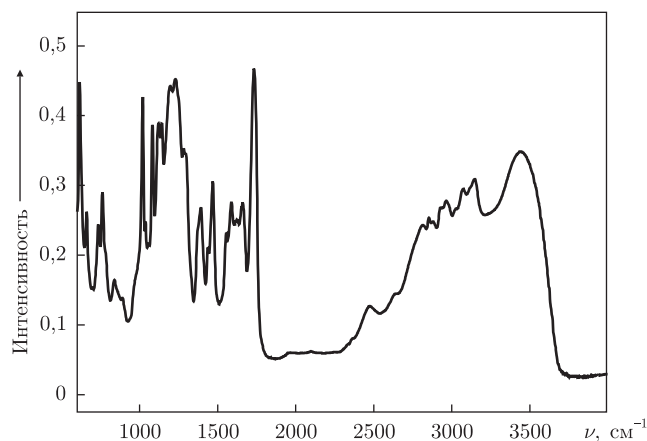


Рис. 1. ИК-спектр протонной ОИЖ [HBP-SO₃]⁻ [Hmim]⁺

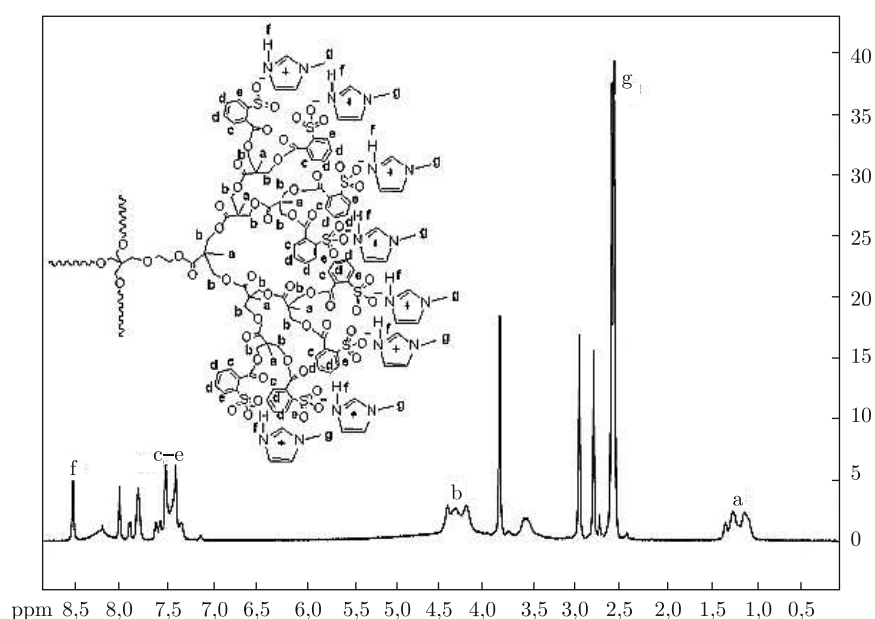


Рис. 2. ¹H ЯМР-спектр ОИЖ [HBP-SO₃]⁻ [Hmim]⁺

В ¹H ЯМР (DMCO-d₆) спектре [HBP-SO₃]⁻ [Hmim]⁺ (рис. 2) присутствуют сигналы протонов CH₃ [C-CH₃ 0,95–1,33 м. д. (a), N⁺-CH₃ 2,46–2,61 м. д. (g)], CH₂ 4,04–4,40 м. д. (b), протонов ароматического ядра 7,23–7,80 м. д. (c–e) и сигнал протона N⁺-H 8,47 м. д. (f) [13].

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии синтезированное соединение является аморфным с температурой стеклования –9,2 °С, относящейся к стеклованию олигоэфирной составляющей. Данные термогравиметрического анализа показывают, что начало интенсивной термоокислительной деструкции ОИЖ наблюдается при 270 °С.

Повышение проводимости синтезированного соединения, измеренной в безводных условиях, с увеличением температуры свидетельствует о ее ионном характере (рис. 3) [14]. При этом нелинейный характер данной зависимости в координатах Аррениуса указывает на осуществление протонного (ионного) переноса в такой системе главным образом за счет

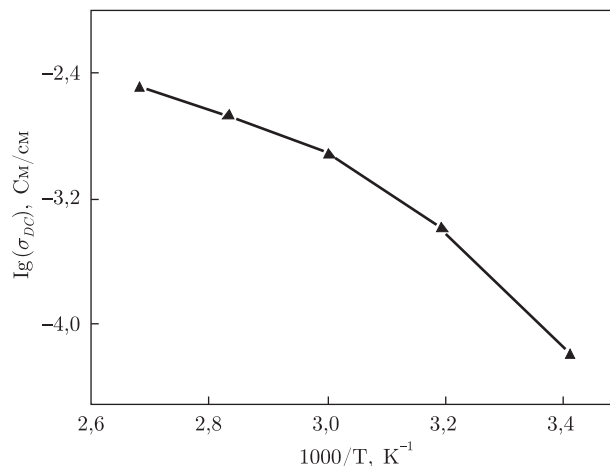


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости ОИЖ

подвижности олигоэфирных цепей (механизма Гротгуса) [15]. Величина проводимости данной ОИЖ составляет $6,44 \cdot 10^{-5}$ Cм/см при 20 °С и $3,22 \cdot 10^{-3}$ Cм/см при 100 °С.

Известно, что ионная проводимость в таких системах зависит от количества носителей заряда и их подвижности, которая определяется температурой стеклования ионпроводящей фазы [3–6, 8–10]. Столь высокое значение проводимости при относительно высокой температуре стеклования свидетельствует о преобладающей роли количества носителей заряда. Так, для линейных апротонных ОИЖ уровень проводимости 10^{-4} Cм/см достигается при значении температуры стеклования ниже -25 °С [10].

Достигнутая величина проводимости данной ОИЖ сопоставима с таковой апротонных катионноактивных олигомерных аналогов ионных жидкостей на основе ароматического гиперразветвленного полиэфирполиола с концевыми 1-метилимидазолий гексафторфосфатными концевыми группами [9], которая составляет 10^{-5} – 10^{-4} Cм/см при 30 °С и 10^{-3} Cм/см при 80 °С).

Таким образом, нами разработан метод синтеза первого представителя протонной анионноактивной ОИЖ гиперразветвленного строения. Его характеристики термической стабильности и ионной проводимости представляют интерес для создания различных электрохимических устройств.

1. Hallett J. P., Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 // Chem. Rev. – 2011. – **111**, No 5. – P. 3508–3576.
2. Bideau J. L., Viau L., Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials // Chem. Soc. Rev. – 2011. – **40**, No 2. – P. 907–925.
3. Greaves T. L., Drummond C. J. Protic ionic liquids: properties and applications // Chem. Rev. – 2008. – **108**, No 1. – P. 206–237.
4. Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes // Progr. Polymer Sci. – 2011. – **36**, No 12. – P. 1629–1648.
5. Yuan J., Mecerreyes D., Antonietti M. Poly(ionic liquid)s: an update // Ibid. – 2013. – **38**, No 7. – P. 1009–10036.
6. Шапов А. С., Понкратов Д. О., Власов П. С. и др. Синтез и свойства полимерных аналогов ионных жидкостей // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2013. – **55**, № 3. – С. 336–353.
7. Kerscher B., Appel A.-K., Thomann R. et al. Treelike polymeric ionic liquids grafted onto graphene nanosheets // Macromolecules. – 2013. – **46**, No 11. – P. 4395–4402.
8. Schwab E., Mecking S. Synthesis and properties of highly branched polycations with an aliphatic polyether scaffold // J. Polym. Sci. Polym. Chem. – 2005. – **43**, No 19. – P. 4609–4617.

9. *Chen C., Fang X.* Synthesis and conductivity performance of hyperbranched polymer electrolytes with terminal ionic groups // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2010. – **117**, No 6. – P. 3539–3544.
10. *Nakai Y., Ito K., Ohno H.* Ion conduction in molten salts prepared by terminal-charged PEO derivatives // *Solid State Ionics.* – 1998. – **113** – **115**. – P. 199–204.
11. *Шевченко В. В., Стрюцький А. В., Шевчук А. В., Клименко Н. С.* Синтез сульфопроизводного гиперразветвленного олигоэфирполиола // *Доп. НАН України.* – 2013. – № 6. – С. 140–144.
12. *Magnusson H., Malmström E., Hult A.* Structure buildup in hyperbranched polymers from 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid // *Macromolecules.* – 2000. – **33**, No 8. – P. 3099–3104.
13. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – Москва: Мир, БИНОМ; Лаб., знаний, 2006. – 438 с.
14. *Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J.* Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates) / water hydrogels // *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* – 1995. – **33**, No 12. – P. 1737–1750.
15. *Gray F. M.* Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. – New York: VCH, 1991. – 245 p.

*Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 26.09.2013

Член-корреспондент НАН України **В. В. Шевченко, О. В. Стрюцький, Н. С. Клименко, Ю. В. Яковлев**

Протонна олігомерна іонна рідина гіперрозгалуженої будови

Розроблено метод синтезу протонної аніонактивної гіперрозгалуженої олігомерної іонної рідини (ОІР) на основі гіперрозгалуженого олигоестерполиола другої генерації. Хімічну будова даної сполуки досліджено методами ІЧ- й ¹Н ЯМР спектроскопії. Температура склування отриманої сполуки дорівнює –9,2 °С, а початок термоокиснювальної деструкції становить 270 °С. Іонна провідність синтезованої ОІР в безводному середовищі характеризується величинами 6,44 · 10⁻⁵ См/см при 20 °С та 3,22 · 10⁻³ См/см при 100 °С.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko, A. V. Stryutskii, N. S. Klimenko, Yu. V. Yakovlev**

Hyperbranched protic oligomeric ionic liquid

A method of synthesis of protic anion-active hyperbranched oligomeric ionic liquid based on hyperbranched polyester polyol of the second generation is developed. The chemical structure of the compound is studied by IR and ¹H NMR spectroscopies. The glass transition temperature of the obtained compound is –9.2 °C, and the beginning of its thermal oxidative degradation is 270 °C. The ionic conductivity of the synthesized oligomeric ionic liquid is characterized by the values of 6.44 · 10⁻⁵ S/cm at 20 °C and 3.22 · 10⁻³ S/cm at 100 °C in anhydrous medium.