

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМЕНИ А. Н. НЕСМЕЯНОВА

На правах рукописи

УДК 541.64: 542.953.2: 542.953.5: 547.781.1-38

Шаплов Александр Сергеевич

**СИНТЕЗ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ИОННЫХ
ЖИДКОСТЯХ**

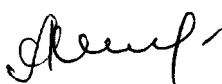
02.00.06 — высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва -2005



Работа выполнена в лаборатории конденсационных полимеров Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова РАН.

Научный руководитель:

Выгодский Яков Семенович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Киреев Вячеслав Васильевич
доктор химических наук, профессор

Васнев Валерий Александрович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

**Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН**

Защита состоится «31» марта 2005 г. в 10 часов на заседании Диссертационного совета К 002.250.02 в Институте элементоорганических соединений имени А. Н. Несмиянова РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмиянова РАН.

Автореферат разослан «26 февраля 2005 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета К 002.250.02,
Кандидат химических наук

Рабкина

Рабкина А.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Использующиеся в химическом синтезе растворители оказывают сильное, подчас решающее, влияние на кинетику и механизм реакции, строение и структуру образующихся соединений, а для полимеров и на их молекулярный вес. Однако, большинство растворителей, традиционно применяемых в поликонденсации - одном из основных методов синтеза полимеров, относится к легковоспламеняющимся, легколетучим и высокотоксичным соединениям. В связи с этим поиск новых, реакционных сред с регулируемым комплексом физико-химических свойств, представляется важной и актуальной задачей. Одним из активно развивающихся в последние годы подходов к решению этой проблемы является замена обычных растворителей на сверхкритические (диоксид углерода) или на ионные жидкости.

Ионные жидкости (ИЖ) - это низкоплавкие ($T_{пл} < 150^{\circ}\text{C}$) соли, которые состоят из объемного органического катиона и органического или неорганического аниона.

Сочетание таких свойств ИЖ, как очень низкое давление паров в широком интервале температур, малая токсичность, во всяком случае ряда из них, хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным органическим и неорганическим соединениям и каталитическим системам, делает их перспективными средами при создании «чистых» химических производств, а также для осуществления технологических рециклов и каталитических реакций.

Полученные экспериментальные данные, а также предложенные методы получения полимеров и синтеза ионных растворителей могут явиться стимулом для дальнейших исследований и иметь как чисто научное, так и прикладное значение.

Целью настоящей работы является установление возможности использования новых реакционных сред - ионных жидкостей в синтезе конденсационных полимеров.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методы синтеза ИЖ с определенным набором физико-химических свойств;
- изучить строение и свойства полученных органических солей;

- оценить эффективность ионных растворителей в различных поликонденсационных процессах, в том числе и полициклизации;
- систематически исследовать влияние ионной природы растворителя на особенности формирования и свойства полимеров.

Научная новизна работы и практическая ценность работы.

К началу данной работы имелись лишь отрывочные сведения о получении полимеров в ионных средах, главным образом по катализитической полимеризации олефинов и электрохимическому синтезу электропроводящих полимеров. В области поликонденсации такие сведения вообще отсутствовали. В этой связи новые данные об особенностях формирования конденсационных полимеров, систематическое исследование влияния природы ИЖ, ее катиона и аниона на степень завершенности процессов, формирование и молекулярный вес образующихся полимеров должны восполнить существующие пробелы в этой области химии ВМС и обладают несомненной новизной. В результате выполнения работы:

- Осуществлен синтез разнообразных по строению ионных жидкостей, принадлежащих к новому классу растворителей. Исследованы различные способы получения ИЖ на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазола, в том числе реакцией ионного обмена.
- С помощью методов РСА, ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии изучены строение и структура ионных растворителей. Впервые получены сокристаллы ИЖ с органическими веществами и исследована природа взаимодействия ионный растворитель-растворенное вещество. Методом ^1H ЯМР спектроскопии оценена реакционная способность органических веществ в среде ИЖ. При исследовании ряда ионных растворителей показано, что природа ИЖ существенно влияет на рК_a различных аминов, при этом наиболее сильное влияние оказывает анион, а величина основности анилина меняется в пределах 4 порядков ($\text{pK}_a=1,95 \div 5,92$).
- Впервые проведено исследование различных реакций поликонденсации в ИЖ. Установлено, что они представляют собой эффективные среды для синтеза высокомолекулярных полиимидов (ПИ), полиамидов (ПА), полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ), полиамидоимидов (ПАИ) и полигидразидов (ПГ).
- Показано, что существенное влияние на молекулярный вес образующихся полимеров оказывает природа ионных растворителей. Для получения

полимеров с высокой ММ необходим направленный подбор пары анион-катаион в применяемых ИЖ.

Продемонстрировано, что новые реакционные среды могут успешно служить альтернативой традиционным органическим растворителям в синтезе различных поликонденсационных полимеров.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Российской научно-технической конференции «Хардинские чтения» (Волгоград, 2001), 6th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Polymers "STEPI 6" (Montpellier, France, 2002), Всероссийской конференции "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе" (Улан-Удэ, 2002), 17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Workshop on Ionic Liquids (Rostock, Germany, 2002), 4th International Symposium "POLYCONDENSATION 2002" (Hamburg, Germany, 2002), MACRO Group UK International Conference On Polymer Synthesis (Warwick, UK, 2002), Europolymer Congress 2003 (Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2003), III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004), Международная конференция посвященная 50-ти летию ИНЭОС РАН «Modern trends in organoelement and polymer chemistry» (Москва, 2004), 11th International Conference on Polymers and Organic Chemistry (POC '04), (Prague, Czech Republic, 2004), American Chemical Society's Polymer Division International Workshop, "POLYCONDENSATION 2004" (Roanoke, USA, 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 6 статей, 1 обзор, тезисы 11 докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 4 глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы из 162 ссылок. Работа изложена на 164 страницах, включая 21 рисунок и 26 таблиц.

Основное содержание работы

1. Синтез и исследование ионных жидкостей

Соли 1,3-диалкилированного имидазола в зависимости от природы исходных реагентов были получены в одну или в две стадии.

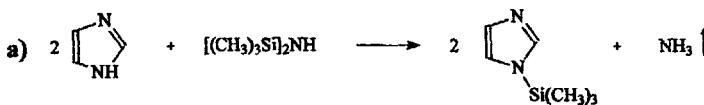
1.1. Одностадийный способ. Для синтеза ИЖ с асимметричным строением катиона имидазолия 1-метилимидазол подвергали кватернизации:



Hal = Br, I, Cl

R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, iC₄H₉, C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₁₂H₂₅, Si(CH₃)₃, PhCH₂

1.2. Двухстадийный способ. Для получения ИЖ с симметричным и несимметричным строением катиона из незамещенного имидазола был использован двухстадийный способ с промежуточным образованием N-алкил- или N-триметилсил- имидазола:



т.е. R₁ = C₃H₇, iC₃H₇, C₄H₉, iC₄H₉

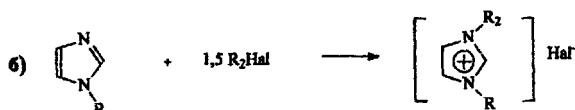
N-алкилимидазолы синтезировали депротонированием и алкилированием имидазола различными алкилбромидами. С учетом возможных различий в температурных режимах указанного процесса и природы депротонирующего агента были рассмотрены три варианта данной реакции; наиболее эффективной оказалась реакция этилата натрия с имидазолом в абсолютированном этаноле с последующим взаимодействием с алкилгалогенидами.

Вторая стадия синтеза ИЖ различного строения представляет собой кватернизацию N-замещенного имидазола:



Hal = Br, I, Cl

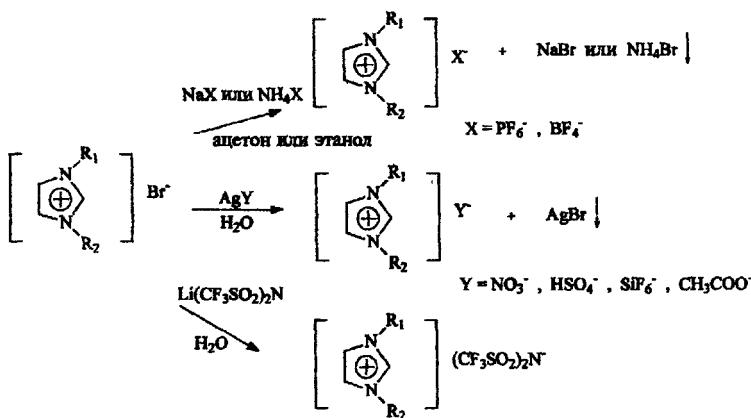
R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₁₂H₂₅, Si(CH₃)₃, PhCH₂



R = C₃H₇, iC₃H₇, C₄H₉, iC₄H₉

Hal = Br, Cl

13. Ионный обмен. Варьирование природы аниона осуществляли реакцией обмена в ацетоне или воде с использованием аммонийных, натриевых или серебряных солей:



Строение всех полученных ИЖ было установлено методами ¹Н-ЯМР, ИК-спектроскопии и элементным анализом.

1.4. Структура ионных жидкостей и их сокристаллов с органическими соединениями¹. Структуру и супрамолекулярную организацию различных ИЖ исследовали методом РСА. Были изучены различные соли имидазолия, пиридиния и хинолиния с Br, Cl и SbF₆ анионами. Установлено, что в этих соединениях основным типом межмолекулярных контактов являются взаимодействия С-Н...анион. Наиболее прочные взаимодействия наблюдаются для атомов Н имидазольного

¹ Эта часть работы выполнена совместно с к.х.н., с.н.с. Лысенко К.А. и асп. Головановым Д.Г. (лаб. рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН).

цикла, тогда как атомы Н алкильных заместителей практически не участвуют в образовании контактов такого рода. Исходя из этого, изменение длины алкильного заместителя приводит к различной супрамолекулярной организации в кристалле. Так, было найдено, что в ряду бромидных ИЖ реализуются различные типы кристаллических упаковок: цепи, слои, трехмерные каркасы.

Показано, что температура плавления ИЖ зависит от энергии анион...катионных контактов в кристалле: чем сильнее взаимодействие катиона с анионом (в особенности атома водорода H(2)), тем выше температура плавления ИЖ. Например, каждый катион в кристалле $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]\text{Br}$ участвует в 8 контактах с 5 анионами брома с расстоянием H...Br равным $2,79 - 3,06\text{\AA}$ (Рис.1). Наиболее прочный контакт образуется с участием атома водорода H(2), что является общим для всего ряда исследованных ИЖ. В кристаллической структуре $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]\text{Br}$ взаимодействия C-H...Br объединяют катионы и анионы в трехмерный каркас, в котором присутствуют бесконечные каналы, заполненные бутильными заместителями при атоме азота N(3) (Рис. 2).

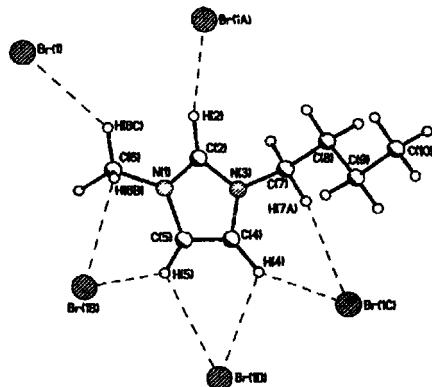


Рис. 1. Контакты CH...Br в кристалле $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]\text{Br}$.

Был получен сокристалл $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]\text{Br}$ с п-фенилендиамином (п-ФДА). Установлено, что при образовании сокристалла происходит снижение плотности кристалла и изменение конформации бутильного заместителя. Также наблюдается значительная перестройка системы контактов, создаваемых катионом (Рис.3): помимо контактов CH...Br в кристаллической структуре возникают контакты NH...Br, образуемые сольватированной молекулой с анионами брома. Таким образом, на примере изучения сокристалла ИЖ с п-ФДА были исследованы особенности взаимодействий растворитель-растворенное вещество.

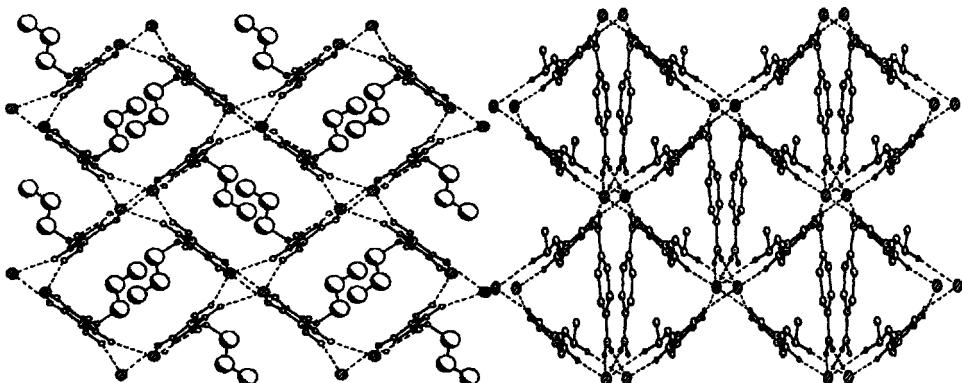


Рис. 2. Каналы в кристалле $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]\text{Br}$.
Бутильные заместители увеличены.
Атомы водорода, не участвующие в
образовании контактов, не показаны.

Рис. 3. Супрамолекулярная организация
молекул в сокристалле $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}]\text{Br}$ -
 $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$. Атомы водорода, не
участвующие в контактах, не показаны.

1.5. Реакционная способность аминов в ионных средах². В соответствии с поставленными в работе задачами ИЖ были предназначены для использования в синтезе полиамидов и полиимидов, получаемых с участием мономеров с аминогруппами. Поэтому, представлялась целесообразной оценка активности аминогрупп в ионных растворителях. Известно, что именно основность диаминов в той или иной реакционной среде влияет на кинетику поликонденсации и молекулярный вес образующегося полимера. Для определения основности в работе использовался метод ПМР-спектроскопии. По найденным значениям химического сдвига (δ) протонов NH_2 -групп аминов, растворенных в выбранном растворителе, были рассчитаны pK_{a1} по формуле:

$$\text{pK}_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{O}) = 12,80 - 1,62 * \delta^3$$

В качестве соединений, моделирующих ароматические и алифатические диамины, были выбраны анилин и н-бутиламин, соответственно. Полученные экспериментальные данные по химическим сдвигам протонов анилина в различных ИЖ, а также расчетные значения его основности представлены в табл. 1. Установлено, что положение полос аминогруппы, а следовательно и основность анилина, ощутимо зависят от природы ионного растворителя, а именно: чем слабее

² Эта часть работы выполнена совместно с д.х.н. Урманом Я.Г. (ОАО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»).

Субботин В.А., Гиттис С.С. Ароматические диамины - мономеры для полиамидов // Тула: Издательство Тульского государственного педагогического университета им. Л.Н. Толстого, 1998. С. 192.

взаимодействие анион...катион в ИЖ, тем больше рKa аминов; рKa аминов зависит от длины углеводородного заместителя только в случае ИЖ с симметричным строением катиона.

В указанных ионных растворителях была измерена также основность N-бутиламина (**pKa=9,16 в $[C_1C_3im]Br$**). Полученные данные показывают, что как и в молекулярных органических растворителях, в ИЖ алифатические амины намного основнее ароматических.

При сравнении рKa анилина в молекулярном растворителе - N-метилпирролидоне (МП) и в различных ИЖ было установлено, что в растворе бромидных ионных растворителей основность анилина ниже, чем в МП, тогда как в тетрафторборатных и бистрифлиламидах значительно выше.

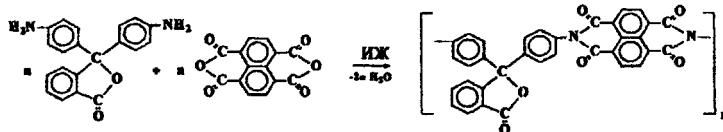
Таблица 1. Химические сдвиги протонов и рKa анилина в различных ИЖ *

№	Растворитель	орт-Н	мета-Н	пара-Н	NH ₂	pKa	Примечание
1	МП	6,62	6,96	6,45	4,97	4,75	Относительно тетраметилсилана (0,05)
2	$[1,3-(C_4)_2im]Br$	7,06	7,06	6,61	5,30	4,21	Относительно CH_3 групп (0,90)
3	$[1,3-(C_4)_2im]BF_4$	6,78	7,06	6,62	4,90	4,86	То же
4	$[1,3-(C_4)_2im](CF_3SO_2)_2N$	6,67	7,05	6,67	4,25	5,92	- " -
5	$[1,3-(C_4)_2im]NO_3$	6,86	7,04	6,58	5,07	4,59	- " -
6	$[1,3-(C_3)_2im]Br$	7,10	7,10	6,59	5,85	3,32	- " -
7	$[1,3-(C_6)_2im]Br$	7,07	7,07	6,58	6,04	3,01	- " -
8	$[1,3-(C_7)_2im]Br$	7,10	7,10	6,70	6,70	1,95	- " -
9	$[C_1C_3im]Br$	7,13	7,06	6,61	5,80	3,40	- " -
10	$[C_1C_4im]Br$	7,07	7,07	6,60	5,70	3,57	- " -
11	$[C_1C_4im]BF_4$	6,76	7,09	6,63	4,48	5,54	- " -
12	$[C_1C_5im]BF_4$	6,78	7,10	6,65	4,46	5,58	- " -
13	$[C_1C_6im]BF_4$	6,76	7,08	6,63	4,48	5,54	- " -
14	$[C_1C_7im]BF_4$	6,75	7,06	6,60	4,57	5,40	- " -

* 15 мас.% растворов анилина в растворителе, T = 40 °C.

2. Синтез полиимидов

2.1. Полиимиды с шестичленными имидными циклами. С целью определения эффективности ИЖ как реакционной и активирующей среды в синтезе ПИ была изучена поликлоконденсация диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты (ДА НТКК) с анилинфталеином (АФ):



Выбор данной реакционной системы как модельной был обусловлен тем, что из-за низкой реакционной способности указанного диангидрида в обычных органических растворителях (МП, нитробензол, м-крезол) без катализатора не удается синтезировать высокомолекулярные полиимиды в отсутствие катализатора (Табл. 2, №№ 13, 15). С другой стороны, анилинфталеин был использован в качестве диамина потому, что он - один из немногих ароматических диаминов, образующих растворимые полиимиды даже с шестичленными имидными циклами. Предполагалось также, что ИЖ может активировать поликонденсацию, о чем свидетельствуют результаты таблиц **2 + 4**.

Были изучены закономерности такой поликонденсации с использованием **[1,3-(C₄)₂im]Br** в качестве ИЖ, а именно влияние концентрации мономеров, температуры и продолжительности реакции. Найдено, что наиболее высокомолекулярный ПИ образуется при 180°C, за 9 часов при концентрации мономера 0,6 моль/л. В найденных оптимальных условиях была исследована поликлоконденсация ДА НТКК с АФ в ИЖ, отличающихся строением алкильного заместителя (Табл. 2), природой аниона (Табл. 3) и катиона (Табл. 4). Показано, что ММ ($\eta_{\text{спр}}$) образующегося ПИ зависит от природы используемой ИЖ, наилучшие результаты достигнуты в бромидных ионных растворителях с симметричным строением катиона, а именно в **[1,3-(C₂)₂im]Br**, **[1,3-(C₃)₂im]Br** и **[1,3-(изо-C₃)₂im]Br**.

Таблица 2. Влияние строения алкильных заместителей в катионе имидазолия на молекулярную массу ($\eta_{\text{лог}}$) ПИ на основе АФ и ДА НТКК*

№	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_3 \end{array} \right] \text{Br}^\ominus$			$\eta_{\text{лог}}^{\text{**}}$ дл/г ^{**}
	R ₁	R ₂	R ₃	
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	1,09
2	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	0,72
3	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	CH ₃	0,58
4	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	H	1,15
5	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	0,61
6	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	H	0,89
7	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	H	0,52
8	C ₇ H ₁₅	C ₇ H ₁₅	H	0,33
9	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	H	0,20
10	PhCH ₂	PhCH ₂	H	0,81
11	CH ₃	C ₃ H ₇	H	0,35
12	CH ₃	C ₄ H ₉	H	0,44
13 ^{***}	м-крезол			0,30
14 ^{***}	м-крезол (PhCOOH, 0,65			0,65
15 ^{***}	моль)			0,22
16 ^{***}	нитробензол			1,22
	нитробензол (PhCOOH, 0,65 моль)			

* Т = 180 °C, 9 часов, концентрация мономеров 0,6 моль/л

** Здесь и далее для раствора 0,05 г полимера в 10,0 мл МП при 25,0 °C.

** Для сравнения.

2.2. Полиимиды на основе различных мономеров. Эффективное использование в синтезе ПИ на основе мало активного диангидрида с шестичленными ангидридными циклами позволяло рассчитывать на успешное применение таких новых реакционных сред в поликонденсации с участием более реакционно способных диангидридов с пятичленными ангидридными группами, приводящих к образованию в частности и промышленных полиимидов, таких как Kapton H и Ultem. Синтез ПИ проводили с привлечением различных диаминов как ароматических, так и алифатических, и диангидридов ряда тетракарбоновых кислот:

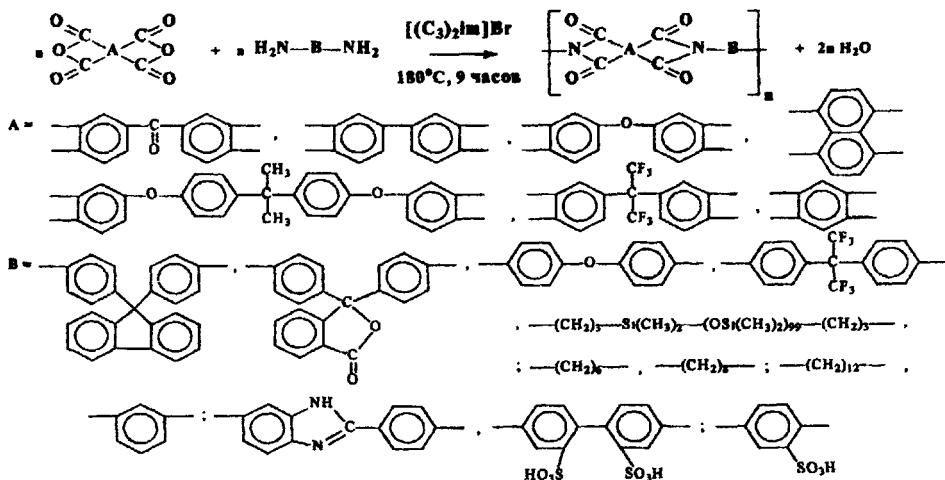


Таблица 3. Влияние природы аниона на молекулярную массу ($\eta_{\text{вог}}$) ПИ на основе АФ и ДА НТКК*

№	$\left[\text{R}_1-\text{N}^{\oplus}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_2)_2\text{N}^{\ominus} \right] \text{Y}^{\ominus}$			$\eta_{\text{вог}}, \text{дл/г}$
	R_1	R_2	Y^{\ominus}	
1	C_4H_9	C_4H_9	Br	0,61
2	C_4H_9	C_4H_9	I	и.р.
3	C_4H_9	C_4H_9	BF_4	0,24
4	C_4H_9	C_4H_9	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	0,17
5	C_4H_9	C_4H_9	PF_6	0,25
6	C_4H_9	C_4H_9	SiF_6	и.р.
7	C_4H_9	C_4H_9	NO_3	и.р.
8	C_4H_9	C_4H_9	HSO_4	и.р.
9	C_4H_9	C_4H_9	CH_3COO	0,10
10	CH_3	C_2H_5	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	0,16
11	CH_3	C_4H_9	BF_4	0,29
12****	C_3H_7	C_3H_7	Br	}
	C_4H_9	C_4H_9	BF_4	
				0,35

* $T = 180^{\circ}\text{C}$, 9 часов, концентрация мономеров 0,6 моль/л

** Нерастворимый полимер

*** Эквимольное соотношение указанных ИДК.

Таблица 4. Влияние природы катиона на молекулярную массу ($\eta_{\text{вног}}$) ПИ на основе АФ и ДА НТКК*

№	Катион	$\eta_{\text{вног}}, \text{дл/г}$
1		0,61
2		1,04
3		0,20
4		0,25

* $T = 180^{\circ}\text{C}$, 9 часов, концентрация мономеров 0,6 моль/л.

Хорошие результаты, достигнутые при синтезе «модельного ПИ» в $[1,3-(\text{C}_3)_2\text{im}]\text{Br}$, предопределили выбор данной ИЖ как реакционной среды для синтеза других ПИ. Поликонденсацию проводили в условиях, найденных оптимальными при получении указанного ПИ ($T = 180^{\circ}\text{C}$, 9 ч, концентрация мономеров 0,6 моль/л). Было показано, что $\eta_{\text{вног}}$ полученных в таких условиях ПИ лежит в интервале $0,42 \div 2,17 \text{ дл/г}$.

Представлял интерес также синтез ПИ с реакционноспособными группами, например, сульфокислотными, перспективных для использования в качестве протонпроводящих мембран. Взаимодействием сульфированных диаминов (2,2'-бензидиндисульфокислота и 2,5-диаминобензолсульфокислота) с диангидридами различных тетракарбоновых кислот в среде ИЖ получены высокомолекулярные пленкообразующие ПИ, причем синтез в ИЖ занимает меньше времени (9 ч), чем в традиционных реакционных средах (16-24 ч).

2.3. Активирующее влияние ионных жидкостей. Описанные выше результаты позволили заключить, что высокомолекулярные ПИ ($\eta_{\text{вног}} \geq 1 \text{ дл/г}$) образуются в ионной среде в отсутствие катализаторов, причем ИЖ активируют процесс полимерообразования. Поэтому представлялось целесообразным исследовать также влияние небольших добавок ИЖ на поликонденсацию в традиционных органических растворителях, использующихся в одностадийном

синтезе полиимидов, например, м-крезоле. Активирующую способность ионного растворителя изучали на примере реакции АФ и ДА НТКК.

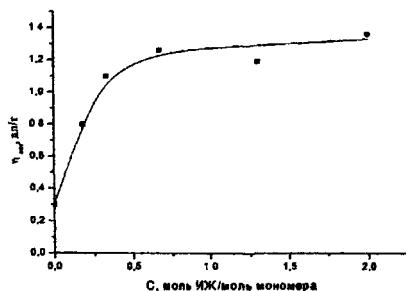
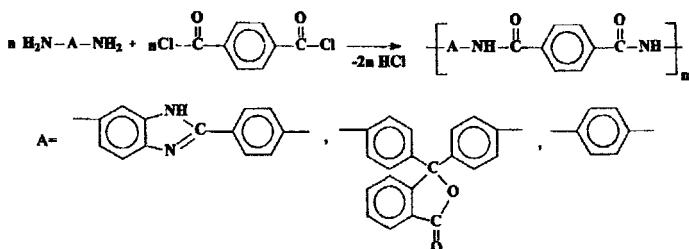


Рис.4. η_{dil} ПИ на основе АФ и ДА НТКК при синтезе в м-крезоле с добавлением различных количеств [1,3-(C₃)im] Вг.

Было установлено (Рис. 4), что добавление в реакционную среду даже небольших количеств ИЖ (0,2 \div 2,0 моль ИЖ/моль мономера) приводит к резкому повышению ММ ПИ по сравнению с полимером, синтезируемым в м-крезоле ($\eta_{\text{dil}} = 0,30$ дL/g).

3. Синтез полиамидов в ионных жидкостях

3.1. Поликонденсация диаминов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот. В данной работе было предпринято исследование по замене весьма токсичных аprotонных диполярных растворителей на ИЖ. По аналогии с условиями синтеза в аprotонных растворителях синтез ароматических ПА проводили в растворе ИЖ при невысоких температурах (0 \div 40°C):



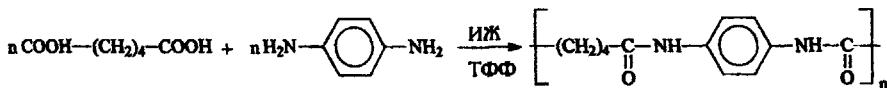
Изучение закономерностей образования ПА проводили на примере поликонденсации терефталоилхлорида и 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазола, содержащего имидазольный фрагмент, составляющий основу молекулы многих ИЖ, в том числе и использованных в

работе. 6 качестве ИЖ применяли **[1,3-(C₄)₂im]Br**. Изучение влияния концентрации мономеров и температуры реакции на ММ образующегося ПА, показало что наилучшие результаты ($\eta_{\text{внр}} = 0,82 \text{ дL/g}$) достигаются при концентрации реагирующих веществ 0,4 моль/л и температуре 40°C.

Исследование влияния природы ИЖ на $\eta_{\text{внр}}$ ПА проводили с использованием ионных растворителей, температуры плавления которых ниже указанной оптимальной температуры синтеза ПА. Обнаружено, что природа ионного растворителя влияет на ММ образующегося полимера. Наиболее высокомолекулярные полимеры получены в бромидных ИЖ с симметричным строением катиона и длиной алкильного заместителя C₃ + C₆ ($\eta_{\text{внр}} = 0,45 \div 0,82 \text{ дL/g}$).

3.2. Прямая поликонденсация дикарбоновых кислот и диаминов. Эффективным, хотя и менее распространенным способом получения ароматических ПА является прямая поликонденсация диаминов и дикарбоновых кислот в присутствии конденсирующих агентов (активаторов) при 80 \div 100°C. Представлялось интересным проанализировать возможность синтеза полiamидов в ИЖ таким способом.

В качестве исходных веществ были выбраны п-ФДА и адипиновая кислота (АК):



Их поликонденсацию проводили в ионном растворителе **[C₁C₃im]Br** в присутствии трифенилфосфита (ТФФ).

Было показано, что высокомолекулярный ПА ($\eta_{\text{внр}} = 0,91 \text{ дL/g}$) образуется в ионной среде при использовании указанного активирующего агента - ТФФ, без добавления органического основания (например, пиридина) и солей лития, обычно применяющихся в прямой поликонденсации в молекулярных растворителях.

Исследование влияния природы ионного растворителя (Табл. 5) на поликонденсацию п-ФДА и АК привело к заключению, что ММ ПА зависит от симметричности катиона ИЖ, строения алкильных заместителей, природы аниона. Лучшие результаты по синтезу полипропиленадипамида были достигнуты в **[C₁C₃im]Br** и **[C₁(i-C₃)im]Br**.

Изучали также прямую поликонденсацию других диаминов и дикарбоновых кислот в **[C₁C₃im]Br**. Реакцию проводили в найденных оптимальных условиях (T = 100°C, 2,5 ч, 2,25 моль ТФФ / 1 моль мономера, с = 0,4 моль/л). Установлено, что

при использовании алифатических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов в среде ИЖ/ТФФ образуются ПА с высокой ММ ($\eta_{\text{нор}} = 0,32 + 0,91 \text{ дL/g}$):

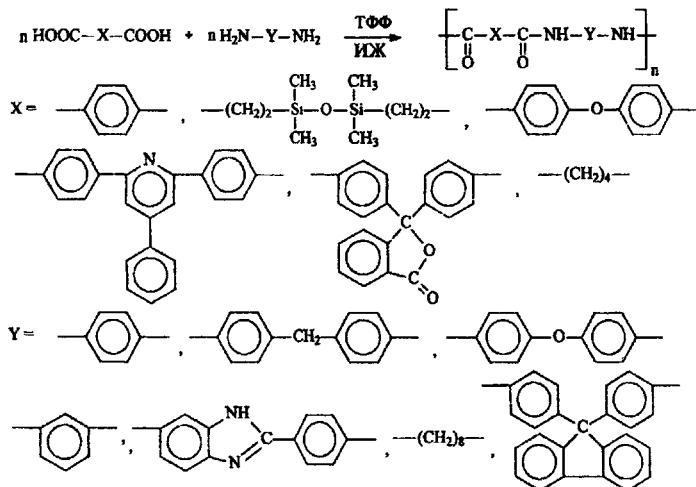


Таблица 5. Влияние природы ИЖ на ММ поли-*p*-фениленадипинамида*

№	$\left[\text{R}_1-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{N}^+\text{R}_2 \right] \text{Y}^-$			$\eta_{\text{нор}}, \text{дL/g}^{\text{**}}$
	R_1	R_2	Y^-	
1	CH_3	C_2H_5	Br^-	0,66
2	CH_3	C_3H_7	Br^-	0,91
3	CH_3	C_3H_7	Cl^-	0,31
4	CH_3	C_3H_7	BF_4^-	0,13
5	CH_3	C_3H_7	SiF_6^{2-}	0,22
6	CH_3	C_4H_9	Br^-	0,47
7	CH_3	C_5H_{11}	Br^-	0,53
8	CH_3	C_6H_{13}	Br^-	0,11
9	CH_3	C_7H_{15}	Br^-	0,37
10	CH_3	$\text{i-C}_3\text{H}_7$	Br^-	1,10
11	C_3H_7	C_3H_7	Br^-	0,54
12	C_4H_9	C_4H_9	Br^-	0,74
13	C_6H_{13}	C_6H_{13}	Br^-	0,82
14	<i>N</i> -метилшарролидон			0,73***

* 100°C, 2,5 ч, 2,25 моль ТФФ / 1 моль мономера, с = 0,4 моль/л.

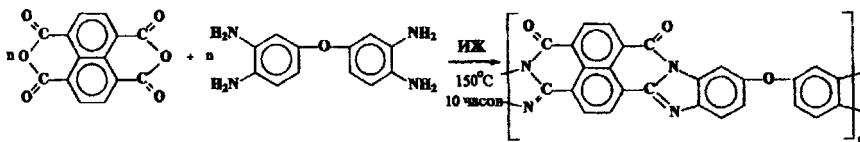
** Для раствора 0,05 г полимера в 10,0 мл H_2SO_4 при 25,0 °C.

*** Для сравнения (в присутствии 0,4 мас.% LiCl).

4. Синтез других полимеров в ионных жидкостях.

С учетом результатов, представленных выше (пп. 2 и 3), свидетельствующих о том, что ИЖ - эффективные реакционные среды в ряде важных поликонденсационных процессов, представляла интерес оценка возможности их эффективности в синтезе других классов конденсационных полимеров, также основанных на реакциях ацилирования.

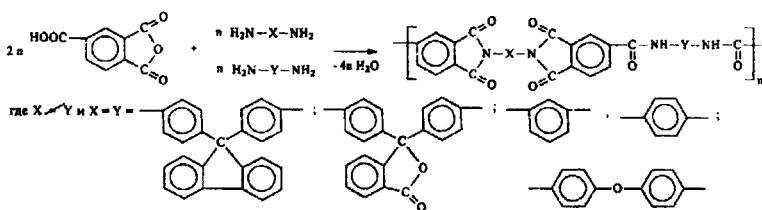
4.1. Полинафтоиленбензимидазолы. Один из основных способов получения ПНБИ заключается в одностадийной высокотемпературной полициклической конденсации диангидридов биснафталевых кислот и тетрааминов. Основываясь на данных, полученных при синтезе ПИ, одностадийную полициклизацию ДА НТКК и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида проводили в ИЖ с симметричным строением катиона и различной длиной цепи боковых заместителей:



В ионных растворителях, не содержащих катализатор, были получены ПНБИ, ММ которых была аналогична ($\eta_{\text{внр}} = 1,09 \text{ дL/g}$) или превышала ($\eta_{\text{внр}} = 2,71 \text{ дL/g}$) ММ соответствующего полимера, синтезированного в обычных молекулярных растворителях. При получении ПНБИ вновь была продемонстрировано, что варьированием строения ИЖ можно влиять на процесс полимерообразования.

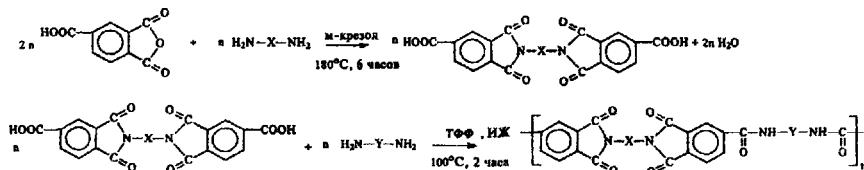
4.2. Полиамидоимиды. Принимая во внимание (см. пп. 2 и 3), что в ИЖ хорошо образуются как ПИ, так и ПА, представлялось также целесообразным объединение двух предложенных подходов в синтезе ПАИ.

Такие полимеры получали взаимодействием в $[\text{C}_1\text{C}_3\text{im}]\text{Br}$ тримеллитового ангидрида (ТМА) и ароматических диаминов в условиях, найденных нами ранее оптимальными для одностадийной высокотемпературной полициклизации (180 °C, 6-8 ч) и прямой поликонденсации (100 °C, 2 + 2.5 ч, ТФФ):

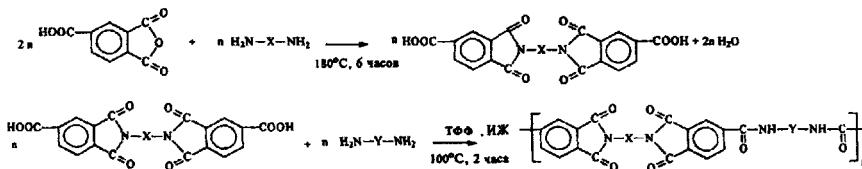


Были апробированы следующие три варианта поликонденсационного процесса:

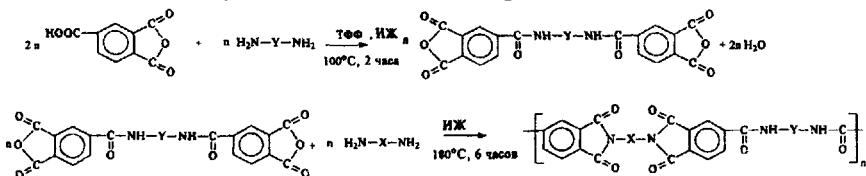
Вариант А. ПАИ получали в две стадии. На первой синтезировали в м-крезоле дикарбоновую кислоту, содержащую имидные циклы, и затем ее выделяли из реакционной среды. На второй стадии осуществляли взаимодействие полученной дикислоты и диамина в ИЖ:



Вариант Б. Двустадийный метод синтеза ПАИ. Сначала в ионном растворителе при 180 °C реакцией 2 моль ТМА и 1 моля диамина получали дикарбоновую кислоту с имидными циклами. После этого без выделения её из реакционной среды, при 100 °C добавляли активатор (ТФФ) и проводили прямую поликонденсацию с диамином:



Вариант В. Одностадийный способ. Первоначально в ионном растворителе прямой конденсацией получали соответствующий диангидрид с диамидными фрагментами, последующая реакция которого с диамином одностадийной высокотемпературной поликлиматизацией приводит к образованию имидных фрагментов соответствующего целевого полимера⁴:

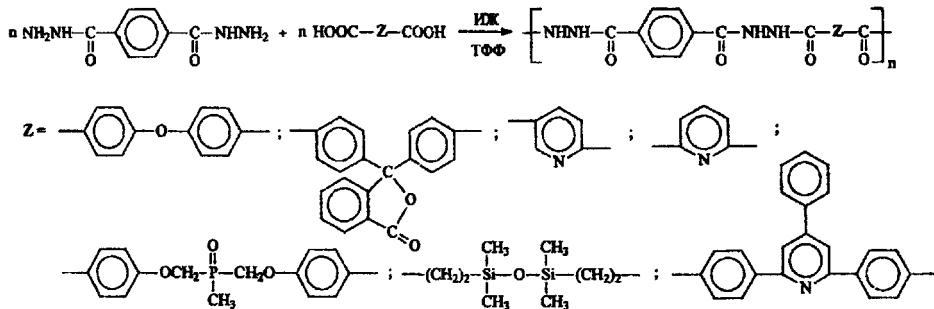


⁴ Представленная схема не отражает всей совокупности реакций на каждой стадии.

Установлено, что $\eta_{\text{вног}}$ ПАИ, полученных в соответствии с указанными схемами, составляет **0,41 \div 1,41** дL/г. Таким образом, было продемонстрировано, что в среде **[C₁C₃im]Br/TФФ** при сочетании одностадийной высокотемпературной поликликализации и прямой поликонденсации, образуются ароматические ПАИ с высокой ММ и хорошими термическими и прочностными свойствами.

4.3. Полигидразиды. Известно, что прямая поликонденсация дикарбоновых кислот и их дигидразидов приводит к образованию высокомолекулярных пленко- и волокнообразующих полимеров. Результаты прямой поликонденсации диаминов и дикарбоновых кислот в ИЖ (п. 3.2.), явились предпосылкой для изучения в ионной среде и синтеза полигидразидов (ПГ).

Исследовали синтез ПГ на основе дигидразида терефталевой кислоты (ДГ ТФК) и различных дикарбоновых кислот. Поликонденсацию проводили в течение 3 ч при 140°C в смеси **[C₁C₃im]Br** с ТФФ, при мольном соотношении ТФФ/мономер 2,25 : 1 и концентрации исходных веществ 0,4 моль/л:



Было изучено взаимодействие ДГ ТФК с различными дикарбоновыми кислотами: ароматическими, алифатическими, а также содержащими N, P и Si-гетероатомы. Показано, что высокомолекулярные ПГ ($\eta_{\text{вног}} = 0,72 \div 1,32$ дL/г) образуются с использованием ароматических дикарбоновых кислот. Таким образом, продемонстрирована применимость ИЖ в синтезе ароматических ПГ, при этом отпадает необходимость использования пиридина и соли лития, присутствие которых необходимо в синтезе таких полимеров в традиционных средах.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлена возможность использования ИЖ в различных реакциях поликонденсации. Показано, что они представляют собой перспективные реакционные среды для синтеза высокомолекулярных полиимидов, полиамидов, полинафтоиленбензимидазолов, полиамидоимидов и полигидразидов и могут служить эффективной альтернативой традиционным органическим молекулярным растворителям.
2. Исследован ряд способов образования ИЖ на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазола, в том числе реакцией ионного обмена. Найдено, что наиболее эффективным методом получения ИЖ является N-алкилирование N-замещенных имидазолов. Осуществлен синтез большого количества (80) ИЖ высокой чистоты, принадлежащих к новому классу растворителей.
3. Методом РСА изучена структура ионных растворителей. Установлено, что на температуру плавления солей 1,3-диалкилиимидазолия влияет наличие в кристаллической структуре взаимодействий катион..анион. Впервые получен сокристалл ИЖ с п-фенилендиамином и исследована природа взаимодействия ионный растворитель-растворенное вещество.
4. Впервые методом ^1H ЯМР спектроскопии оценена основность аминов в растворе ИЖ. Показано, что природа ИЖ существенно влияет на основность аминов, причем наиболее сильное влияние оказывает анион, в зависимости от которого pK_a анилина меняется на 4 порядка.
5. Изучены основные закономерности образования полиимидов, позволившие определить оптимальные условия поликонденсации и получить полиимиды с высокой ММ. Установлено существенное влияние природы ионных растворителей на молекулярный вес полиимидов. Установлено, что ИЖ оказывают активирующее влияние на синтез полиимидов в традиционных органических растворителях.
6. Реакцией дихлорангидридов дикарбоновых кислот с различными диаминами в ряде ИЖ получены высокомолекулярные полиамиды и изучены основные закономерности их образования.

7. Найдены оптимальные условия синтеза полиамидов и полигидразидов прямой поликонденсацией в смеси ИЖ/трифенилfosфит. В ионной среде высокомолекулярные полиамиды и полигидразиды различного строения получены с использованием трифенилfosфита в отсутствие органического основания (например, пиридина) и солей лития.
8. При исследовании образования в ионных растворителях полинафтоиленбензимидазолов найдено, что благодаря высокой термической и химической устойчивости ИЖ в них возможно успешное проведение высокотемпературной поликонденсации.
9. Установлено, что при комбинировании одностадийной высокотемпературной поликликализации и прямой поликонденсации в ИЖ образуются ароматические полиамидоимиды с высокой ММ и хорошими термическими и прочностными свойствами.

Рентгеноструктурные исследования выполнены Лысенко К.А. и Головановым Д.Г. (Лаб. Рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН). Термогравиметрические исследования полимеров и ионных жидкостей проведены Бузиным М.И. (Лаб. Физики полимеров ИНЭОС РАН). Спектральные исследования выполнены Урманом Я.Г. (ОАО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»), Комаровой ЛИ (Лаб. молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН), Стрелковой Т.В. и Годовиковым И.А. (Лаб. ЯМР ИНЭОС РАН). Физико-механические испытания пленок исследовались Казанцевой В.В. (Лаб. полимерных материалов ИНЭОС РАН). Термомеханические кривые полимеров снимались Чайкой Е.М. (Лаб. физики полимеров ИНЭОС РАН). ММ полимеров определялись Дубровиной Л.В. (Лаб. физической химии полимеров ИНЭОС РАН). Работа проведена при финансовой поддержке **РФФИ** (грант № 03-03-33176).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов, «Ионные жидкости - новые перспективные среды для органического синтеза и синтеза полимеров» // *Высокомол. Соед.*, Сер.С, 2001, Т.43, №12, С.2350-2368.

2. Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов, «Синтез полимеров в ионных жидкостях - новых реакционных средах» // *Докл. Акад. Наук*, 2001, Т.381, № 5, С. 634-363.
3. Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, "Ionic Liquids as novel reaction media for condensation polymers synthesis" // *Macromol. Rapid. Commun.*, 2002, V.23, P.676-680.
4. Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin and Ya.G. Urman, "Implementation of Ionic Liquids as green reaction and activating media for polycondensation processes" // *Polymer*, 2004, V.45, no. 15, P.5031-5045.
5. E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov and Ya. S. Vygodskii, "Direct polycondensation in Ionic Liquids" // *Eur. Polym. J.*, 2004, V.40, no.9, P.2065-2075.
6. D.G. Golovanov, K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin, Ya.S. Vygodskii, E. I. Lozinskaya and A.S. Shaplov, "Cocrystal of an Ionic Liquid with organic molecule as a mimic of Ionic Liquid solution" // *Crystal Growth and Design*, 2005, V.5, no.1, P.337-340.
7. D.G. Golovanov, K.A. Lyssenko, M.Yu. Antipin, Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya and A.S. Shaplov, "Extremely short C-H...F contacts in the crystal of 1-methyl-3-propyl-imidazolium **SiF₆** - the reason of unexpected high melting point for Ionic "Liquid"" // *Cryst Eng. Comm.*, 2005, V.7, no.6, P.53-56.
8. Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов, «Синтез полимеров в ионных жидкостях - новых реакционных средах» // *Российская научно-техническая конференция «Харбинские чтения»*, Волгоград, 2001, С.119.
9. Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, E.E. Said-Galiev, "The synthesis of condensation polymers in new reaction media" // *6th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Polymers "STEPI 6"*, Montpellier, France, 2002, CI.9.
10. Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов, "Синтез полимеров в ионных жидкостях" // *Всероссийская конференция "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе"*, Улан-Удэ, 2002, С.46.
11. Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, "Ionic Liquids as new reaction media for condensation polymers synthesis" // *17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Workshop on Ionic Liquids*, Rostock, Germany, 2002, P.317.
12. Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, "Polycondensation in Ionic Liquids as new reaction media" // *4th International Symposium "POLYCONDENSATION 2002"*, Germany, Hamburg, 2002, P.22.

13. Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, E.E. Said-Galiev, "The synthesis of condensation polymers in new reaction media" // *MACRO Group UK International Conference On Polymer Synthesis, Warwick United Kingdom, 2002*, P. CL28.
14. Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, O.A. Mel'nik, "Ionic Liquids as New Ecologically Benign Reaction Media for Polymer Synthesis" // *Europolymer Congress 2003, Stockholm, Sweden, 2003, Book of oral presentations*.
15. Я.С. Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов, О.А. Мельник, "Ионные жидкости - новые реакционные среды для синтеза полимеров", Ш Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004», Москва, 2004, С. 107.
16. A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya, Ya.S. Vygodskii, "Direct polycondensation in ionic liquids" // *Международная конференция посвященная 50-ти летию ИНЭОСРАН «Modern trends in organoelement and polymer chemistry», Москва, 2004*, P. 83.
17. Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, "Utilization of Ionic Liquids as New Ecologically Friendly Reaction Media - New Way to Polymer Synthesis" // *11th International Conference on Polymers and Organic Chemistry (POC '04), Prague, Czech Republic, 2004, 0009*.
18. Yakov S. Vygodskii, A.S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, " Synthesis, characterization of ionic liquids and their application in polymer synthesis" // *American Chemical Society's Polymer Division International Workshop, "POLYCONDENSATION 2004", Roanoke, USA, 2004* (speak abstract 5).

Отпечатано в ООО «Компания Спутник+»

ПД № 1-00007 от 25.06.2000 г.

Подписано в печать 24.02.2005

Тираж 110 экз. Усл. печ. л. 1,38

Печать авторефератов 730-47-74, 778-45-60

02.00

2/16(1,2,3)

70