

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

ФРЕЙМАН ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ


**СИНТЕЗ НОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ
КАЛИКС[4]АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ**

1.4.6 – Химические науки (профиль Электрохимия)


**Научный доклад об основных результатах научно-квалификационной
работы**

Научный руководитель:  / канд. хим. наук, зав. лабораторией

Винюков Алексей Владимирович

Рецензент:  / канд. хим. наук, старший научный сотрудник

Сангинов Евгений Александрович

Рецензент:  / канд. хим. наук, зав. лабораторией

Левченко Алексей Владимирович

Актуальность работы

Уже не одно десятилетие учёными всего мира ведётся разработка и усовершенствование альтернативных источников энергии, что является одной из самых приоритетных задач для нашей цивилизации. Выработка электроэнергии, полученной на тепловых электростанциях, а также огромное число бензиновых автомобилей во всём мире приводит к загрязнению окружающей среды, а также глобальному потеплению [1], что заставляет учёных придумывать новые способы получения «зелёной» энергии, а также способов её хранения. Для этого используются различные виды химических источников тока (ХИТ), которые в общем случае состоят из двух электродов и электролита между ними. Наиболее перспективными электролитами являются полимерные, твёрдые (ТЭл) и полимерные (ПЭл), над внедрением которых в ХИТ сейчас работают учёные по всему миру [2]. Большой интерес вызывает каликс[4]аренсульфоокислота (СК4) как в качестве индивидуального катионпроводящего электролита, так и в качестве «билдинг» блока для получения полимерных электролитических мембран на ее основе, что обусловлено высокой протонной проводимости (до 0.1 См/см) [3], сопоставимой с проводимостью большинства других известных образцов электролитов [3]. Несмотря на высокую протонную проводимость СК4, ограничением для её использования в составе ХИТ является её высокая растворимость в воде, и в настоящее время СК4 находит своё применение только как твердотельный электролит для потенциометрических сенсоров [4],[5]. В связи с чем нами было предложено ряд подходов к получению олиго- и полимерных материалов на основе СК4, имеющих сопоставимую протонную проводимость, со снижением растворимости в воде, путём «иммобилизации» молекул СК4 на полимерную основу. Одним из предлагаемых нами подходов является использование α,ω -дигалогенпроизводных алканов для «сшивания» сульфированных каликс[n]аренов, полученных *in situ* с получением бис-

каликс[4]аренсульфоокислот с различной длиной алкиленового «спейсера». Необходимо отметить, что получение таких материалов сопряжено с рядом трудностей, которые в первую очередь связаны с практически полным отсутствием синтетических подходов к получению олигомерных и полимерных материалов на основе СК4, а также с отсутствием достаточного количества данных по этой тематике в научной литературе. Вследствие чего разработка методов синтеза новых катионпроводящих материалов на основе СК4 с заданными функциональными свойствами, безусловно, является актуальным как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы заключалась в разработке новых способов синтеза катионпроводящих органических электролитов на основе 25,26,27,28-тетрагидрокси-5,11,17,23-тетрасульфокаликс[4]арена и изучение их протонной проводимости.

Основные **задачи** состояли в следующем:

- Разработка методики получения бис-каликс[4]аренсульфоокислот с различной длиной алкиленового мостика:
 - Разработка методики получения несульфированных бис-каликс[4]аренов с различной длиной алкиленового мостика;
 - Разработка методики сульфирования бис-каликс[4]аренов с различной длиной алкиленового мостика.
- Изучение протонной проводимости бис-каликс[4]аренсульфоокислот при разных температурах;

Научная новизна

Разработана оригинальная методика синтеза несурьфированных бис-каликс[4]аренов с длиной алкиленового «алкиленового» спейсера.

Разработана методика непрямого сурьфирования бис-каликс[4]аренов с длиной разной длиной алкиленового «спейсера».

Впервые были получены и охарактеризованы ранее не описанные бис-каликс[4]аренсурьфокислоты с пропиленовым и бутиленовым «спейсером».

Впервые была измерена протонная проводимость бис-каликс[4]аренсурьфокислот и установлена температурная зависимость их протонной проводимости от длины алкиленового мостика.

Теоретическая и практическая значимость

В рамках работы были разработаны методики синтеза нового класса электролитов на основе СК4 - бис-каликс[4]аренсурьфокислот с различной длиной алкиленового мостика. Оригинальная двухстадийная методика синтеза заключалась в получении несурьфированного бис-каликс[4]арена на первой стадии, с последующим сурьфированием в мягких условиях с использованием хлорсурьфоновой кислоты на второй стадии. Исследование физико-химических свойств полученных соединений показало, что бис-каликс[4]аренсурьфокислоты имеют сопоставимую протонную проводимость в сравнении с исходной СК4, при значениях относительной влажности (RH) выше 32%, при этом имеют на порядок меньшую растворимость в воде. Что указывает на перспективность продолжения работ в данном направлении. Было установлено влияние выбора основания и длины дигалогенпроизводного на скорость и выход в реакции образования несурьфированного бис-каликс[4]арена.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022»; 16-ое Международное Собрание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» 2022; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» 2023 г., Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 тезисов докладов. Основные результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях:

1. Фрейман В.М., Князева А.А., Винюков А.В., Добровольский Ю.А., Разработка эффективной процедуры синтеза одномостиковых бис-каликс[4]аренов с различной длиной алкиленового спейсера // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2022, секция Химия. — Издательство Перо Москва, 2022. — С. 623–623.
2. Винюков А.В., Фрейман В.М., Князева А.А. Синтез новых протонпроводящих материалов на основе сульфированных бис-каликс[4]аренов // Тезисы докладов IV Workshop Водородная маевка 28 апреля - 2 мая 2022 года, п. Мезмай, Россия. — Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: Лик, 2022. – 42 с, 2022. — С. 23–24.
3. Фрейман В.М., Князева А.А., Винюков А.В., ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ БИС-КАЛИКС[4]АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТ // 16-ое Международное Собрание «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела», Черногоровка, 27.06.2022 - 03.07.2022.

4. Фрейман В.М., Князева А.А, Потенциометрические газовые сенсоры для определения содержания непредельных углеводородов в атмосфере воздуха // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов2023», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2023. – 121 МБ. [Электронное издание];
5. Винюков А.В., Фрейман В.М., Мамонтов М.А. Князева А.А. Синтез и изучение транспортных свойств бис-каликс[4]аренсульфокислот // Тезисы докладов V Workshop Водородная маевка 26 апреля - 1 мая 2023 года, п. Мезмай, Россия. — Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: Лик, 2023. – 37 с. 2023. – С. 19.;
6. Фрейман В.М., Фрейман А.С., Князева А.А., Мамонтов М.А., Винюков А.В. Использование бис-каликс[4]аренсульфокислот в качестве твёрдого электролита для потенциометрических сенсоров на водород // Тезисы докладов XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», 17-21 сентября 2023 г., г. Екатеринбург;
7. Фрейман В.М., Фрейман А.С., Князева А.А. Влияние влажности воздуха на отклик потенциометрических сенсоров на основе бис-каликс[4]аренсульфокислот в качестве твёрдого электролита // Тезисы доклада на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов2024», секция «Химия», 12-26 апреля 2024 г., М.: Издательство «Перо», 2024. – 57 МБ. [Электронное издание].

Личный вклад автора.

Диссертант принимал активное участие в поиске и анализе литературы по теме исследования. Совместно с научным руководителем зав. лабораторией, к.х.н. Винюковым А.В. были сформулированы задачи

исследования, разработаны методики проведения экспериментов. Автор принимал участие в подготовке и проведении синтезов веществ, необходимых для выполнения работы, выборе методов исследования, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке и написании научных публикаций и докладов научных конференций. Вся синтетическая работа, а также большая часть электрохимических исследований полученных материалов проведены лично автором. Проверку чистоты, полученных соединений методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса проводили в АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН в отделе ЯМР к.х.н. Черняка А.В., проведение HRMS анализа у к.х.н. Козловского В.И.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень её новизны, сформулированы цель и основные задачи исследования.

В первой главе проведён анализ литературы, посвященной проблеме создания новых протонпроводящих электролитов для современных ХИТ и сенсоров. Сделан литературный обзор по видам электролитов, применяемых в современных электрохимических устройствах, каликс[4]аренам, несulфированным бис-каликс[4]аренам и методикам их получения. Проанализированы способы sulфирования органических соединений, в особенности ароматических с различными заместителями. Рассмотрены способы sulфирования каликс[4]аренов, О-алкилированных различными заместителями. В главе рассмотрены проблемы sulфирования бис-каликс[4]аренов, сшитых одним алкиленовым мостиком и приведена малоэффективная методика синтеза бис-каликс[4]арена, сшитого этиленовым мостиком, указаны недостатки данной методики.

Во второй главе описывается экспериментальная часть работы. Перечислены используемые реактивы и оборудование, описаны методики синтеза несulфированных бис-каликс[4]аренов с длиной алкиленового

мостика от 2 до 6 $-(CH_2)-$ групп, приведены методики синтеза бис-каликс[4]аренсульфокислот с длиной алкиленового мостика с длиной от 2 до 4 $-(CH_2)-$ групп (Рисунок 1). Описаны методы физико-химических исследований, использованных в работе: ядерный магнитный резонанс (ЯМР), масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS), анализ твердотельных электролитов методом электрохимического импеданса, синхронный термический анализ (СТА).

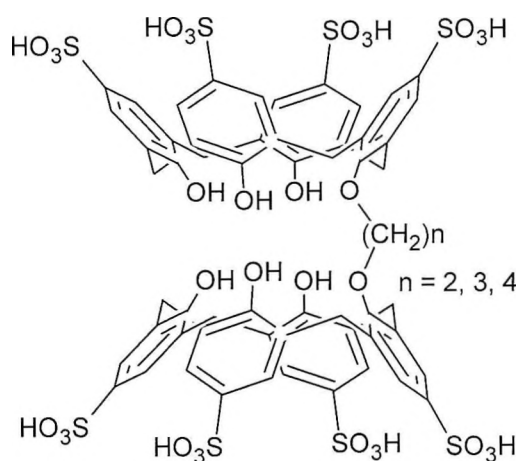


Рисунок 1 - Структура бис-каликс[4]аренсульфокислот

На первом этапе работы проводились синтезы по получению бис-каликс[4]аренсульфокислот путём сшивания двух молекул каликс[4]аренсульфокислоты. Для этого получались литиевые, натриевые и калиевые соли СК4 как *in situ*, так и с предварительным выделением солей в чистом виде и дальнейшем их использовании в синтезах. Все проводимые исследования не дали желаемого результата, в связи чем было решено вначале получать несulfированные бис-каликс[4]арены с различной длиной алкиленового мостика, а затем проводить их дальнейшее sulfирование (Рисунок 2). Общая методика синтеза заключалась в получении солей 25,26,27,28-тетрагидрокси-каликс[4]арена, а затем их дальнейшая реакция с α,ω -дибромпроизводными алканов с длиной углеродной цепи от 2 до 6 атомов.

Для получения солей каликс[4]арена использовались различные основания (LiOH, NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃) и была установлена зависимость выхода целевого продукта в зависимости от использованного основания.

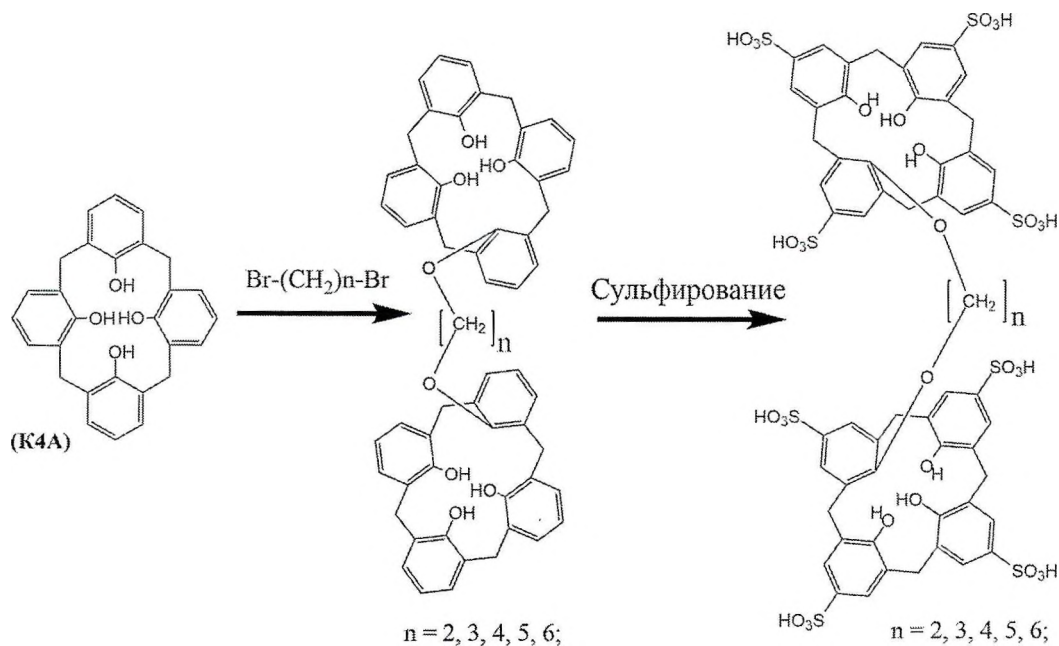


Рисунок 2 - Общая схема синтеза бис-каликс[4]аренсульфокислот

За основу методики синтеза несulfированных бис-каликс[4]аренов, соединённых одним алкильным мостиком, была использована методика, описанная в работе [6], которая не совершенна в силу низких выходов, а также сложности выделения целевого продукта. В рамках работы была разработана удобная методика синтеза бис-каликс[4]аренов, соединённых одним алкиленовыми мостиком длиной от 2 до 6 $-(CH_2)-$ групп. Синтез проводили в посредством реакции каликс[4]арена с соответствующими α,ω -дибромпроизводными алканов в присутствии LiOH (и др. оснований) при кипячении с обратным холодильником в ацетонитриле (Рисунок 3). Структура полученных соединений доказывалось методом ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C, 2D ЯМР спектроскопии HSQC и HMBC, а также методом масс-

спектрометрии высокого разрешения [7]. Синтезы бис-каликс[4]аренов с другими основаниями проводились по аналогичной методике.

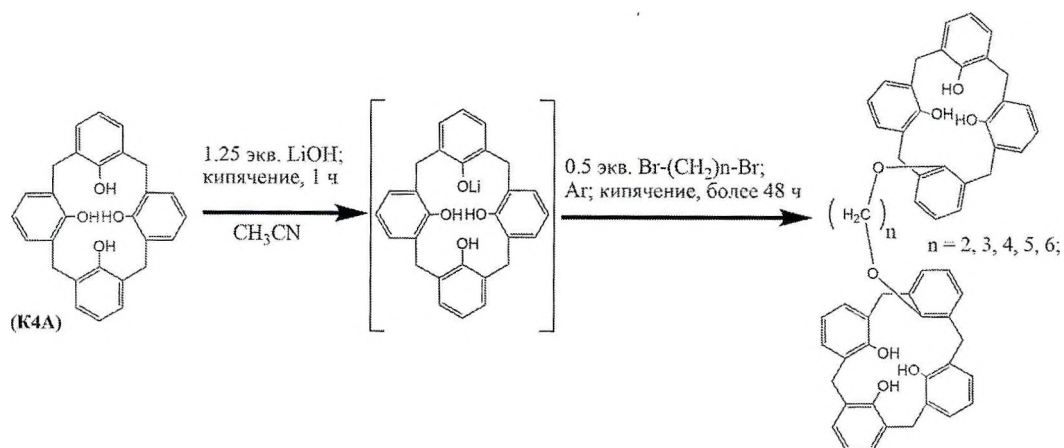


Рисунок 3 - Схема синтеза бис-каликс[4]аренов, соединённых алкиленовым мостиком различной длины [7]

Для проведения реакции сульфирования бис-каликс[4]аренов вначале была использована концентрированная серная кислота [8], однако данная методика имеет низкий выход целевого продукта (порядка 20 масс. %), что делает её мало пригодной для получения бис-каликс[4]аренсульфокислот. В экспериментах по сульфированию бис-К4А-С(6) по данной методике по данным ЯМР спектроскопии было установлено, что полученным продуктом была каликс[4]аренсульфокислота, содержащая незначительное количество примесей. Таким образом был сделан вывод, что серная кислота разрушает эфирные связи бис-К4А-С(6), в связи с чем было необходимо подобрать более «мягкие» условия сульфирования бис-каликс[4]аренов.

На следующем этапе работы подбирались условия для сульфирования бис-каликс[4]аренов с использованием хлорсульфоновой кислоты. За основу методики синтеза бис-каликс[4]аренсульфокислот была взята работа [9] в которой проводилось сульфирование О-алкилированных каликс[4]аренов. В рамках диссертационной работы была разработана эффективная процедура синтеза ряда одномостиковых сульфированных бис-каликс[4]аренов, соединённых алкиленовыми мостиками длиной от 2 до 4 $-(CH_2)-$ групп (Рисунок 4), посредством реакции соответствующих бис-каликс[4]аренов с

хлорсульфоновой кислотой в среде хлороформа с последующим водным гидролизом промежуточного продукта [10]. Выход целевого продукта по данной методике составляет 50-70 масс.%. Также было установлено, что чем длиннее алкиленовый мостик в бис-каликс[4]арене, тем меньше выход целевого продукта в реакции сульфирования. Структура полученных соединений доказывалось методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , 2D ЯМР спектроскопии HSQC и HMBC, а также методом масс-спектрометрии высокого разрешения.

К сожалению данная методика оказалась пригодна только для получения бис-каликс[4]аренсульфокилот с алкиленовыми мостиками длиной от 2 до 4 $-(\text{CH}_2)-$ групп, так как в синтезах с бис-К4А-С(5) и бис-К4А-С(6) конечным продуктом была только СК4, содержащая примеси. В связи с этим было предложено ещё два варианта синтеза бис-СК4-С(5) и бис-СК4-С(6) с использованием полифосфорной кислоты и сульфата калия [11], а также использование ацетилсульфата в качестве сульфлирующих агентов, однако данные способы также не привели к желаемому результату.

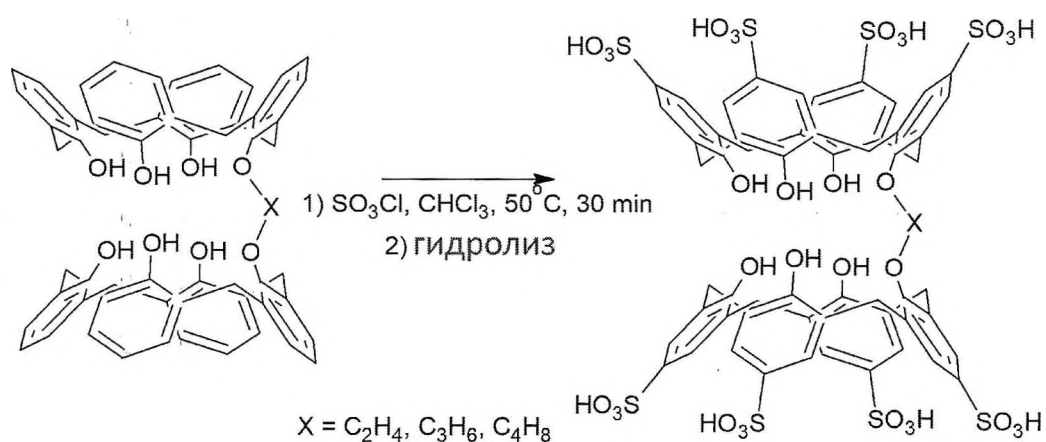


Рисунок 4 - Схема синтеза одномостиковых бис-каликс[4]аренсульфокилот

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. Объяснение того, что не получались синтезы сульфированных бис-

каликс[4]аренов при попытках сшить СК4 заключается в том, что при условиях проведения синтеза, а именно нагрев 80-100 °С, растворитель ДМСО и/или Н₂О протекали побочные реакции образования хинонов из фенольных колец каликс[4]арена, что помимо подтверждения аналитическими методами также наблюдалось визуально (цвет реакционной массы был фиолетовый). Предполагается, что при условиях проведения синтезов скорости побочных реакций окисления СК4 и её солей были намного выше, чем целевой реакции нуклеофильного замещения в которой должны были образовываться бис-каликс[4]аренсульфо кислоты. На основании этого был сделан вывод о невозможности получения бис-каликс[4]аренсульфо кислот из СК4.

Для синтезов несурьфированных бис-каликс[4]аренов было исследовано влияние природы основания, а также зависимость выхода целевого продукта от длины алкиленового мостика в α,ω -дибромпроизводных алканов, использованных в синтезе. Для этого производился расчёт конверсии К4А по формуле (1) в синтезах бис-каликс[4]аренов по интегральным интенсивностям соответствующих пиков в ЯМР спектре реакционной массы (Рисунок 5).

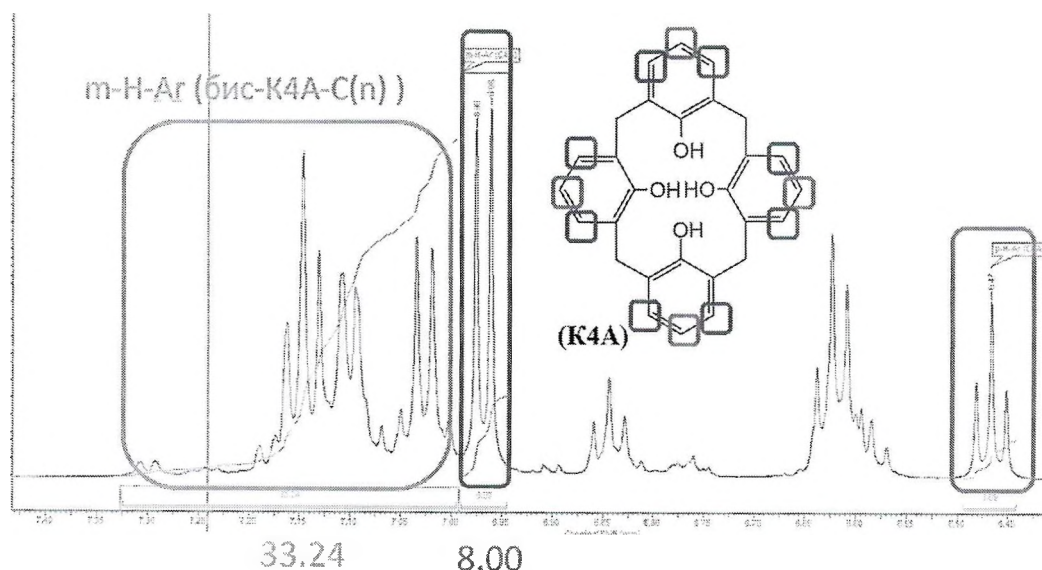


Рисунок 5 - Фрагмент спектра ЯМР на ядрах ¹H реакционной массы в синтезе К4А + NaOH + 1,6-дибромгексан на 3 день

$$w = \frac{k}{k+1} * 100 \%, \text{ где } k = N(m\text{-H-Ar (бис-K4A)}) / 16 * 2 \quad (1)$$

Результаты показали, что чем длиннее алкиленовый мостик, тем быстрее идёт реакция образования бис-каликс[4]арена (Рисунок 6). Влияние природы основания на скорость протекания синтеза бис-каликс[4]арена представлена на рисунке 7. В экспериментах было установлено, что реакции с гидроксидом лития идут медленнее всего, а для наибольшей скорости протекания синтеза предпочтительнее использовать NaOH и KOH.

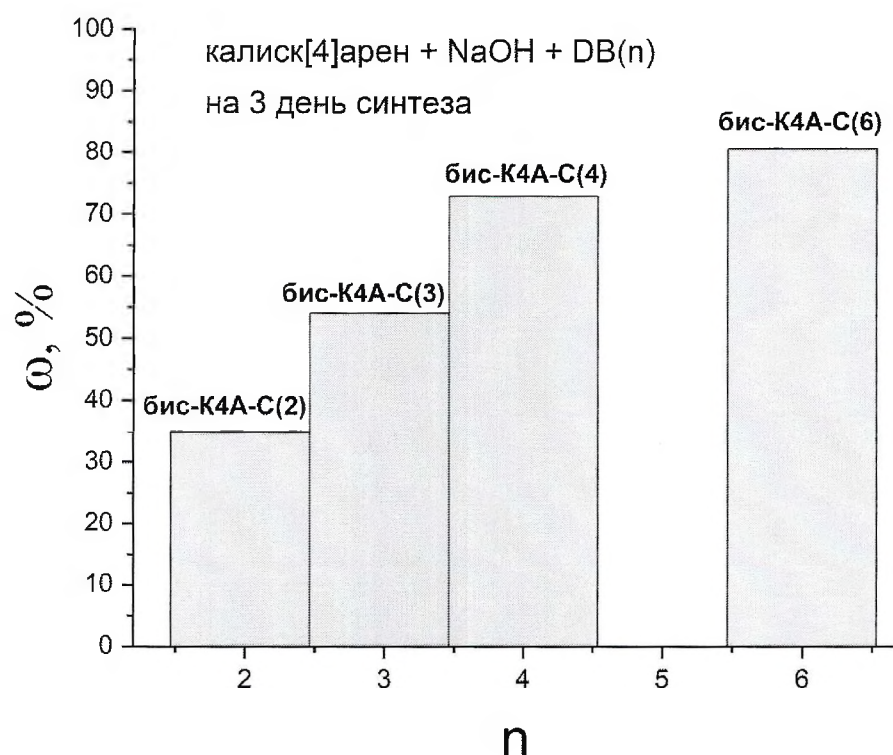


Рисунок 6 - Зависимость количества K4A, вступившего в реакцию для алкиленовых мостиков различной длины

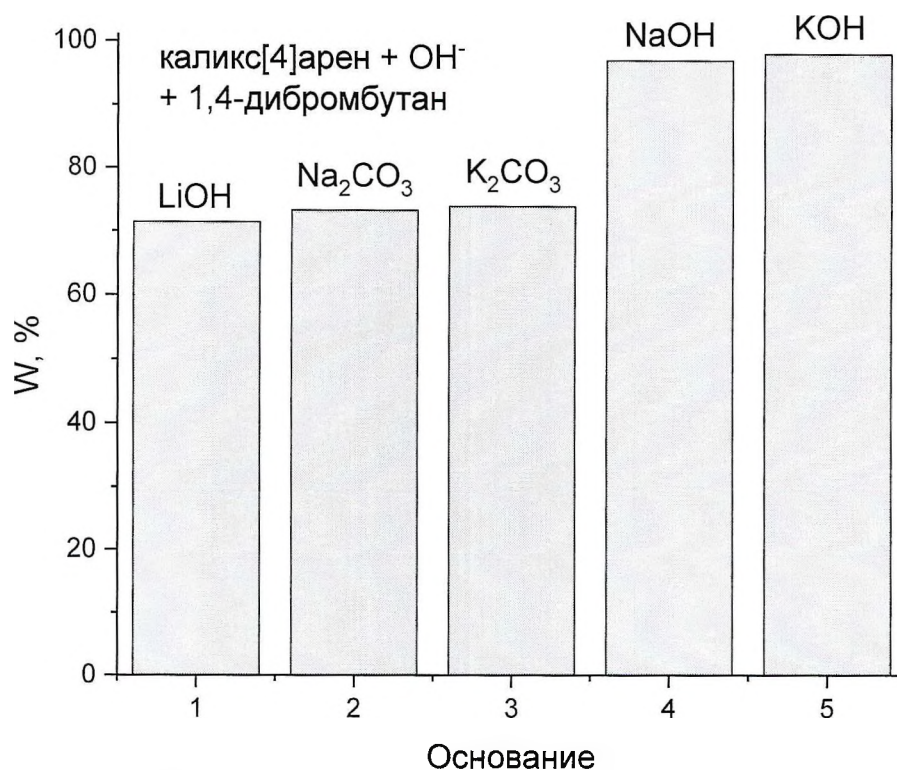


Рисунок 7 - Зависимость выхода бис-каликс[4]аренов от основания на примере бис-К4А-С(4)

Исследование температурной зависимости протонной проводимости бис-каликс[4]аренсульфокислот при относительной влажности (RH) 32% показало, что все исследованные образцы при температуре выше 50 °С теряют свою механическую стабильность из-за сильного увлажнения вследствие увеличения абсолютной влажности воздуха. В связи с этим, исследование протонной проводимости при различных температурах проводилось при пониженной влажности воздуха 12%. Благодаря этому было проведено исследование протонной проводимости в широком диапазоне температур от -50 до +80 °С. Результаты показали, что протонная проводимость бис-каликс[4]аренсульфокислот при температуре 20 °С и RH = 12% монотонно увеличивается при увеличении длины алкиленового мостика в бис-каликс[4]аренсульфокислоте (Таблица 1).

Таблица 1 - Протонная проводимость бис-каликс[4]аренсульфофосидот при комнатной температуре и относительной влажности 12%

	σ , См/см
бис-СК4-С(2)	$9.0 \pm 0.5 \cdot 10^{-4}$
бис-СК4-С(3)	$4.9 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$
бис-СК4-С(4)	$1.0 \pm 0.1 \cdot 10^{-2}$

Температурная зависимость логарифма проводимости имеет перегиб в области 20 °С для бис-СК4-С(4) и 30 °С для бис-СК4-С(3) (Рисунок 8). Бис-СК4-С(2) показал линейное уменьшение логарифма проводимости при уменьшении температуры.

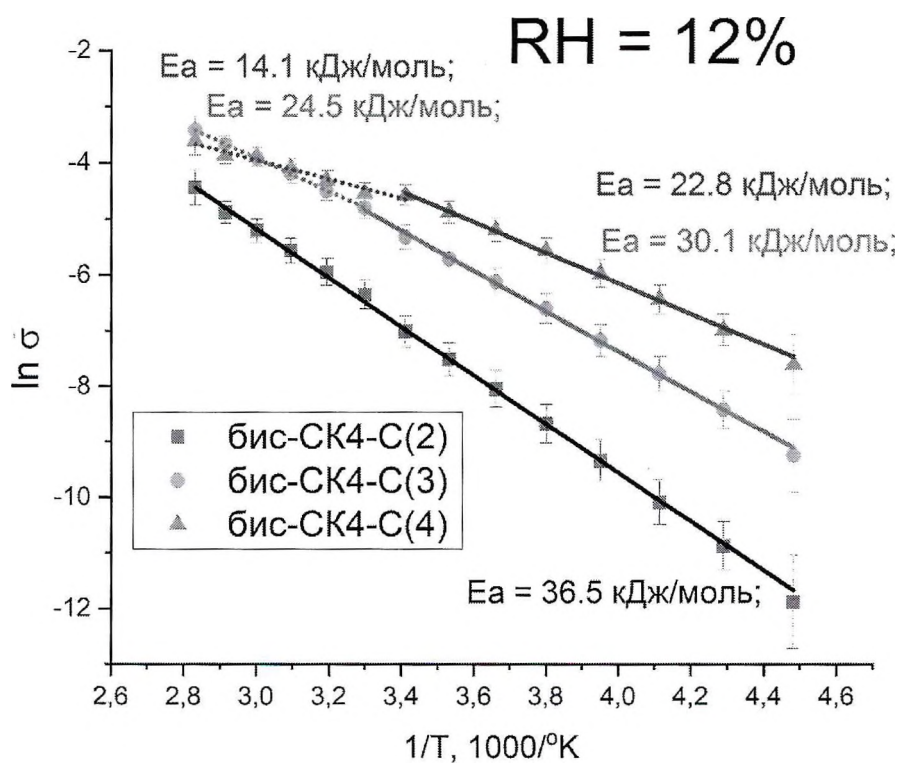


Рисунок 8 - Температурная зависимость протонной проводимости бис-каликс[4]аренсульфофосидот при относительной влажности 12%

Из полученных зависимостей были рассчитаны значения энергии активации протонной проводимости (Таблица 2). Результаты показали, что энергия активации проводимости увеличивается при увеличении длины алкиленового мостика в молекуле каликс[4]аренсульфокислоты.

Таблица 2 - Значения энергии активации протонной проводимости бис-каликс[4]аренсульфокислот

	Еа выше Т фазового перехода, кДж/моль	Еа ниже Т фазового перехода, кДж/моль
бис-СК4-С(2)	36.5	
бис-СК4-С(3)	25.5	30.1
бис-СК4-С(4)	14.1	22.8

ВЫВОДЫ

По результатам работы можно сформулировать следующие основные выводы:

1. Были разработаны методики получения новых потенциальных катионпроводящих электролитов - бис-каликс[4]аренсульфокислот с разной длиной алкиленового мостика;
2. Установлена зависимость скорости образования несурьфированных бис-каликс[4]аренов от длины углеродной цепи α,ω -дибромпроизводного, используемого в синтезе;
3. Установлена зависимость влияния использованного основания в синтезе на скорость образования несурьфированных бис-каликс[4]аренов;
4. Исследована температурная зависимость протонной проводимости бис-каликс[4]аренсульфокислот в широком диапазоне температур от от -50 до +80 °C;
5. Рассчитаны значения энергии активации протонной проводимости бис-каликс[4]аренсульфокислот и показано что энергия активации снижается при увеличении длины алкиленового мостика.

Список литературы

1. Иванчѐв С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии, Т. 79, № 2, 2010. С. 117-134.
2. Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М. Взаимодействие твердого и полимерного литиевых электролитов с композитами на основе углеродных нитей и кремниевых нанокластеров. Квантово-химическое моделирование //

- Теоретическая неорганическая химия, Т. 62, № 10, 2017. С. 1368–1373.
3. Шмыглева Л.В., Писарева А.В., Писарев Р.В., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. Протонная проводимость каликс[4]арен-парасульфокислот // Электрохимия, Т. 49, № 8, 2013. С. 893-898.
 4. Leonova L.S., Shmygleva L.V., Ukshe A.E., Levchenko A.V., Chub A.V., Dobrovolsky Y.A. Solid-state hydrogen sensors based on calixarene-12-phosphotungstic acid composite electrolytes // Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 230, 2016. pp. 470-476.
 5. Shmygleva L.V., Chub A.V., Leonova L.S. Solid-state potentiometric sensors with platinized SnO₂(Sb) and calixarene/phosphotungstic acid composite electrolyte selective to CO in hydrogen-air atmosphere // Sensors and Actuators: B. Chemical, Vol. 349, 2021. pp. 130823-130831.
 6. Guo D.S., Chen S., Qian H., Zhang H.Q., Liu Y. Electrochemical Stimulus-responsive Supramolecular Polymer Based on Sulfonatocalixarene and Viologen Dimers // The Royal Society of Chemistry, 2010. pp. 1-14.
 7. Фрейман В.М., Князева А.А., Винюков А.В., Добровольский Ю.А. Разработка эффективной процедуры синтеза одномостиковых бис-каликс[4]аренов с различной длиной алкиленового спейсера // Материалы Международной научной конференция студентов, аспирантов аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2022, секция Химия. Москва. 2022. С. 623.
 8. Zheng Q., Gong S., Chen Y. One-Step Synthesis of Singly Bridged Biscalix[4]arenes with Oligooxyethyleneethyl Spacers // Synthetic Communications, Vol. 37, 2007. pp. 2601–2608.

9. Mourer M., Psychogios N., Laumond G., Aubertin A.M. Synthesis and anti-HIV evaluation of water-soluble calixarene-based bithiazolyl podands // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, Vol. 18, 2010. pp. 36-45.
10. Винюков А.В., Фрейман В.М., Князева А.А. Синтез новых протонпроводящих материалов на основе сульфированных бис-каликс[4]аренов // Тезисы докладов IV Workshop Водородная маевка. п. Мезмай, Россия. 2022. С. 23-24.
11. Grebenyuk A.D., Tashmukhamedova A.K. Sulfonation of 4'-acetyl-, 4'-(tert-butyl) dibenzo-18-crown-6 and (dibenzo-18-crown-6)-4'-sulfonic acid with potassium sulfate in polyphosphoric acid // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 45, No. 3, 2009. pp. 297-301.

ПУБЛИКАЦИИ

Тезисы – 7

1. **Фрейман В.М.**, Князева А.А., Винюков А.В., Добровольский Ю.А., Разработка эффективной процедуры синтеза одномостиковых бис-каликс[4]аренов с различной длиной алкиленового спейсера // Материалы Международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2022, секция Химия. — Издательство Перо Москва, 2022. — С. 623–623.
2. Винюков А.В., **Фрейман В.М.**, Князева А.А. Синтез новых протонпроводящих материалов на основе сульфированных бис-каликс[4]аренов // Тезисы докладов IV Workshop Водородная маевка 28 апреля - 2 мая 2022 года, п. Мезмай, Россия. — Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: Лик, 2022. – 42 с, 2022. — С. 23–24.
3. **Фрейман В.М.**, Князева А.А., Винюков А.В., ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ БИС-КАЛИКС[4]АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТ // 16-ое

- Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионик твёрдого тела», Черноголовка, 27.06.2022 - 03.07.2022.
4. **Фрейман В.М.**, Князева А.А., Потенциометрические газовые сенсоры для определения содержания непредельных углеводородов в атмосфере воздуха // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов2023», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2023. – 121 МБ. [Электронное издание];
 5. Винюков А.В., **Фрейман В.М.**, Мамонтов М.А. Князева А.А. Синтез и изучение транспортных свойств бис-каликс[4]аренсульфокислот // Тезисы докладов V Workshop Водородная маевка 26 апреля - 1 мая 2023 года, п. Мезмай, Россия. — Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: Лик, 2023. – 37 с. 2023. – С. 19.;
 6. **Фрейман В.М.**, Фрейман А.С., Князева А.А., Мамонтов М.А., Винюков А.В. Использование бис-каликс[4]аренсульфокислот в качестве твёрдого электролита для потенциометрических сенсоров на водород // Тезисы докладов XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», 17-21 сентября 2023 г., г. Екатеринбург;
 7. **Фрейман В.М.**, Фрейман А.С., Князева А.А. Влияние влажности воздуха на отклик потенциометрических сенсоров на основе бис-каликс[4]аренсульфокислот в качестве твёрдого электролита // Тезисы доклада на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов2024», секция «Химия», 12-26 апреля 2024 г., М.: Издательство «Перо», 2024. – 57 МБ. [Электронное издание].