

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко, В. Н. Близнюк,
А. В. Стрюцкий, А. В. Шевчук, Н. С. Клименко

Синтез полифункциональных сульфопроизводных полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов — протонодонорных допантов для полимерных электролитов

Синтезированы полифункциональные органо-неорганические протонодонорные соединения в качестве допантов для полимерных протонообменных мембран полимерэлектролитных топливных элементов — сульфопроизводные и аминосульфопроизводные октаэдральных олигосилсесквиоксанов. Данные соединения получены взаимодействием аминосодержащего октаэдрального олигосилсесквиоксана с ангидридом 2-сульфобензойной кислоты. Строение синтезированных допантов исследовано методами ИК и ¹H ЯМР спектроскопии.

Современные твердополимерные топливные элементы, как правило, базируются на использовании в качестве протонообменных мембран дорогостоящих сульфированных перфторосодержащих полимеров типа Nafion [1]. Однако необходимость повышения эксплуатации такого типа топливных элементов при температурах выше 100 °С (как важное условие широкого их практического внедрения) обусловила поиск путей создания альтернативных полимерных протонообменных мембран [2]. Это связано с тем, что мембраны типа Nafion эффективны только при достаточной степени увлажнения [1, 2].

Один из путей решения этой проблемы — создание органо-неорганических протонообменных мембран композитного и гибридного типов [1, 3]. Составной частью таких мембран являются протонодонорные допанты неорганической [4], органической [4] и органо-неорганической природы [5–8]. В качестве первых наиболее используемыми являются гетерополикислоты [4], в качестве вторых применяют поверхностно-активные вещества с сульфо- и фосфокислотными группами в своем составе [4, 9]. Как правило, эти соединения не связаны ковалентно с полимерной матрицей.

В органо-неорганических протонодонорных допантах органическая составляющая, содержащая сульфо- или фосфокислотную группы, может вводиться в мембрану двумя путями. Первый — основывается на использовании соединений, содержащих в своем составе помимо протонодонорной функции и триалкоксилсильные группы, которые в процессе золь-гель конденсации при синтезе гибридной мембраны ковалентно связываются с его неорганической частью (технология получения наноструктур “снизу вверх”) [10]. Второй путь связан с использованием заранее сформированных неорганических наночастиц заданного строения, в частности полиэдральной олигосилсесквиоксановой структуры (POSS), с привитой протонодонорной органической частью указанного выше строения [5–8]. Последние соединения привлекают особое внимание в связи с высокой плотностью протонодонорных групп, возможностью их диффузии в гидрофильные области мембран с обогащением последних протонодонорными группами, возможностью повышения термостабильности и механической прочности мембран [5–7], количества связанной воды [5], формоустойчивости, а также низкой способностью их к сегрегации [5–7].

При отсутствии реакционноспособных по отношению формирующейся полимерной матрицы групп такие POSS-протонодоноры выступают как инертный наполнитель при получении протонообменных мембран композитного типа (технология “сверху вниз”). Синтез таких POSS-протонодоноров с использованием их в композитных протонообменных мембранах осуществлен в публикациях [5–7]. В то же время возможность введения в органическое обрамление POSS множества реакционноспособных групп открывает пути синтеза как инертных, так и реакционноспособных протонодоноров. В последнем случае они могут выступать как сшивающие агенты при формировании органо-неорганических гибридных протонообменных мембран. Получение такого типа органо-неорганических протонодоноров на основе POSS-структур и является целью данного исследования.

Экспериментальная часть. 3-Аминопропилтриэтоксисилан (“Aldrich”), циклический ангидрид 2-сульфобензойной кислоты (“Aldrich”), диэтиловый эфир (“ч. д. а.”), ацетон (“ч. д. а.”), гексан (“ч. д. а.”), ацетонитрил (“ч. д. а.”) использованы без дополнительной очистки; диметилсульфоксид и диметилформамид очищали перегонкой в вакууме перед применением.

POSS с аминогруппами в органическом обрамлении (POSS-NH₂) получен в соответствии с методом, описанным в статье [11], с тем отличием, что *n*-пропанол был заменен на этанол, а конечный продукт высаждали в ацетонитрил. Выход 94%.

Продукт взаимодействия POSS-NH₂ и ангидрида 2-сульфобензойной кислоты со степенью ацилирования 50% (POSS-50SO₃H) получен при соотношении NH₂: ангидрид 1,0 : 0,5 в диметилсульфоксиде при 80–90 °С в течение 10–12 ч с последующим высаждением продукта диэтиловым эфиром и вакуумной сушкой при 65–70 °С. Контроль реакции проводили методом тонкослойной хроматографии с использованием силикагелевых пластин (“Aldrich”). В качестве элюента применяли смесь ацетона с гексаном в объемном соотношении 2 : 1. Синтезированный продукт очищали пересаживанием из раствора в диметилформамиде в диэтиловый эфир и сушили в вакууме при 65–70 °С. Выход 72%. Содержание сульфокислотных групп, определенное методом обратного кислотно-основного титрования [12], составляло 18,6% (найдено) и 19,0% (рассчитано).

Продукт полного ацилирования POSS-NH₂ ангидридом 2-сульфобензойной кислоты (POSS-100SO₃H) синтезировали и очищали по аналогичной методике при 130 °С в соотношении NH₂ : ангидрид 1 : 1. Выход 86%. Содержание сульфокислотных групп: найдено 25,5%, рассчитано 26,5%.

ИК-спектры с преобразованием Фурье снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см⁻¹. ¹H ЯМР-спектры были сняты на приборе Varian VXR-400 MHz с использованием в качестве растворителя ДМСО-d₆.

Обсуждение результатов. В литературе известны только два представителя протонодоноров на основе октаэдральных олигосилсесквиоксидов [5–8], полученные реакциями сульфирования [5–8] и фосфорилирования [6] соответствующего POSS с фенильными группами на внешнем органическом обрамлении. Применение их в качестве не вступающих в химическую связь допантов к перфторированной мембране Nafion [5] и мембран на основе сульфированного полиэфирсульфона [6–8] позволило достичь повышения уровня проводимости в несколько раз при низкой относительной влажности (20–25%), увеличения термической стабильности механической прочности и уменьшения влагопоглощения.

В отличие от упомянутого метода синтеза POSS-протонодоноров [5–8] нами предлагается подход, основанный на использовании в качестве исходного соединения для введения протонодонорной функции реакционноспособных POSS. Для этого был выбран октаэдральный

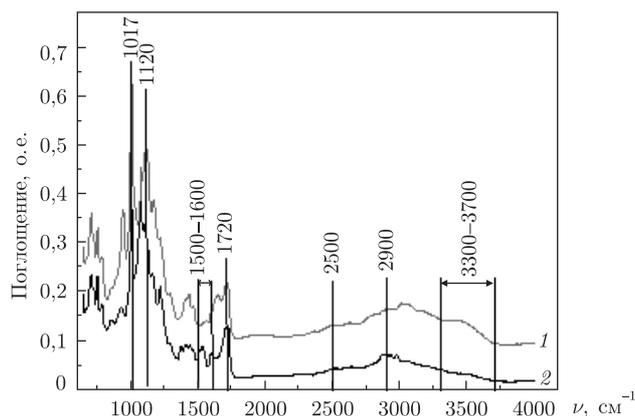
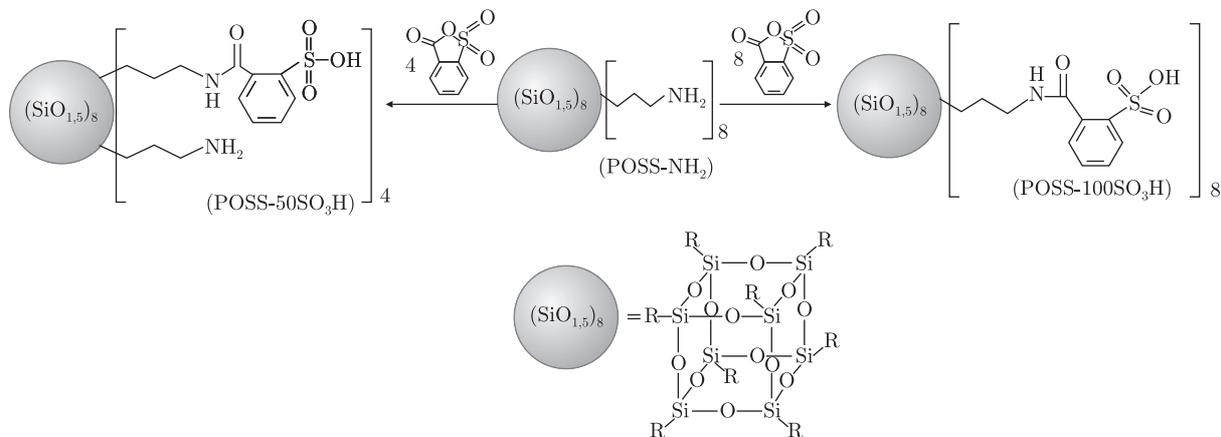


Рис. 1. ИК-спектры POSS-50SO₃H (1); POSS-100SO₃H (2)

олигосилсесквиоксан, содержащий на внешней оболочке 8 первичных аминогрупп. Синтез его осуществляли золь-гель методом по аналогии с работой [11]. Использование нами этанола вместо *n*-пропанола и изменение метода выделения образовавшегося POSS-NH₂ позволило увеличить выход продукта с 74 до 94%. Спектральные характеристики (ИК-спектр с преобразованием Фурье, ¹H ЯМР, MALDI ToF) полученного POSS-NH₂ соответствовали таковым, приведенным в [11].

Введение сульфогрупп основывалось на реакции POSS-NH₂ с ангидридом 2-сульфо-бензойной кислоты при соотношении NH₂ : ангидрид 1 : 0,5 (POSS-50SO₃H) и 1 : 1 (POSS-100SO₃H) в соответствии со схемой реакции:



Температура проведения синтеза имеет большое влияние на глубину протекания реакции ацилирования. Поскольку данная реакция проводилась в отсутствие основных катализаторов, препятствующих образованию внутренних солей между образующимися сульфокислотными и аминными группами, температура ее проведения была выше 100 °С. При ниже 100 °С при соотношении NH₂ : ангидрид 1 : 1 ацилирование проходит только на 50%, в то время как при температурах выше 100 °С реакция ацилирования проходит практически полностью.

На ИК-спектрах POSS-50SO₃H и POSS-100SO₃H (рис. 1) наблюдаются широкие пики поглощения при 2500 и 2900 см⁻¹, характерные для связанных водородными связями OH-групп, входящих в состав сульфокислотных групп [13, 14]. Пик при 1120 см⁻¹ отно-

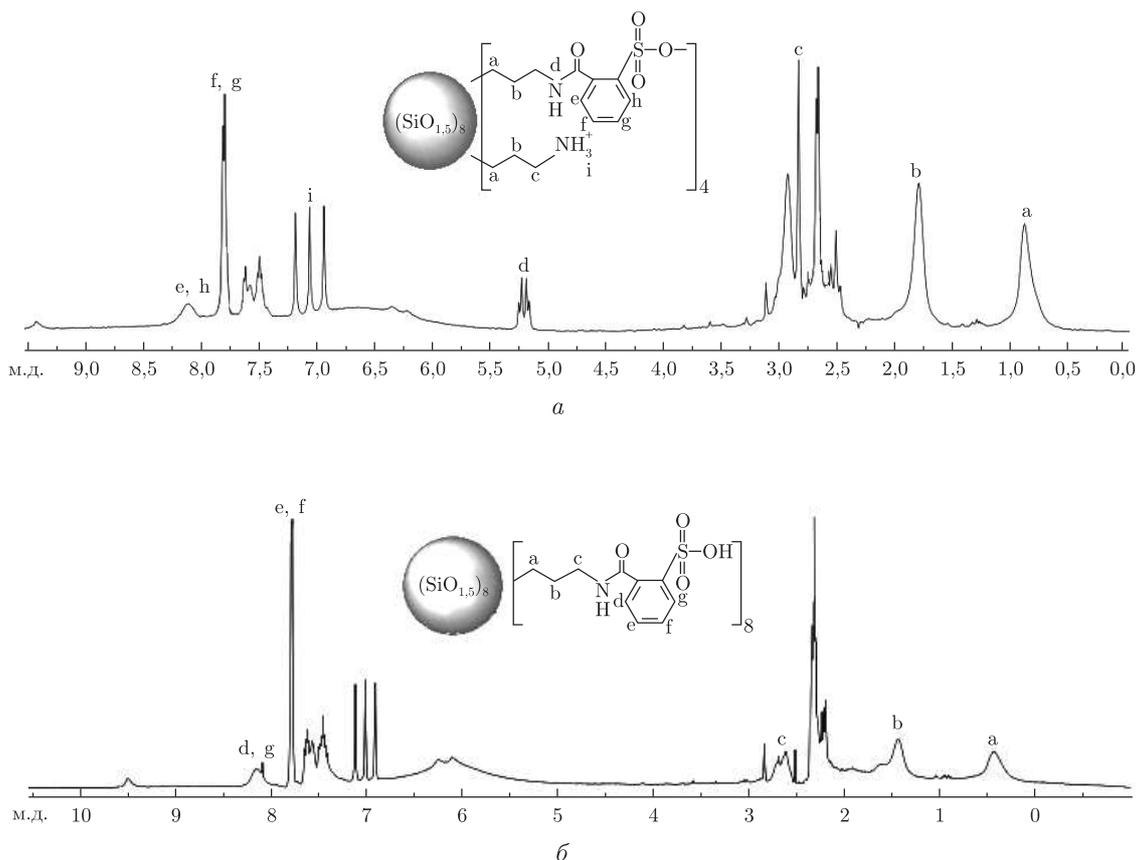


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр POSS-50SO₃H (а) и POSS-100SO₃H (б)

сится к валентным колебаниям S=O связей SO₃H-групп, а при 1017 см⁻¹ — к валентным колебаниям S=O связей диссоциированной (SO₃⁻) сульфокислотной группы [14]. Следует заметить, что интенсивность этого пика для POSS-50SO₃H (см. спектр 1 на рис. 1) большая, чем для POSS-100SO₃H (см. спектр 2), что объясняется ионизацией сульфокислотных групп вследствие образования внутренней соли. На спектре 1 дополнительно присутствует широкий пик поглощения в области 3300–3700 см⁻¹ [14]. На спектрах обоих веществ наблюдаются: пик поглощения при 1720 см⁻¹, относящийся к валентным колебаниям C=O связей амидного фрагмента, пики поглощения в области 1500–1600 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям C–C связей ароматических колец, и широкий пик поглощения валентных колебаний Si–O–Si связей при 1000–1080 см⁻¹, перекрывающийся с пиком поглощения валентных колебаний S=O связей SO₃H-групп [13, 14].

На ^1H ЯМР-спектре POSS-50SO₃H (рис. 2, а) присутствуют сигналы протонов алкильных фрагментов при 0,69 м. д. (CH₂ в α-положении к атому кремния (а)), 1,63 м. д. (CH₂ в β-положении к атому кремния (b)), 2,71 м. д. (CH₂ в α-положении к аминогруппе (с)), сигналы протона при атоме азота амидного фрагмента (d) в случае образования внутренней соли, смещенные в область больших химических сдвигов при 5,10–5,25 м. д., протонов ароматического ядра (f, g, h, i) при 7,75–8,30 м. д., и сигналы в виде триплета протонов аммоний-иона, образованного при взаимодействии аминогруппы с сульфокислотной группой при 6,90–7,30 м. д. [14].

На спектре POSS-100SO₃H (см. рис. 2, б) также присутствуют сигналы протонов алкильных фрагментов при 0,66 м.д. (CH₂ в α-положении к атому кремния (а)), 1,63 м.д. (CH₂ в β-положении к атому кремния (б)), 2,71 м.д. (CH₂ в α-положении к аминогруппе (с)), протонов ароматического ядра (f, g, h, i) при 7,75–8,30 м.д., а также сигналы в виде триплета протонов аммоний-иона при 6,90–7,30 м.д., что указывает на наличие непрореагировавших аминогрупп [14]. Следует подчеркнуть, что наличие последних в составе POSS-100SO₃H соответствует результатам функционального анализа (см. экспериментальную часть) и данным ИК спектроскопии (см. спектр 2 на рис. 1).

Следует отметить, что полученные соединения характеризуются высокими значениями статической обменной емкости, являющейся эквивалентом количества носителей заряда [1, 5–7]. Для POSS-50SO₃H она равна 2,30 мэкв/г, а для POSS-100SO₃H – 3,15 мэкв/г; для мембран типа Nafion она лежит в пределах 0,9–1,0 мэкв/г [1, 2, 5–7].

POSS-50SO₃H является первым представителем протонодонорных амфолитных допантов, поскольку содержит в своем составе кислотные и основные группы. Помимо функции ковалентного связывания допанта с полимерной матрицей в мембране, аминогруппа в солевой форме также может содействовать протонной проводимости, как это наблюдается в протонобменных мембранных системах основной полимер – неорганическая кислота [10].

Таким образом, предложен способ получения полифункциональных сульфо- и аминокислотосодержащих производных октаэдральных олигосилсесквиоксанов. Данные соединения используются нами в качестве реакционноспособных и инертных по отношению к формирующейся полимерной матрице протонодонорных соединений при получении органо-неорганических полимерных протонобменных мембран для топливных элементов.

1. Sahu A. K., Pitchumani S., Sridhar P. et al. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview // Bull. Mater. Sci. – 2009. – **32**, No 3. – P. 285–294.
2. Li Q., He R., Jensen J. O. et al. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °C // Chem. Mater. – 2003. – **15**, No 26. – P. 4896–4915.
3. Klein L. C. Sol-Gel Process for proton exchange membranes // Key Engin. Mater. – 2009. – **391**. – P. 159–168.
4. Honma I., Nomura S., Nacajima H. Proton conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane // J. Membr. Sci. – 2001. – **185**, No 1. – P. 83–94.
5. Subianto S., Mistry M. K., Choudhury N. R. et al. Composite polymer electrolyte containing ionic liquid and functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes for anhydrous PEM applications // Appl. mater. & interfaces. – 2009. – **1**, No 6. – P. 1173–1182.
6. Hartmann-Thompson C., Merrington A., Carver P. I. et al. Proton-conducting polyhedral oligosilsesquioxane nanoadditives for sulfonated polyphenylsulfone hydrogen fuel cell proton exchange membranes // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – **110**, No 958. – P. 958–974.
7. Decker B., Hartmann-Thompson C., Carver P. I. et al. Multilayer sulfonated polyhedral oligosilsesquioxane (S-POSS)-sulfonated polyphenylsulfone (S-PPSU) composite proton exchange membranes // Chem. Mater. – 2010. – **22**, No 3. – P. 942–948.
8. Choi J., Lee K. M., Wycisk R. et al. Sulfonated polysulfone/poss nanofiber composite membranes for PEM fuel cells // J. Electrochem. Soc. – 2010. – **157**, No 6. – P. B914-B919.
9. Thangamuthu R., Lin C. W. Membrane electrode assemblies based on sol-gel hybrid membranes-A preliminary investigation on fabrication aspects // J. Power Sources. – 2005. – **150**. – P. 48–56.
10. Шевченко В. В., Стрюцкий А. В., Клименко Н. С. Полимерные органо-неорганические протонобменные мембраны для топливных элементов, полученные золь-гель методом // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – **47**, № 2. – С. 67–91.
11. Zhang Z., Liang G., Lu T. Synthesis and characterization of cage octa(aminopropylsilsesquioxane) // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – **103**. – P. 2608–2614.
12. Kim D. S., Park H. B., Rhim J. W. et al. Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes // Solid State Ionics. – 2005. – **176**, No 1./2. – P. 117–126.

13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 591 с.
14. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных – Москва: Мир, 2006. – 438 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 28.07.2011

Член-корреспондент НАН України **В. В. Шевченко, В. Н. Близнюк, О. В. Стрюцький, О. В. Шевчук, Н. С. Клименко**

Синтез поліфункціональних сульфопохідних поліедральних олігомерних силсесквіоксанів — протонодонорних допантів для полімерних електролітів

Синтезовано поліфункціональні органо-неорганічні протонодонорні сполуки як допанти для полімерних протонобмінних мембран полімерелектролітних паливних елементів — сульфопохідні та аміноссульфопохідні октаедральних олігосилсесквіоксанів. Дані сполуки отримано взаємодією аміновмісного октаедрального олігосилсесквіоксану з ангідридом 2-сульфобензойної кислоти. Будову синтезованих допантів досліджено методами ІЧ та ¹Н ЯМР спектроскопії.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko, V. N. Bliznyuk, A. V. Stryutskii, A. V. Shevchuk, N. S. Klimenko**

Synthesis of multifunctional sulfonate derivatives of polyhedral oligomeric silsesquioxanes — proton-donating dopants for polymer electrolytes

The multifunctional organic-inorganic proton-donating compounds which are sulfonate and aminosulfonate derivatives of octahedral oligomeric silsesquioxanes have been synthesized as dopants of polymer proton-exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells. Those compounds are obtained by the interaction of aminocontaining octahedral oligomeric silsesquioxane with 2-sulfo-benzoic acid anhydride. The structure of synthesized dopants is investigated by the methods of IR and ¹H NMR spectroscopy.