

Синтез полимеров с протогенными группами с использованием полимераналогичных превращений

А.Л.Русанов, Е.А.Солодова, Е.Г.Булычева, М.Абади, В.Ю.Войтекунас

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (499) 135–5085*

Университет Монпелье

34095 Монпелье Седекс 5, пл. Эжен Батайон, 2, Франция, факс +33(4)6714–9302

Проанализированы основные достижения в области синтеза полимеров, содержащих сульфокислотные и фосфорнокислотные группы, методом полимераналогичных превращений. Рассмотрены два основных способа введения таких группировок — металлизирование исходных полимеров с последующей функционализацией или модифицирование реакционноспособных фрагментов макромолекулярных цепей. Особое внимание уделено свойствам полученных полимерных материалов.

Библиография — 71 ссылка.

Оглавление

I. Введение	1145
II. Превращения металлизированных полимеров	1145
III. Превращения полимеров без предварительного металлизирования	1152

I. Введение

Постоянно растущее внимание исследователей к топливным элементам и их ключевым компонентам — протонопроводящим мембранам^{1–10} — обуславливает необходимость поиска новых путей синтеза полимерных электролитов, содержащих протогенные (сульфокислотные и фосфорнокислотные) группы. Несмотря на значительные успехи в создании протонопроводящих мембран на базе комплексов основной полимер–кислота,¹¹ наибольший интерес представляют мембраны из твердых полимерных электролитов, в которых протогенные группы соединены с макромолекулами ковалентными связями. Такие системы обычно получают соответствующей обработкой (например, сульфиро-

ванием и фосфорилированием) готовых высокомолекулярных соединений или полимеризацией мономеров, содержащих сульфокислотные и фосфорнокислотные группы.^{1–10}

Каждый из этих подходов имеет достоинства и недостатки. Так, многие ароматические полимеры легко подвергаются действию сульфорирующих реагентов по фрагментам макромолекул с наибольшей электронной плотностью. Однако сульфокислотные группы, находящиеся в этих положениях, могут замещаться под действием H^+ , что приводит к уменьшению гидролитической стабильности сульфированных полимеров в сильноокислых средах. Синтез полимеров на основе мономеров, содержащих протогенные группы, осложнен из-за пониженной реакционной способности и трудоемкой очистки исходных соединений.

В последнее время активно разрабатывается альтернативный подход к синтезу полимеров с сульфокислотными и фосфорнокислотными группами — полимераналогичные превращения с использованием соединений, содержащих протогенные группы в явной или скрытой форме. В настоящем обзоре проанализированы основные результаты исследований в этой перспективной области химии высокомолекулярных соединений.

II. Превращения металлизированных полимеров

Введение сульфокислотных групп в макромолекулы обычно включает предварительное металлизирование полимеров и последующую обработку полианионов соединениями, содержащими сульфокислотные группы в явной или скрытой форме. Большинство исследователей применяют этот метод для получения сульфированных полиамидов и полибензимидазолов.

А.Л.Русанов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (499)135–6372, e-mail: alrus@ineos.ac.ru

Е.А.Солодова. Инженер-исследователь той же лаборатории. Телефон: (499)135–9317, e-mail: elena-solodova@bk.ru

Е.Г.Булычева. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (499)135–9317, e-mail: bulychev@ineos.ac.ru

М.Абади. Профессор Университета Монпелье. E-mail: abadie@univ-montp2.fr

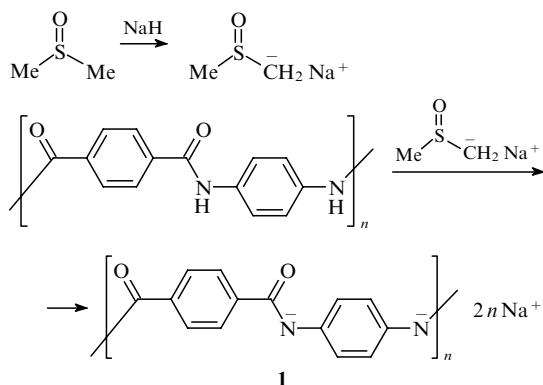
В.Ю.Войтекунас. Ассистент того же университета. E-mail: voytekunas@univ-montp2.fr

Область научных интересов авторов: химия высокомолекулярных соединений, синтез и свойства гетероциклических полимеров.

Дата поступления 26 апреля 2007 г.

1. Полиамиды и полибензимидазолы, содержащие сульфокислотные и фосфорнокислотные группы

Металлированию ароматических полиамидов, в первую очередь поли(*n*-фенилтерефталамида) (ППФТА), посвящены работы Такаянаги с соавт.,^{12–22} а также ряда других исследователей.^{23–27} Найдено, что при обработке ППФТА гидридом натрия и ДМСО амидные группы в нем депротонируются с образованием полианиона **1**.



Последующая реакция полианиона **1** с 1,3-пропансультоном приводит к сополимеру *n*-фенилтерефталамида и 3-(*n*-фенилтерефталамидо)пропансульфокислоты (схема 1).²⁸

Аналогичным образом осуществлено^{29–36} превращение поли(2,2'-*m*-фенилен-5,5'-добензимидазола) **2**. Соответствующий полианион **3** был получен при действии на исходный полимер гидроксида лития в диметилацетамиде (ДМАА, DMA) (схема 2). Продуктом данной реакции является полибензимидазол (ПБИ), содержащий остатки пропансульфокислоты (ПБИ-ПС).

По той же методике с использованием бутансультона и 1-метилпропансультона из полибензимидазола были синтезированы полимеры с остатками бутансульфокислоты

(ПБИ-БС) и метилпропансульфокислоты (ПБИ-МПС) соответственно.

По данным спектроскопии ЯМР ¹H и элементного анализа была оценена степень замещения (α) атомов водорода при атоме азота в полибензимидазоле на сульфоалкильные группы. Оказалось, что α зависит от соотношения реагентов. Например, при отношении 1,3-пропансультон : ПБИ, равном 5, α достигает 60%. Модифицированные такими группами ПБИ лучше растворяются в полярных органических растворителях (например, в ДМАА или ДМСО), чем исходные полимеры, при этом растворимость также зависит от величины α .

Введение сульфоалкильных заместителей в ароматические макромолекулы приводит к термостойким протонпроводящим полимерным электролитам, электрохимические характеристики которых можно контролировать изменением количества протогенных групп и длины алкильных цепочек. Образующиеся полимеры обладают хорошими влагопоглощением и протонпроводимостью, близкими к наблюдаемым для сульфокислотных групп, но при этом сохраняют такие важные характеристики, как термостойкость, хемостойкость и механическая прочность.

Сравнению термостойкости ППФТА и ПБИ, а также их сульфоалкильных производных было уделено значительное внимание исследователей (см., например, работу³²). Установлено, что в атмосфере азота ППФТА не подвергается разрушения вплоть до температуры 550°C, а быстрое уменьшение массы (до 50% от начального веса) начинается при 600°C. Модифицированный сульфопропильными боковыми группами ($\alpha = 66\%$) полимер устойчив до 400°C, а при 800°C он сохраняет 40% исходного веса.

Термостойкость безводного сополимера ПБИ-ПС была изучена методом термогравиметрического анализа (ТГА) в атмосфере азота.⁵ Деструкция ПБИ-ПС наблюдалась в интервале температур 400–450°C, т.е. при значительно меньших температурах, чем в случае исходного ПБИ.

Несмотря на то что температура деструкции сополимера ПБИ-ПС снижается до 400°C с увеличением α , она все-таки выше, чем температура деструкции перфторированных полимерных электролитов (280°C).

Схема 1

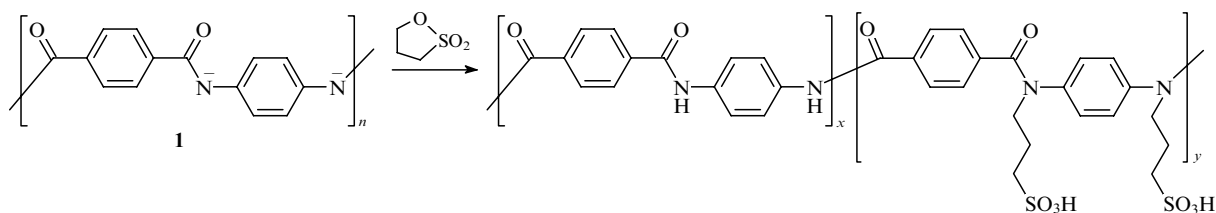


Схема 2

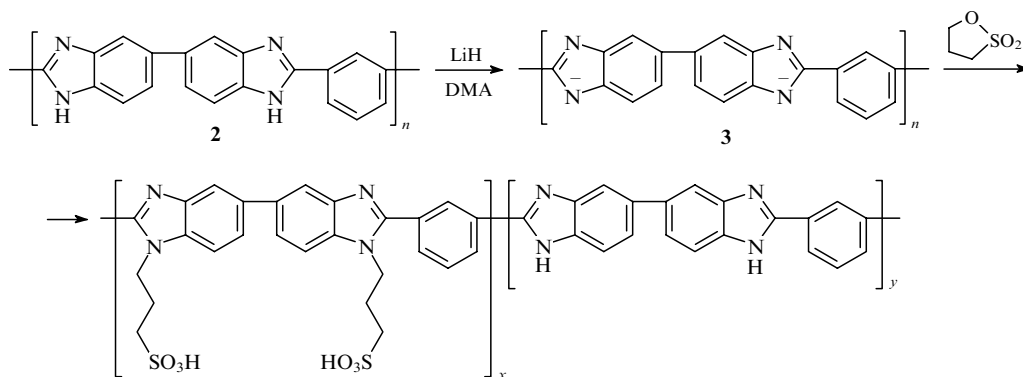
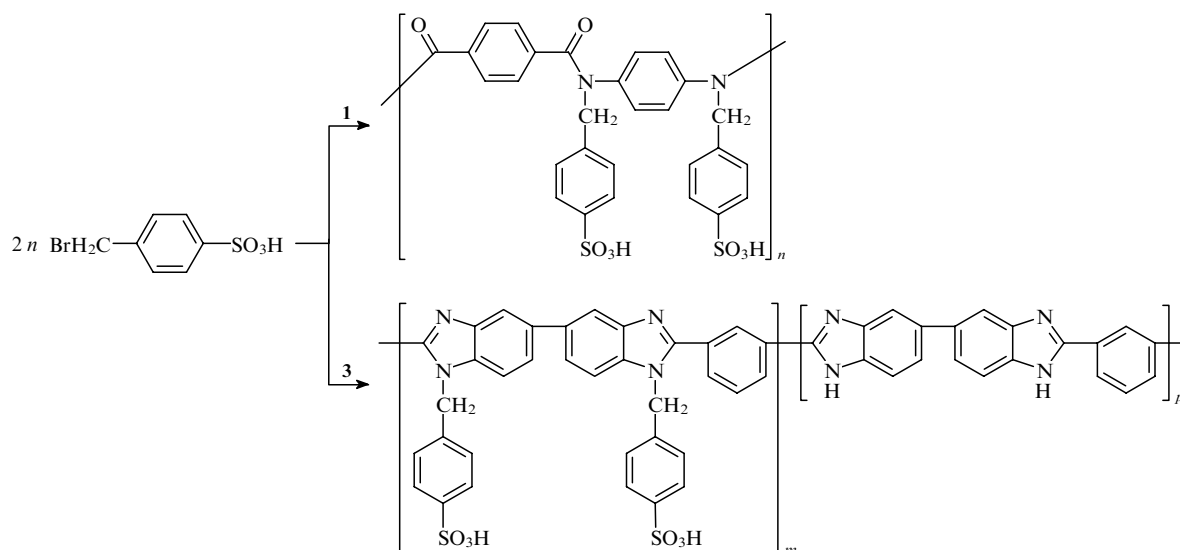


Схема 3



При изучении процесса деструкции сополимера ПБИ-ПС с использованием методов элементного анализа и Фурье-ИК-спектроскопии установлено, что содержание серы и интенсивность поглощения групп S—O уменьшаются после прогрева образцов выше 400°C в течение 1 ч. Этот результат близок к данным работы³², свидетельствующим, что деструкция ПБИ-ПС связана с процессами десульфирования. Температуры деструкции сульфированных ароматических полимерных электролитов лежат в интервале $200\text{--}350^\circ\text{C}$, следовательно, полибензимидазолы, содержащие сульфоалкильные группы, термически более устойчивы. Термостойкость сульфоалкильных полимеров обусловлена прочной химической связью между алкильной и сульфокислотной группами. Введение сульфоалкильных групп в полимеры с использованием алкилсультонов — один из наиболее распространенных путей синтеза термостойких протонопроводящих полимерных электролитов.

В ароматические конденсационные полимеры можно вводить и аренсульфокислотные фрагменты. Так, полианионы **1** и **3**, полученные из ППФТА и поли(2,2'-*m*-фенилен-5,5'-дибензимидазола) соответственно, легко реагируют с *n*-бромметилбензолсульфокислотой (схема 3).^{28–36}

Сульфобензильный периферийный заместитель труднее отщепляется от полимерной цепи, чем сульфопропильный, причем этот процесс не зависит от типа полимера.

В работе³³ рассматриваемые выше полимеры изучены методом ТГА в инертной и окислительной (в присутствии кислорода) атмосферах. Исходный ПБИ является термостойким полимером: в инертной атмосфере он начинает терять в весе при 650°C , 5%-ная потеря массы наблюдается при 700°C , а при 800°C сохраняется $>80\%$ исходной массы. Начало потери массы замещенными полимерами в инертной среде наблюдается при более низких температурах, что и следовало ожидать при введении в макромолекулы заместителей, не сопряженных с основными цепями полимеров. Деструкция поли(2,2'-*m*-фенилен-1,1'-(4-сульфобензил)-5,5'-дибензимидазола) с $\alpha = 22\%$ начинается при 480°C , а с $\alpha = 54\%$ — при 450°C . После удаления всех заместителей в полимере процесс замедляется, и при 800°C остаток массы составляет 50–60% от первоначальной.

Полибензимидазол в сухой воздушной атмосфере начинает терять в весе при 520°C , в то время как его деструкция в инертной среде начинается при температуре почти на 100°C ниже. Замещенные ПБИ демонстрируют незначительное различие в температурах начала деструкции в окислительной

среде. Основное различие в поведении полимеров на воздухе и в атмосфере азота заключается в том, что в первом случае величины потери массы значительно больше, а количество остаточного кокса при высоких температурах гораздо меньше. Этот эффект является в первую очередь следствием меньшей стабильности ПБИ в условиях сухого воздуха и лишь потом — влиянием присутствующих заместителей.

Введение сульфоарильных и сульфоалкильных групп в ароматические полимеры увеличивает влагопоглощение полимеров, т.е. делает их более гигроскопичными. Влагопоглощение полимера определяется изменением массы полимера, измеренной до и после гидратации, и зависит от относительной влажности среды. Равновесное влагопоглощение сополимера ПБИ-ПС увеличивается с повышением относительной влажности воздуха и степени сульфоалкилирования. Например, влагопоглощение ПБИ-ПС с $\alpha = 73.1$ мол.% составляет 11.3 моль $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{г-моль SO}_3\text{H})^{-1}$ (см.[†]) при относительной влажности 90% и комнатной температуре, тогда как полимерная мембрана Nafion 117 (перфторированный полимер, содержащий небольшое количество сульфонатных групп) в тех же условиях характеризуется влагопоглощением, равным 11.0 моль $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{г-моль SO}_3\text{H})^{-1}$. Величины влагопоглощения сополимеров ПБИ-БС и ПБИ-МПС при 90%-ной относительной влажности воздуха составляют 19.5 и 27.5 моль $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{г-моль SO}_3\text{H})^{-1}$ соответственно. Такие высокие величины влагопоглощения сульфоалкильных ПБИ обусловлены большей длиной и разветвленностью алкильных цепочек. По-видимому, это связано с большей гибкостью длинных алкильных цепей и большим количеством воды, которое способно абсорбироваться в пустотах, образованных разветвленными заместителями.

Изучение протонной проводимости рассматриваемых полимеров показало, что гидратированный сополимер ПБИ-ПС демонстрирует высокую протонную проводимость при комнатной температуре. Проводимость ПБИ-ПС, содержащего 3.1 моль $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{г-моль SO}_3\text{H})^{-1}$, достигает 10^{-5} См $\cdot$ см⁻¹ при 80°C и немного уменьшается при более высоких температурах вследствие небольшой (около 10 вес.%) потери воды. Проводимость пленки ПБИ-ПС, содержащей >5.2 моль $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{г-моль SO}_3\text{H})^{-1}$, увеличи-

[†] Здесь и далее влагопоглощение измеряется в количестве молей H_2O на 1 г-ат SO_3H .

вается с ростом температуры и при температурах, превышающих 100°C, достигает величины $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Пленка ПБИ-ПС, содержащая еще больше воды (влагопоглощение 11.3 моль $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{г-моль } \text{SO}_3\text{H})^{-1}$), также демонстрирует высокую протонную проводимость ($\sim 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

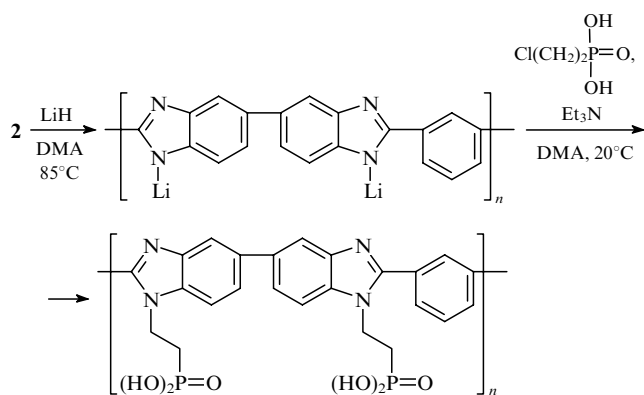
Влагопоглощение мембран из сополимеров ПБИ-ПС при относительной влажности воздуха 90% сопоставимо с влагопоглощением материала Nafion.

Протонная проводимость мембраны Nafion достигает при комнатной температуре $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, но уменьшается при температурах $> 100^\circ\text{C}$ вследствие потери абсорбированной влаги. В противоположность этому высокая протонная проводимость гидратированного ПБИ-ПС наблюдается и при температуре выше 100°C. Высокие влагопоглощение и протонная проводимость сополимеров ПБИ-ПС при повышенных температурах связаны с особенностями поведения и физического состояния абсорбированной в них воды.

На основании описанных выше результатов можно сделать вывод, что сульфалкильные ароматические полимерные электролиты обладают достаточной термостойкостью для использования их в топливных элементах при 80°C, т.е. при температуре, оптимальной для работы мембран на основе перфторированных полимерных электролитов.

Изучение протонной проводимости сульфобензилированного ПБИ при различных величинах относительной влажности среды показало,³⁸ что проводимость возрастает с увеличением степени замещения. Сульфобензилированный полибензимидазол с $\alpha = 75\%$ демонстрирует высокую проводимость (около $10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при 40°C и 100%-ной относительной влажности воздуха.

Металлированием ПБИ **2** с последующим введением фосфоэтильных групп был получен также фосфоалкилированный полимер.⁵

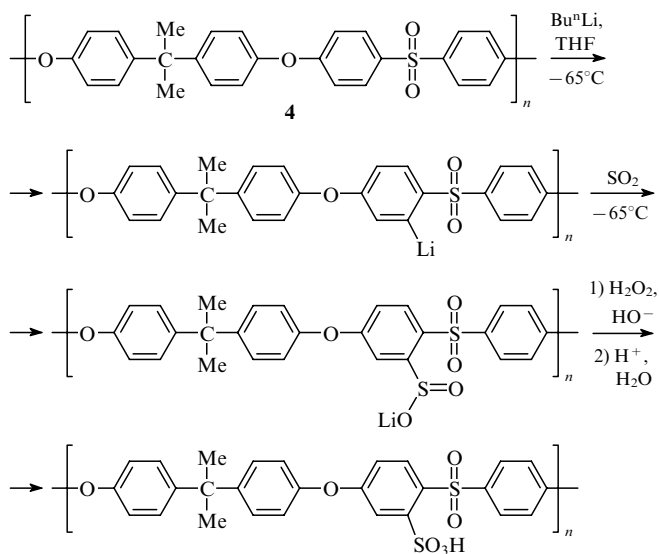


Реакция замещения по группе NH бензимидазольного цикла протекает легко, но образующийся полимер не растворяется в органических растворителях, по-видимому, вследствие агрегации фосфорнокислотных групп друг с другом в процессе замещения. Фосфоэтилированный ПБИ даже в виде прессованной таблетки показал высокую протонпроводимость ($10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Таким образом, можно утверждать, что введение полярных фосфорнокислотных групп является эффективным способом получения новых протонпроводящих полимерных электролитов.

2. Полиэфирсульфоны, содержащие сульфокислотные и фосфорнокислотные группы

Металлирование полимеров было использовано и при введении протоногенных групп в полиэфирсульфоны (ПЭС).^{39–41} В работе³⁹ описан синтез сульфированного ПЭС на основе выпускаемого в промышленных масштабах полиэфирсуль-

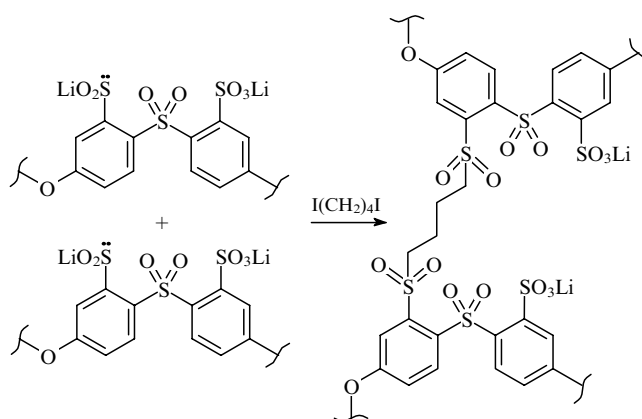
фона Udel (**4**). Процесс включал такие стадии, как литирование полимера, обработку продукта литирования диоксидом серы, окисление образовавшегося литийсульфината в литийсульфонат и превращение последнего в соответствующую полисульфокислоту под действием HCl.



Подобный подход позволяет вводить сульфокислотные группы в положения, определяющие высокую гидролитическую стойкость целевых полимеров.³⁹

Синтезированные таким способом сульфированные ПЭС обладают ионообменной емкостью, равной $(0.5–3.2) \cdot 10^{-3} \text{ г-экв } \text{SO}_3\text{H}$ на 1 г полимера. Мембраны, полученные на основе данных полимеров, характеризуются высокой проводимостью и гидролитической стабильностью в 1 N растворе HCl и в воде при температурах до 80°C.

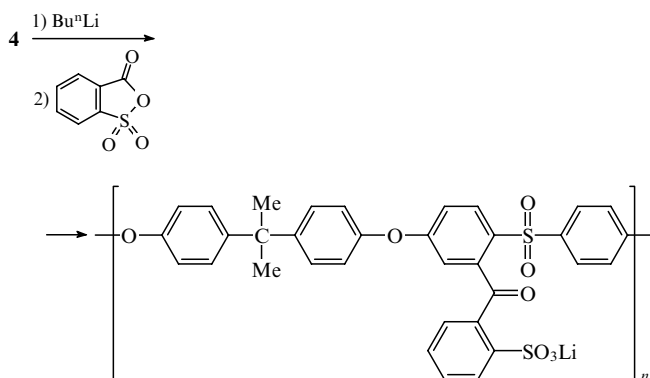
В продолжение этого исследования было осуществлено частичное окисление⁴⁰ литийсульфинатных групп в образовавшихся ПЭС до литийсульфонатных, а оставшиеся литийсульфинатные группы алкилировали α,ω -диалканами. В результате такого алкилирования получены «сшитые» полимеры, которые были переведены в кислотную форму действием 1 N HCl.



Мембраны из полученных таким путем полимеров с оптимальными частотой «сшивков» и длиной алкиленовых «сшивающих» мостиков демонстрируют низкое ионное сопротивление и обладают высокой термостойкостью.

Стадия литирования ПЭС использована и для получения сульфобензилированных систем.⁴¹ В этом случае металлизированный полимер вводят в реакцию с циклическим

ангидридом 2-сульфобензойной кислоты с последующим ионным обменом под действием 0.5 N HCl.

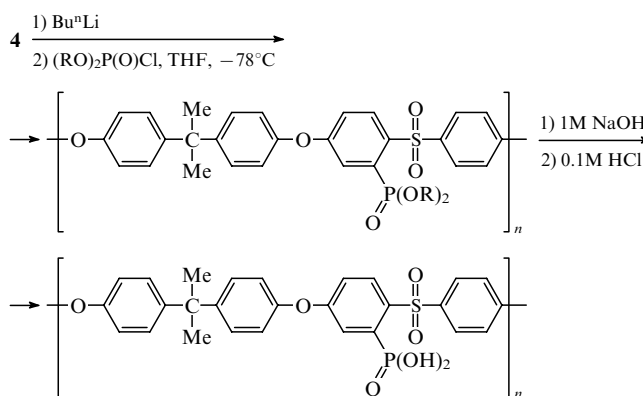


Значения протонной проводимости таких полимерных мембран, определенные методом импеданс-спектроскопии, составляют $(14-32) \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 60°C, что показывает принципиальную возможность их использования в качестве перспективных протонопроводящих материалов. Детальное описание электрохимических характеристик полученных мембран приведено в работе⁴².

Синтезированы⁴³ ПЭС с короткими алкильными цепочками в сульфоалкильных заместителях. В этом случае полимеры, содержащие литийсульфинатные группы, вводили во взаимодействие с натриевыми солями ω -бромалкансульфокислот и с 1,4-бутансультоном (схема 4).

С помощью термогравиметрического анализа мембран на основе ПЭС, включающих сульфоэтильные, -пропильные и -бутильные группы, установлено, что в атмосфере азота такие материалы стабильны до 300°C. Калориметрические измерения показывают, что такие модифицированные полимеры абсорбируют большее количество воды (влагопоглощение от 11 до 14 моль $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{г} \cdot \text{моль SO}_3\text{H})^{-1}$). Протонная проводимость мембран, содержащих 0.9 сульфопропильных заместителей на одно элементарное звено полиэфирсульфона, составляет $77 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ при 70°C.

Литирированные ПЭС были использованы и для получения фосфорилированных полимеров. В частности, в работе⁴⁴ реакцией нуклеофильного замещения при атоме фосфора синтезированы⁴⁵ полиэфирсульфоны, содержащие фосфорнокислотные группы в *орто*-положениях к сульфогруппам основных цепей макромолекул. Взаимодействие металлированного ПЭС 4 с диалкил- и диарилхлорфосфатами протекает без катализатора.

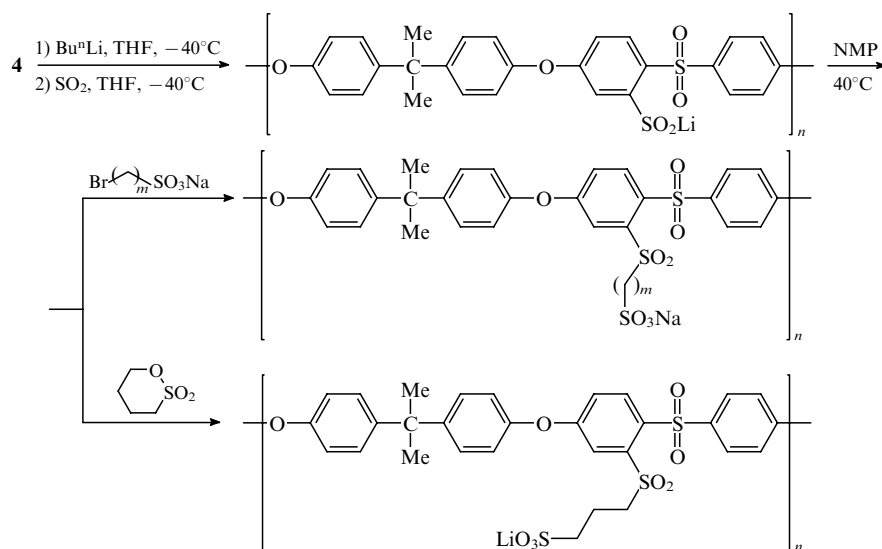


R = Et, Ph.

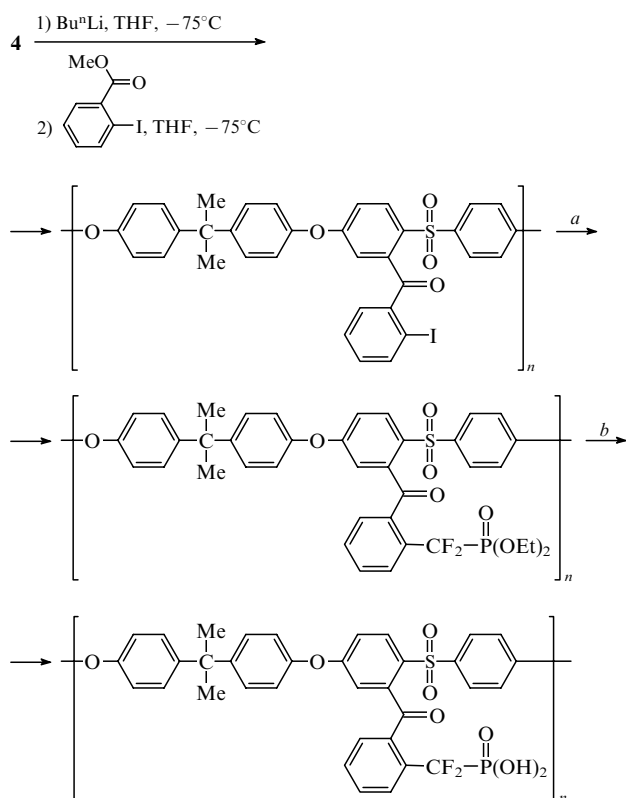
Согласно данным работы⁴⁶, литирование и последующая реакция полианионов с электрофилами не приводят к разрушения макромолекул полиэфирсульфонов.

Полимер, содержащий соединенные с бензольным кольцом через диформетиленовый мостик группы $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, был получен в соответствии со следующей схемой: литирование ПЭС 4, превращение его в иодбензойное производное, фосфорилирование интермедиата под действием диэтил(бромдиформетил)фосфоната в присутствии цинка и дезалкилирование образующегося полимера бромтриметилсиланом.⁴⁷ Такой полимер обладал повышенной кислотностью.

Схема 4



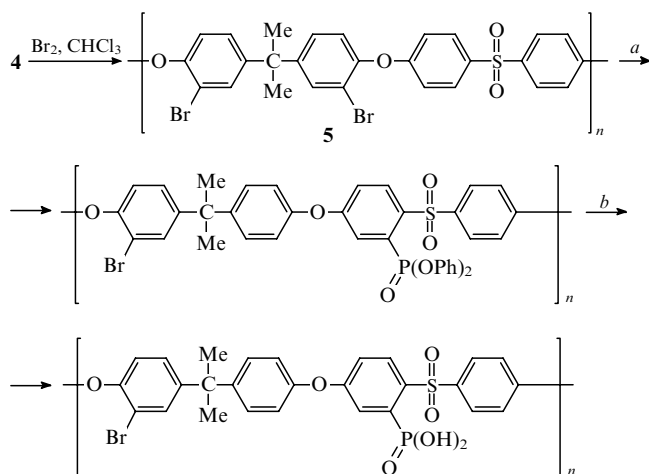
$m = 2, 3$; NMP — N-метилпирролидон.



a — Zn, BrCF₂P(O)(OEt)₂, CuBr, DMF, ультразвук (УЗ), 25°C;
b — 1) BrSiMe₃, CHCl₃, 40°C; 2) 5% 1 M HCl в MeOH.

Протонная проводимость мембран на основе этого полисульфона достигала 5 мСм·см⁻¹ при 100°C, а деградация полимера, согласно данным ТГА, начиналась при ~230°C и сопровождалась разрушением связи С—Р.⁴⁷

Более удобный подход к фосфорилированным ПЭС базируется на литировании бромированного полимера **5**,⁴⁸ поскольку обмен атома галогена на литий протекает легче, чем обмен атома водорода. Синтез фосфорилированных ПЭС после стадии бромирования и литирования исходного полимера **4** включает взаимодействие интермедиата с дифенилхлорфосфатом и последующий гидролиз феноксильных групп.

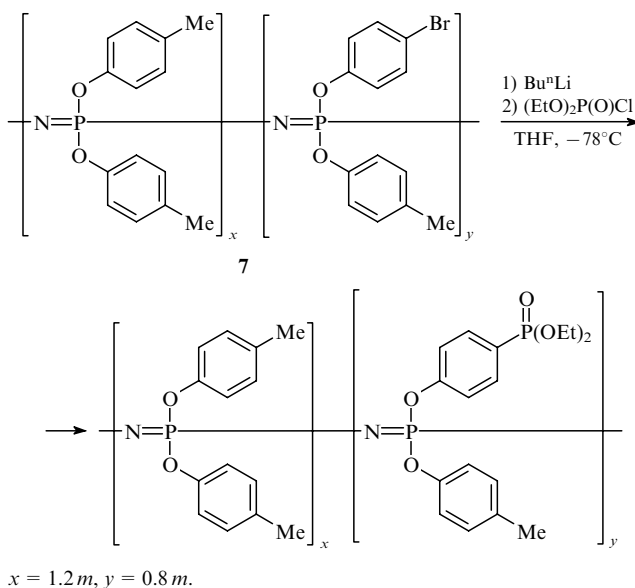
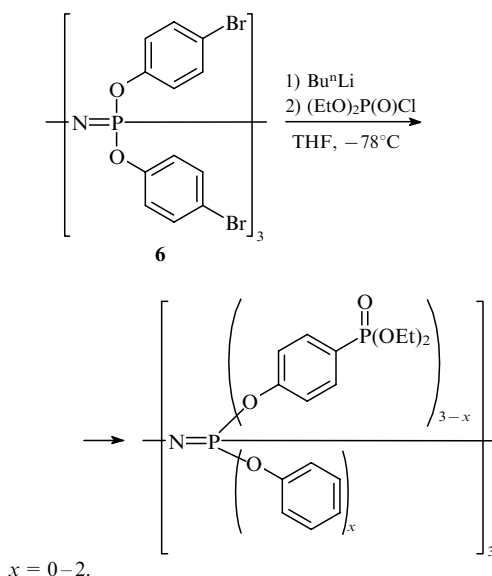


a — 1) BuⁿLi, THF, -78°C; 2) (PhO)₂P(O)Cl, THF, -78°C;
b — 1) 1 M NaOH, 2) 0.1 M HCl.

В этом случае степень фосфорилирования образующегося полимера достигала 50%.

3. Полиарилоксифосфазены с фосфорнокислотными группами

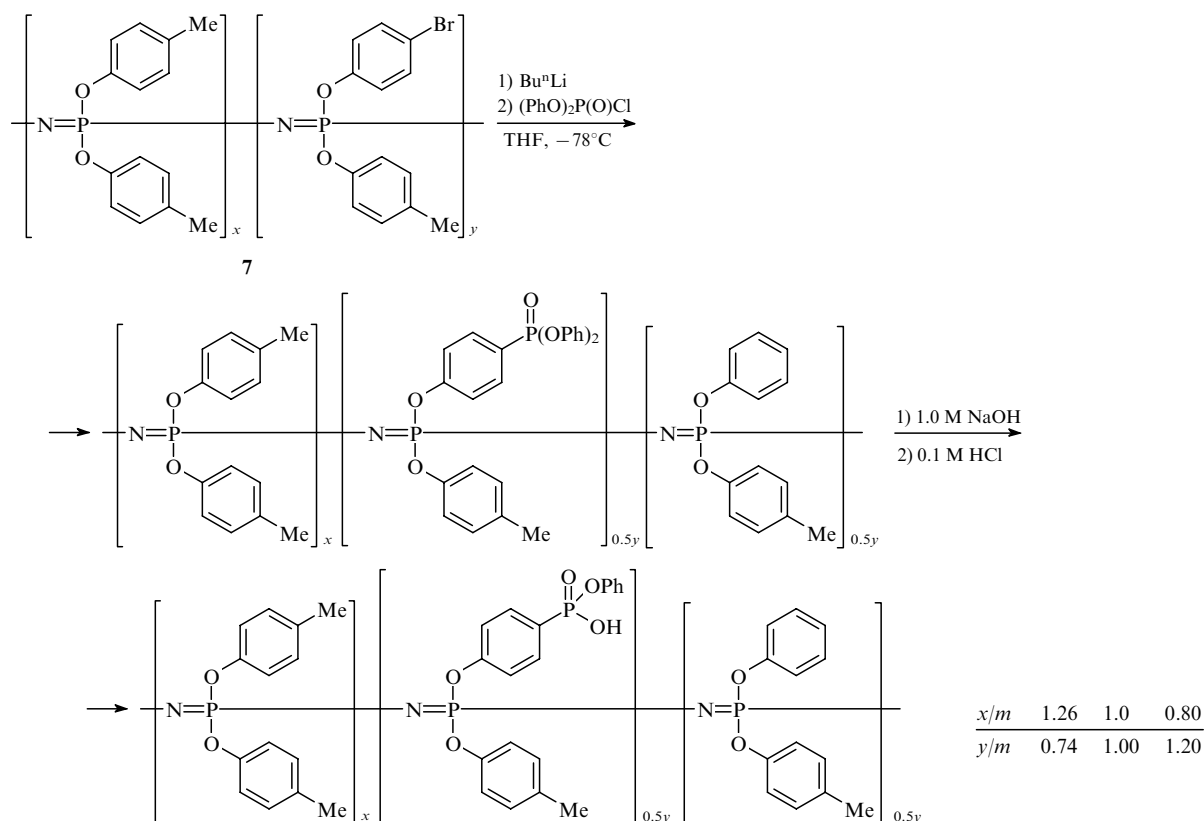
Для синтеза фосфорилированных полиарилоксифосфазенов используют циклические (**6**) и полимерные фосфазены (**7**), содержащие *n*-бромфеноксидные боковые группы. Соединения **6** и **7** обрабатывали бутиллитием, а затем вводили в реакцию с диэтилхлорфосфатом.^{49, 50}



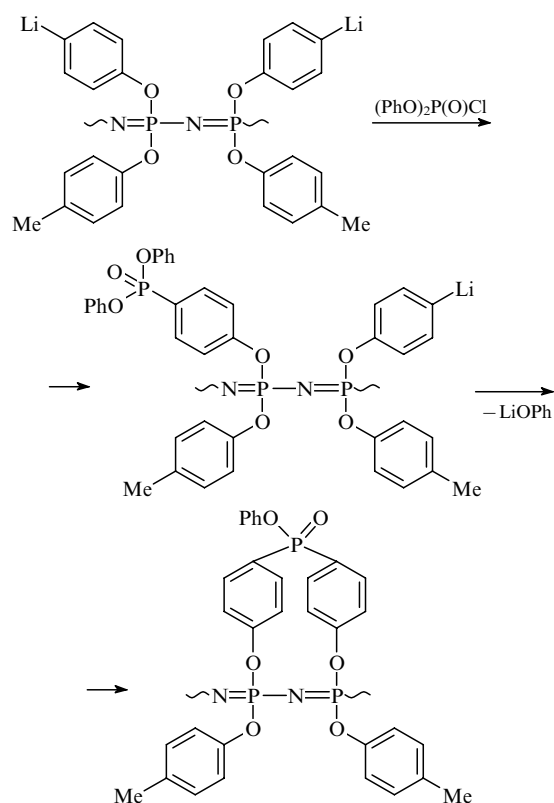
Полиарилоксифосфазены, функционализированные фенилфосфоновой кислотой, образуются⁵¹ из полимеров **7** в соответствии со схемой 5. К раствору поли(арилоксифосфазенов) **7** с разным количеством бромированных бензольных колец в ТГФ при -75°C добавляют *трет*-бутиллитий, полученные литийфеноксидные интермедиаты обрабатывают дифенилхлорфосфатом. Последующий щелочной гидролиз и обработка кислотой образовавшихся соединений приводят к полимерам с фенилфосфонатными группами.

Попытки фосфорилирования литированных полимеров путем постепенного добавления к реакционной смеси дифенилхлорфосфата сопровождалось осаждением полимера и образованием нерастворимого продукта, а при быстром добавлении реагента получался хорошо растворимый полимер. На основании данных спектроскопии ЯМР ³¹P сделан

Схема 5



вывод, что в последнем случае происходит внутримолекулярное взаимодействие дифенилфосфонатов с литийфеноксидными фрагментами, входящими в те же полимерные цепи, что способствует образованию фосфорсодержащего «мостика» между двумя арилоксидными боковыми группами.



Фосфорилирование полимеров через литийфеноксидные интермедиаты обычно протекает с 50%-ным превращением бромфеноксизаместителей в дифенилфосфонаты. Общее количество литийфеноксидных интермедиатов, вступающих в реакции с дифенилхлорфосфатом, составляет около 70%, однако лишь половина металлизированных групп превращается в дифенилфосфонаты. Согласно данным элементного анализа, литируется более 90% атомов Br в исходном полимере. Таким образом, лимитирующим фактором всего превращения является не неполное протекание стадии литиирования, а наличие побочных реакций с участием высоко-реакционноспособных литийфеноксидных интермедиатов, образующихся при добавлении к полимеру дифенилхлорфосфата. Полученные результаты согласуются с данными, полученными при использовании диэтилхлорфосфата.⁵⁰

Гидролиз фениловых эфиров осуществляют путем обработки растворов полимеров в ТГФ 1.0 N NaOH в течение 24 ч. Во время реакции полимер осаждается из раствора, после чего гидролиз продолжается, но в незначительной степени. При этом не наблюдается изменения молекулярного веса полимера, что подтверждает известный факт стабильности полифосфазеновых макромолекул по отношению к основному гидролизу.

Достоинством данного метода синтеза является возможность варьирования состава полимера за счет изменений соотношения исходных арилоксидных боковых групп, степени литиирования и степени гидролиза эфирных групп.

Полученные полимеры были испытаны в качестве мембран для топливных элементов.^{52,53} Такие мембраны характеризуются низким коэффициентом диффузии метанола. Этот коэффициент в мембранах на основе фосфорилированных полимеров оказался в 12 раз меньше коэффициента для мембраны Nafion 117 и в 6 раз ниже, чем для мембраны из «сшитого» сульфированного полифосфазена.^{52,53} Ионно-обменные емкости мембран из фосфорилированных полимеров находятся в интервале $(1.17-1.47) \cdot 10^{-3}$ экв·г⁻¹, а

протонные проводимости составляют $10^{-2} - 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Следовательно, по ряду характеристик рассматриваемые мембраны превосходят аналоги на основе сульфированных полифосфазенов.^{52, 53}

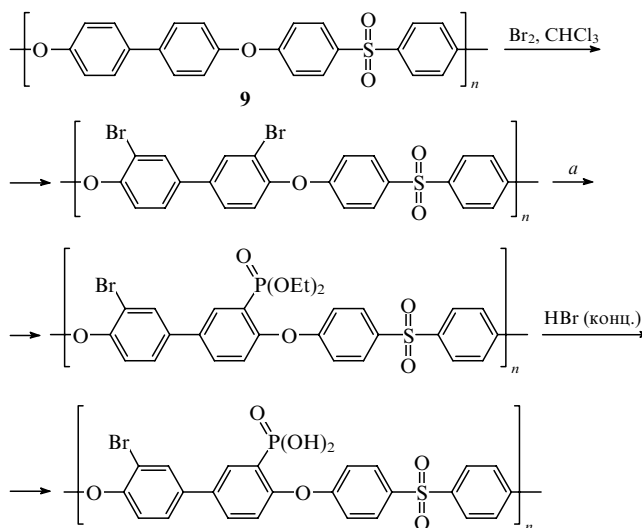
III. Превращения полимеров без предварительного металлизирования

Наряду с введением протогенных групп в металлизированные полимеры широкое распространение получил метод, основанный на превращениях реакционноспособных групп макромолекулярных цепей без предварительного металлизирования.^{54–64} Среди реакционноспособных групп полимеров можно выделить атомы брома, фтора, фрагмент NH бензимидазольного цикла и карбоксильные группы.

Одна из первых попыток использовать замещение атомов Br в полимерах для введения фосфорнокислотных групп была предпринята в работе⁵⁴ на примере бромирования ароматических простых полиэфиров **8**, полученных из бис(пропилкарбаматных) производных моно- и дибромтетрафенилгидрохинона (схема 6).

Обработка полимеров **8** диэтилфосфитом в присутствии триэтиламина и тетракис(трифенилфосфино)палладия в качестве катализатора приводит к полимерам, содержащим диэтилфосфатные группы. Дезалкилирование последних осуществляют избытком триметилбромсилана в CCl_4 . Бис(триметилсилилированный) интермедиат гидролизуют действием HCl в метаноле. Целевые полимеры хорошо растворяются в ДМСО, из таких растворов были отлиты гибкие и прочные пленки. Термические, химические и гидрофильные свойства пленок указывают на возможность их применения в качестве полимерных электролитных мембран для топливных элементов.⁵⁴

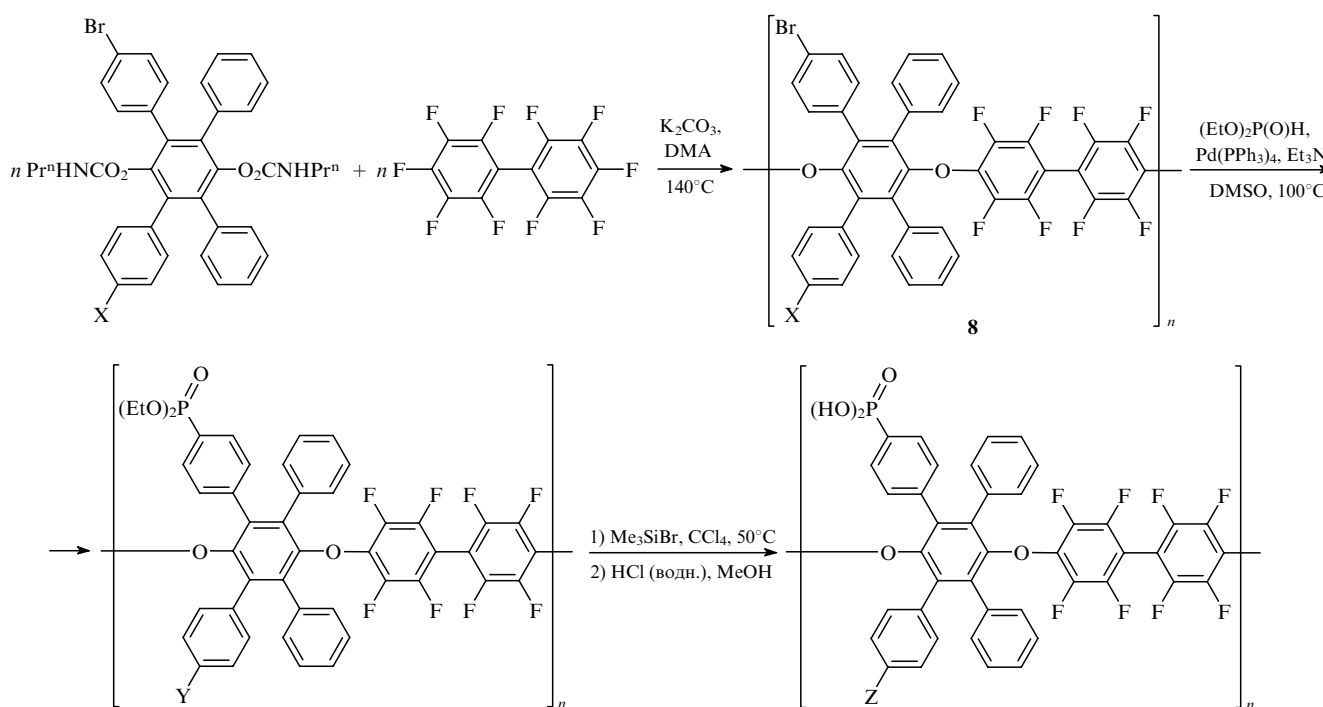
Бромированные полиэфирсульфоны могут быть превращены в фосфорилированные полимерные системы с использованием Pd-катализируемой реакции образования связи P—C. В работе⁵⁵ описана реакция бромирования ПЭС **9** с последующим фосфорилированием бромсодержащего продукта.



$a - (\text{EtO})_2\text{P(O)H}$, Et_3N , $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ или $\text{Pd}(\text{dba})_2$.

В качестве катализатора стадии фосфорилирования использовали комплексы Pd(0) с трифенилфосфином и дибензилиденацетоном (dba). Для связывания выделяющегося HBr в реакционную смесь добавляли триэтиламин. Поскольку известно,^{56, 57} что молярное соотношение компо-

Схема 6

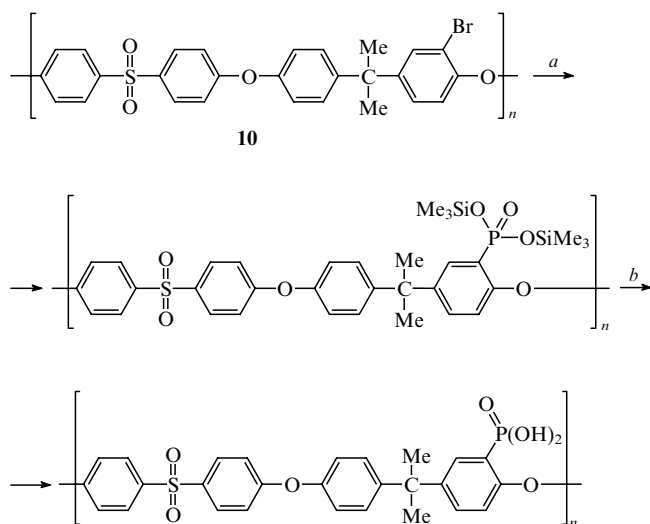


$\text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{H}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Y} = (\text{EtO})_2\text{P(O)}$, $\text{Z} = \text{P(O)(OH)}_2$.

нентов и температура реакции оказывают существенное влияние на выход продуктов, было проведено детальное изучение влияния всех этих параметров на процессы фосфорилирования полимера.

В частности, было показано, что повышение температуры от 90 до 120°C сопровождается увеличением степени фосфорилирования продукта, тогда как дальнейший рост температуры до 140°C приводит к деградации полимера. Согласно полученным результатам, Pd-катализатор более активен в отсутствие трифенилфосфиновых лигандов. Максимальная степень фосфорилирования ($\alpha = 88\%$) была достигнута при использовании в качестве растворителя дифенилоксида. Оптимальное соотношение компонентов арилбромид: диэтилфосфит: триэтиламин, определенное в ходе фосфорилирования, составляет 1:22:4, что довольно близко к результатам работы⁵⁸.

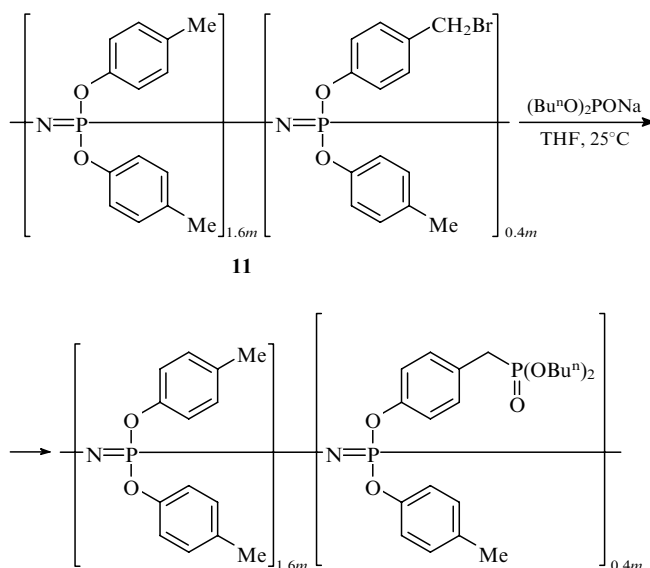
Превращение бромированных ПЭС в фосфорилированные осуществляется и в присутствии никелевых катализаторов. Так, в работе⁵⁹ описана реакция бромированного ПЭС **10** с трис(триметилсилил)фосфитом (TMSP), катализируемая NiCl_2 . Последующий метанолиз приводит к отщеплению триметилсилильных групп и образованию фосфорилированного продукта.



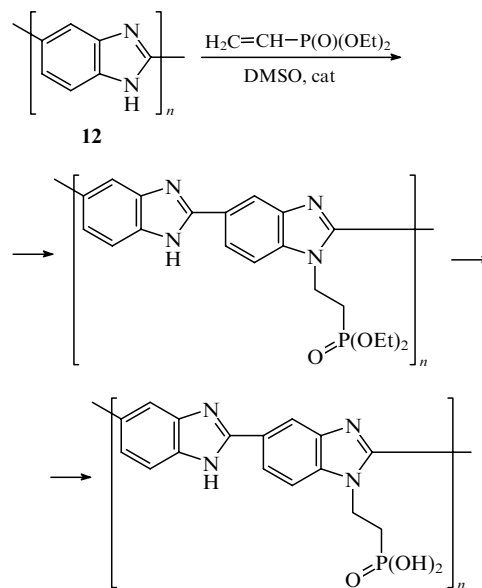
a — NiCl_2 , TMSP, PhOPh, 200°C; b — MeOH.

Полученные полимеры растворяются в чистом *N*-метилпирролидоне или содержащем от 2 до 5 об.% конц. HCl . Согласно данным ТГА, деградация полимеров с арилфосфоновыми группами начинается при температурах $> 325^\circ\text{C}$, в то время как аналогичный полимер с сульфокислотными группами разлагается при температуре $> 200^\circ\text{C}$. В зависимости от степени замещения кислотных групп протонная проводимость ПЭС с арилфосфонатными группами при 25°C составляет 1.2–8.7 мСм·см⁻¹, что меньше протонной проводимости полимера с сульфокислотными группами (20 мСм·см⁻¹).

Полиарилфосфазены **11**, содержащие бромметильные группы, фосфорилируются под действием органофосфитов натрия, в частности дибутилфосфита натрия.⁵⁰ Реакция протекает в ТГФ при 25°C и приводит к продукту с количественным выходом. Пути превращения фосфоэфирных фрагментов в образующихся полимерах в фосфонокислотные пока находятся в стадии разработки.



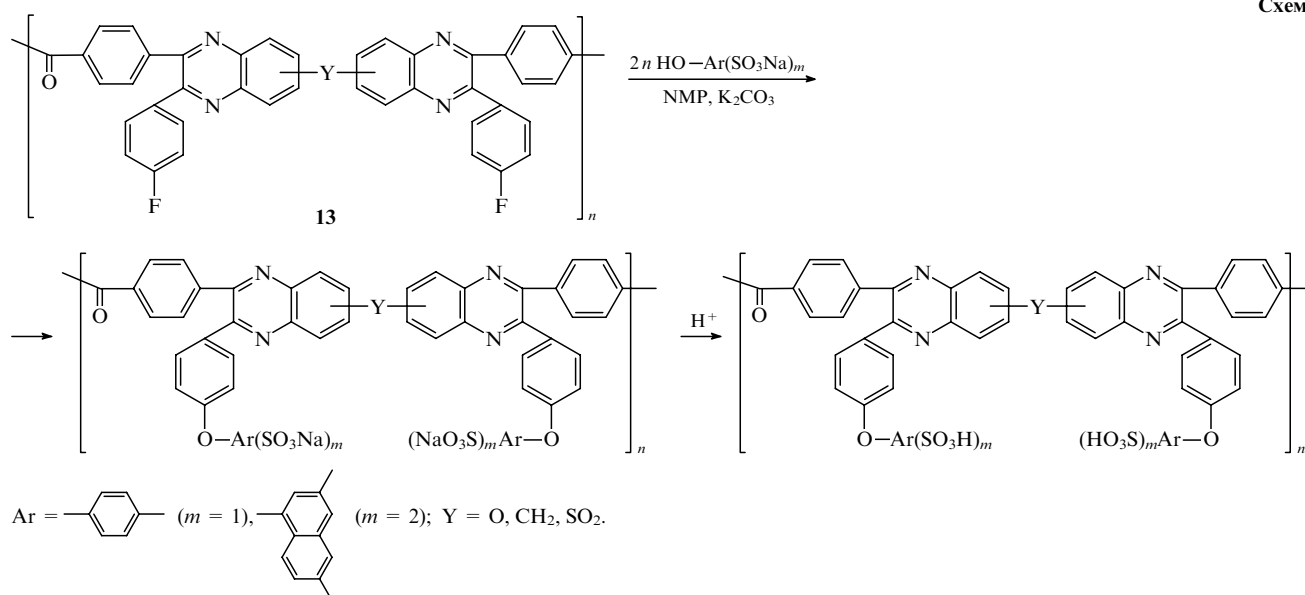
Взаимодействием полибензимидазолов **12** с диэтилвинилфосфонатом получены *N*-замещенные полибензимидазолы, которые содержат группы P(O)(OH)_2 , связанные с бензимидазольными циклами через этиленовый мостик.⁶⁰



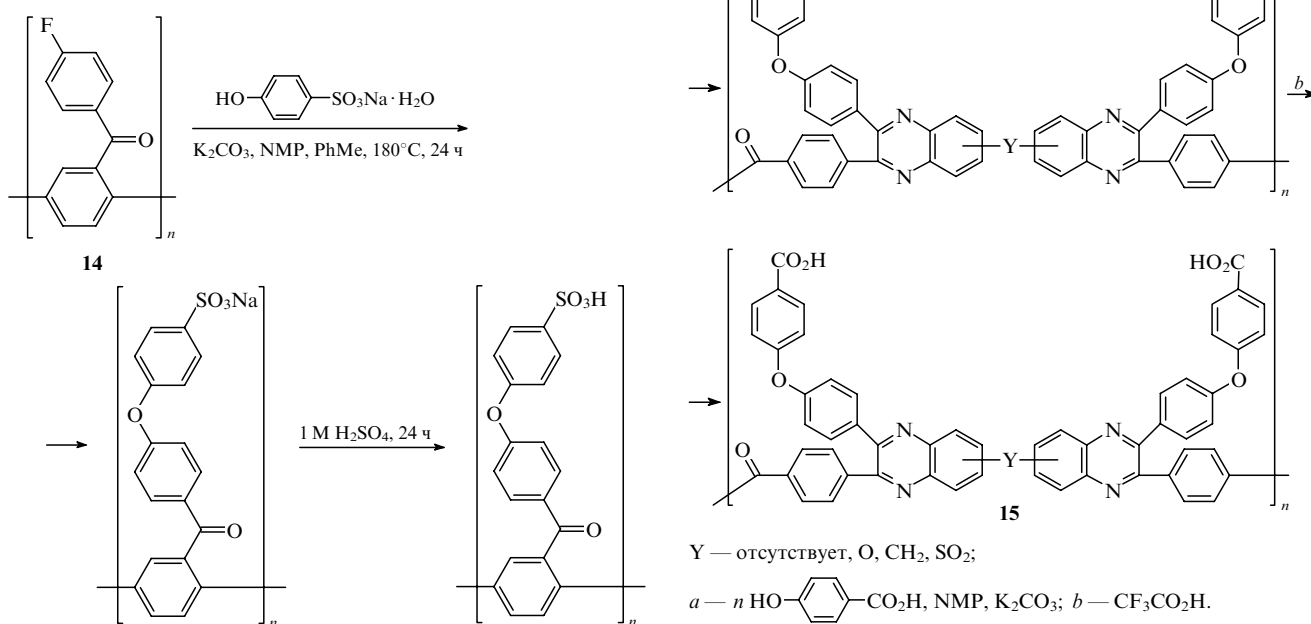
В последние годы значительное внимание исследователей привлекают гетеро- и карбоциклические полимеры с активированными атомами фтора в ароматических ядрах. Такие полимеры способны вступать в реакции ароматического нуклеофильного замещения с различными нуклеофилами, например с фенолами, содержащими кислотные группировки.^{59–62} В частности, *n*-фторфенилзамещенные полихиноксалины **13** вводили в реакции с фенол- и нафтол-сульфокислотами.^{61–64} Процесс осуществляли в NMP в присутствии поташа (схема 7). Полученные таким образом полимеры хорошо растворяются в *m*-крезоле, NMP и обладают пленкообразующими свойствами.

Аналогичный подход описан в работе⁶⁴, авторы которой осуществили взаимодействие фторированного полибензофенона **14** с натриевой солью *n*-фенолсульфокислоты. Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹⁹F и ¹³C, в этих условиях замещается около 50% атомов F. По мнению авторов, сравнительно низкая степень замещения связана с дезактивирующим влиянием сульфатной группы на фен-

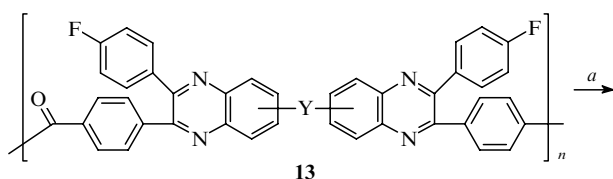
Схема 7



оксидный фрагмент. Другим фактором, влияющим на степень превращения, является частичное осаждение сульфированного полимера.



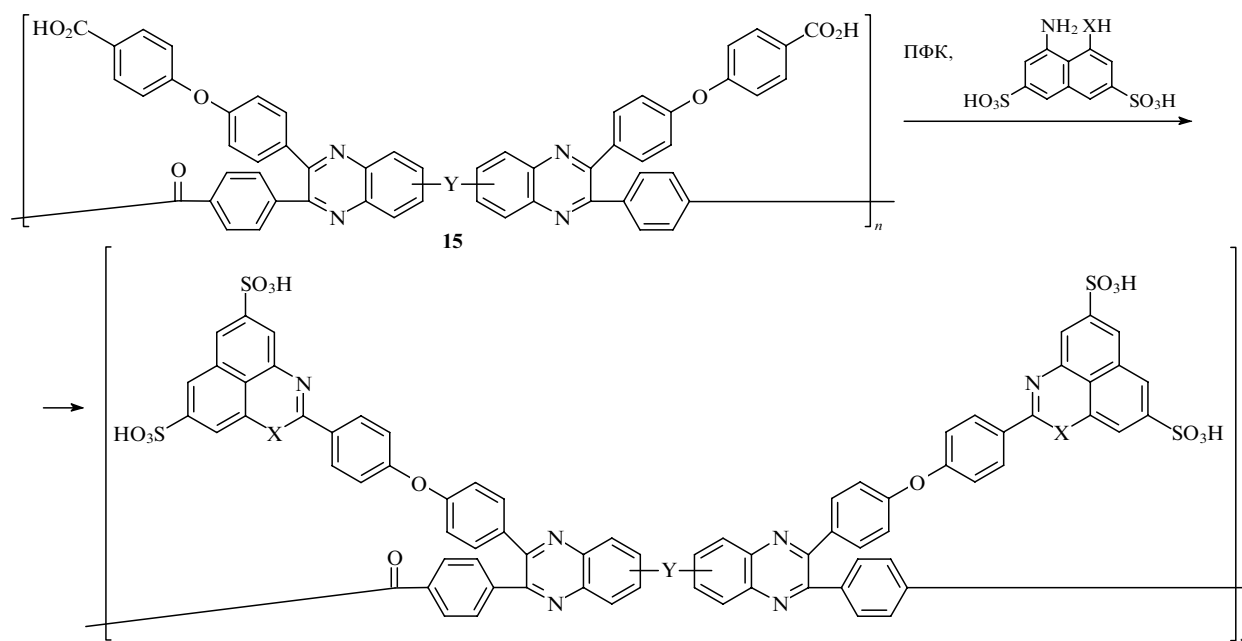
При обработке *n*-фторфенилзамещенных полихиноксилинов **13** *n*-гидроксibenзойной кислотой в условиях реакции ароматического нуклеофильного замещения (NMP, K₂CO₃) получены⁶³ поли[(4-карбоксии)фенокси]фенилхиноксилины **15**.



Последние далее вводили в реакции с 8-аминонафт-1-ол-3,6-дисульфокислотой и 1,8-диаминонафталин-3,6-дисульфокислотой (схема 8)⁶² в полифосфорной кислоте. В качестве продуктов образовывались высокомолекулярные полимеры, содержащие нафтоказин- и перимидиндисульфокислотные заместители.

Такой подход к созданию полимеров с сульфокислотными группами представляется достаточно общим. В реакции могут быть введены любые полимеры, содержащие карбоксильные группы, или их производные. Кроме того, введение в одно ядро ароматического заместителя двух сульфокислотных групп приводит не только к увеличению протонной проводимости мембраны, но и к повышению ее термостойкости, поскольку в этом случае сульфокислотные группы стабилизируют друг друга.

Схема 8



X = O, NH.

* * *

Разработанный в последние годы метод синтеза полимеров, основанный на полимераналогичных превращениях, является перспективным подходом к полимерам с протогенными — сульфокислотными и фосфорнокислотными — группами. Следует отметить, что он особенно эффективен для получения полимеров с фосфорнокислотными группами, поскольку последние обладают большей термической и гидролитической стабильностью, чем сульфокислотные группировки.⁶⁵ Этот метод позволяет получать полимеры, содержащие протогенные группы не только в основных цепях макромолекул, но и в периферийных фрагментах, что, согласно данным работ^{66–71}, способствует повышению устойчивости таких полимеров к высоким температурам, окислению и гидролизу. Устойчивость полимеров определяет перспективность рассматриваемого метода применительно к созданию новых протонпроводящих мембран с ценным комплексом свойств.

Обзор выполнен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33-181).

Литература

- J.C.Lasseques. In *Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels*. (Ed. P.Colombon). Cambridge University Press, Cambridge, 1992. P. 311
- S.Watkins. In *Fuel Cell Systems*. (Eds L.G.Blumen, M.M.Mugerwa). Plenum, New York, 1993. P. 493
- T.A.Zawodzinski, C.Deraum, S.Rodzinski, R.J.Sherman, U.T.Smith, T.E.Springer, S.Gottesfeld. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1041 (1993)
- O.Savado. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **1**, 66 (1998)
- M.Rikukawa, K.Sanui. *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000)
- J.A.Kerres. *J. Membr. Sci.*, **185**, 3 (2001)
- A.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев, К.Мюллен. *Успехи химии*, **71**, 862 (2002)
- A.L.Rusanov, D.Y.Likhatchev, P.V.Kostoglodov, K.Müllen, M.Klapper, M.Schmidt. In *Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes*. (*Advances in Polymer Sciences*. Vol. 179). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2005. P. 83
- M.A.Hickner, H.Ghassemi, Y.S.Kim, B.R.Einsla, J.E.McGrath. *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004)
- P.Jannasch. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, **8**, 96 (2003)
- А.Ю.Лейкин, Е.Г.Булычева, А.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **48**, 1031 (2006)
- M.Takayanagi, T.Katayose. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1133 (1981)
- M.Takayanagi, T. Kagiya, T. Katayose. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3903 (1982)
- M.Takayanagi, T.Katayose. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 31 (1983)
- M.Takayanagi. *Pure Appl. Chem.*, **55**, 819 (1983)
- M.Takayanagi, T.Katayose. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 141 (1984)
- M.Takayanagi, K.Goto. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2057 (1984)
- M.Takayanagi, K.Goto. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2547 (1984)
- M.Takayanagi, K.Goto. *Polym. Bull. (Berlin)*, **13**, 35 (1985)
- M.Takayanagi, S.Ueta, W.-Y.Lei, K.Koga. *Polym. J.*, **19**, 467 (1987)
- K.Koga, S.Ueta, M.Takayanagi. *Polym. J.*, **20**, 639 (1988)
- M.-L.Chen, S.Ueta, M.Takayanagi. *Polym. J.*, **20**, 673 (1988)
- D.R.Moore, L.J.Mathias. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6299 (1986)
- D.R.Moore, L.J.Mathias. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **28**, 52 (1982)
- N.Ogata, K.Sanui, S.Kitayama. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 865 (1984)
- H.G.Rogers, R.A.Gaudiana, R.A.Minns, D.M.Spero. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **23**, 905 (1986)
- R.R.Burch, W.Sweeny, H.-W.Schmidt, Y.H.Kim. *Macromolecules*, **23**, 1065 (1990)
- M.B.Gieselman, J.R.Reynolds. *Macromolecules*, **23**, 3118 (1990)
- M.J.Somson, B.Gupta, R.W.Stackman. Пат. 4814399 США
- T.D.Dong, F.E.Arnold. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **33**, 912 (1992)
- M.B.Gieselman, J.R.Reynolds. *Macromolecules*, **25**, 4832 (1992)
- M.B.Gieselman, J.R.Reynolds. *Macromolecules*, **26**, 5633 (1993)
- X.Clipa, M.El Haddad, D.J.Jones, J.Roziere. *Solid State Ionics*, **97**, 323 (1997)

34. K.Tsuruhara, K.Hara, M.Kawahara, M.Rikukawa, K.Sanui, N.Ogata. *Electrochim. Acta*, **45**, 1223 (2000)
35. M.Kawahara, M.Rikukawa, K.Sanui. *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 544 (2000)
36. M.Kawahara, M.Rikukawa, K.Sanui, N.Ogata. In *Proceedings of the 6th International Symposium on Polymer Electrolytes. (Extended Abstracts of Papers)*. Monreal, 1998. P. 98
37. H.Yoshida, T.Hatakeyama, H.Hatakeyama. *Polymer*, **31**, 693 (1990)
38. M.Folk. *Can. J. Chem.*, **58**, 1495 (1980)
39. J.Kerres, W.Cui, S.Reichle. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2421 (1996)
40. J.Kerres, W.Zhang, W.Cui. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1441 (1998)
41. B.Lafitte, L.E.Karlsson, P.Jannasch. *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 896 (2002)
42. L.E.Karlsson, P.Jannasch. *Electrochim. Acta*, **50**, 1939 (2003)
43. L.E.Karlsson, P.Jannasch. *J. Membr. Sci.*, **230**, 61 (2004)
44. B.Lafitte, P.Jannasch. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 273 (2005)
45. F.Eymery, B.Jorga, P.Savignac. *Tetrahedron*, **55**, 13109 (1999)
46. M.D.Guiver, G.P.Robertson, M.Yoshikawa, C.M.Tom. *ACS Symp. Ser.*, **744**, 137 (2000)
47. B.Lafitte, P.Jannasch. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 269 (2007)
48. M.D.Guiver, O.Kutowy, J.W.ApSimon. *Polymer*, **30**, 1137 (1989)
49. H.R.Allcock, J.P.Taylor. *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1177 (2000)
50. H.R.Allcock, M.A.Hofmann, R.M.Wood. *Macromolecules*, **34**, 6915 (2001)
51. H.R.Allcock, M.A.Hofmann, C.M.Ambler, R.V.Morford. *Macromolecules*, **35**, 3484 (2002)
52. M.U.Fedkin, X.Y.Zhou, M.A.Hofmann, E.Chalkova, J.A.Weston, H.R.Allcock, S.N.Lvov. *Mater. Lett.*, **52**, 192 (2002)
53. H.C.Yang. *Nengyuan Jikan*, **33**, 127 (2003)
54. K.Miyatake, A.S.Hay. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3770 (2001)
55. K.Jacoby, K.V.Peinemann, S.P.Nunes. *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 61 (2003)
56. J.Park, J.H.Lee. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 1130 (1997)
57. F.Skoda-Foldes, L.Kollar, J.Horvach, Z.Tuba. *Steroids*, **60**, 791 (1995)
58. T.Hirao, S.Kohno, Y.Ohshiro, T.Agawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1881 (1983)
59. T.Bock, R.Mülhaupt, H.Möhwald. *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 2065 (2006)
60. Ю.Ю.Рыбкин. Дисс. канд. хим. наук. ИНЭОС РАН, Москва, 2005
61. A.L.Rusanov, N.M.Belomoina, N.A.Yanul, D.Y.Likhatchev. In *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems. (Preprints of Conference)*. Asilomar, CA, 2003. Pr. 15
62. A.L.Rusanov, E.G.Bulycheva, D.Y.Likhatchev, A.Y.Leikin. In *Proceedings of the 7th European Technical Symposium on Polyimides and Other High Performance Functional Polymers (STEPI-7)*. Montpellier, France, 2005. P. 113
63. A.L.Rusanov, M.L.Keshtov, N.M.Belomoina, D.Y.Likhatchev. *High Perform. Polym.*, **17**, 449 (2005)
64. M.Ghassemi, J.E.McGrath. *Polymer*, **45**, 5847 (2004)
65. B.Lafitte, P.Jannasch. In *Advances in Fuel Cells. Vol. 1*. (Eds T.Zhao, K.-D.Krener). Elsevier, Amsterdam, 2007. Ch. 3
66. K.Miyatake, K.Oyaizu, E.Tsuchida, A.S.Hay. *Macromolecules*, **34**, 2065 (2001)
67. K.Miyatake, A.S.Hay. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3211 (2001)
68. B.Liu, G.P.Robertson, D.-S.Kim, M.D.Guiver, W.Ho, Z.Jiang. *Macromolecules*, **40**, 1934 (2007)
69. Y.Yin, O.Yamada, Y.Suto, T.Mishima, K.Tanaka, H.Kita, K.-i.Okamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1545 (2005)
70. S.Chen, Y.Yin, K.Tanaka, H.Kita, K.-i.Okamoto. *Polymer*, **47**, 2660 (2006)
71. T.Yasuda, Y.Li, K.Miyatake, M.Hirai, M.Nanusawa, M.Watanabe. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3995 (2006)

SYNTHESIS OF POLYMERS WITH PROTOGENIC GROUPS BY POLYMER-ANALOGOUS TRANSFORMATIONS

A.L.Rusanov, E.A.Solodova, E.G.Bulycheva, M.Abadie, V.Voitekunas

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–5085
University of Montpellier
2, Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France, Fax +33(4)6714–9302*

The main achievements in the synthesis of polymers containing sulfonic and phosphoric acid groups by polymer-analogous transformations are analysed. Two key methods for the introduction of these groups are considered, namely, metallation of the initial polymers followed by functionalisation and modification of the reactive fragments of macromolecular chains. The attention is focussed on the properties of the polymeric materials obtained in this way.

Bibliography — 71 references.

Received 26th April 2007