



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.01.027>  
УДК 54-126:678.686:678.84

**М.А. ГУМЕННА,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна,  
ORCID: 0000-0001-8363-6466

**О.В. СТРЮЦЬКИЙ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна,  
ORCID: 0000-0002-1457-2312

**О.О. СОБКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна,  
ORCID: 0000-0001-5823-211X

**Д.В. КОЗАЧУК,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна,  
ORCID: 0000-0003-3825-093X

**В.В. КРАВЧЕНКО,**

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Харківське шосе, 50, 02155,  
Київ, Україна,  
ORCID: 0000-0002-8732-7502

**Л.Л. КОВАЛЕНКО,**

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна,  
32/34, 03142, Київ, Україна,  
ORCID: 0000-0003-1854-9694

**В.В. ТРАЧЕВСЬКИЙ,**

Центр колективного користування науковим обладнанням „ЕПР спектроскопія” Інституту сорбції та проблем  
ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, 03164, Київ, Україна,  
ORCID: 0000-0003-0590-5223

**В.В. ШЕВЧЕНКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна,  
e-mail: valpshevchenko@gmail.com  
ORCID: 0000-0003-2100-4468

## **ПРОТОННА ІОННОЗШИТА ПОЛІМЕРНА ІОННА РІДИНА (ПІР) НА ОСНОВІ ЛІНІЙНИХ ОЛІГОМЕРІВ**

*Розроблено спосіб синтезу протонної іонно-зшитої полімерної іонної рідини (ПІР), яка переходить у рідкий стан за температури нижче 50°C з використанням реакції нейтралізації за участю лінійних олігомерів основного та кислотного характеру. Як олігомер основного типу використовували продукт взаємодії  $\alpha,\omega$ -дигліцидилового етеру олігоетиленоксиду ММ 1000 з надлишком 1-(3-амінопропіл)імідазолу (PEO-2Im). Він містить на кінцях олігоетерного ланцюга основні центри двох типів, основність яких істотно відрізняється (вторинні аміногрупи та атоми азоту гетероциклу), а також вторинні гідроксильні групи. Лінійний олігомер з кінцевими сульфокислотними групами (PEO-2SO<sub>3</sub>H) отримували взаємодією олігооксидетиленгліколю ММ 1000 з циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти. Протонну іонно-зшиту ПІР синтезували повною нейтралізацією основних центрів олігомеру PEO-2Im кислотним олігомером PEO-2SO<sub>3</sub>H за їх мольного співвідношення 1:2. Будову отри-*

Цитування: Гуменна М.А., Стрюцький О.В., Собко О.О., Козачук Д.В., Кравченко В.В., Коваленко Л.Л., Трачевський В.В., Шевченко В.В. Протонна іоннозшита полімерна іонна рідина (ПІР) на основі лінійних олігомерів. *Полімерний журнал*. 2023. **45**, № 1. С. 27—36. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.01.027>

маної ПІР охарактеризовано методами ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії. Згідно з даними ДСК, синтезована іонно-зшиття ПІР містить кристалічні утворення двох типів з температурами плавлення 36,3 і 45,8 °С, сформовані олігоетиленоксидними фрагментами при переносі протонів між різними типами іонних центрів. Встановлена методом ТГА температура початку розкладання, яка відповідає 5 % втрати маси, становить 265 °С. Провідність протонної іонно-зшитої ПІР досліджували методом ДРС за безводних умов у температурному діапазоні від 40 до 100 °С. За температури 100 °С вона становить  $3,1 \cdot 10^{-4}$  См/см. Досягнуті значення протонної провідності та термічної стабільності роблять отриману сполуку перспективною як протонпровідне середовище для різних електрохімічних пристроїв.

**Ключові слова:** полімерні іонні рідини, кислотно-основна нейтралізація, протонообмінні середовища, протонна провідність.

## Вступ

Полімерні аналоги іонних рідин (ПІР) – це іоннообмінні системи нового типу, які поєднують властивості низькомолекулярних органічних іонних рідин (ІР) із властивостями полімерів, що відкрило нові області використання електrolітів [1–4]. Найбільш поширеним [1–4] методом синтезу ПІР є ланцюгова полімеризація реакційноздатних низькомолекулярних ІР. Отримані таким чином ПІР містять іонні групи в бічних відгалуженнях. Залежно від природи ковалентно зв'язаного з полімерним ланцюгом іона ПІР поділяють на катіонні й аніонні [1–4], а залежно від будови іонної групи – на протонні і апротонні [4]. До окремого класу ПІР відносять іонени, в основних ланцюгах яких наявні четвертинні атоми азоту [2, 5–7].

Протонні ПІР привертають особливу увагу як протонообмінні середовища для паливних комірок, здатні функціонувати в області температури 100–200 °С за відсутності вологи [8–10]. Однак протонна провідність ПІР істотно знижується порівняно з вихідними мономерами [10] внаслідок переходу до твердого агрегатного стану. Останнім часом привертають увагу дослідження щодо пошуку шляхів збереження рідкого агрегатного стану ПІР [11–13]. Для їх отримання використовують реакцію ланцюгової полімеризації мономерів, що містять подвійні зв'язки у складі аніонного або катіонного фрагмента та об'ємні протиіони, до складу яких входять олігоетерні ланцюги. При цьому значний розмір протиіонів й асиметричність будови синтезованих сполук послаблюють здатність протилежних зарядів до координації та мінімізують міжмолекулярну взаємодію, що веде до зниження значення  $T_g$ .

У роботі [14] нами запропоновано інший підхід до отримання протонної ПІР, яка пере-

ходить у рідкий стан за температури нижче 50 °С. Він полягає у формуванні полімерного ланцюга виходячи з олігомерних складових за рахунок утворення іонного зв'язку при реакції кислотно-основної нейтралізації. Як вихідні складові були вибрані лінійні телехелві олігомери, один з яких містить на кінцях олігоетерного ланцюга групи основного, а інший – кислотного характеру [14]. Олігомер основного типу синтезували взаємодією  $\alpha,\omega$ -дигліцидилового етеру олігоетиленоксиду ММ 1000 з надлишком 1-(3-амінопропіл)імідазолу. При цьому до складу кінцевих гідроксилвмісних фрагментів входять основні центри двох типів (аліфатична аміногрупа та імідазольний гетероцикл) (PEO-2Im). Олігомером кислотного типу слугував олігоетиленоксид з кінцевими сульфокислотними групами (PEO-2SO<sub>3</sub>H). Вибір цих олігомерів був зумовлений можливістю варіювати будову і властивості отриманих на його основі іонних рідин шляхом зміни ступеня нейтралізації різних типів основних центрів.

Так раніше при розробці способів синтезу протонних олігомерних іонних рідин (ОІР) [15, 16] здійснювали повну (100 %) і часткову (50 %) нейтралізацію PEO-2Im низькомолекулярними сульфокислотами (етан- або *n*-толуолсульфокислота). А у роботі [17] – повну (100 %) і часткову (50 %) нейтралізацію етансульфокислотою низькомолекулярної сполуки – 1-((3-(1H-імідазол-1-іл)пропіл)аміно)-3-бутоксипропан-2-олу, яка за будовою подібна до кінцевих фрагментів PEO-2Im, з отриманням низькомолекулярних ІР. Показано, що, незважаючи на різний вміст іонних груп, провідність низькомолекулярних ІР з частково та повністю нейтралізованими основними центрами має однаковий порядок завдяки вкладу міграції протонів між різними типами

основних центрів у підвищення провідності частково нейтралізованої сполуки.

Така ж особливість переносу протонів спостерігалась і для ОІР [15]. При цьому провідність ОІР із основними центрами, частково нейтралізованими етансульфою кислотою, була навіть вищою, ніж провідність ОІР із повністю нейтралізованими цією ж кислотою основними центрами.

Для синтезу першого представника ППР [14] здійснювали часткову (50 %) нейтралізацію PEO-2Im телехелевим олігоетиленоксидом з кінцевими сульфокислотними групами (PEO-2SO<sub>3</sub>H), що веде до формування іонно-подовженого ланцюга. Метою цієї роботи є розробка способу синтезу подібної протонної ППР, але зшитої структури, яка формується за рахунок утворення іонних зв'язків, дослідження структури і властивостей отриманої сполуки.

## Експериментальна частина

**Матеріали.** 1-(3-амінопропіл)імідазол (Aldrich, ≥ 97 %), епіхлоргідрин (Aldrich, 95 %), циклічний ангідрид 2-сульфобензойної кислоти (Aldrich, ≥95%) використовували без додаткового очищення. Олігооксиетиленгліколь ММ = 1000 (PEG-1000, Aldrich) висушували за зниженого тиску. Тетрагідрофуран (ТГФ), диметилформамід (ДМФА), метанол, етанол, ацетон, бензол, гексан були перегнані перед застосуванням.

**Синтез.** Лінійний олігоетер, що містить основні центри двох типів у складі кінцевих фрагментів (PEO-2Im), синтезували реакцією дигліцидилового етеру олігооксиетиленгліколю та надлишку 1-(3-амінопропіл)імідазолу, згідно з методикою, яка описана нами раніше [14, 15]. Дигліцидиловий етер олігооксиетиленгліколю (PEO-2Ер) отримували реакцією олігооксиетиленгліколю ММ = 1000 й епіхлоргідрину, згідно з методикою, описаною в [18].

Лінійний олігоетер з кінцевими сульфокислотними групами PEO-2SO<sub>3</sub>H синтезували реакцією олігооксиетиленгліколю ММ 1000 з циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти за мольного співвідношення 1:2, згідно з методикою, описаною в [19].

Іоннозшиту ППР із повністю нейтралізованими основними центрами двох типів

[PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> отримували за такою методикою. До розчину 1,44 г (0,00094 моль) PEO-2Im у 3 мл етанолу додавали розчин 2,69 г (0,00188 моль) PEO-2SO<sub>3</sub>H у 4 мл етанолу. Отримана сполука за кімнатної температури є високов'язкою речовиною світло-коричневого кольору, яка перетворюється в рідину за температури близько 35 °С. Розчиняється в ДМФА, ДМСО, етанолі, ТГФ, ацетоні та воді. Вихід: 3,92 г (95 %).

ІЧ-спектр [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>: ν OH, ν NH<sup>+</sup> (3190–3703 см<sup>-1</sup>), ν het C–H (3138 см<sup>-1</sup>), ν ar C–H (3064 см<sup>-1</sup>), ν C–H- зв'язків CH, CH<sub>2</sub> (2869 см<sup>-1</sup>), ν C=O (1728 см<sup>-1</sup>), δ NH<sup>+</sup>, ν het C–C, ν ar C–C, δ C–H- зв'язків CH<sub>2</sub> (1643, 1579, 1548 і 1458 см<sup>-1</sup>), ν C–O–C, ν<sub>as</sub> SO<sub>2</sub> (1109 см<sup>-1</sup>), ν<sub>sy</sub> SO<sub>2</sub> (1039 см<sup>-1</sup>), δ<sub>oop</sub> ar C–H (761 см<sup>-1</sup>).

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>) [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>: 2.12 (–NH<sub>2</sub><sup>+</sup>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–HetH<sup>+</sup>, 4H); 2.82–3.05 (–CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 8H); 3.36, 3.50 (–O–CH<sub>2</sub>–, 4H, (–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>–); 3.68 (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CO–ArSO<sub>3</sub>–, 8H); 3.86 (–CH<sub>2</sub>–CH(OH)–CH<sub>2</sub>–, 2H); 4.19 (–NH<sub>2</sub><sup>+</sup>–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–HetH<sup>+</sup>, 4H); 4.21 (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CO–ArSO<sub>3</sub>–, 8H); 7.25–7.84 (CH(Ar), 16H); 7.43 (–N(–CH<sub>2</sub>–)–CH=CH–NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 2H); 7.55 (–N(–CH<sub>2</sub>–)–CH=CH–NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 2H); 8.42 (NH<sup>+</sup>, –OH); 8.61 (=N–CH=NH<sup>+</sup>, 2H) м.ч.

**Методи дослідження.** ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі TENSOR 37 FT-IR у спектральній області 600–4000 см<sup>-1</sup>. Залежність втрати маси від температури, а також температуру початку термоокиснювальної деструкції, яка відповідає 5 % втрати маси (T<sub>d5%</sub>), встановлювали термогравіметричним аналізом із використанням приладу Q50 (TA Instruments, USA) в діапазоні від кімнатної температури до 700 °С. Залежність теплового потоку від температури встановлювали методом диференціальної сканувальної калориметрії на приладі Q2000 (TA Instruments, USA) в температурному діапазоні від -90 до +120 °С. Вимірювання здійснювали в атмосфері повітря зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв.

Протонну провідність (σ<sub>dc</sub>) встановлювали методом діелектричної релаксаційної спектроскопії в температурному інтервалі 40–100 °С з використанням приладів 1260 Frequency Response Analyzer і 1296 Dielectric Interface (Solartron), а також двоелектродної комірки з неіржавіючої сталі. Частотний діапазон

вимірювань становив  $1-10^7$  Гц. Перед початком дослідження зразки висушували в вакуум сушильній шафі за температури  $80\text{ }^\circ\text{C}$  і тиску  $10^{-2}$  мм.рт.ст. протягом 30 хв для видалення сорбованої з повітря вологи. Дослідження проводили в атмосфері сухого аргону.

## Результати дослідження та їх обговорення

Для отримання протонної ПІР з іонними групами двох типів як вихідні олігомери використовували лінійний олігоетер із основними центрами двох типів у складі кінцевих фрагментів PEO-2Im [15] і лінійний олігоетер із кінцевими сульфокислотними групами PEO-2SO<sub>3</sub>H [19]. Синтез здійснювали за мольного співвідношення PEO-2Im : PEO-2SO<sub>3</sub>H рівного 1:2 (рис. 1) з отриманням сполуки [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>.

Згідно з даними моделювання, отриманими за допомогою програми ACD/Laboratories [20], у складі PEO-2Im значення рK<sub>a</sub> спряженої кислоти для первинної аміногрупи становить 8,50, а атома азоту в положенні 3 імідазольного фрагмента дорівнює 6,84. Розраховане значення рK<sub>a</sub> для кислотних груп олігомеру PEO-2SO<sub>3</sub>H становило 0,74. Подібно до протонних низькомолекулярних ІР [17], а також протонних лінійних [15] і силсесквіоксанових [21] олігомерних ІР, для оцінки імовірності протонування основних центрів у процесі їх нейтралізації при отриманні ПІР здійснювали обчислення величини ΔрK<sub>a</sub> для використаних реагентів за рівнянням: ΔрK<sub>a</sub> = рK<sub>a</sub> основи - рK<sub>a</sub> кислоти [22]. При цьому вважається, що чим більше значення ΔрK<sub>a</sub>, тим повніший перенос протонів у системі, а якщо ΔрK<sub>a</sub> > 8, то він наближається до повного [22].

Оскільки значення ΔрK<sub>a</sub> вищі при нейтралізації олігомером PEO-2SO<sub>3</sub>H вторинних аміногруп PEO-2Im (9,24), ніж атомів азоту

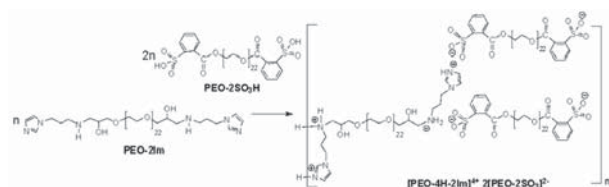


Рис. 1. Схема синтезу іоннозшитої протонної ПІР

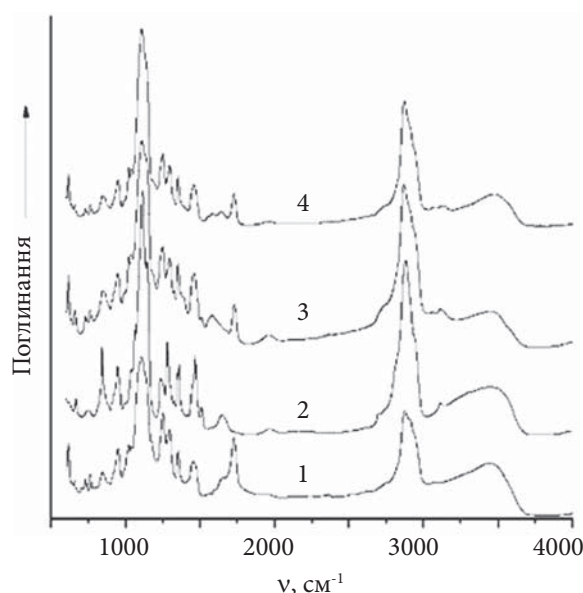


Рис. 2. ІЧ-спектри: PEO-2SO<sub>3</sub>H (1); PEO-2Im (2); ПІР [PEO-2H-2Im]<sup>2+</sup>[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (3) і [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (4)

імідазольних гетероциклів (7,58), за мольного співвідношення реагентів PEO-2Im : PEO-2SO<sub>3</sub>H, рівного 1:1, більш імовірно протонування вказаних вторинних аміногруп з отриманням іонноповдженого полімеру [PEO-2H-2Im]<sup>2+</sup>[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. Це підтверджується даними дослідження методом <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії, поданими в [14]. У той же час за співвідношення реагентів PEO-2Im : PEO-2SO<sub>3</sub>H, рівного 1:2, імовірно протонування основних центрів обох типів з отриманням іоннозшитої сполуки [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. Синтезована ПІР за кімнатної температури є в'язкою речовиною світло-коричневого кольору, яка переходить у рідкий стан за температури близько  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , розчинною в ДМФА, ДМСО, етанолі, ТГФ, ацетоні та воді.

Будову ПІР [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> підтверджували методами ІЧ- (рис. 2) та <sup>1</sup>H ЯМР (рис. 3) спектроскопії [23]. В ІЧ-спектрі вихідної олігомерної сульфокислоти PEO-2SO<sub>3</sub>H (рис. 2, крива 1) внаслідок наявності олігоетиленоксидних фрагментів спостерігаються смуги поглинання валентних коливань С-Н-зв'язків CH<sub>2</sub>-груп ( $2873\text{ cm}^{-1}$ ) і деформаційних коливань цих груп ( $1452\text{ cm}^{-1}$ ), а також валентних коливань С-О-С-зв'язків (широка область поглинання з максимумом за  $1107\text{ cm}^{-1}$ ). Кінцеві

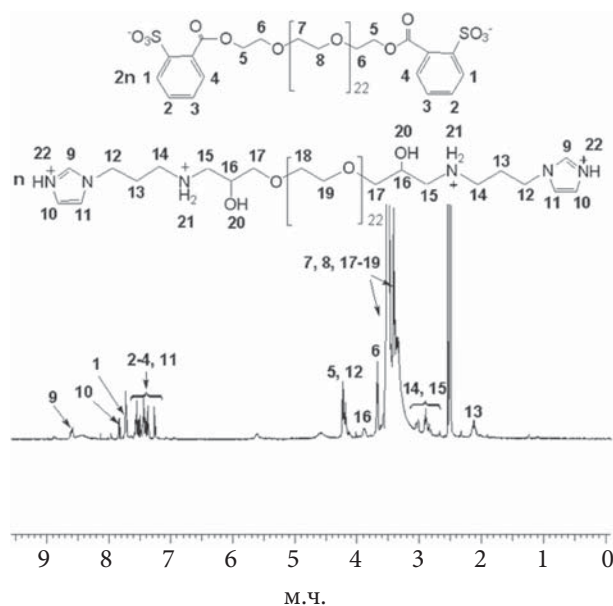


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ) спектр ПІР  $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+} 2[\text{PEO-2SO}_3]^{2-}$

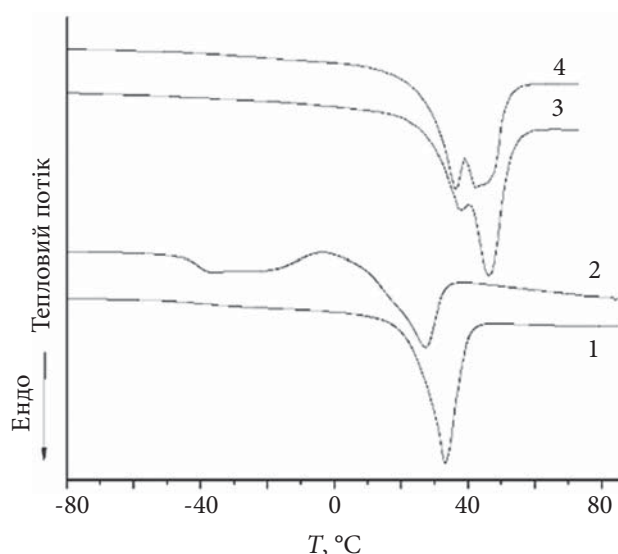
фрагменти  $\text{PEO-2SO}_3\text{H}$  зумовлюють наявність у спектрі смуг поглинання валентних коливань  $\text{C=O}$ -зв'язків естерних груп ( $1726\text{ cm}^{-1}$ ) і  $\text{C-H}$ -зв'язків бензольного ядра ( $3072\text{ cm}^{-1}$ ). Смуги поглинання валентних коливань  $\text{C-C}$ -зв'язків бензольних ядер ( $1593$ ,  $1569$  і  $1452\text{ cm}^{-1}$ ) перекриваються зі смугою поглинання деформаційних коливань  $\text{C-H}$ -зв'язків  $\text{CH}_2$ -груп. У той же час за  $763\text{ cm}^{-1}$  спостерігається смуга поглинання позаплощинних деформаційних коливань  $\text{C-H}$ -зв'язків бензольних ядер (ar  $\text{C-H}$   $\delta$  оор), яка вказує на наявність бензольних ядер із замісниками. Також у спектрі  $\text{PEO-2SO}_3\text{H}$  наявні піки за  $1039$  та  $1174\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають смугам поглинання валентних симетричних та асиметричних коливань  $\text{SO}_2$  груп сульфонатних аніонів. Однак вони перекриваються з інтенсивною смугою поглинання валентних коливань  $\text{C-O-C}$ -зв'язків олигоетерних фрагментів. Широка область поглинання в діапазоні  $3681$ – $3135\text{ cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням  $\text{O-H}$ -зв'язків сульфокислотних груп.

В ІЧ-спектрі іоннозшитої ПІР  $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+} 2[\text{PEO-2SO}_3]^{2-}$  (рис. 2, крива 4), подібно до спектра іонноповоженої ПІР  $[\text{PEO-2H-2Im}]^{2+}[\text{PEO-2SO}_3]^{2-}$  (рис. 2, крива 3), наявні смуги поглинання, характерні для олигоетерних ланцюгів, естерних груп, бензольних ядер,

положення яких близькі до описаних вище для  $\text{PEO-2SO}_3\text{H}$  (рис. 2, крива 1). Про наявність фрагментів 1-(3-амінопропілімідазолу), введених реакцією з  $\text{PEO-2Im}$  (рис. 2, крива 2) свідчать смуга поглинання валентних коливань  $\text{C-H}$ -зв'язків гетероциклічного ядра (за  $3111$  і  $3138\text{ cm}^{-1}$ ) та смуги поглинання валентних коливань  $\text{C-C}$ -зв'язків імідазольного кільця (ряд піків у діапазоні  $1643$ – $1458\text{ cm}^{-1}$ ), які, однак, перекриваються зі смугами поглинання валентних коливань  $\text{C-C}$ -зв'язків бензольних ядер, деформаційних коливань  $\text{CH}_2$ -груп, деформаційних коливань  $\text{N}^+ - \text{H}$ -зв'язків. Широка область поглинання в діапазоні  $3703$ – $3165\text{ cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням  $\text{O-H}$ -зв'язків вторинних гідроксильних груп і  $\text{N}^+ - \text{H}$ -зв'язків протонуваних третинних аміногруп. Смуга поглинання за  $1039\text{ cm}^{-1}$  відповідає валентним симетричним коливанням  $\text{SO}_2$ -груп сульфонатних аніонів. Смуга поглинання валентних асиметричних коливань  $\text{SO}_2$ -груп сульфонатних аніонів перекривається зі смугою поглинання валентних коливань  $\text{C-O-C}$ -зв'язків олигоетерних фрагментів. Разом з тим, на відміну від  $[\text{PEO-2H-2Im}]^{2+}[\text{PEO-2SO}_3]^{2-}$ , для  $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+} 2[\text{PEO-2SO}_3]^{2-}$  спостерігаються два піки в області  $1643$ – $1458\text{ cm}^{-1}$ , що у поєднанні із підвищенням інтенсивності поглинання в діапазоні  $3703$ – $3165\text{ cm}^{-1}$  може свідчити про протонування обох типів основних центрів  $\text{PEO-2Im}$ .

Реакція між олигомером  $\text{PEO-2Im}$  і  $\text{PEO-2SO}_3\text{H}$  за мольного співвідношення 1:2 з утворенням сполуки  $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+} 2[\text{PEO-2SO}_3]^{2-}$ , згідно з оцінкою значення  $\Delta pK_a$ , має супроводжуватись протонуванням основних центрів обох типів у складі  $\text{PEO-2Im}$ . Останнє підтверджується даними  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії (рис. 3).

Так у  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ) спектрі  $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+} 2[\text{PEO-2SO}_3]^{2-}$  внаслідок повної нейтралізації обох основних центрів сигнали протонів метиленових груп у  $\alpha$ -( $-\text{NH}_2^+ - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_2 - \text{HetH}^+$ ) і  $\beta$ -( $-\text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{HetH}^+$ ) положеннях до імідазольєвих гетероциклів зміщуються відповідно до 4,19 і 2,12 м.ч. (рис. 3) порівняно з сигналами за 4,04 та 2,05 м.ч., які відповідають метиленовим групам у  $\alpha$ - і  $\beta$ -положеннях до нейтральних імідазольних гетероциклів у спектрі ПІР із частково нейтралізованими основними центрами двох типів



**Рис. 4.** Температурна залежність теплового потоку: PEO-2Im (1); PEO-2SO<sub>3</sub>H (2); ПІР [PEO-2H-2Im]<sup>2+</sup>[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (3) і [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (4)

[PEO-2H-2Im]<sup>2+</sup>[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> [14]. Крім того у спектрі [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> зникають сигнали протонів імідазольного ядра за 6,92 м.ч. (-N(-CH<sub>2</sub>-)-CH=CH-N=); 7,18 м.ч. (-N(-CH<sub>2</sub>-)-CH=CH-N=) і 7,65 м.ч. (=N-CH=N-), характерні для [PEO-2H-2Im]<sup>2+</sup>[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> [14], і з'являються сигнали протонів основного ядра за 7,43 м.ч. (-N(-CH<sub>2</sub>-)-CH=CH-NH<sup>+</sup>=); 7,55 м.ч. (-N(-CH<sub>2</sub>-)-CH=CH-NH<sup>+</sup>=) і 8,61 м.ч. (=N-CH=NH<sup>+</sup>-) (рис. 3). Також у спектрі [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> з'являється сигнал за 8,42 м.ч., який відповідає протонам, що беруть участь у протонуванні основних центрів обох типів.

#### Термофізичні властивості протонних ПІР

Для отримання першого представника рідких за кімнатної температури протонних ПІР використовували полімеризацію мономеру,

який містить подвійний зв'язок у складі аніона з сульфокислотною групою та об'ємний катіон з трьома етиленоксидними замісниками біля четвертинної амонієвої групи [11]. Наявність об'ємного протиіона веде до зниження міжмолекулярних взаємодій у системі і низьких значень  $T_g$  як для мономеру, так і для синтезованого на його основі полімеру, що становили -75 і -57 °C відповідно [11].

Згідно з даними ДСК (рис. 4, табл. 1), наявність олігооксиетиленових фрагментів у складі синтезованої в цій роботі протонної іонно-зшитого ПІР [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup>2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> веде до формування кристалічної фази подібно до того як це було встановлено раніше для іонно-подовженої ПІР [PEO-2H-2Im]<sup>2+</sup> [PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> [14].

Перехід, який відповідає склуванню аморфної фази, для обох сполук не спостерігається. Слід відзначити, що для іоннозшитого ПІР [PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup>2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, як і для іонноподовженої [PEO-2H-2Im]<sup>2+</sup> [PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, характерна наявність кристалічних утворень двох типів з близькими значеннями температури плавлення (табл. 1), які, імовірно, сформовано олігоетиленоксидними фрагментами при переносі протонів між іонними центрами різних типів. Про це може свідчити збільшення площі піка плавлення кристалічної фази, що характеризується значенням  $T_{m1}$ , при переході від ПІР із частково нейтралізованими ([PEO-2H-2Im]<sup>2+</sup> [PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>) до ПІР із повністю нейтралізованими ([PEO-4H-2Im]<sup>4+</sup> 2[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>) двома типами основних центрів вихідного олігомеру PEO-2Im (рис. 4).

Згідно з даними ТГА (рис. 5, табл. 1), значення  $T_{d5\%}$  дещо підвищується від 242 до 265 °C зі збільшенням ступеня нейтралізації основних центрів при переході від ПІР з іонноподовженою будовою [PEO-2H-2Im]<sup>2+</sup>[PEO-2SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> до

**Таблиця 1.** Термофізичні властивості протонних ПІР

Сполука	ІГ, мекв/г	$T_g$ , °C	$T_{cc}$ , °C	$T_{m1}$ , °C	$T_{m2}$ , °C	$T_{d5\%}$ , °C	Ref.
PEO-2Im	-	-	-	33,1	-	310	
PEO-2SO <sub>3</sub> H	-	-40,7	-3,5	27,2	-	-	
[PEO-2H-2Im] <sup>2+</sup> [PEO-2SO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	0,65	-	-	37,6	46,2	242	[14]
[PEO-4H-2Im] <sup>4+</sup> 2[PEO-2SO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	0,88	-	-	36,3	45,8	265	

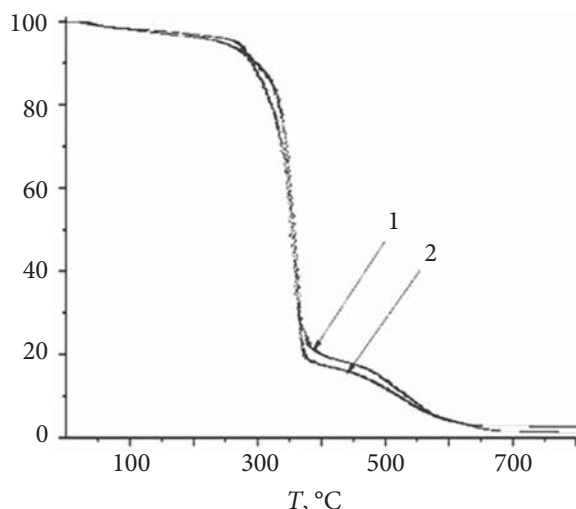


Рис. 5. Криві ТГА протонних ППР:  $[\text{PEO}-2\text{H}-2\text{Im}]^{2+}[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$  (1) і  $[\text{PEO}-4\text{H}-2\text{Im}]^{4+} 2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$  (2)

сполуки з іоннозшитою будовою  $[\text{PEO}-4\text{H}-2\text{Im}]^{4+} 2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$ .

#### Провідність протонних ППР

Першу відому рідку за кімнатної температури протонну ППР, описану в роботі [11], розглядали лише як розчинник і її провідність не досліджували. В той же час низькоплавка протонна ППР з іонними групами в основному ланцюзі  $[\text{PEO}-2\text{H}-2\text{Im}]^{2+} [\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$  була отримана нами [14] як протонообмінне середовище, що може бути використане для створення електрохімічних пристроїв різного призначення. Тому була досліджена її провідність у діапазоні температур від 40 до 100 °C за безводних умов (табл. 2, рис. 6). Ця величина зростає з підвищенням температури, що свідчить про її іонний характер [24], і досягає  $2,3 \cdot 10^{-4}$  См/см за  $T=100$  °C. При цьому спостерігається неарреніусівська залежність провідності від температури.

Встановлено, що провідність отриманої в цій роботі ППР іонно-зшитої будови

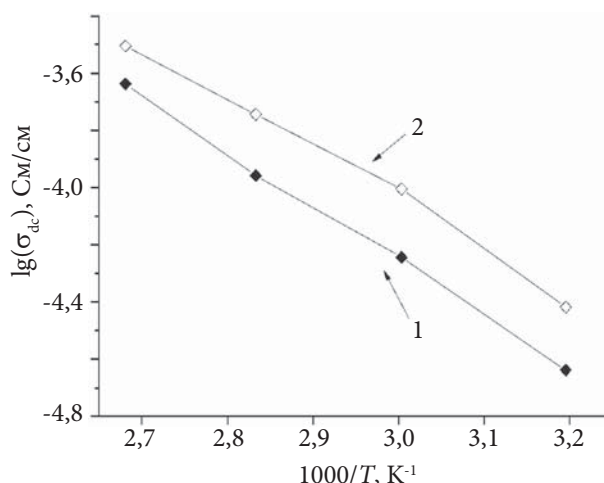


Рис. 6. Температурна залежність провідності протонних ППР:  $[\text{PEO}-2\text{H}-2\text{Im}]^{2+} [\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$  (1) і  $[\text{PEO}-4\text{H}-2\text{Im}]^{4+} 2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$  (2)

$[\text{PEO}-4\text{H}-2\text{Im}]^{4+} 2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$ , подібно до ППР іонноповдженної будови  $[\text{PEO}-2\text{H}-2\text{Im}]^{2+} [\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$  [14], має іонний характер і характеризується неарреніусівською залежністю від температури, але досягає дещо вищих значень у всьому дослідженому інтервалі температур (табл. 2).

Очевидно, таке підвищення провідності  $[\text{PEO}-4\text{H}-2\text{Im}]^{4+} 2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$  є наслідком збільшення вмісту іонних груп при нейтралізації основних центрів двох типів у складі  $\text{PEO}-2\text{Im}$  кислотним oligомером  $\text{PEO}-2\text{SO}_3\text{H}$ . Однак, воно не пропорційне збільшенню вмісту іонних груп. Останнє можна пояснити тим, що провідність іонно-повдженної ППР  $[\text{PEO}-2\text{H}-2\text{Im}]^{2+} [\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$  додатково забезпечується міграцією протонів між частково нейтралізованими основними центрами різних типів, яку раніше було встановлено для низькомолекулярних IP [17], лінійних OIP [15], а також розгалужених силсесквіоксанових OIP [21] з такою ж будовою іонних груп.

Таблиця 2. Провідність протонних ППР

Сполука	П, мекв/г	Провідність $\sigma_{dc}$ , См/см				Ref.
		40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	
$\text{PEO}-2\text{SO}_3\text{H}$	1,40	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	[14]
$[\text{PEO}-2\text{H}-2\text{Im}]^{2+} [\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$	0,65	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	[14]
$[\text{PEO}-4\text{H}-2\text{Im}]^{4+} 2[\text{PEO}-2\text{SO}_3]^{2-}$	0,88	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	

## Висновки

Розроблено спосіб синтезу протонної іонно-зшитого полімерної іонної рідини (ПІР), яка переходить у рідкий стан за температури нижче 50 °С, шляхом іонного зв'язування з використанням лінійних олігомерів основного та кислотного характеру. Для цього здійснювали повну нейтралізацію продукту взаємодії  $\alpha,\omega$ -дигліцидилового етеру олігоетиленоксиду ММ 1000 з надлишком 1-(3-амінопропіл)-імідазолу (PEO-2Im), який містить основні центри двох типів (вторинні аміногрупи та атоми азоту гетероциклу),  $\alpha,\omega$ -дисульфокислотним похідним олігоетиленоксиду ММ 1000 (PEO-2SO<sub>3</sub>H). Будову отриманої ПІР охарактеризовано методами ІЧ- і <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопії. Згідно з даними ДСК, синтезована іонно-зшита ПІР близька за структурою

до іонноповодженої ПІР, отриманої частковою нейтралізацією двох типів основних центрів PEO-2Im біфункціональним сульфокислотним олігомером PEO-2SO<sub>3</sub>H. Обидві ПІР містять кристалічні утворення двох типів, сформовані олігоетиленоксидними фрагментами при переносі протонів між іонними центрами різних типів. Збільшення вмісту іонних груп у складі ПІР при переході від сполуки з іонноповодженою будовою до сполуки з іоннозшитого будовою веде до підвищення провідності, яку досліджували за безводних умов у діапазоні температури від 40 до 100 °С, до 3,1·10<sup>-4</sup> См/см. Однак це підвищення не пропорційне збільшенню вмісту іонних груп, оскільки провідність іонно-поводженої ПІР додатково забезпечується вкладом міграції протонів між частково нейтралізованими основними центрами різних типів.

## REFERENCES

1. Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**, no. 12: 1629–1648. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007>.
2. Shaplov A.S., Ponkratov D.O., Vygodskii Ya.S. Poly(ionic liquid): Synthesis, properties, and application. *Polymer Science, Series B*, 2016, **58**, no. 2: 73–142. <https://doi.org/10.1134/S156009041602007X>.
3. Qian W., Texter J., Yan F. *Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications*. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**: 1124–1159. <https://doi.org/10.1039/C6CS00620E>.
4. Shaplov A.S., Marcilla R., Mecerreyes D. Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly (ionic liquid)s. *Electrochimica Acta*, 2015, **175**: 18–34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.038>.
5. Burmistr M.V., Sukhyy K.M., Shilov V.V., Pissis P., Polizos G., Spanoudaki A., Gomza Y.P. Structure, thermal properties and ionic conductivity of polymeric quaternary ammonium salts (polyionenes) containing ethylene oxide and aliphatic chain fragments. *Solid State Ionics*, 2005, **176**: 1787–1792. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.04.032>.
6. Burmistr M.V., Sukhyy K.M., Shilov V.V., Pissis P., Spanoudaki A., Sukha I.V., Tomilo V.I., Gomza Y.P. Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes). *Polymer*, 2005, **46**: 12226–12232. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.094>.
7. Sukhyy K.M., Gomza Y.P., Belyanovskaya E.A., Klepko V.V., Shilova O.A., Sukhyy M.P. Resistive humidity sensors based on proton-conducting organic–inorganic silicophosphates doped by polyionenes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, **74**: 472–481. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3622-7>.
8. Shevchenko V.V., Stryutskii A.V., Klimentenko N.S. Polymeric organic–inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol-gel method. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2011, **47**: 67–91. <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9187-9>.
9. Amarasekara A.S. Acidic ionic liquids. *Chemical Reviews*, 2016, **116**: 6133–6183. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00763>.
10. Díaz M., Ortiz A., Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 2014, **469**: 379–396. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.033>.
11. Prescher S., Polzer F., Yang Y., Siebenburger M., Ballauff M., Yuan J. Polyelectrolyte as solvent and reaction medium. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, no. 1: 12–15. <https://doi.org/10.1021/ja409395y>.
12. Ke Y., Zhang W., Suo X., Ren Q., Xing H., Yuan J.  $\beta$ -Cyclodextrin-derived room temperature macromolecular ionic liquids by PEGylated anions. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, **41**, no. 8: e1900576. <https://doi.org/10.1002/marc.201900576>.
13. Ricks-Laskoski H.L., Snow A.W. Synthesis and electric field actuation of an ionic liquid polymer. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**: 12402–12403. <https://doi.org/10.1021/ja064264i>.



14. Gumenna M.A., Klimenko N.S., Stryutsky O.V., Kovalenko L.L., Kravchenko V.V., Shevchuk O.V., Shevchenko V.V. Polymeric proton exchange media with ionic bonds in the main chain of the polymer. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2020, no. 12: 60–66. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.12.060>.
15. Shevchenko V.V., Gumennaya M.A., Stryutsky A.V., Klimenko N.S., Trachevskii V.V., Klepko V.V., Davidenko V.V. Reactive oligomeric protic cationic linear ionic liquids with different types of nitrogen centers. Polymer Science, Series B, 2018, **60**, no. 5: 598–611. <https://doi.org/10.1134/S1560090418050160>.
16. Shumskii V.F., Shevchenko V.V., Gumennaya M.A., Getmanchuk I.P., Stryutskii A.V., Klimenko N.S., Davidenko V.V., Ignatova T.D., Syrovets A.P., Vorontsova L.A. Specific features of the rheological behavior of a protic oligomeric ionic liquid of cationic type with basic sites of two types in the region of the solid–liquid transition. Colloid Journal, 2019, **81**, no. 6: 804–816. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19050132>.
17. Shevchenko V.V., Gumenna M.A., Korolovych V.F., Stryutsky A.V., Trachevsky V.V., Hrebnov O., Klepko V.V., Klymenko N.S., Shumsky V.F., Davydenko V.V., Ledin P.A. Synthesis and properties of protic hydroxylic ionic liquids with two types of basic centers in their composition. Journal of Molecular Liquids, 2017, **235**: 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.020>.
18. Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratory workshop on chemistry and technology of high-molecular compounds. L.: Chemistry, 1972: 416.
19. 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**, no. 16: 3349–3359. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.020>.
20. Kadar E.P., Wujcik C.E., Wolford D.P., Kavetskaia O. Rapid determination of the applicability of hydrophilic interaction chromatography utilizing ACD Labs Log D Suite: A bioanalytical application. Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2008, **863**, no. 1: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.11.036>.
21. Shevchenko V.V., Gumenna M.A., Klimenko N.S., Stryutsky O.V., Trachevsky V.V., Kovalenko L.L., Kravchenko V.V. Protic oligosilsesquioxane dicationic ionic liquids with two types of ionic sites in organic frame. Theoretical and Experimental Chemistry, 2022, **58**, no. 2: 143–149. <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09732-7>.
22. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: properties and applications. Chemical Reviews, 2008, **108**, no. 1: 206–237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>.
23. Pretsch E., Bühlmann Ph., Badertscher M. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. 4th Edition. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg, 2009: 443. ISBN 978-3-540-93809-5.
24. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995, **33**, no. 12: 1737–1750. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331205>.

Received 07.02.2023

М.А. Гуменна,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kharkivs'ke shose, 48, 02155, Kyiv, Ukraine

A.V. Stryutsky,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kharkivs'ke shose, 48, 02155, Kyiv, Ukraine

O.O. Sobko,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kharkivs'ke shose, 48, 02155, Kyiv, Ukraine

D.V. Kozachuk,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kharkivs'ke shose, 48, 02155, Kyiv, Ukraine

V.V. Kravchenko,

L.M. Litvinenko Institute of Physical-organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kharkivs'ke shose, 50, 02155, Kyiv, Ukraine

L.L. Kovalenko,

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Academician Palladin Ave., 32/34, 03142, Kyiv, Ukraine

V.V. Trachevsky,

Center for Collective Use of Scientific Equipment "EPR Spectroscopy", Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine, Henerala Naumova St., 13, 03164, Kyiv, Ukraine

V.V. Shevchenko,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kharkivs'ke shose, 48, 02155, Kyiv, Ukraine

e-mail: valpshevchenko@gmail.com

#### PROTIC ION-CROSSLINKED POLYMER IONIC LIQUID (PIL) BASED ON LINEAR OLIGOMERS

*A method for the synthesis of a protic ion-crosslinked polymeric ionic liquid (PIL) which turns into a liquid state at a temperature below 50 °C using a reaction of basic and acidic linear oligomers was developed. The product of interaction of  $\alpha,\omega$ -diglycidyl ester of oligoethylene oxide MM 1000 with an excess of 1-(3-aminopropyl)imidazole (PEO-2Im) was used as the basic oligomer. It contains two types of basic centers with a significant difference in basicity (aliphatic secondary amino groups and imidazole heterocycles), as well as secondary hydroxyl groups at the ends of oligoether chain. A linear oligomer with terminal sulfonic acid groups (PEO-2SO<sub>3</sub>H) was obtained by the interaction of oligoethylene oxide MM 1000 with 2-sulfobenzoic acid cyclic anhydride. Protic ion-crosslinked PIL was synthesized by completely neutralization of basic centers of oligomer PEO-2Im by acidic oligomer PEO-2SO<sub>3</sub>H at their molar ratio 1:2 respectively. The structure of the obtained PIL was characterized by FTIR and <sup>1</sup>H NMR- spectroscopy methods. According to DSC, the synthesized ion-crosslinked PIL contains two types of crystalline formations with melting temperatures of 36,3 °C and 45,8 °C formed by fragments of oligoethylene oxide during the transfer of protons between different types of ion centers. Determined by the TGA method the temperature of the onset of decomposition, which corresponds to 5% mass loss, is 265 °C. The proton conductivity of the ion-crosslinked PIL was studied by the DRS method in anhydrous conditions in the temperature range from 40 to 100 °C. At a temperature of 100 °C, the proton conductivity is  $3,1 \cdot 10^{-4}$  S/cm. The achieved values of proton conductivity and thermal stability make the obtained compound promising as a proton-conducting medium for various electrochemical devices.*

**Key words:** polymeric ionic liquids, acid-base neutralization, proton exchange media, proton conductivity.