

Член-корреспондент НАН Украины В.В. Шевченко<sup>1</sup>,  
М.А. Гуменная<sup>1</sup>, А.В. Стрюцкий<sup>1</sup>, В.В. Трачевский<sup>2</sup>,  
Н.С. Клименко<sup>1</sup>, В.Ф. Королович<sup>3</sup>, П.А. Ледин<sup>3</sup>, В.В. Цукрук<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

<sup>2</sup>Технический центр НАН Украины, Киев

<sup>3</sup>Технологический институт Джорджии, Атланта, США

E-mail: valshevchenko@yandex.ru

## Гидроксилсодержащие протонные ионные жидкости с двумя типами основных центров

*Реакцией бутилглицеридилового эфира с 1-(3-аминопропил)имидазолом получен 1-((3-(1H-имидазол-1-ил)пропил)амино)-3-бутоксипропан-2-ол, содержащий два типа основных центров – имидазольный и алифатический аминный, отличающихся основностью. Последующей частичной (50%) либо полной нейтрализацией основных центров этансульфокислотой получены гидроксилсодержащие протонные ионные жидкости. Идентификация синтезированных соединений проведена методами ИК и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Установлено, что в ионных жидкостях с частично нейтрализованными основными центрами происходит образование многоцентровых водородных связей с быстрой миграцией протонов между указанными центрами по механизму внутримолекулярного и межмолекулярного переноса. Полученные соединения представляют интерес как мономеры для синтеза высокомолекулярных ионных жидкостей.*

**Ключевые слова:** ионные жидкости, основность, степень нейтрализации, протонный обмен.

Органические ионные жидкости (ИЖ) вызывают значительный научный и практический интерес в связи с их высокой ионной проводимостью, сочетающейся с химической и электрохимической стабильностью, широким электрохимическим окном, низкими горючестью и давлением насыщенных паров, высокой растворяющей способностью и др. [1]. Они представляют собой жидкие при комнатной температуре или низкоплавкие соли, содержащие по крайней мере один органический катион [2]. В зависимости от типа ионной группы ИЖ подразделяются на протонные, апротонные и цвиттер-ионные [3]. Особый интерес представляют протонные ИЖ, образующиеся при реакции нейтрализации органических кислот и оснований Бренстеда. Уникальная способность к переносу протонов в развитой сетке водородных связей обуславливает высокую протонную проводимость таких систем в отсутствие молекул воды и определяет перспективу их использования в современных электрохимических устройствах [3].

Реакционноспособные ИЖ заложены в основу для синтеза нового типа электролитных систем – полимерных аналогов ИЖ [4]. Сочетание свойств ИЖ со свойствами полимерных

систем открыло новые области использования полимерных электролитов [5]. Однако в данном направлении исследований основное внимание уделено синтезу ИЖ, способных к цепной полимеризации, с последующим получением и изучением структуры и свойств карбоцепных полимерных аналогов ИЖ на их основе [6]. Гораздо менее изучены реакционноспособные ИЖ для синтеза полимеров методом ступенчатой полимеризации (поликонденсации). Описаны, например, апротонные ИЖ, содержащие в своем составе ионно-жидкостные группы имидазольного, триазольного и др. типов в сочетании со вторичными и третичными аминогруппами [7–9], а также алифатических четвертичных аммониевых групп в сочетании с третичными аминными и первичными гидроксильными группами [10]. Характерной особенностью строения апротонных ИЖ, рассмотренных в [7, 8], является наличие двух типов основных центров (гетероциклический фрагмент и алифатическая аминная группа). Реакционноспособные протонные ИЖ такого типа к настоящему времени не описаны. Отметим, что перевод в ионное состояние обоих основных центров открывает новые возможности регулирования свойств ИЖ, особенно в плане их ионной проводимости.

Реакция между эпоксидной группой и первичной аминной группой представляет несомненный интерес для синтеза способных к поликонденсации как протонных, так и апротонных ИЖ указанного типа. В рамках развиваемого нами направления синтеза реакционноспособных ИЖ, их олигомерных и полимерных аналогов [11–13] целью данного исследования является синтез гидроксилсодержащих протонных ИЖ, имеющих два типа различных основных центров, и изучение особенностей их протонирования при взаимодействии с этансульфоокислотой.

**Экспериментальная часть.** *Материалы.* 1-(3-аминопропил)имидазол (“Aldrich”,  $\geq 97\%$ ), бутилглицидиловый эфир (“Aldrich”,  $\geq 97\%$ ), этансульфоокислота (“Aldrich”,  $95\%$ ), уксусный ангидрид (“Aldrich”,  $\geq 99\%$ ) использовали без дополнительной очистки; олигооксиэтиленгликоль ММ = 1000 (PEG-1000, “Aldrich”) высушивали при пониженном давлении. Бензол и ацетон перегоняли перед применением.

*Синтез BGE-Im.* К раствору 8,60 г (0,0667 моль) 1-(3-аминопропил)имидазола в 4 мл бензола при перемешивании и температуре  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  прикапывали 2,24 г (0,0167 моль) бутилглицидилового эфира. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании и нагревании в течение 8 ч. Растворитель, а также непрореагировавшие бутилглицидиловый эфир и избыток 1-(3-аминопропил)имидазола удаляли при пониженном давлении. Полученное вещество представляет собой вязкую жидкость коричневого цвета. Содержание аминогрупп, определенное титрованием: рассчитано –  $11,0\%$ , найдено –  $10,8\%$ . Выход: 3,11 г ( $73\%$ ).

ИК спектр:  $\nu$  C–O–C ( $1110\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu$  C–H связей  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  ( $2867\text{--}2956\text{ см}^{-1}$ ),  $\delta$  C–H связей  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  ( $1460\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu$  C–H имидазольного ядра ( $3111\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu$  C–C имидазольного ядра,  $\delta$  NH ( $1510\text{--}1664\text{ см}^{-1}$ ),  $\nu$  OH и  $\nu$  NH ( $3006\text{--}3701\text{ см}^{-1}$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ): 0,87 ( $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_3\text{--O--}$ , 3H); 1,29 ( $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{--O--}$ , 2H), 1,46 ( $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--}$ , 2H), 1,80 ( $\text{--NH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--Het}$ , 2H), 2,42 ( $\text{--CH(OH)--CH}_2\text{--NH--}$ , 2H), 2,54 ( $\text{--NH--CH}_2\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{--Het}$ , 2H), 3,29 ( $\text{--O--CH}_2\text{--CH(OH)--}$ , 2H), 3,36 ( $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{--CH}_2\text{--O--}$ , 2H), 3,62 ( $\text{--CH}_2\text{--CH(OH)--CH}_2\text{--}$ , 1H), 3,99 ( $\text{--NH--}(\text{CH}_2)_2\text{--CH}_2\text{--Het}$ , 2H), 4,69 (NH, 1H), 6,87 ( $\text{--N--}(\text{CH}_2\text{--})\text{--CH=CH--N=}$ , 1H), 7,15 ( $\text{--N--}(\text{CH}_2\text{--})\text{--CH=CH--N=}$ , 1H), 7,59 ( $\text{=N--CH=N--}$ , 1H) м.д.

*Синтез*  $[BGE-H-Im]^+[C_2H_5SO_3]^-$ . К раствору 0,52 г (0,0020 моль) BGE-Im в 0,5 мл ацетона при перемешивании прибавляли 0,23 г (0,0020 моль) этансульфонокислоты. Раствор выдерживали при комнатной температуре и перемешивании в течение 6 ч. Растворитель удаляли при 40 °С и пониженном давлении. Полученное вещество представляет собой вязкую жидкость коричневого цвета. Выход: 0,74 (99 %).

ИК спектр:  $\nu$  C–O–C (1110  $cm^{-1}$ ),  $\nu$  S=O (1039, 1184  $cm^{-1}$ ),  $\nu$  C–H связей  $CH_2$ ,  $CH_3$  (2871–2958  $cm^{-1}$ ),  $\delta$  C–H связей  $CH_2$  и  $CH_3$  (1460  $cm^{-1}$ ),  $\nu$  C–H имидазольного и имидазолиевого ядра (3112  $cm^{-1}$ ),  $\nu$  C–C имидазольного и имидазолиевого ядра,  $\delta$  NH,  $NH^+$ ,  $NH_2^+$  (1514–1645  $cm^{-1}$ ),  $\nu$  OH и  $\nu$  NH,  $NH^+$ ,  $NH_2^+$  (3008–3708  $cm^{-1}$ ).

$^1H$  ЯМР (DMSO- $d_6$ ): 0,87 ( $CH_3-(CH_2)_3-O^-$ , 3H), 1,07 ( $CH_3-CH_2-SO_3^-$ , 3H), 1,31 ( $CH_3-CH_2-(CH_2)_2-O^-$ , 2H), 1,47 ( $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O^-$ , 2H), 2,06 ( $-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Het$ , 2H), 2,44 ( $CH_3-CH_2-SO_3^-$ , 2H), 2,80–2,89 ( $-NH-CH_2-(CH_2)_2-Het^+$ ,  $-CH(OH)-CH_2-NH^-$ , 4H), 3,01 ( $-CH(OH)-CH_2-NH_2^+$ , 2H), 3,29 ( $-NH_2^+-CH_2-(CH_2)-Het$ , 2H), 3,39 ( $-O-CH_2-CH(OH)-$ , 2H), 3,45 ( $CH_3-(CH_2)_2-CH_2-O^-$ , 2H), 3,89 ( $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ , 1H), 4,07 ( $-NH-(CH_2)_2-CH_2-N(Het)$ , 2H), 6,95 ( $-N(-CH_2)-CH=CH-N=$ , 1H), 7,22 ( $-N(-CH_2)-CH=CH-N=$ , 1H), 7,73 ( $=N-CH=N-$ , 1H) м.д.

*Синтез и характеристикацию*  $[BGE-2H-Im]^{2+}2[C_2H_5SO_3]^-$ ,  $[BGE-N(COCH_3)-HIm]^+[CH_3COO]^-$  и  $[BGE-N(COCH_3)-HIm]^+[C_2H_5SO_3]^-$  осуществляли по аналогичной методике.

*Методы исследования.* ИК спектры снимали на спектрофотометре TENSOR 37 FT-IR в спектральной области 600–4000  $cm^{-1}$ ,  $^1H$  ЯМР спектры – на спектрометре Varian VXR-400 МГц с использованием в качестве растворителя DMSO- $d_6$ .

**Результаты и их обсуждение.** Реакция между эпоксидной и первичной аминной группами приводит к образованию вторичной аминной и гидроксильной групп, обеспечивая необходимую бифункциональность получаемого соединения. При использовании же аминоксодержащих ионно-жидкостных прекурсоров (как правило, аминоксодержащих гетероциклов), открывается возможность синтеза реакционноспособных ИЖ с двумя типами основных центров в своем составе.

В связи с этим нами для синтеза (схема приведена ниже) указанного типа протонных ИЖ в качестве исходных соединений использованы бутилглицидиловый эфир и 1-(3-аминопропил)имидазол. При избытке последнего реакция между этими реагентами приводит к образованию 1-((3-(1H-имидазол-1-ил)пропил)амино)-3-бутоксипропан-2-ола (BGE-Im), содержащего гидроксильную группу, а также два основных центра – вторичную алифатическую аминогруппу и имидазольный фрагмент. Поскольку данные центры имеют различную основность (для сравнения значения  $pK_a$  близких по строению сопряженных кислот ди-*n*-бутиламина и *N*-метилимидазола составляют соответственно 11 и 7), представляло интерес исследование особенностей протонирования этих соединений этансульфонокислотой. Отметим, что сульфокислоты используются при получении полимерных кислотно-основных протонообменных мембран для топливных элементов [14]. Нейтрализацию BGE-Im этансульфонокислотой проводили из расчета как на один ( $[BGE-H-Im]^+[C_2H_5SO_3]^-$ ), так и на оба основных центра ( $[BGE-2H-Im]^{2+}2[C_2H_5SO_3]^-$ ).

Для защиты вторичной аминогруппы от протонирования проведено ее ацилирование искусственным ангидридом с образованием уксуснокислой соли  $[BGE-N(COCH_3)-HIm]^+[CH_3COO]^-$ . В последующей реакции с этансульфонокислотой осуществлена замена ацетат-аниона на этан-

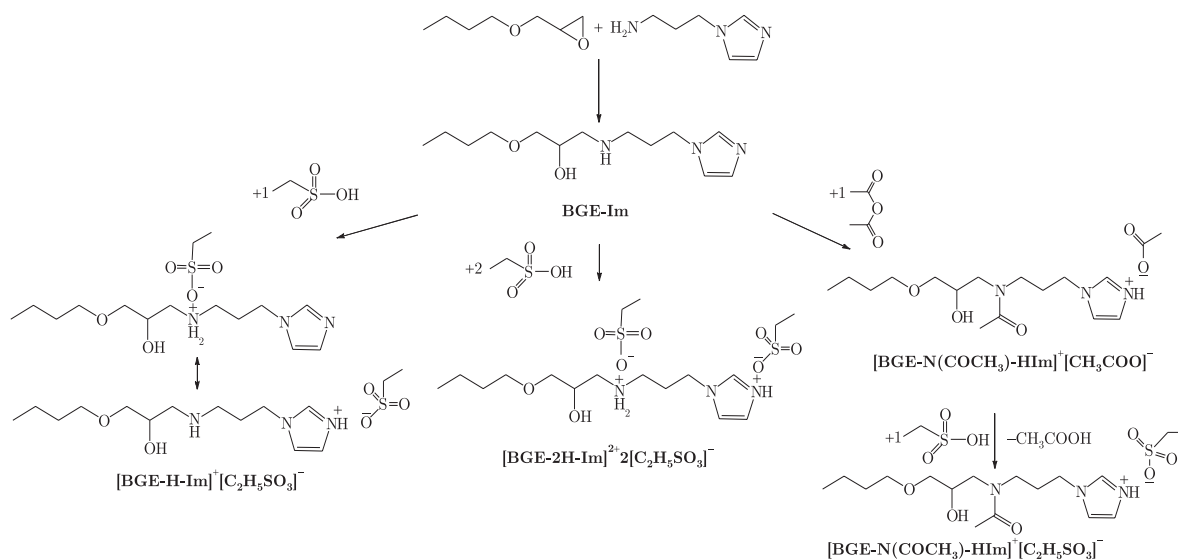


Схема синтеза гидроксилсодержащих протонных ионных жидкостей с двумя типами основных центров

сульфониевый  $\text{BGE-N}(\text{COCH}_3)\text{-HIm}^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ . Идентификация полученных соединений проведена методами ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии.

Продукты описанных превращений являются вязкими жидкостями коричневого цвета, растворимыми в спирте, воде, ДМФА, ДМСО, хлороформе, ацетоне (кроме  $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ ), ТГФ (кроме  $[\text{BGE-H-Im}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$  и  $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ ).  $\text{BGE-Im}$  растворяется в бензоле,  $[\text{BGE-N}(\text{COCH}_3)\text{-HIm}]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$  – в этилацетате.

ИК спектры полученных соединений подобны и характеризуются полосами поглощения валентных колебаний эфирных связей ( $\nu \text{C-O-C}$ ,  $1109\text{--}1110 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C-H}$  связей метильных и метиленовых групп ( $\nu \text{C-H}$  связей  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ,  $2867\text{--}2960 \text{ см}^{-1}$ ), деформационных колебаний  $\text{C-H}$  связей метильных и метиленовых групп ( $\delta \text{C-H}$  связей  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ,  $1450\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$ ), валентных колебаний  $\text{C-N}$  связей гетероциклического ядра ( $\nu \text{C-N}$  имидазольного или имидазолиевого (т.е. протонированного) ядра,  $3111\text{--}3114 \text{ см}^{-1}$  или две полосы:  $3066\text{--}3068$  и  $3136\text{--}3139 \text{ см}^{-1}$ ), валентных колебаний  $\text{C-C}$  гетероциклического ядра, которые перекрываются с полосой деформационных колебаний аминогрупп в основной и солевой формах ( $\nu \text{C-C}$  имидазольного или имидазолиевого ядра,  $\delta \text{NH}$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  ( $1427\text{--}1664 \text{ см}^{-1}$ )), валентных колебаний гидроксильных и аминогрупп в основной и солевой формах ( $\nu \text{OH}$  и  $\nu \text{NH}$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $3006\text{--}3712 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1).

В спектрах соединений, содержащих в качестве противоиона этансульфонокислоту, обнаружены полосы поглощения валентных колебаний  $\text{S=O}$  групп ( $\nu \text{S=O}$ ,  $1039$ ,  $1182\text{--}1184 \text{ см}^{-1}$ ), а в спектрах соединений, содержащих ацетамидную группу и ацетат-анион – полосы поглощения карбонильных групп ( $\nu \text{C=O}$ ,  $1625\text{--}1627 \text{ см}^{-1}$ ).

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре исходного  $\text{BGE-Im}$  (рис. 2) присутствуют сигналы протонов метильных ( $0,87$  м.д.,  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-O-}$ ) и метиленовых ( $1,29$  м.д.,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-O-}$ ;  $1,46$  м.д.,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  и  $3,36$  м.д.,  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ) групп бутильных фрагментов,

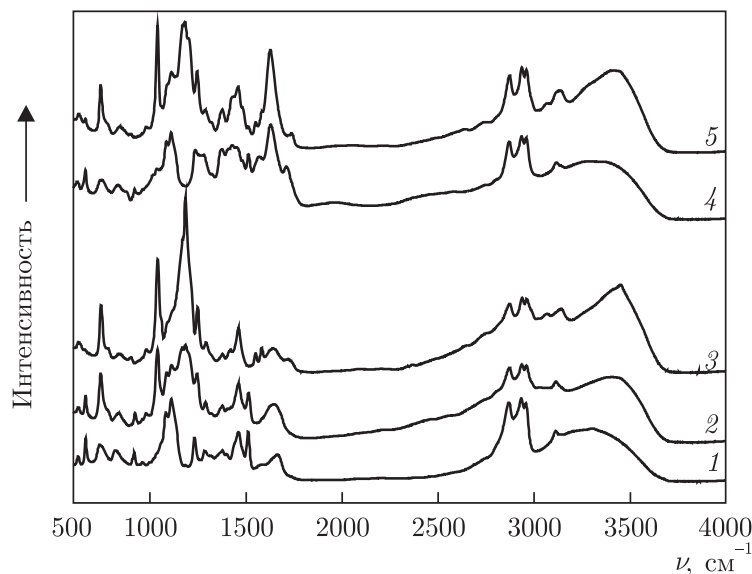


Рис. 1. ИК спектры ионных жидкостей: 1 – BGE-Im; 2 –  $[\text{BGE-N-Im}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ ; 3 –  $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ ; 4 –  $[\text{BGE-N}(\text{COCH}_3)\text{-NIm}]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ ; 5 –  $[\text{BGE-N}(\text{COCH}_3)\text{-NIm}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$

метиленовых групп пропиленовых фрагментов (1,80 м.д.,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Het}$ ; 2,54 м.д.,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Het}$  и 3,99 м.д.,  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{Het}$ ), метиленовых групп в  $\alpha$ -положении к вторичной аминогруппе (2,42 м.д.,  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ) и в  $\alpha$ -положении к атому кислорода эфирной группы (3,29 м.д.,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ ), а также протонов CH группы в  $\alpha$ -положении к гидроксильной группе (3,62 м.д.,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ ). Кроме того, в спектре наблюдаются сигналы протонов вторичной аминогруппы при 4,69 м.д. и гетероцикла в диапазоне 6,87–7,59 м.д.

Частичная нейтрализация исходного соединения BGE-Im этансульфокислотой обуславливает изменения в  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 3, а): проявляются сигналы протонов этансульфонатного аниона (1,07 м.д.,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$  и 2,44 м.д.,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ ), наблюдаются сигналы равной интегральной интенсивности протонов метиленовых групп в  $\alpha$ -положении к вторичной аминогруппе как в основной (2,80–2,89 м.д.,  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Het}^+$ ), так и протонированной (3,01 м.д. ( $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+$ ) и 3,29 м.д. ( $-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Het}$ )) формах, что свидетельствует о существовании равновесия между основной и протонированной формами аминогруппы. При этом сигналы протонов имидазольного ядра незначительно (на 0,1 м.д.) смещены в область слабого поля в сравнении с исходным BGE-Im, что указывает на формирование положительно заряженных гетероциклов. Кроме того, в спектре  $[\text{BGE-N-Im}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$  вследствие протонирования исчезает сигнал протонов вторичной аминогруппы при 4,69 м.д., но появляется уширенный сигнал в области 5,4–5,8 м.д., соответствующий, очевидно, лабильным протонам [15], участвующим в быстром обмене между основными центрами.

При ацилировании вторичной аминогруппы BGE-Im в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре  $[\text{BGE-N}(\text{COCH}_3)\text{-NIm}]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$  исчезает сигнал протона аминогруппы и сигналы протонов метильных групп как образуемых ацетамидных фрагментов (2,00 м.д.,  $-\text{N}(\text{COCH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Het}^+$ ), так и ацетат-анионов (1,88,  $\text{CH}_3-\text{COO}^-$ ) проявляются в суперпозиции с сигналами протонов ме-

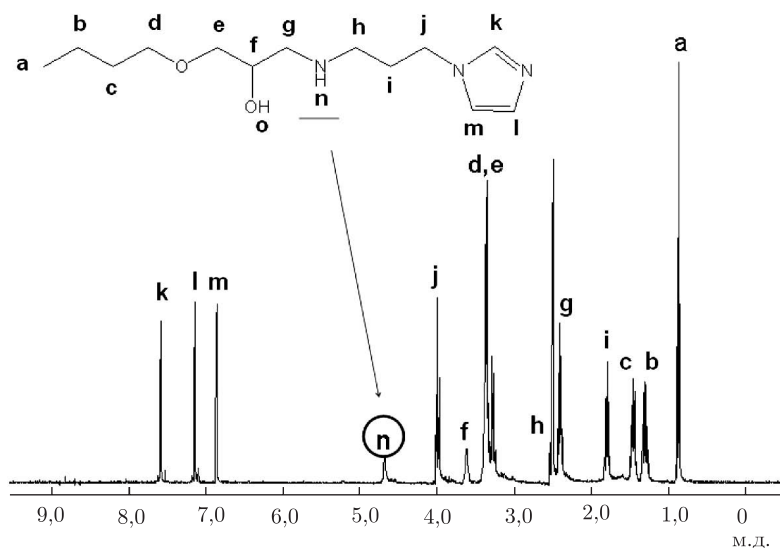


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ) спектр BGE-Im

тиленовых групп в  $\beta$ -положении к ацетамидной группе ( $-\text{N}(\text{COCH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Het}^+$ ) (рис. 4, а). Сигналы протонов метиленовых групп, находящихся в  $\alpha$ -положении к атому азота амидной группы, вследствие ее электроакцепторного действия сдвигаются в сторону слабого поля (до 3,23–3,38 м.д. для фрагментов  $-\text{N}(\text{COCH}_3)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Het}^+$  и  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}(\text{COCH}_3)-$  от 2,54 м.д. ( $-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Het}$ ) и 2,42 м.д. ( $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ) для аналогичных фрагментов исходного BGE-Im).

Отметим, что сигналы протонов имидазольного ядра, как единственно возможного акцептора протонов в составе  $[\text{BGE}-\text{N}(\text{COCH}_3)-\text{HIm}]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ , и BGE-Im идентичны, несмотря на кислотно-основное преобразование. Однако замена ацетат-аниона в составе  $[\text{BGE}-\text{N}(\text{COCH}_3)-\text{HIm}]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$  на этансульфонат-анион (см. рис. 4, б) вызывает значительный сдвиг сигналов протонов гетероциклов в слабое поле вследствие протонирования. В спектрах  $[\text{BGE}-\text{N}(\text{COCH}_3)-\text{HIm}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$  и  $[\text{BGE}-\text{N}(\text{COCH}_3)-\text{HIm}]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$  эти сигналы находятся в области 7,43–8,65 м.д. и 6,87–7,63 м.д. соответственно. Следует отметить, что сигналы протонов имидазольного ядра частично протонированного соединения  $[\text{BGE}-\text{H-Im}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$  находятся в области сильного поля (6,95–7,73 м.д.) в сравнении с  $[\text{BGE}-\text{N}(\text{COCH}_3)-\text{HIm}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$  (7,43–8,65 м.д.) и BGE-Im (6,87–7,59 м.д.), что указывает на определенную степень вовлечения имидазольных колец в межмолекулярный и внутримолекулярный протонный обмен в составе соединения  $[\text{BGE}-\text{H-Im}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ .

При полной нейтрализации BGE-Im этансульфокислотой в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре полученного соединения  $[\text{BGE}-2\text{H-Im}]^{2+}+2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$  (см. рис. 3, б) проявляются сигналы протонов этансульфонатного аниона (1,11 м.д.,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$  и 2,48 м.д.,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ ), а сигналы протонов метильных ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$ , 0,88 м.д.) и метиленовых (1,33 м.д.,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ , 1,48 м.д.,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) групп бутильных фрагментов как исходного BGE-Im, так и продукта реакции  $[\text{BGE}-\text{H-Im}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$  близки, тогда как для сигналов остальных протонов наблюдается дальнейший сдвиг в сторону слабого поля. В спектре данного соединения, как и в случае соединения  $[\text{BGE}-\text{H-Im}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ , отсутствуют сигналы



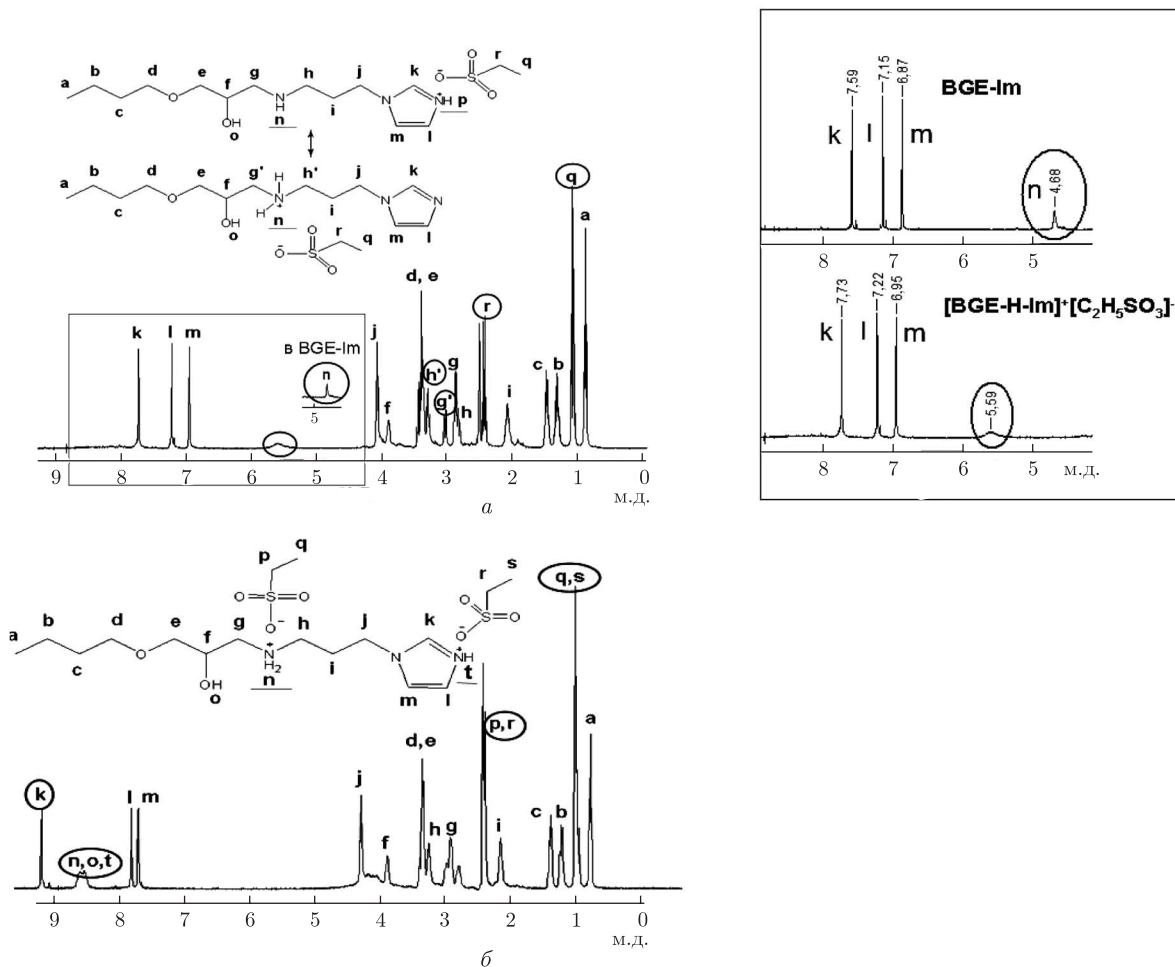


Рис. 3. <sup>1</sup>H ЯМР (DMCO-*d*<sub>6</sub>) спектры [BGE-H-Im]<sup>+</sup>[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (а), [BGE-2H-Im]<sup>2+</sup> 2[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (б)

протонов вторичной аминогруппы, а сигналы протонов метиленовых групп в α-положении к аминогруппе сдвинуты в область слабого поля, что свидетельствует о протонировании аминогруппы. Спектры [BGE-2H-Im]<sup>2+</sup> 2[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и [BGE-N(COCH<sub>3</sub>)-HIm]<sup>+</sup>[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> в области 7–10 м.д., характеристичной для имидазолиевых катионов, подобны, причем сигналы протонов имидазольных ядер [BGE-2H-Im]<sup>2+</sup> 2[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> сдвинуты в область более слабого поля по сравнению с последним, что свидетельствует об их полном протонировании. В спектре данного соединения в области 8,51–8,58 м.д. дополнительно к гидроксильным группам присутствуют сигналы протонов, локализованных на обоих основных центрах после нейтрализации.

Отметим, что при полной нейтрализации основных центров BGE-Im образуются монофункциональные ИЖ, которые можно использовать в качестве концевых групп для синтеза олигомерных протонных ИЖ, как предложено в [12], или для введения в боковую цепь ионно-жидкостной функции взаимодействием с реакционноспособными полимерами. Формирование же полимерной цепи можно проводить за счет реакций вторичной аминной и гидроксильной групп BGE-Im, а последующее введение ионной функции осуществляется

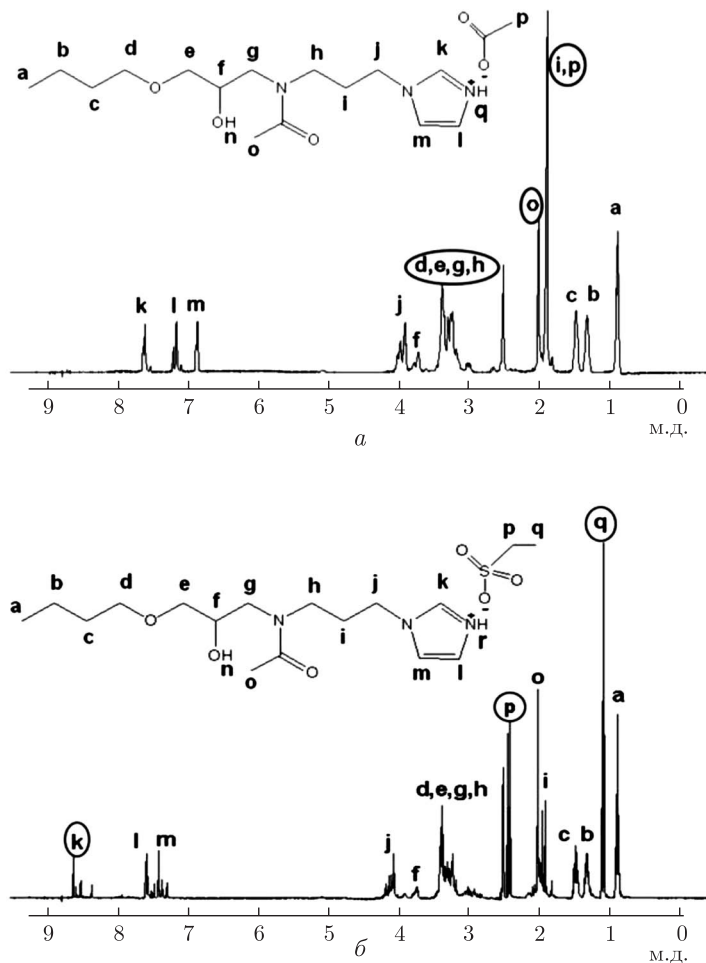


Рис. 4.  $^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ) спектры  $[\text{BGE-N}(\text{COCH}_3)\text{-HIIm}]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$  (а) и  $[\text{BGE-N}(\text{COCH}_3)\text{-HIIm}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$  (б)

полимераналогичными превращениями с помощью соответствующих реакций нейтрализации или кватернизации по имидазольному фрагменту. В случае же сохранения основности атома азота после вхождении его в полимерную цепь открывается возможность увеличения содержания ионных групп при их сочетании в основной и боковой цепях полимера.

Таким образом, предложен метод синтеза способных к реакциям конденсации протонных ИЖ, характеризующихся наличием двух типов отличающихся по основности центров – имидазольного и алифатического аминного. Использование таких соединений для синтеза высокомолекулярных соединений открывает новые возможности дизайна полимерной цепи и регулирования свойств ионсодержащих олигомеров и полимеров. Установлено, что при различной степени нейтрализации синтезированного типа ИЖ этансульфокислотой происходит образование многоцентровых водородных связей с быстрой миграцией протонов между указанными центрами по механизму внутримолекулярного и межмолекулярного переноса.

*Данное исследование выполнено при поддержке National Science Foundation DMR 1505234 and CBET-1402712 grants (США).*



## Цитированная литература

1. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids // Chem. Rev. – 2015. – **115**, Iss. 13. – P. 6357–6426.
2. Ferraz R., Prudêncio C., Vieira M., Fernandes R., Noronha J.P., Petrovski Z. Ionic liquids synthesis – methodologies// Organic. Chem. Curr. Res. – 2015. – **4**, Iss. 1. – E 139, 2 p.
3. Wojnarowska Z., Paluch M. Recent progress on dielectric properties of protic ionic liquids // J. Phys. Condens. Matter. – 2015. – **27**, Iss. 7. – 073202.
4. 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 Ya.S. Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids // Polym. Sci. Ser. B. – 2013. – **55**, Iss. 3–4. – P. 122–138.
5. Green O., Grubjesic S., Lee S., Firestone M.A. The design of polymeric ionic liquids for the preparation on functional materials // J. Macromol. Sci., Polymer Rev. – 2009. – **49**, Iss. 4.– P. 339–360.
6. Yuan J., Meccerreyes D., Antonietti M. Poly(ionic liquid)s: An update // Prog. Polym. Sci. – 2013. – **38**, Iss. 7. – P.1009–1036.
7. Reddy P.N., Padmaja P., Reddy B.V.S., Rambabu G. Ionic liquid/water mixture promoted organic transformations // RSC Advances. – 2015. – **5**. – P. 51035–51054.
8. Ratti R. Ionic liquids: synthesis and applications in catalysis // Advances in Chemistry. – 2014. – **2014**. – 729842, 16 p.– <http://dx.doi.org/10.1155/2014/729842>.
9. He X., Chan T. H. Structurally defined imidazolium-type ionic oligomers as soluble/solid support for peptide synthesis // Org. Lett. – 2007. – **9**, Iss. 14. – P. 2681–2684.
10. Wang L., Li H., Li P. Task-specific ionic liquid as base, ligand and reaction medium for the palladium-catalyzed Heck reaction // Tetrahedron. – 2009. – **65**, Iss. 1. – P. 364–368.
11. 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**, Iss. 16. – P. 3349–3359.
12. 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**, Iss. 5. – P. 583–592.
13. 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**, Iss. 23. – P. 12570–12596.
14. Shevchenko V. V., Stryutskii A. V., Klimenko N.S. Polymeric organic-inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol-gel method // Theor. Exp. Chem. – 2011. – **47**, Iss. 2. – P. 67–92.
15. Shevchenko V. V., Stryutskii A. V., Bliznyuk V.N., Klimenko N.S., Shevchuk A. V., Lysenkova E. A., Gomza Yu.P. Synthesis, structure, and properties of anhydrous organic-inorganic proton exchange membranes based on sulfonated derivatives of octahedral oligosilsesquioxanes and  $\alpha,\omega$ -di(triethoxysilyl) oligo(oxyethylene urethane urea) // Polym. Sci. Ser. B. – 2014. – **56**, Iss. 2. – P. 216–228

## References

1. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. Chem. Rev., 2015, **115**, Iss. 13: 6357–6426.
2. Ferraz R., Prudêncio C., Vieira M., Fernandes R., Noronha J.P., Petrovski Z. Organic. Chem. Curr. Res., 2015, **4**, Iss.1: E 139.
3. Wojnarowska Z., Paluch M. J. Phys. Condens. Matter, 2015, **27**, Iss. 7: 073202.

4. 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 Ya. S. Polym. Sci. Ser. B, 2013, **55**, Iss. 3–4: 122–38.
5. Green O., Grubjesic S., Lee S., Firestone M. A. J. Macromol. Sci., Polym. Rev., 2009, **49**, Iss. 4: 339–360.
6. Yuan J., Meccerreyes D., Antonietti M. Prog. Polym. Sci., 2013, **38**, Iss. 7: 1009–1036.
7. Reddy P. N., Padmaja P., Reddy B. V. S., Rambabu G. RSC Advances, 2015, **5**: 51035–51054.
8. Ratti R. Advances in Chemistry, 2014, **2014**: 729842, doi: 10.1155/2014/729842.
9. He X., Chan T. H. Org. Lett., 2007, **9**, Iss. 14: 2681–2684.
10. Wang L., Li H., Li P. Tetrahedron, 2009, **65**, Iss. 1: 364–368.
11. 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. Polymer, 2014, **55**, Iss. 16: 3349–3359.
12. 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. Polym. Sci. Ser. B, 2014, **56**, Iss 5: 583–592.
13. Xu W., Ledin P. A., Shevchenko V. V., Tsukruk V. V. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, **7**, Iss. 23: 12570–12596.
14. Shevchenko V. V., Stryutskii A. V., Klimenko N. S. Theor. Exp. Chem., 2011, **47**, Iss. 2: 67–92.
15. Shevchenko V. V., Stryutskii A. V., Bliznyuk V. N., Klimenko N. S., Shevchuk A. V., Lysenkov E. A., Gomza Yu. P. Polym. Sci. Ser. B, 2014, **56**, Iss 2: 216–228.

*Поступило в редакцію 09.02.2016*

Член-кореспондент НАН України **В.В. Шевченко<sup>1</sup>**, **М.А. Гуменна<sup>1</sup>**,  
**О.В. Стрюцький<sup>1</sup>**, **В.В. Трачевський<sup>2</sup>**, **Н.С. Клименко<sup>1</sup>**,  
**В.Ф. Королович<sup>3</sup>**, **П.А. Ледин<sup>3</sup>**, **В.В. Цукрук<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

<sup>2</sup>Технічний центр НАН України, Київ

<sup>3</sup>Технологічний інститут Джорджії, Атланта, США

*E-mail:* valshevchenko@yandex.ru

## Гідроксилвмісні протонні іонні рідини з двома типами основних центрів

*Реакцією бутилгліцидилового етеру з 1-(3-амінопропіл)імідазолом отримано 1-((3-(1H-імідазол-1-іл)пропіл)аміно)-3-бутоксипропан-2-ол, що містить два типи основних центрів – імідазольний та аліфатичний амінний, які відрізняються основністю. Наступною частковою (50%) або повною нейтралізацією основних центрів етансульфокислотою отримано гідроксилвмісні протонні іонні рідини. Ідентифікацію синтезованих сполук проведено методами ІЧ та <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії. Встановлено, що в іонних рідинах із частково нейтралізованими основними центрами утворюються багатоцентрові водневі зв'язки зі швидкою міграцією протонів між вказаними центрами за механізмом внутрішньомолекулярного та міжмолекулярного переносу. Отримані сполуки становлять інтерес як мономери для синтезу високомолекулярних іонних рідин.*

**Ключові слова:** іонні рідини, основність, ступінь нейтралізації, протонний обмін.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko**<sup>1</sup>,  
**M. A. Gumennaya**<sup>1</sup>, **A. V. Stryutsky**<sup>1</sup>, **V. V. Trachevsky**<sup>2</sup>,  
**N. S. Klymenko**<sup>1</sup>, **V. F. Korolovych**<sup>3</sup>, **P. A. Ledin**<sup>3</sup>, **V. V. Tsukruk**<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

<sup>2</sup>Technical Center of the NAS of Ukraine, Kiev

<sup>3</sup>Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA

*E-mail:* valshevchenko@yandex.ru

## Hydroxylic protic ionic liquids with two types of basic centers

*1-((3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)amino)-3-butoxypropan-2-ol comprising two basic centers of different basicities, which are imidazole and aliphatic amine, is obtained by the reaction of butyl glycidyl ether with 1-(3-aminopropyl)imidazole. The further partial (50 %) or complete neutralization of the obtained compound resulted in protic ionic liquids (IL) containing hydroxyl groups. The identification of synthesized compounds is carried out by using IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. It is found that the formation of multicenter hydrogen bonds with the rapid proton migration between these centers according to the mechanism of intramolecular and intermolecular transfer in bulk of the IL containing partially neutralized main centers occurs. The obtained compounds are of interest as monomers for the synthesis of macromolecular ionic liquids.*

**Keywords:** ionic liquids, basicity, extent of neutralization, proton exchange.