

Сульфонатная апротонная олигомерная ионная жидкость гиперразветвленного строения

А.В. Стрюцкий¹, О.А. Собко¹, Н.С. Клименко¹, М.А. Гуменная¹, Е.В. Лобко¹, А.В. Шевчук², В.В. Кравченко², В.В. Шевченко¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины
50, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Разработан метод синтеза олигомерной апротонной анионной ионной жидкости гиперразветвленного строения с сульфонат 1,3-диметилимидазолиевыми группами в своем составе. Данное соединение является первым представителем анионной апротонной гиперразветвленной олигомерной ионной жидкости, содержащей сульфонатную ионно-жидкостную функцию. Синтез предложенного соединения базируется на исчерпывающем ацилировании гиперразветвленного сложного олигоэфирполиола второй генерации, содержащего 32 концевые гидроксильные группы, циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты и использовании продукта реакции в виде калиевой соли в реакции ионного обмена с 1,3-диметилимидазолий иодидом. Строение полученного соединения охарактеризовано методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Показано, что синтезированная олигомерная ионная жидкость характеризуется аморфной структурой с температурой стеклования -41,9 °С, термической стабильностью до 250 °С и ионной проводимостью 10⁻⁸-10⁻⁷ См/см при 100-120 °С в безводных условиях. Разработанное соединение представляет интерес как высоковязкий жидкий электролит или допант для получения полимерных электролитов с безводным механизмом проводимости.

Ключевые слова: олигомерная ионная жидкость, гиперразветвленное строение, апротонная сульфонат-имидазолиевая группа, структура, ионная проводимость.

Введение.

Олигомерные ионные жидкости (ОИЖ) сочетают в себе свойства ионных жидкостей с особенностями олигомерного состояния вещества и представляют большой интерес в научном и практическом аспектах [1-3]. По химическому строению ионной группы ОИЖ подразделяются на протонные и апротонные как и классические ионные жидкости и их полимерные аналоги [4], а как последние – на анионные и катионные [2, 3]. В отличие от полимерных аналогов ионных жидкостей ОИЖ сохраняют способность существовать в жидком состоянии в широком диапазоне температур или, как и классические ионные жидкости, иметь низкую температуру перехода в жидкое состояние (ниже 100 °С).

По молекулярной архитектуре ОИЖ подразделяются на линейные, гиперразветвленные и звёздообразные (как правило, органо-неорганические силесквиоксанового типа) [2, 3]. Большие возможности направленного изменения химического строения и свойств представляют ОИЖ гиперразветвленного строения (ГР-ОИЖ). Это обусловлено глобулярной структурой

данных соединений и наличием множества реакционноспособных групп на их оболочке, что открывает возможность введения регулируемого количества различных типов ионно-жидкостных групп в их состав.

Следует отметить, что исследования в данной области связаны, в основном, с апротонными катионными ГР-ОИЖ [2, 3], содержащими в своем составе аммониевые и имидазолиевые катионы, а в качестве противоионов – хлорид, бромид, бис(трифторметансульфонимид), тетрафторборат, гексафторфосфат анионы, а также различные сульфонатные (тозилат, *n*-(дифенилфосфино)бензолсульфонат) анионы.

По анионным ГР-ОИЖ имеются ограниченные сведения, касающиеся только протонных соединений этого типа как сульфонатных, так и карбоксилатных [2, 5]. Первый представитель апротонной анионной ГР-ОИЖ, имеющей ионно-жидкостную группу в форме карбоксилат-имидазолиевого фрагмента, описан нами в [2].

На примере соединений данного типа нами показаны новые возможности регулирования структуры

и свойств ГР-ОИЖ при использовании в качестве противоиона олигомерных соединений, обладающих различной физической функцией. В этом плане отметим разработанный нами подход к синтезу ГР-ОИЖ, способных к изменению типа самоорганизации супрамолекулярных ансамблей под воздействием температуры, ионной силы и рН среды в растворе, на межфазной поверхности и в конденсированном состоянии [5].

Целью настоящего исследования является разработка метода синтеза первого представителя анионной апротонной ГР-ОИЖ, имеющей сульфонатную ионно-жидкостную функцию, изучение ее структуры и свойств.

Экспериментальная часть.

Циклический ангидрид 2-сульфобензойной кислоты (Aldrich, 90 %), N-метилимидазол (Aldrich, 99 %), иодометан (Aldrich, $\geq 99\%$) использовали без дополнительной очистки; гиперразветвленный алифатический олигоэфирполиол (ГР) Boltorn® H30 MM 3500 (эквивалентная молекулярная масса олигомера по гидроксильным группам, которую определяли методом ацилирования, составляет 117 г/г-экв) очищали путем переосаждения из ДМФА в эфир с последующей сушкой в вакууме при температуре 25–30 °С в течение 6 ч; ДМФА, ацетон и эфир перегоняли перед использованием.

Синтез сульфопроизводного ГР-(SO₃H)₃₂

Данное соединение получали в соответствии с ранее описанной нами методикой [2] взаимодействием 4,15 г (0,0372 г-экв) ГР с 6,85 г (0,0372 г-экв) циклического ангидрида 2-сульфобензойной кислоты в 15 мл ДМФА при температуре 80–90 °С в токе азота в течение 8–10 ч с последующим частичным удалением растворителя при пониженном давлении (3–5 мм.рт.ст.), высаждением продукта в диэтиловый эфир и сушкой в вакуум-шкафу 6–8 ч при температуре 65–70 °С и остаточном давлении 20–30 мм.рт.ст. Контроль реакции проводили методом ТСХ, используя силикагелевые пластины (толщина слоя адсорбента 200 мкм, размеры частиц от 2 до 25 мкм) с алюминиевой подложкой (“Aldrich”). В качестве элюента использовали смесь ацетона с гексаном в объемном соотношении 2:1 соответственно. Синтезированный продукт пересаждали из раствора ДМФА в диэтиловый эфир и сушили как описано выше. Выход продукта 10,12 г (92 %). Содержание сульфокислотных групп, определенное методом обратного кислотного титрования, составляет: найдено – 25,1 %, рассчитано – 26,8 %.

Синтез калиевой соли ГР-(SO₃K)₃₂

ГР-(SO₃K)₃₂ получали нейтрализацией 2,11 г (0,0082 г-экв) ГР-(SO₃H)₃₂ в 8 мл ацетона раствором 0,46 г КОН (0,0082 г-экв) в 0,5 мл воды. Полноту нейтрализации подтверждали измерением рН с использованием индикаторной лакмусовой бумаги. Синтезированную соль в дальнейшем использовали не выделяя

ее из раствора.

Синтез 1,3-диметилимидазолий иодида.

Эту органическую соль получали согласно методике изложенной в [6], кватернизацией 2,56 г (0,0313 г-экв) N-метилимидазола 5,77 г (0,0407 г-экв) иодометана в 6 мл ацетона при охлаждении на ледяной бане. Растворитель удаляли при пониженном (20–30 мм.рт.ст.) давлении. Выход продукта составил 6,92 г (99 %).

Синтез гиперразветвленной ОИЖ ГР-([SO₃]⁻[Mmim]⁺)₃₂

Апротонную анионноактивную гиперразветвленную ОИЖ ГР-([SO₃]⁻[Mmim]⁺)₃₂ синтезировали реакцией ионного обмена 2,43 г (0,0082 г-экв) ГР-(SO₃K)₃₂ (использовали ранее полученный раствор в смеси воды с ацетоном) с 1,84 г (0,0082 г-экв) 1,3-диметилимидазолий иодида в 3 мл ацетона при перемешивании в течение 30 мин; при этом продукт частично выпадал из раствора в виде масла. Синтезированное соединение высаждали добавлением дополнительного количества ацетона, а полученное вязкое вещество промывали ацетоном до исчезновения следов иодида.

Полноту удаления иодид-ионов из синтезированной апротонной ГР-ОИЖ ГР-([SO₃]⁻[Mmim]⁺)₃₂ качественно определяли по отсутствию осадка при растворении навески 0,1 г ОИЖ в водном растворе AgNO₃ (0,01Н), а также с использованием пробы Бельштейна. В обоих случаях подтверждено отсутствие иодид-ионов в полученном соединении.

ГР-([SO₃]⁻[Mmim]⁺)₃₂ представляет собой светло-желтое низкоплавкое вязкое при комнатной температуре вещество, растворимое в воде, ДМСО, ДМФА, плохо растворимое в ацетоне, и не растворимое в этилацетате, ТГФ, ацетонитриле, бензоле, хлороформе, гексане. Выход продукта реакции составил 2,76 (95 %).

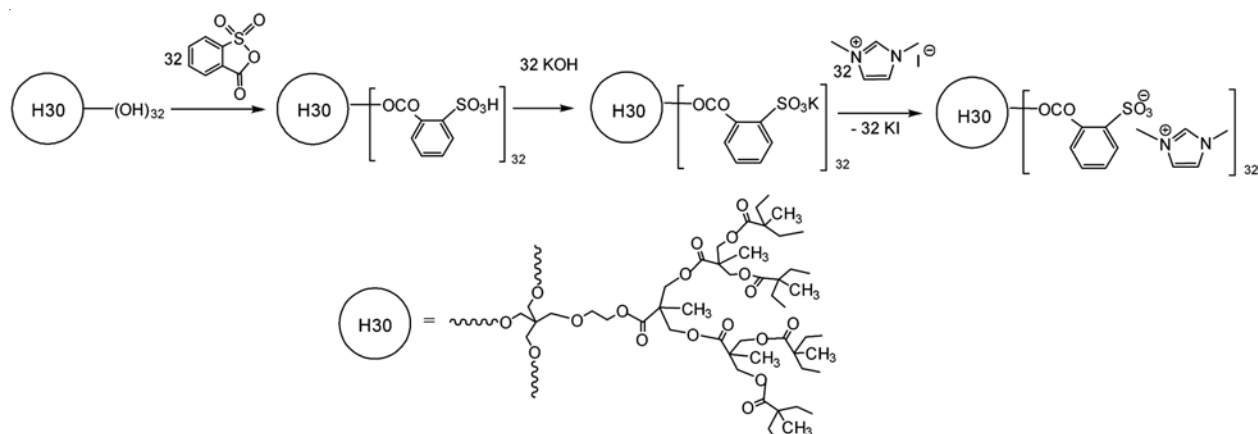
¹H ЯМР (ДМСО-d₆): 1,09 (CH₃⁻, 83H), 3,50 (–CCH₂OCH₂CH₂C(O)O–, 26H), 3,84 (–N(CH₃–, 189H), 4,15 (–CH₂OC(O)–, 114H), 7,20–7,90 (–Ar–H, –N(CH₃)⁺–CH=CH–N⁺(CH₃)–, 195H), 9,03 (–N(CH₃)–CH=N⁺(CH₃)–, 32H) м.д.

ИК-спектр: ν S=O, ν C–O–C (940–1320), δ су CH₃ (1391), δ CH₂, аs CH₃ (1470), ν ароматических колец (1320–1660), ν C=O (1732), обертоны скелетных колебаний имидазолиевого катиона (2457), ν al C–H (2883, 2968), ν ar C–H (3074, 3113), ν C–H имидазолиевого катиона (3157) см⁻¹.

Методы исследования.

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

Зависимость потери массы от температуры, а также температуру начала термоокислительной деструкции (T_d), которая отвечает 10 %-ной потере массы, определяли методом ТГА с использованием прибора Q50 (TA Instruments, USA) в диапазоне от комнатной тем-


 Рис. 1. Синтез апротонной ОИЖ ГР- $([\text{SO}_3^-][\text{Mmim}^+])_{32}$

температуры до 700 °С. Зависимость теплового потока от температуры определяли методом ДСК на приборе Q2000 (TA Instruments, USA) в температурном диапазоне от -90 до +120 °С. Измерения проводили в атмосфере воздуха со скоростью нагревания 20 °С/мин.

Проводимость (σ_{dc}) синтезированного соединения определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале 40–120 °С с использованием импедансметра Z-2000 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Частотный диапазон измерений составлял от 1 Гц до 2 МГц. Перед началом исследования образцы прогревали до температуры 100 °С в течение 30 мин для удаления сорбированной из воздуха влаги.

Результаты исследования и их обсуждение.

Исследования в области синтеза ОИЖ гиперразветвленного строения связаны, в основном, с разработкой апротонных катионных ГР-ОИЖ [2, 3], в том числе и с сульфонатными противоионами. Первые представители протонных карбоксилатных и сульфонатных, апротонных карбоксилатных анионных ГР-ОИЖ предложены нами в работах [2, 5].

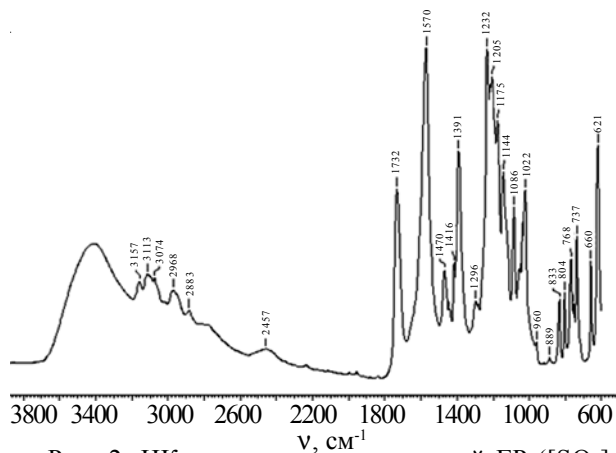
Разрабатываемое нами направление синтеза ОИЖ гиперразветвленного строения базируется на введении в оболочку гиперразветвленных олигоэфирполиолов протонных и апротонных анионных ионно-жидкостных групп различной природы, а также других функциональных групп с определенной физической функцией. Ранее [5] нами предложены амфифильные протонные анионные ГР-ОИЖ с гидрофобными *n*-октадецилуретановыми фрагментами в своем составе, придающими данным соединениям способность к изменению типа структуры надмолекулярных образований ОИЖ в зависимости от температуры, pH и ионной силы среды.

В данном исследовании разработан метод синтеза первого представителя анионных апротонных сульфонатных ОИЖ гиперразветвленного строения. Как исходное соединение для синтеза данной ОИЖ использован гиперразветвленный сложный полиэфирполиол второй генерации, полученный

взаимодействием этоксилированного пентаэритрита с 2,2-диметилпропионовой кислотой и содержащий в оболочке 32 гидроксильные группы [7]. Введение сульфокислотных групп в его состав с получением сульфопроизводного ГР- $(\text{SO}_3\text{H})_{32}$ основывалось на взаимодействии ГР с циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты при соотношении $\text{OH} : \text{C}(\text{O})_2\text{O} = 1 : 1$ (рис. 1). Полученное сульфопроизводное ГР- $(\text{SO}_3\text{H})_{32}$ далее переводили в калиевую соль ГР- $(\text{SO}_3\text{K})_{32}$ путем его нейтрализации эквивалентным количеством гидроксида калия, которую далее использовали в реакции ионного обмена с 1,3-диметилимидазолий иодидом. В результате образуется апротонная ОИЖ гиперразветвленного строения ГР- $([\text{SO}_3^-][\text{Mmim}^+])_{32}$ (рис. 1), содержащая сульфонат 1,3-диметилимидазолиевые ионно-жидкостные группы.

Синтезированная ГР-ОИЖ является вязким при комнатной температуре веществом, растворимым в полярных и нерастворимым в мало- и неполярных растворителях.

В ИК-спектре ГР-ОИЖ (рис. 2) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний S=O-связей, перекрывающиеся с таковыми C–O–C-связей в области 940–1320 cm^{-1} , C=O-связей сложноэфирных фрагментов при 1732 cm^{-1} , скелетных колебаний ароматических


 Рис. 2. ИК-спектр синтезированной ГР- $([\text{SO}_3^-][\text{Mmim}^+])_{32}$

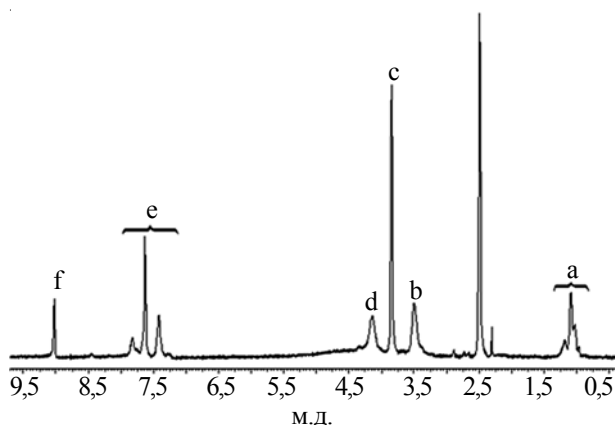


Рис. 3. ^1H ЯМР-спектр ГР- $([\text{SO}_3^-][\text{Mmim}^+])_{32}$

колец при $1320\text{--}1660\text{ см}^{-1}$, валентных колебаний С–Н-связей CH_2 - и CH_3 -групп при $2883, 2868\text{ см}^{-1}$, а также С–Н-связей ароматических циклов при $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ [8].

В ^1H ЯМР-спектре (рис. 3) ГР-ОИЖ наблюдаются сигналы протонов метильных групп у четвертичных атомов углерода при $1,09$ м.д., CH_2 -групп в α -положении к атомам кислорода эфирных фрагментов (*b*) при $3,50$ м.д., протонов CH_3 -групп 1,3-диметилимидазолиевых катионов (*c*) при $3,84$ м.д., CH_2 -групп в α -положении к атомам кислорода сложноэфирных фрагментов (*d*) при $4,15$ м.д., протонов ароматических ядер (в том числе гетероциклов) (*e*) при $7,20\text{--}7,90$ м.д. и СН-групп во 2-ом положении 1,3-диметилимидазолиевых катионов (*f*) при $9,03$ м.д. [8].

Согласно результатам calorиметрических исследований, данное соединение является аморфным с одной температурой стеклования (T_g), равной $-41,9\text{ }^\circ\text{C}$. Проявление процесса стеклования в такой системе связано с трансляционным движением макромолекул [9–12]. Следует отметить, что величина T_g синтезированной ОИЖ значительно ниже таковой карбоксилат 1,3-диметилимидазолиевой ГР-ОИЖ, описанной нами ранее в [2], стеклование которой наблюдалось при температуре $32,4\text{ }^\circ\text{C}$.

Согласно литературным данным, увеличение полярности концевых групп гиперразветвленных полимеров способствует увеличению их значений T_g вследствие повышения интенсивности взаимодействия между этими группами [11–13]. Так как полярность сульфонатимидазолиевой группы выше таковой карбоксилат-имидазолиевой (исходя из большей кислотности исходной олигомерной сульфокислоты в сравнении с карбоксилатной [5]), следовало ожидать большего значения T_g для сульфонатной ГР-ОИЖ в сравнении с карбоксилатным аналогом. Однако наблюдаемое поведение реальных систем имеет обратный порядок указанной зависимости. Это, вероятно, обусловлено характером межмолекулярного взаимодействия в структуре данных соединений. В случае сульфо-

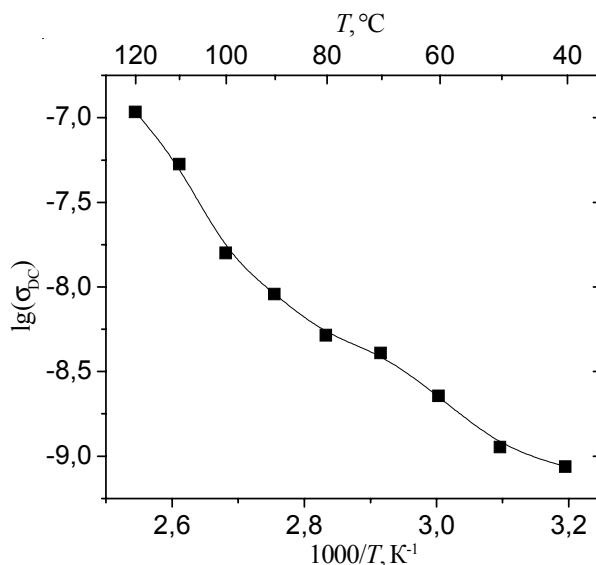


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости ГР- $([\text{SO}_3^-][\text{Mmim}^+])_{32}$

натной ГР-ОИЖ преобладают внутримолекулярные ионные взаимодействия, о чем свидетельствует низкое значение T_g ($-41,2\text{ }^\circ\text{C}$), в то время как карбоксилатный аналог характеризуется высоким значением T_g ($32,4\text{ }^\circ\text{C}$) [2], свидетельствующим о преобладании межмолекулярных ионных взаимодействий.

Проводимость разработанной ГР-ОИЖ измерена методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в диапазоне $40\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ в безводных условиях. Повышение проводимости ГР-ОИЖ с ростом температуры свидетельствует о ее ионном характере (рис. 4) [14].

Установлено, что ионная проводимость (σ_{dc}) данного соединения лежит в пределах $10^{-8}\text{--}10^{-7}\text{ См/см}$ при температуре $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ в безводных условиях. Величина проводимости синтезированной ГР-ОИЖ ниже на 1–2 порядка в сравнении с таковой карбоксилат 1,3-диметилимидазолиевой ГР-ОИЖ, несмотря на меньшую полярность этой ионно-жидкостной группы. Проводимость последней составляет $10^{-7}\text{--}10^{-6}\text{ См/см}$ при температуре $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ в безводных условиях [2]. В связи с тем, что анионы в составе данных ГР-ОИЖ ковалентно связаны с олигомерной сложноэфирной составляющей, проводимость данных систем определяется подвижностью диметилимидазолиевых катионов. Так как сложноэфирные фрагменты не способны к сольватации катионов, диссоциация сильнополярных сульфонат имидазолиевых групп затруднена, что уменьшает подвижность катионов, тем самым снижая проводимость. В то же время менее полярные карбоксилатимидазолиевые группы легче поддаются диссоциации по сравнению с сульфонатным аналогом вследствие менее интенсивных кулоновских взаимодействий между ионами, а следовательно имидазолиевые катионы в составе карбоксилатной ГР-ОИЖ обладают

большей подвижностью в сравнении с сульфонатным аналогом. Последнее обуславливает большую величину проводимости карбоксилатной ГР-ОИЖ в сравнении с сульфонатной.

В нашей предыдущей работе [2] наблюдалась такая же зависимость T_g и ионной проводимости от природы ионно-жидкостных групп для линейных апротонных олигоэтиленоксидных ОИЖ, несмотря на сольватирующую способность олигоэтиленоксидных фрагментов по отношению к катионам [2, 3]. Карбоксилатная линейная 1,3-диметилметилимидазолиевая ОИЖ в сравнении с ее сульфонатным аналогом характеризовалась большими значениями T_g ($-36,8$ °C против $-41,7$ °C) и ионной проводимости ($3,27 \cdot 10^{-3}$ См/см против $7,87 \cdot 10^{-4}$ См/см при температуре 100 °C в безводных условиях). При этом разность T_g карбоксилатного и сульфонатного олигоэтиленоксидных ОИЖ линейного строения составляет $4,9$ °C, а для аналогичных сложноэфирных ОИЖ гиперразветвленного строения данная величина значительно больше и составляет $73,6$ °C. Также величины ионной проводимости олигоэтиленоксидных ОИЖ выше на 3–4 порядка таковых их гиперразветвленных сложноэфирных аналогов. Это обусловлено способностью олигоэтиленоксидных фрагментов сольватировать ионно-жидкостные группы, что ослабляет взаимодействие между ними и способствует их диссоциации, в то время как сложноэфирные фрагменты ГР-ОИЖ не способны к сольватации ионных групп. Следует отметить, что различное влияние

природы анионов ОИЖ на величину их T_g для линейных олигоэтиленоксидных и гиперразветвленных сложноэфирных соединений данного типа могут быть обусловлены характером процесса стеклования. В случае линейных ОИЖ процесс стеклования связан с сегментальной подвижностью олигомерных цепей, в то время как стеклование гиперразветвленных ОИЖ связано с трансляционным движением макромолекул.

По данным ТГА температура начала термоокислительной деструкции полученного соединения, соответствующая 10 %-ой потере массы, составляет 250 °C, что позволяет использовать его в качестве электролита при повышенных температурах.

Выводы.

Разработан способ синтеза олигомерной апротонной анионной ионной жидкости гиперразветвленного строения на основе гиперразветвленного сложного полиэфирполиола, содержащей сульфонат 1,3-диметилимидазолиевые группы в своем составе. Синтезированное соединение характеризуется аморфной структурой с переходом стеклования при температуре $-41,9$ °C, термической стабильностью до 250 °C и ионной проводимостью 10^{-8} – 10^{-7} См/см при температуре 100 – 120 °C в безводных условиях. Предложенная ГР-ОИЖ представляет интерес как высоковязкий жидкий электролит или допант для получения полимерных электролитов с безводным механизмом проводимости.

Литература

- Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. Architecture, Assembly, and Emerging Applications of Branched Functional Polyelectrolytes and Poly(ionic liquid)s. ACS Appl. Mater. Interfaces., 2015, 7, № 23: 12570–12596.
- Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V. Protic and aprotic anionic oligomeric ionic liquids. Polymer., 2014, 55, № 16: 3349–3359.
- Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumennaya M.A., Fomenko A.A., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Bliznyuk V.N., Dorokhin A.V. Protic cationic oligomeric ionic liquids of the urethane type. Polym. Sci. Ser. B., 2014, 56, № 5: 583–592.
- Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I., Komarova L.I., Malyshkina I.A., Vidal F., Nguyen G.T.M., Armand M., Wandrey C., Vygodskii Y.S. Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids. Polym. Sci. Ser. B., 2013, 55, № 3–4: 122–138.
- Korolovych V.F., Ledin P.A., Stryutsky A., Shevchenko V.V., Sobko O., Xu W., Bulavin L.A., Tsukruk V.V. Assembly of Amphiphilic Hyperbranched Polymeric Ionic Liquids in Aqueous Media at Different pH and Ionic Strength. Macromolecules., 2016, 49, № 22: 8697–8710.
- Zoller U. The cheletropic fragmentation of hypervalent three-membered thiahetesocyclic intermediates. Tetrahedron., 1988, 44, № 24: 7413–7426.
- Magnusson H., Malmstrom E., Hult A. Structure Buildup in Hyperbranched Polymers from 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid. Macromolecules., 2000, 33, № 8: 3099–3104.
- Pretsch E., Buhlmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data. Berlin; New York: Springer, 2000.
- Kim Y.H., Webster O.W. Hyperbranched polyphenylenes. Macromolecules., 1992, 25, № 21: 5561–5572.
- Inoue K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers. Prog. Polym. Sci., 2000, 25, № 4: 453–571.
- Malmstrom E., Johansson M., Hult A. The effect of terminal alkyl chains on hyperbranched polyesters based on 2, 2-bis (hydroxymethyl) propionic acid. Macromol. Chem. Phys., 1996, 197, № 10: 3199–3207.
- Malmstrom E., Hult A., Gedde U.W., Liu F., Boyd R.H. Relaxation processes in hyperbranched polyesters: influence of terminal groups. Polymer., 1997, 38, № 19: 4873–4879.
- Wooley K.L., Hawker C.J., Pochan J.M., Frechet J.M.J. Physical properties of dendritic macromolecules: a study

of glass transition temperature. *Macromolecules.*, 1993, **26**, № 7: 1514–1519.
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**, № 12: 1737–1750.

Поступила в редакцію 27 сентября 2017 г.

Сульфонатна апротонна олігомерна іонна рідина гіперрозгалуженої будови

О.В. Стрюцький¹, О.О. Собко¹, Н.С. Клименко¹, М.А. Гуменна¹, Є.В. Лобко¹, О.В. Шевчук², В.В. Кравченко², В.В. Шевченко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

50, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Розроблено метод синтезу олігомерної апротонної аніонної іонної рідини гіперрозгалуженої будови з сульфонат 1,3-диметилімідазолієвими групами в своєму складі. Ця сполука є першим представником аніонної протонної гіперрозгалуженої олігомерної іонної рідини, що містить сульфонатну іонно-рідинну функцію. Синтез запропонованої сполуки базується на вичерпному ацилюванні гіперрозгалуженого олігоестерполіолу другої генерації, що містить 32 кінцеві гідроксильні групи, циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти та використанні продукту реакції у вигляді калієвої солі в реакції іонного обміну з 1,3-диметилімідазолій йодидом. Будову отриманої сполуки охарактеризовано методами ІЧ- та ¹Н ЯМР-спектроскопії. Показано, що синтезована олігомерна іонна рідина характеризується аморфною структурою з температурою склування -41,9 °С, термічною стабільністю до 250 °С та іонною провідністю 10⁻⁸–10⁻⁷ См/см за температури 100–120 °С за безводних умов. Розроблена сполука являє собою інтерес як високов'язкий рідкий електроліт або допант для отримання полімерних електролітів з безводним механізмом провідності.

Ключові слова: олігомерна іонна рідина, гіперрозгалужена будова, апротонна сульфонат-імідазолієва група, структура, іонна провідність.

Sulfonate aprotic oligomeric ionic liquid of hyperbranched structure

A.V. Stryutsky¹, O.O. Sobko¹, N.S. Klymenko¹, M.A. Gumenna¹, E.V. Lobko¹, A.V. Shevchuk², V.V. Kravchenko², V.V. Shevchenko¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

²Litvivenko L.M. Insitute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine
50, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

A method for the synthesis of oligomeric aprotic ionic liquid of hyperbranched structure containing sulfonate 1,3-dimethylimidazolium groups was developed. This compound is the first representative of an anionic aprotic hyperbranched oligomeric ionic liquid containing a sulfonate ion-liquid function. Synthesis of the proposed compound was based on complete acylation of hyperbranched oligoesterpolyol of second generation containing 32 terminal hydroxyl groups by 2-sulfobenzoic acid cyclic anhydride and use of the reaction product as potassium salt in the ion-exchange reaction with 1,3-dimethylimidazolium iodide. The structure of the obtained compound was characterized by IR- and ¹H NMR spectroscopy. It was shown that the obtained oligomeric ionic liquid is characterized by amorphous structure with glass transition temperature -41,9 °C, thermal stability up to 250 °C and ionic conductivity of 10⁻⁸–10⁻⁷ S/cm at 100–120 °C under anhydrous conditions. The developed compound is of interest as a highly viscous liquid electrolyte or dopant for the production of polymer electrolytes with an anhydrous conductivity mechanism.

Key words: oligomeric ionic liquid, hyperbranched structure, aprotic sulfonate-imidazolium group, structure, ionic conductivity.