

УДК 541.64:547.241

## НОВЫЕ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ С ФОСФОНАТНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

© 2008 г. М. Л. Кештов, А. Р. Хохлов

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.06.2007 г.  
Принята в печать 14.08.2007 г.

Разработан новый метод синтеза полифениленов с фенилфосфонатными боковыми группами, основанный на превращениях *n*-бромфенилзамещенных полифениленов путем замещения атомов брома диэтилфосфонатной группой в присутствии палладиевого катализатора и ее гидролиза, приводящего к полимерам со свободными фосфонатными кислотными группами.

В настоящее время полимеры, содержащие кислотные группы, привлекают большое внимание исследователей в качестве протонопроводящих мембран (ППМ) для топливных элементов [1–8]. Большинство из них – это полимеры или сополимеры с сульфонатными группами в боковой цепи (главным образом нафион). Хотя нафион обладает хорошими физическими и химическими свойствами и достаточной протонопроводимостью, имеется ряд существенных недостатков, таких как низкая термическая стабильность, сильное падение проводимости при повышенных температурах (выше 100°C) вследствие десульфирования и упаривания воды; при низких температурах (ниже 0°C) необходимы водород высокой чистоты и увлажнение газа, что сильно увеличивает стоимость топливных элементов. Эти ограничения предопределили интерес к исследованию и разработке новых альтернативных мембран. Имеется ряд сообщений о полимерах с фосфонатными группами в качестве ППМ в топливных элементах. По сравнению с сульфогруппами фосфонатные более химически и термически стабильны и обладают большей способностью к удерживанию воды. Предполагается, что применение ППМ с фосфонатными группами с улучшенной химической и термической стабильностью даст возможность работать при повышенных температурах, увеличит катализическую активность вследствие уменьшения

чувствительности к отравлению катализатора. Однако только немногие полимеры с фосфонатными группами были изучены в качестве ППМ, поскольку синтетические методы получения фосфонатных полимеров ограничены [9–13]. Кроме того, высокая степень фосфорилирования является необходимым условием для достижения достаточной протонопроводимости из-за низкой кислотности фосфонатных групп по сравнению с сульфогруппами. Однако лучшая химическая и термическая стабильность и возможности проводимости при низкой влажности дают им неоспоримое преимущество перед последними и делают их потенциальными кандидатами в качестве ППМ в высокотемпературных топливных элементах с повышенной кинетикой электродных реакций и уменьшенным риском отравления катализатора. В настоящей работе нами впервые получены новые ППМ на основе фенилзамещенных полифениленов с фосфонатными группами  $\text{PO}_3\text{H}_2$  в боковой цепи. Фенилзамещенные полифениlenы синтезированы в условиях реакции Дильса–Альдера; они представляют класс полимеров с высокой химической, термической стабильностью, хорошими механическими, барьерными свойствами и легкой функционализацией. Наличие шести объемистых боковых фенильных заместителей и изомерная разнозвездность позволяют формировать пленки поливом из раствора, ввести от одной до четырех фосфонатных групп на элементарное звено, придающих высокую ионную проводимость, гидрофильность и водо-

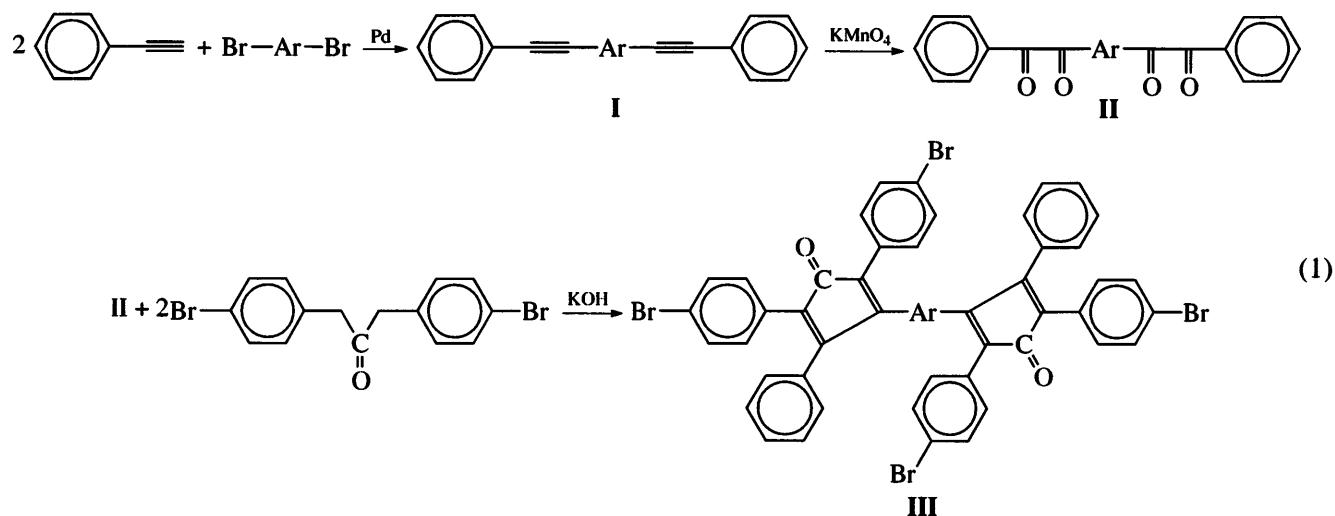
E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

удержание, а также контролировать степень фосфорилирования, необходимую для получения достаточной протонопроводимости.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

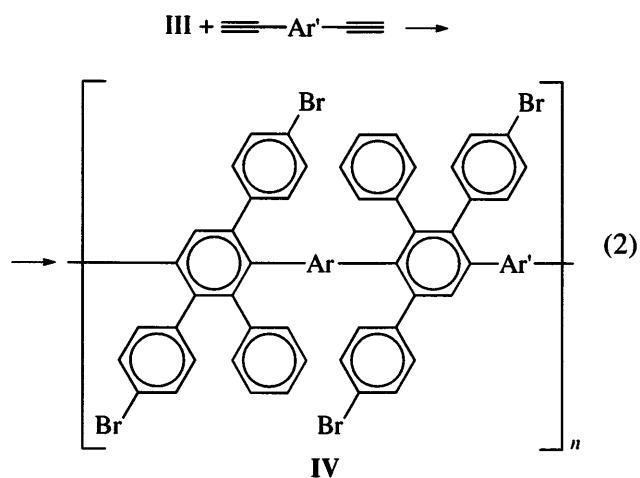
Мы разработали новый метод синтеза фенилзамещенных полифениленов с фосфонатными группами в боковой цепи, основанный на полимерологичных превращениях *n*-бромфенилзамещенных полифениленов, получаемых на основе

ве не описанного ранее бисцикlopентадиенона III. Его синтез был осуществлен в соответствии со схемой (1) путем последовательных превращений, включающих взаимодействие 1,4-дibромбензола с двукратным мольным количеством фенилацетилена, окисление полученного бисфенилэтинилбензола (I)  $\text{KMnO}_4$  до бисфенилглиоксалилбензола (II) и обработку последнего 1,3-ди(*n*-бромфенил)ацетоном с выходом целевого продукта III 90%:



Состав и строение промежуточных соединений и целевого продукта III были подтверждены данными элементного анализа, спектроскопией ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В ИК-спектрах соединения III при  $1705 \text{ см}^{-1}$  присутствует максимум, относящийся к группе CO циклопентадиенового фрагмента. Протонные спектры соединения III сложны и содержат сигналы в области 6.2–7.9 м.д. В углеродных спектрах соединения III проявляются 14 основных сигналов в области 120–200 м.д., включающих один пик, характерный для углерода группы CO циклопентадиенононого фрагмента ( $\delta = 200$  м.д.) и 13 сигналов, относящихся к ароматическим атомам углерода, что хорошо согласуется с предлагаемой структурой. Бромсодержащие фенилзамещенные полифенилены IV синтезированы взаимодействием эквимольного количества соединения III с 1,4-диэтинилбензо-

лом в условиях реакции Дильса–Альдера в соответствии со схемой



Синтез полифенилена IV осуществляли в 1,2,4-трихлорбензоле в токе аргона при 170°C в течение 10 ч. По ходу реакции бурно выделялась

## Некоторые характеристики фенилзамещенных полифениленов

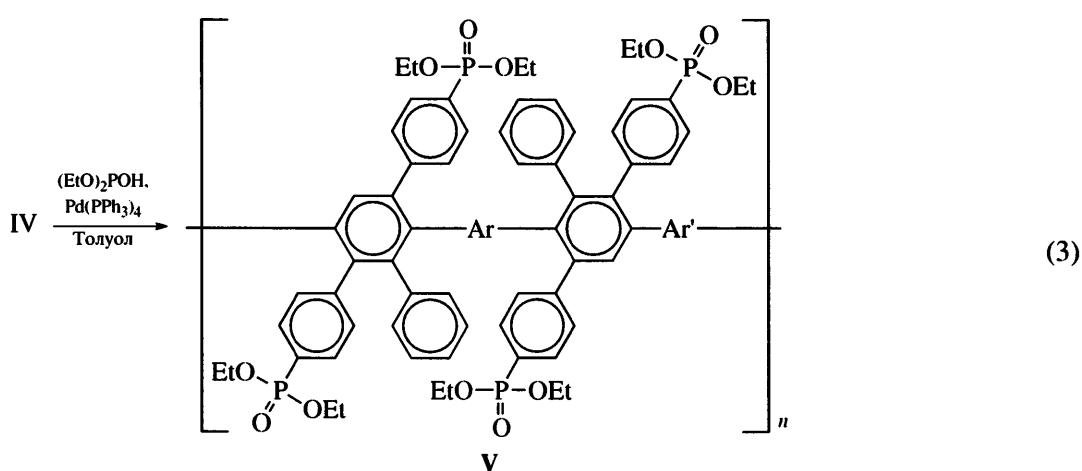
Полимер	$\eta$ (МП, 25°C), дл/г	Температура, °C		Свойства пленок при растяжении		Растворимость			
		размягчения	10%-ной потери массы	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	толуол	ДМФА	МП	CHCl <sub>3</sub>
IV	0.82	325	526	80.5	7	+	+	+	+
V	0.67	265	400	70.5	8	-	+	+	+
VI	-	-	465	-	-	-	-	-	-

окись углерода и менялся цвет реакционной массы от красного (характерного для циклопентадиенона) до желтого, что свидетельствовало об окончании реакции. Реакция протекала гомогенно и приводила к образованию полимеров с высокими вязкостными характеристиками ( $\eta = 0.82$  дл/г) и выходом, близким к количественному. Это позволило получить методом полива из раствора прочные полимерные пленки.

Строение полимера IV подтверждено данными элементного анализа спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C. В ИК-спектрах этого полимера отсутствуют группы CO (1705 см<sup>-1</sup>) и C≡CH (~3210 см<sup>-1</sup>), характерные для циклопентадиенонового и этиильного фрагментов соответственно. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C также отсутствуют сигналы в области 200 и 80 м.д., свойственные циклопентадиеноновой и ацетиленовой группам; увеличивается сложность ароматического региона в результате образования новых фенильных колец. Некоторые характеристики синтезированного полимера IV представлены в таблице. Он хорошо растворя-

ется в N-метилпирролидоне (МП), ДМФА, DMAA, *m*-крезоле, хлороформе и толуоле, что позволяет получать на его основе прочные пленки; механические свойства этого полимера приведены в таблице. Предел прочности при растяжении пленки и относительное удлинение равны 80.5 МПа и 7% соответственно. Полимер IV обнаруживает высокие значения температуры размягчения и 10%-ной потери массы на воздухе, равные 325 и 526°C соответственно.

Обработкой полимера IV пятикратным мольным избытком диэтилфосфита в присутствии палладиевого катализатора в МП была успешно осуществлена замена атомов брома диэтилfosfonатной группой (схема (3)) [14–17]. Реакция замещения протекала быстро: 100%-ное превращение достигалось через 2 ч при концентрации палладиевого катализатора 30 мол. %. В случае, когда реакцию проводили в толуоле, из реакционной массы после 5 ч (60%-ная конверсия) начал выпадать осадок.



Фосфорилированный полимер V растворим хуже, чем его бромсодержащий предшественник

IV, но все еще растворяется в хлороформе, что позволяет получить прочные и гибкие пленки по-

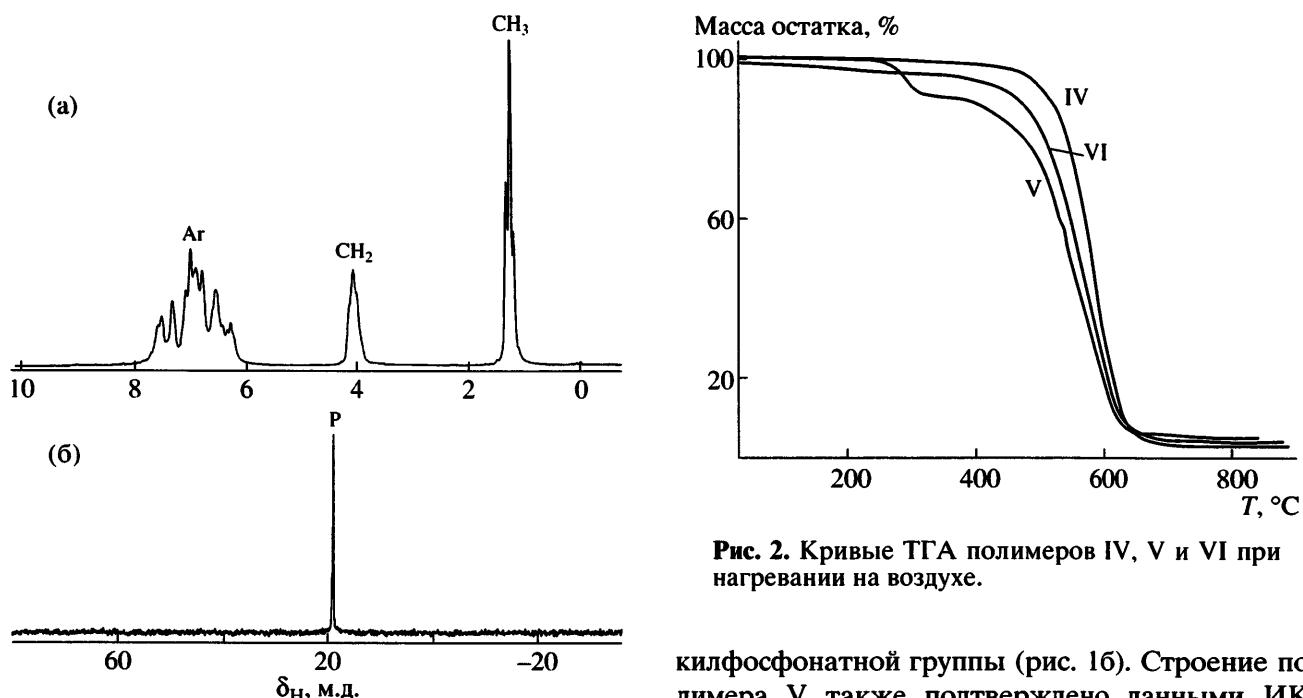


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (а) и ЯМР  $^{31}\text{P}$  (б) полимера V.

ливом из раствора. В протонных спектрах полимера V в сильнопольной области при  $\delta_{\text{H}} = 1.33$  и 4.33 м.д. присутствуют два сигнала, принадлежащие метильной и метиленовой группам  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  фрагмента (рис. 1). В слабопольной области при  $\delta_{\text{H}} = 6.20$ –7.90 м.д. обнаруживаются ароматические протоны, и хотя спектры сложные, отношение интегральных интенсивностей алифатической и ароматической частей соответствует предлагаемой структуре. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  в области  $\delta_{\text{P}} = 19.5$  м.д. наблюдается сигнал, относящийся к атому фосфора арилендиал-

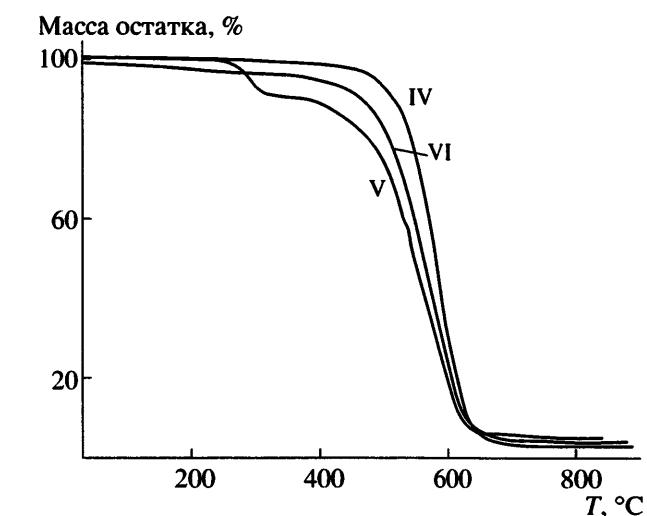
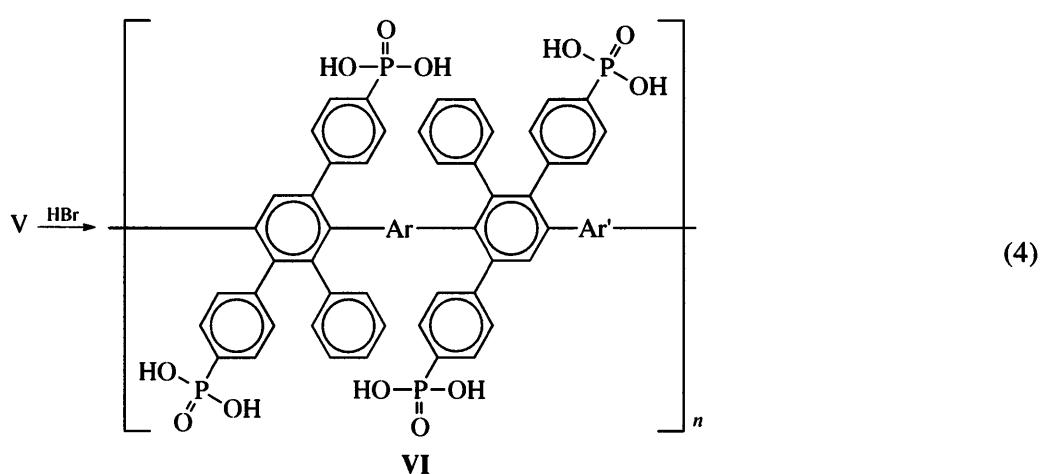


Рис. 2. Кривые ТГА полимеров IV, V и VI при нагревании на воздухе.

килфосфонатной группы (рис. 1б). Строение полимера V также подтверждено данными ИК-спектроскопии. В ИК-Фурье спектрах в области 2980 и 1025  $\text{cm}^{-1}$  присутствуют интенсивные сигналы, относящиеся к  $\text{CH}_3$ -группе  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  фрагмента и связи  $\text{POC}$  соответственно. Полимер V имеет более низкое значение  $T_{\text{размяг}} = 265^\circ\text{C}$  по сравнению с полимером IV; видимо, это связано с гибкими боковыми диэтилфосфонатными группами. На кривых ТГА полимера V обнаруживается две явно выраженные стадии разложения (рис. 2). Потеря массы в интервале 265 до 370°C, видимо, относится к потере двух этильных групп. Вторая стадия разложения полимера V начинается с 475°C. Фосфонатсодержащий полимер V легко превращен в кислотную форму обработкой концентрированной бромистоводородной кислотой согласно схеме



В ИК-Фурье спектрах VI в области 2980 и 1025  $\text{cm}^{-1}$  исчезли пики, относящиеся к  $\text{CH}_3$ -группе  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  фрагмента и связи РОС соответственно и появились широкие сигналы между 3200 и 2500  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащие фосфонатным кислотным группам. Полимер VI не размягчается, но более термически стабилен, чем V. На кривой ТГА полимера VI в отличие от V не обнаруживается первая потеря массы. 10%-ная потеря массы на воздухе наблюдается при  $\sim 465^\circ\text{C}$ . Полимеры IV и V легко растворяются в аprotонных растворителях, таких как МП, DMAA и ДМФА, а также и в менее полярных растворителях, например хлороформе, ТГФ и толуоле, в отличие от полимера VI. Последний растворяется только в метансульфоновой кислоте.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам. 1,4-(Дифенилэтинил)бензол, 1,4-(дифенилглиоксалил)бензол синтезировали согласно литературным данным [18].

### *Синтез 1,3-бис-(4-бромфенил)ацетона (II)*

В двугорлую колбу помещали 50.0 г (0.23 моля) *n*-бромфенилуксусной кислоты и 9.8 г (0.24 моля) окиси магния. Смесь нагревали на сплаве Вуда до  $350^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Затем под глубоким вакуумом отгоняли целевой продукт. Выход 34.5 г (81.5%);  $T_{\text{пл}} = 117\text{--}119^\circ\text{C}$ . ИК (КBr): 1680  $\text{cm}^{-1}$  (CO). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.): 7.44 (д, 4Н, Ar), 7.01 (д, 4Н, Ar), 3.67 (с, 4Н,  $\text{CH}_2$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 204.10 (CO), 132.45 (C), 131.67 (CH), 131.03 (CH), 121.08 (C), 48.28 ( $\text{CH}_2$ ).

Найдено, %: C 48.74; H 3.21; Br 43.28.

Для  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$

вычислено, %: C 48.95; H 3.28; Br 43.42.

### *Синтез 3,3'-(1,4-фенилен)-бис-[2,5-ди(*n*-бромфенил)-4-фенилцикlopентадиенона] (III)*

В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 3.42 г (0.01 моля) соединения II, 7.43 г (0.02 моля) 4,4-дигидро-4-бромдифенилацетона и 100 мл абсолютного этилового спирта. Реакционную смесь доводили до умерен-

ного кипения, по каплям медленно добавляли 10 мл 5%-ного спиртового раствора КОН и перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. Реакционную массу охлаждали ледяной водой, выпавший темно-фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали холодным этанолом и сушили в вакууме. Выход 8.96 г (89%);  $T_{\text{пл}} = 353\text{--}355^\circ\text{C}$ . ИК (KBr): 1705  $\text{cm}^{-1}$  (CO). ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.): 6.2–7.9 (м, 30Н, Ar). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.): 200.1 (CO), 153.07 (C), 15267 (C), 137.09 (C), 136.84 (C), 133.78 (C), 125.30 (C), 123.56 (C), 132.70 (CH), 130.52 (CH), 127.77 (CH), 127.21 (CH), 126.83 (CH), 126.53 (CH).

Найдено, %: C 61.77; H 3.09; Br 31.65.

Для  $\text{C}_{52}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{O}_2$

вычислено, %: C 62.06; H 3.00; Br 31.76.

### *Синтез *n*-бромфенилзамещенного полифенилена (IV)*

В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом для аргона, помещали 1.0064 г (1 ммол) бромсодержащего бисциклона III, 0.1262 г (1 ммол) 1,4-диэтинилбензола и 1,2,4-трихлорбензола. Реакционную смесь нагревали до  $180^\circ\text{C}$  и при этой температуре перемешивали 20 ч. По ходу реакции выделялся CO, при этом цвет реакционной смеси менялся от фиолетового до бесцветного. Затем реакционную массу охлаждали и выливали в 10-кратный избыток метанола, после чего отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили под вакуумом 24 ч при температуре  $100^\circ\text{C}$ .  $\eta_{\text{прив}} = 0.82 \text{ дL/g}$  (МП,  $25^\circ\text{C}$ ).

Найдено, %: C 66.66; H 3.90; Br 28.93.

Для  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}\text{Br}_4$

вычислено, %: C 66.94; H 3.37; Br 29.69.

### *Синтез фенилзамещенного полифенилена с дизифирфосфонатными группами в боковой цепи (V)*

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом для аргона, помещали 0.324 г (0.3 ммол) полимера IV, 0.77 мл (6 ммол) диэтилфосфита, 0.84 мл (6 ммол) триэтиламина, 0.104 г (0.09 ммол) *тетракис*-(трифенилфосфин)пallадия и 3.5 мл толуола. Реакционную смесь нагревали до  $100^\circ\text{C}$  и перемешивали в течение 48 ч, после чего выливали в

10-кратный избыток метанола, содержащего 5 об. % 37%-ной HCl. Продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 20 ч. Получили полимер с диэтилфосфонатными группами в боковой цепи. ИК-спектр (пленка): 1025 (P—O—C) и 2980 см<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>-группа фрагмента PO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

### Реакция деалкилирования полимера V

Полимер V суспендировали в концентрированной водной HBr и кипятили 48 ч, после чего отфильтровывали, промывали водой и сушили при 50°C под вакуумом в течение 20 ч. ИК (KBr): 3200–2500 см<sup>-1</sup> (фосфонатная кислотная группа).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, ЯМР <sup>13</sup>C и ЯМР <sup>31</sup>P исходных соединений и полимеров записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соответственно. ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра “Perkin-Elmer” (модель 1720-X), ТГА осуществляли на приборе “Perkin-Elmer” (модель TGA-7) при нагревании со скоростью 20 К/мин.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rikukawa M., Sanui K. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. № 10. P. 1463.
2. Hickner M.A., Gassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
3. Li Q., He R., Jenson J.O., Bjerrum N.J. // Fuell Cell. 2004. V. 4. № 3. P. 147.
4. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Муллен К. // Успехи химии. 2002. Т. 79. № 9. С. 862.
5. Li Q., He R., Jenson J.O., Bjerrum N.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 26. P. 4896.
6. Souzy R., Ameduri B. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 6. P. 644.
7. Fujimoto C.H., Hickner M.A., Cornelius Ch.J., Loy D.A. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 12. P. 5010.
8. Cherry B.R., Fujimoto C.H., Cornelius C.J., Alam T.M. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 4. P. 1201.
9. Jakoby Kai, Peinemann K.V., Nunes S.P. // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 1. P. 61.
10. Liu B., Robertson G.P., Guiver M.D., Shi Z., Navessin T., Holdcroft S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 2006. V. 27. № 17. P. 1411.
11. Miyatake K., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 21. P. 3770.
12. Meng Y.Z., Tjong S.C., Hay A.S., Wang S.J. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 3. P. 627.
13. Meng Y.Z., Tjong S.C., Hay A.S., Wang S.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 19. P. 3218.
14. Cristau H.J., Herue A., Loisean F., Virieux D. // Synthesis. 2003. № 14. P. 2216.
15. Souzy R., Ameduri B., Boutevin B., Virieux D. // J. Fluorine Chem. 2004. V. 125. № 9. P. 1317.
16. Hirao T., Masunaga T., Yamada N., Ohshiro Y., Agawa T. // Bull. Chem. Sci. Jpn., 1982. V. 55. № 7. P. 909.
17. Schwan A.L. // Chem. Soc. Rev. 2004. V. 33. № 4. P. 218.
18. Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Казиева Т.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 670.

## New Proton-Conducting Phenyl-Substituted Polyphenylenes with Phosphonate Groups in Side Chain

M. L. Keshtov and A. R. Khokhlov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: keshtov@ineos.ac.ru

**Abstract**—A new method for the synthesis of polyphenylenes with phenylphosphonate side groups was developed. The method is based on transformations of *p*-bromophenyl-substituted polyphenylenes via the substitution of the diethyl phosphonate group for bromine in the presence of a palladium catalyst and the hydrolysis of this group giving polymers with free phosphonic acid groups.