

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИНОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛЬДЕГИДОВ ФУРАНОВОГО РЯДА И РАЗЛИЧНЫХ ДИАМИНОВ

Я.В. Катария, В.А. Клушин, В.П. Кашпарова, В.А. Соколова, Н.В. Смирнова

Яш Виджай Катария (ORCID 0000-0002-1913-7547), Виктор Александрович Клушин (ORCID 0000-0001-8549-4238), Вера Павловна Кашпарова (ORCID 0000-0002-3879-2010)\*, Виктория Александровна Соколова (ORCID 0009-0004-1539-7482), Нина Владимировна Смирнова (ORCID 0000-0001-9977-3860) Кафедра химические технологии, Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, ул. Просвещения 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346428  
E-mail: katariayash1603@gmail.com, victorXTF@yandex.ru, kashparova2013@mail.ru\*, vfalkon@mail.ru, smirnova\_nv@mail.ru

*В настоящей работе были исследованы реакции 2,5-диформилфурана (ДФФ) с различными ароматическими и алифатическими диаминами, исследованы физико-химические свойства полученных полииминов. Синтез электропроводящих полимеров и изучение их физико-химических свойств являются одними из важных разделов современной химии полимеров. Класс электропроводящих полимеров, который особенно привлекателен для исследования в последние полвека – это ароматические полиимины, которые также известны как полимерные основания Шиффа. Полимеры на основе ДФФ мало изучены из-за высокой стоимости мономера, что ограничивает его синтетическое применение. Доступным ДФФ делает как разработка экономичных способов его получения, окислением 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ), так и обеспечение устойчивого доступа к 5-ГМФ из биомассы. Низкотемпературной поликонденсацией ДФФ, полученного из растительного сырья, и различных ароматических диаминов в этаноле были синтезированы полиимины, содержащие фурановые фрагменты. Полученные полимеры представляли собой высокоплавкие термопласты от желтого до оранжевого цветов. Полимеры показали типичные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний C=N-группы (около 1620 см<sup>-1</sup>) в инфракрасных спектрах, и имели высокие температуры стеклования более 200 °С. Ионная проводимость полииминов была охарактеризована с помощью спектроскопии электрохимического импеданса. Величина проводимости для полииминов, допированных йодом, достигает 1,24·10<sup>-4</sup> См см<sup>-1</sup> (при 298 К и относительной влажности 100%), что является одним из самых высоких значений протонной проводимости для полииминов, недопированных металлами или их солями. Полученные полимеры могут быть использованы для изготовления композитов с различными наполнителями.*

**Ключевые слова:** 2,5-диформилфуран, 5-гидроксиметилфурфуrol, полиимины, электропроводящие полимеры

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYIMINES BASED ON DIALDEHYDES OF THE FURAN SERIES AND VARIOUS DIAMINES

Y.V. Kataria, V.A. Klushin, V.P. Kashparova, V.A. Sokolova, N.V. Smirnova

Yash V. Kataria (ORCID 0000-0002-1913-7547), Victor A. Klushin (ORCID 0000-0001-8549-4238), Vera P. Kashparova (ORCID 0000-0002-3879-2010)\*, Victoria A. Sokolova (ORCID 0009-0004-1539-7482), Nina V. Smirnova (ORCID 0000-0001-9977-3860)

Department of Chemical Technology, South Russian State Polytechnic University named after M.I. Platov, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, 346428, Russia

E-mail: katariaiyash1603@gmail.com, victorXTF@yandex.ru, kashparova2013@mail.ru\*, vfalkon@mail.ru, smirnova\_nv@mail.ru

*In this work, the reactions of 2,5-diformylfuran (DFF) with various aromatic and aliphatic diamines were studied, and the physicochemical properties of the resulting polyimines were studied. Research on the synthesis of electro-conductive polymers and the study of their physicochemical properties attracts great interest in modern polymer science. A class of electrically conductive polymers that has been particularly attractive for research in the last half century are aromatic polyimines, which are also known as polyimines or Schiff-based polymers. DFF-based polymers are little studied due to the high cost of the monomer, which limits its synthetic application. The availability of DFF is made both by the development of economical methods for its production, the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), and by the provision of sustainable access to 5-HMF from biomass. Polyimines containing furan fragments were synthesized by low-temperature polycondensation of DFF, available from plant materials, and various aromatic diamines in ethanol. The resulting polymers were high-melting thermoplastics from yellow to orange. The polymers showed typical absorption bands characteristic of the stretching vibrations of the C=N group (about  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) in the infrared spectra and had high glass transition temperatures of more than  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The ionic conductivity of polyimines has been characterized by electrochemical impedance spectroscopy. The conductivity value for polyimines, doped with  $\text{I}_2$ , reaches  $1.24 \cdot 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$  (at  $298\text{ K}$  and  $100\%$  relative humidity), which is one of the highest values of proton conductivity for polyimines doped without using metals or their salts. The resulting polymers can be used to manufacture composites with various fillers.*

**Key words:** 2,5-diformylfuran, 5-hydroxymethylfurfural, polyimines, electro-conductive polymers

#### Для цитирования:

Катария Я.В., Клушин В.А., Кашпарова В.П., Соколова В.А., Смирнова Н.В. Синтез и свойства полииминов на основе диальдегидов фуранового ряда и различных диаминов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6763.

#### For citation:

Kataria Y.V., Klushin V.A., Kashparova V.P., Sokolova V.A., Smirnova N.V. Synthesis and properties of polyimines based on dialdehydes of the furan series and various diamines. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 6–12. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6763.

## ВВЕДЕНИЕ

Синтез сопряженных полимеров и изучение их физико-химических свойств являются одними из важных направлений современной науки о полимерах. Одним из классов сопряженных полимеров, который особенно привлекателен для исследования взаимосвязей между структурой и свойствами, являются ароматические полиимины, которые также известны как полимерные основания Шиффа. Высокомолекулярные полимеры этого типа одновременно просты и универсальны, учитывая относительно мягкие условия реакции и доступные источники мономеров [1-7].

Полиимины были описаны в 1923 г., когда Adams et al [8] синтезировали первые полимеры этого класса реакцией бензидина и о-дианизидина с терефталевым альдегидом. Большой интерес к

термостойким полимерам для изготовления деталей самолетов в конце 1960-х и начале 1970-х годов привел к систематическому изучению и разработке методов синтеза ароматических полииминов.

Полимерные материалы на основе фурановых мономеров привлекают все большее внимание в последние годы из-за растущего интереса к поиску новых материалов и ценных химических веществ из легкодоступных углеводов биомассы. Ароматическое гетероциклическое кольцо фурана является не менее привлекательным строительным блоком, чем бензольное ядро, для получения широкого спектра полимерных материалов, содержащих сопряженные ароматические структуры. Кроме того, в отличие от бензола, фурановое ядро имеет диеновый характер, что предоставляет дополнительные возможности для синтеза фураносодержащих полимеров с регулируемыми свойствами.

ми. Потенциально полезным мономером для получения полииминов выступает 2,5-диформилфуран (ДФФ), содержащий две альдегидные группы, которые могут легко образовать иминные связи ( $\text{HC}=\text{N}-$ ). Однако полимеров на основе ДФФ очень мало, в основном из-за высокой стоимости мономера, что ограничивает его синтетическое применение. Доступным ДФФ делает как разработка экономичных способов его получения окислением 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ), так и обеспечение устойчивого доступа к 5-ГМФ, синтезированному из возобновляемого растительного сырья [9-16]. Эта актуальная проблема была, в основном, решена нашей командой в результате исследований, которые сделали синтез 5-ГМФ надежным и рентабельным без использования дорогих благородных металлов и токсичных растворителей [17]. Это позволило получить доступ к ДФФ в относительно больших количествах [18], что сделало возможным проведение дальнейших исследований разнообразных мономеров и полимеров фуранового ряда [19].

В настоящей работе были исследованы реакции ДФФ с различными ароматическими и алифатическими диаминами (пара-фенилендиамин, мета-толуендиамин, гексаметилендиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, бензидин, 4,4'-диаминодифениловый эфир), исследованы физико-химические свойства полученных полииминов и сделаны предположения об их практическом применении.

#### МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2,5-Диформилфуран был получен по методике [18]. Другие реактивы фирмы «Aldrich» использовались без дополнительной очистки.

Термогравиметрический анализ (ТГА) полученных полимеров проводили на приборе Q5000. Образец нагревали со скоростью 20 °C/мин в инертной атмосфере.

ИК спектры (ATR-IR) регистрировали на ИК-фурье-спектрометре «Varian 640» («Varian», США) в интервале 650-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III с рабочей частотой 300 МГц. В качестве внутреннего стандарта служили сигналы растворителей.

Кристаллическую структуру полииминов исследовали методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре DRON-3 («Буревестник», Россия,  $\text{Co K}\alpha$ -излучение  $\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$ ).

Импеданс спектры регистрировали на потенциостат-гальваностате P45X+ приставка FRA.

#### Общая методика получения полииминов на основе ДФФ

В круглодонную колбу объемом 200 мл помещали 0,1 моль соответствующего диамина и 12,4 г (0,1 моль) ДФФ, растворенного в 100 мл растворителя (этанол или ДМФА). Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре в течение 20-25 мин. По окончании синтеза осадок полимера отделяли на воронке Бюхнера, промывали на фильтре спиртом (2×30 мл), водой и высушивали на воздухе. Полученные порошкообразные полиимины, в зависимости от природы диамина, имели окраску от желтой до темно-красной (табл. 1). Полиимины были охарактеризованы с помощью спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР:

Полиимин (1):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц)  $\delta$  8,48 (s, 2H, 2N=CH-), 7,31 (s, 2H, 2CH=), 7,18 (d,  $J = 8,5 \text{ Hz}$ , 2H, 2CH=), 7,11 (d,  $J = 8,5 \text{ Hz}$ , 2H, 2CH=);

Полиимин (2):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц)  $\delta$  8,41 (s, 2H, 2N=CH-), 7,33 (s, 2H, 2CH=), 7,28 (d,  $J = 8,0 \text{ Hz}$ , 2H, 2CH=), 7,15 (s, 1H, CH), 2,36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>);

Полиимин (3):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, D<sub>3</sub>CCOOD)  $\delta$  8,43 (s, 2H, 2N=CH-), 7,30 (s, 2H, 2CH=), 0,95-1,4 (m,  $J = 15,0 \text{ Hz}$ , 12H, 6CH<sub>2</sub>);

Полиимин (4):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц)  $\delta$  8,65 (s, 2H, 2N=CH-), 7,62 (s, 2H, 2CH=), 7,41 (t,  $J = 8,0 \text{ Hz}$ , 4H, 4CH=), 7,33 (s,  $J = 8,0 \text{ Hz}$ , 4H, 2CH=), 3,7 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-);

Полиимин (5):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц)  $\delta$  8,55 (s, 2H, 2N=CH-), 7,27 (s, 2H, 2CH=), 6,89 (d,  $J = 7,7 \text{ Hz}$ , 2H, 2CH=), 6,81 (d,  $J = 7,8 \text{ Hz}$ , 2H, 2CH=), 6,74 (t,  $J = 7,7 \text{ Hz}$ , 2H, 2CH=), 6,48 (s, 2H, 2CH=).

Полиимин (6):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц)  $\delta$  8,57 (s, 2H, 2N=CH-), 7,35 (s, 2H, 2CH=), 6,99 (d,  $J = 7,4 \text{ Hz}$ , 2H, 2CH=), 6,86 (d,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ , 2H, 2CH=), 6,79 (t,  $J = 7,8 \text{ Hz}$ , 2H, 2CH=), 6,53 (s, 2H, 2CH=).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиимины получали поликонденсацией ДФФ с диаминами при комнатной температуре в сухих растворителях. Поликонденсацию ДФФ с большинством исследованных диаминов проводили в этаноле. Использование ДМФА в случае бензидина и 4,4'-диаминодифенилового эфира обусловлено нерастворимостью этих мономеров в этаноле. Реакция проходила быстро в течение нескольких минут, полимер начинал выделяться из раствора в виде порошка сразу после смешения компонентов. Большинство полииминов на основе ДФФ были нерастворимы в обычных органических растворителях, за исключением полимера ДФФ/гексаметилендиамин (3), который растворялся в ледяной уксусной кислоте.

**Таблица 1**  
**Структура, внешний вид и обозначение**  
**полииминов на основе ДФФ**  
**Table 1. Structure, appearance and designation**  
**of DFF-based polyimines**

Структура полиимина	Цвет и обозначение полиимина
	Оранжевый (1)
	Темно-красный (2)
	Красно-коричневый (3)
	Светло-оранжевый (4)
	Светло-желтый (5)
	Ярко-желтый (6)

Полученные полиимины были исследованы с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (XRD). В ИК спектрах полииминов присутствуют полосы поглощения, характерные для иминной группы  $-\text{CH}=\text{N}-$  при  $1630 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{C}-\text{H}$  связи ароматического кольца при  $3069 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). При этом сигнал концевой альдегидной группы при  $\sim 1676 \text{ см}^{-1}$  не обнаруживается. Полоса поглощения около  $3408 \text{ см}^{-1}$ , связанная с первичной алифатической аминогруппой  $-\text{NH}_2$ , не обнаруживается. Кроме того, в ИК спектре имеется полоса при  $1022 \text{ см}^{-1}$ , характерная для фуранового кольца, что подтверждает наличие фурановых фрагментов в полимерах.

Согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии для всех полученных полииминов, количество и расположение сигналов протонов соответствует предложенной структуре элементарного звена полиимина. Для оценки влияния структуры диамина на степень кристалличности полимера был проведен XRD-анализ (табл. 2). Наибольшую степень

кристалличности (22-51%) имеют полиимины на основе ароматических диаминов. Полиамин (3), полученный с использованием гексаметилендиамина, является практически аморфным.

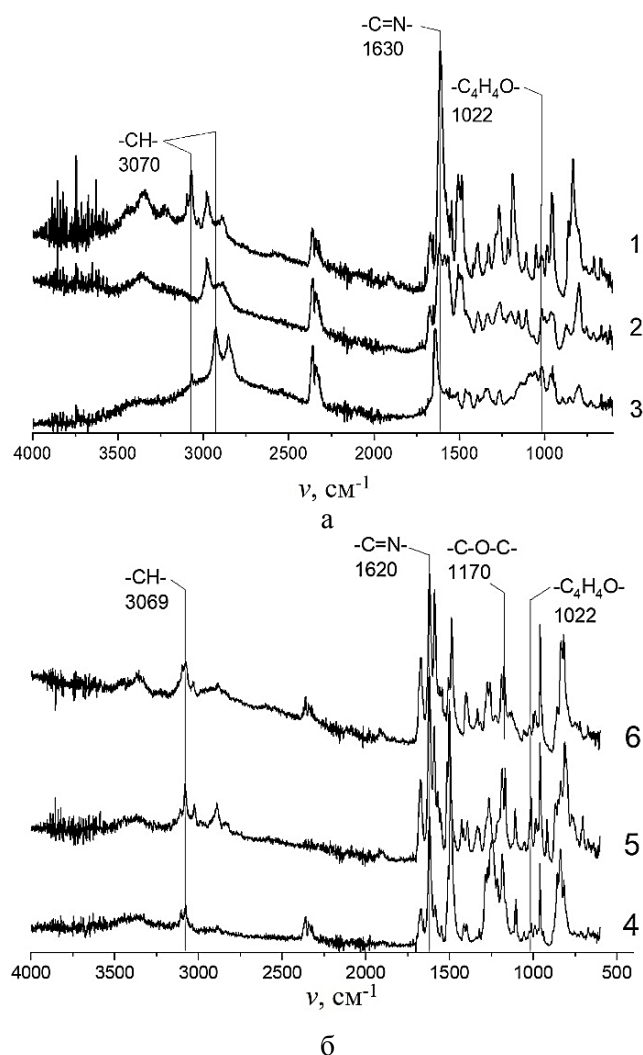


Рис. 1. ИК спектры полииминов 1-3 (а) и 4-6 (б), номера кривых соответствуют нумерации соединений в табл. 1  
 Fig. 1. FTIR spectroscopy of polyimines 1-3 (a) and 4-6 (b), the numbers of the curves correspond to the numbering of the compounds in Table 1

**Таблица 2**  
**Влияние структуры диамина на степень**  
**кристалличности полииминов 1-6**  
**Table 2. Influence of the diamine structure**  
**on the degree of crystallinity of polyimines 1-6**

Полиимин	Степень кристалличности, %
(1)	51
(2)	22
(3)	5
(4)	23
(5)	33
(6)	30

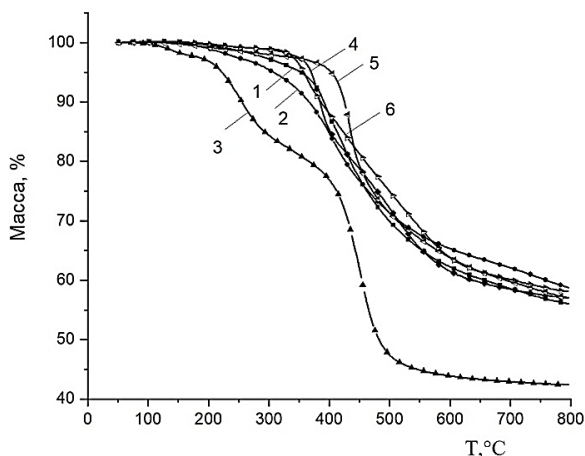


Рис. 2. Результаты термогравиметрических исследований полииминов 1-6, номера кривых соответствуют нумерации соединений в табл. 1

Fig. 2. Results of thermogravimetric studies of polyimines 1-6, the numbers of the curves correspond to the numbering of the compounds in Table 1

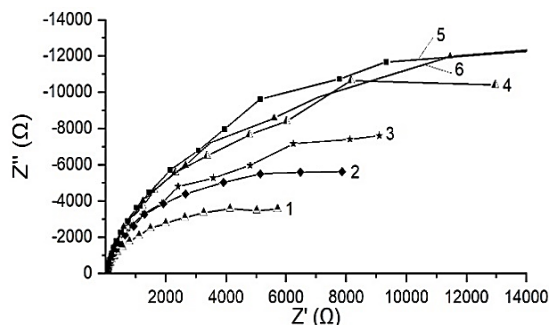


Рис. 3. Графики импеданса Найквиста полииминов 1-6 допированных I<sub>2</sub>

Fig. 3. Graphs of the Nyquist impedance of doped polyimines 1-6 with I<sub>2</sub>

Термогравиметрический анализ (рис. 2), проведенный в инертной атмосфере (аргон), показывает, что полученные полиимины обладают хорошей термической стабильностью с потерей T<sub>5%</sub>, начиная примерно с 350 °С, за исключением (3), для которого потеря массы начинается примерно при 220 °С. Более низкую термостойкость полиимина (3) можно объяснить отсутствием в структуре полимера звеньев ароматического диамина.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии был использован для исследования проводимости полииминов. На рис. 3 представлены спектры импеданса Nyquist синтезированных полииминов. Спектр импеданса имеет форму дуги полукруга в области высоких частот, и эта тенденция продолжается в области более низких частот. Полиимины сначала были исследованы на проводимость без допирования, и они практически не показали проводимости (табл. 3). Это можно объяснить тем, что двойная связь между атомами углерода и азота

находится в основном (неионизированном) состоянии и не может инициировать перенос электронов в сопряженной системе. Ионизация двойных связей обычно осуществляется с использованием примесей (допантов), таких как металлы или их соли, иногда с использованием кислот, оснований или мягких окислителей, таких как I<sub>2</sub>.

В нашем случае полиимины были допированы парами I<sub>2</sub> в течение 24 ч, а затем была измерена их проводимость в 0,5 М растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с использованием Ag/AgCl в качестве электрода сравнения (табл. 3). Наилучшие результаты показал полиимин (1), для которого была зафиксирована электропроводность 1,24·10<sup>-4</sup> См·см<sup>-1</sup>, что очень близко к значениям, полученным при использовании металлических допантов (6,45·10<sup>-3</sup> См·см<sup>-1</sup>) [20]. Полиимин (3) показал наименьшую проводимость около 4,38·10<sup>-5</sup> См·см<sup>-1</sup>, что можно объяснить тем фактом, что в структуре полиимина (3) отсутствуют непрерывные сопряженные связи.

Таблица 3

Электропроводность полииминов  
Table 3. Electrical conductivity of polyimines

Полиимины	допированные I <sub>2</sub> S cm <sup>-1</sup>	недопированные S cm <sup>-1</sup>
(1)	1,24·10 <sup>-4</sup>	>1·10 <sup>-9</sup>
(2)	6,75·10 <sup>-5</sup>	>1·10 <sup>-9</sup>
(3)	4,38·10 <sup>-5</sup>	>1·10 <sup>-10</sup>
(4)	4,59·10 <sup>-5</sup>	>1·10 <sup>-9</sup>
(5)	4,88·10 <sup>-5</sup>	>1·10 <sup>-9</sup>
(6)	8,13·10 <sup>-5</sup>	>1·10 <sup>-9</sup>

## ВЫВОДЫ

Исследованы реакции 2,5-диформилфурана с различными ароматическими и алифатическими диаминами. Термогравиметрический анализ показал, что практически все полученные полиимины (за исключением полиимина (3)) стабильны до 350 °С, что указывает на очень высокую термостабильность. Полимеры, допированные I<sub>2</sub>, показали очень хорошую электропроводность, достигающую 1,24·10<sup>-4</sup> См·см<sup>-1</sup>, что является одним из самых высоких значений, зарегистрированных для полииминов, допированных неметаллами и солями металлов. Полученные полиимины имеют большой потенциал как материалы для изготовления биполярных пластин топливных элементов для водородной энергетики.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного технического университета (НПИ) им. М.И. Платова при финансовой поддержке Российского

научного фонда (проект № 21-13-00177).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use "Nanotechnologies" of the South-Russian State Polytechnic University (NPI)

named after M.I. Platov with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 21-13-00177).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sakai N., Matile S. Conjugated polyimine dynamers as phase-sensitive membrane probes. *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. N 36. P. 11438-11443. DOI: 10.1021/jacs.8b06668.
2. Zheng H., Liu Q., Lei X., Chen Y., Zhang B., Zhang Q. A conjugation polyimine vitrimer: Fabrication and performance. *J. Polym. Sci. Pt. A: Polym. Chem.* 2018. V. 56. N 22. P. 2531-2538. DOI: 10.1002/pola.29232.
3. Wang Y., Wang M., Wang Z., Wang S., Fu J. Highly porous nitrogen-doped polyimine-based carbons with adjustable microstructures for CO<sub>2</sub> capture. *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. N 36. P. 10951-10961. DOI: 10.1039/C3TA11995E.
4. Mo R., Hu J., Huang H., Sheng X., Zhang X. Tunable, self-healing and corrosion inhibiting dynamic epoxy-polyimine network built by post-crosslinking. *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. N 7. P. 3031-3038. DOI: 10.1039/C8TA11546J.
5. Liang S., Feng F., Jiang Z., Wang B., Sun H., Lu G., Li J., Liu Z. In situ mechanical reinforcement of polyimine vitrimer via bioinspired crosslink mineralization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. N 2. P. 51479. DOI: 10.1002/app.51479.
6. He X., Lei Z., Zhang W., Yu K. Recyclable 3D printing of polyimine-based covalent adaptable network polymers. *3D Print. Add. Manufact.* 2019. V. 6. N 1. P. 31-39. DOI: 10.1089/3dp.2018.0115.
7. Tiwari K., Modak S., Sarkar P., Ray S., Adupa V., Reddy K., Pramanik S., Karan S. Interfacial synthesis of large-area ultrathin polyimine nanofilms as molecular separation membrane. *Iscience.* 2022. V. 25. N 4. P. 104027. DOI: 10.1016/j.isci.2022.104027.
8. Adams R., Bullock J.E., Wilson W.C. Contribution to the structure of benzidine. *J. Am. Chem. Soc.* 1923. V. 45. N 2. P. 521-527. DOI: 10.1021/ja01655a032.
9. Кашпарова В.П., Чернышева Д.В., Клущин В.А., Андреева В.Е., Кравченко О.А., Смирнова Н.В. Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемой биомассы растений. *Усп. химии.* 2021. Т. 90. № 6. С. 750. DOI: 10.1070/RCR5018.
10. Fan W., Verrier C., Queneau Y., Popowycz F. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in organic synthesis: a review of its recent applications towards fine chemicals. *Curr. Org. Synth.* 2019. V. 16. N 4. P. 583-614. DOI: 10.2174/1570179416666190412164738.
11. Wanninayake P., Rathnayake M., Thushara D., Gunawardena S. Conversion of rice straw into 5-hydroxymethylfurfural: review and comparative process evaluation. *Biomass Conversion Biorefinery.* 2021. P. 1-35. DOI: 10.1007/s13399-021-01351-x.
12. Yao Y., Chen S., Zhang M. Sustainable Approaches to Selective Conversion of Cellulose Into 5-Hydroxymethylfurfural Promoted by Heterogeneous Acid Catalysts: A Review. *Front. Chem.* 2022. V. 10. P. 1-18. DOI: 10.6023/cjoc201607026.

#### REFERENCES

1. Sakai N., Matile S. Conjugated polyimine dynamers as phase-sensitive membrane probes. *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. N 36. P. 11438-11443. DOI: 10.1021/jacs.8b06668.
2. Zheng H., Liu Q., Lei X., Chen Y., Zhang B., Zhang Q. A conjugation polyimine vitrimer: Fabrication and performance. *J. Polym. Sci. Pt. A: Polym. Chem.* 2018. V. 56. N 22. P. 2531-2538. DOI: 10.1002/pola.29232.
3. Wang Y., Wang M., Wang Z., Wang S., Fu J. Highly porous nitrogen-doped polyimine-based carbons with adjustable microstructures for CO<sub>2</sub> capture. *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. N 36. P. 10951-10961. DOI: 10.1039/C3TA11995E.
4. Mo R., Hu J., Huang H., Sheng X., Zhang X. Tunable, self-healing and corrosion inhibiting dynamic epoxy-polyimine network built by post-crosslinking. *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. N 7. P. 3031-3038. DOI: 10.1039/C8TA11546J.
5. Liang S., Feng F., Jiang Z., Wang B., Sun H., Lu G., Li J., Liu Z. In situ mechanical reinforcement of polyimine vitrimer via bioinspired crosslink mineralization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. N 2. P. 51479. DOI: 10.1002/app.51479.
6. He X., Lei Z., Zhang W., Yu K. Recyclable 3D printing of polyimine-based covalent adaptable network polymers. *3D Print. Add. Manufact.* 2019. V. 6. N 1. P. 31-39. DOI: 10.1089/3dp.2018.0115.
7. Tiwari K., Modak S., Sarkar P., Ray S., Adupa V., Reddy K., Pramanik S., Karan S. Interfacial synthesis of large-area ultrathin polyimine nanofilms as molecular separation membrane. *Iscience.* 2022. V. 25. N 4. P. 104027. DOI: 10.1016/j.isci.2022.104027.
8. Adams R., Bullock J.E., Wilson W.C. Contribution to the structure of benzidine. *J. Am. Chem. Soc.* 1923. V. 45. N 2. P. 521-527. DOI: 10.1021/ja01655a032.
9. Kashparova V.P., Chernysheva D.V., Klushin V.A., Andreeva V.E., Kravchenko O.A., Smirnova N.V. Furan monomers and polymers from renewable plant biomass. *Usp. Khim.* 2021. V. 90. N 6. P. 750 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR5018.
10. Fan W., Verrier C., Queneau Y., Popowycz F. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in organic synthesis: a review of its recent applications towards fine chemicals. *Curr. Org. Synth.* 2019. V. 16. N 4. P. 583-614. DOI: 10.2174/1570179416666190412164738.
11. Wanninayake P., Rathnayake M., Thushara D., Gunawardena S. Conversion of rice straw into 5-hydroxymethylfurfural: review and comparative process evaluation. *Biomass Conversion Biorefinery.* 2021. P. 1-35. DOI: 10.1007/s13399-021-01351-x.
12. Yao Y., Chen S., Zhang M. Sustainable Approaches to Selective Conversion of Cellulose Into 5-Hydroxymethylfurfural Promoted by Heterogeneous Acid Catalysts: A Review. *Front. Chem.* 2022. V. 10. P. 1-18. DOI: 10.6023/cjoc201607026.

13. **Slak J., Pomeroy B., Kostyniuk A., Grilc M., Likozar B.** A review of bio-refining process intensification in catalytic conversion reactions, separations and purifications of hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural. *Chem. Eng. J.* 2022. V. 429. P. 132325. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132325.
14. **Kläusli T.** AVA Biochem: Commercialising renewable platform chemical 5-HMF. *Green Proc. Synth.* 2014. V. 3. N 3. P. 235-236. DOI: 10.1515/gps-2014-0029.
15. **Cai C.M., Nagane N., Kumar R., Wyman C.E.** Coupling metal halides with a co-solvent to produce furfural and 5-HMF at high yields directly from lignocellulosic biomass as an integrated biofuels strategy. *Green Chem.* 2014. V. 16. N 8. P. 3819-3829. DOI: 10.1039/C4GC00747F.
16. **Marianou A.A., Michailof C.M., Pineda A., Iliopoulou E.F., Triantafyllidis K.S., Lappas A.A.** Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 555. P. 75-87. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.01.029.
17. **Клушин В.А., Галкин К.И., Кашпарова В.П., Криводаева Е.А., Кравченко О.А., Смирнова Н.В., Чернышев В.М., Анаников В.П.** Технологические основы переработки фруктозы в соединение-платформу – 5-гидроксиметилфурфурол высокой чистоты. *Журн. орг. химии.* 2016. Т. 52. № 6. С. 783-787. DOI: 10.1134/S1070428016060014.
18. **Kashparova V.P., Klushin V.A., Leontyeva D.V., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.** Selective synthesis of 2, 5-diformylfuran by sustainable 4-acetamido-TEMPO/halogen-mediated electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural. *Chem. – An Asian J.* 2016. V. 11. N 18. P. 2578-2585. DOI: 10.1002/asia.201600801.
19. **Кашпарова В.П., Клушин В.А., Жукова И.Ю., Кашпаров И.И., Андреева В.Е., Смирнова Н.В.** Динцинамилловый эфир 2,5-фурандикарбоновой кислоты и новые сополимеры на его основе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6246.
20. **Montoro C., Rodríguez-San-Miguel D., Polo E., Escudero-Cid R., Ruiz-González M.L., Navarro J.A., Pilar O., Zamora F.** Ionic conductivity and potential application for fuel cell of a modified imine-based covalent organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 29. P. 10079-10086. DOI: 10.1021/jacs.7b05182.
13. **Slak J., Pomeroy B., Kostyniuk A., Grilc M., Likozar B.** A review of bio-refining process intensification in catalytic conversion reactions, separations and purifications of hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural. *Chem. Eng. J.* 2022. V. 429. P. 132325. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132325.
14. **Kläusli T.** AVA Biochem: Commercialising renewable platform chemical 5-HMF. *Green Proc. Synth.* 2014. V. 3. N 3. P. 235-236. DOI: 10.1515/gps-2014-0029.
15. **Cai C.M., Nagane N., Kumar R., Wyman C.E.** Coupling metal halides with a co-solvent to produce furfural and 5-HMF at high yields directly from lignocellulosic biomass as an integrated biofuels strategy. *Green Chem.* 2014. V. 16. N 8. P. 3819-3829. DOI: 10.1039/C4GC00747F.
16. **Marianou A.A., Michailof C.M., Pineda A., Iliopoulou E.F., Triantafyllidis K.S., Lappas A.A.** Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 555. P. 75-87. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.01.029.
17. **Klushin V.A., Galkin K.I., Kashparova V.P., Krivodaeva E.A., Kravchenko O.A., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.** Technological aspects of fructose conversion to high-purity. 5-hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical. *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. N 6. P. 767-771. DOI: 10.1134/S1070428016060014.
18. **Kashparova V.P., Klushin V.A., Leontyeva D.V., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.** Selective synthesis of 2, 5-diformylfuran by sustainable 4-acetamido-TEMPO/halogen-mediated electrooxidation of 5-hydroxymethylfurfural. *Chem. – An Asian J.* 2016. V. 11. N 18. P. 2578-2585. DOI: 10.1002/asia.201600801.
19. **Kashparova V.P., Klushin V.A., Zhukova I.Yu., Kashparov I.I., Andreeva V.E., Smirnova N.V.** 2,5-furandicarboxylic acid dincinamil ether and new copolymers on its basis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 9. P. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6246.
20. **Montoro C., Rodríguez-San-Miguel D., Polo E., Escudero-Cid R., Ruiz-González M.L., Navarro J.A., Pilar O., Zamora F.** Ionic conductivity and potential application for fuel cell of a modified imine-based covalent organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 29. P. 10079-10086. DOI: 10.1021/jacs.7b05182.

Поступила в редакцию 15.11.2022  
Принята к опубликованию 27.02.2023

Received 15.11.2022  
Accepted 27.02.2023