

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

## Синтез сульфопроизводного гиперразветвленного олигоэфирполиола

*Разработан одностадийный метод синтеза протонодонорного агента для протонообменных мембран полимерэлектrolитных топливных элементов — гиперразветвленно-го алифатического сложного олигоэфира с концевыми сульфокислотными группами. Он основан на взаимодействии гиперразветвленного олигоэфирполиола с циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты. Исследовано строение полученного соединения методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Содержание сульфокислотных групп в составе синтезированного олигоэфирполиола составляет 25,1% по массе.*

Полимерная протонообменная мембрана представлена как основной элемент мембранно-электродного блока полимерэлектrolитных топливных элементов [1, 2]. Одним из путей ее создания является совмещение органической или органо-неорганической полимерной матрицы с протонодонорными агентами [2]. В качестве последних используют неорганические соединения — ортофосфорную кислоту и гетерополикислоты, а также органические соединения, содержащие в своем составе в качестве протонодонорной функции, как правило, сульфокислотную группу [2].

Поиск новых типов протонодонорных агентов, способных выступать как эффективные допанты при получении полимерных протонообменных мембран с заданными свойствами, — один из перспективных направлений при создании полимерэлектrolитных топливных элементов [3–6].

Ранее в качестве таких допантов нами были предложены сульфосодержащие протонодонорные наночастицы органо-неорганической природы — олигомерные силсесквиоксаны с сульфокислотными группами в органической оболочке силсесквиоксанового ядра [3]. В развитии этого направления синтеза протонодоноров олигомерной природы, характеризующихся высокой концентрацией сульфокислотных групп, нами обращено внимание на олигомерные соединения гиперразветвленного строения. По сравнению с линейными аналогами данные соединения обладают рядом уникальных особенностей их строения и свойств [7, 8]. К ним относятся: высокоразветвленная глобулярная структура, отсутствие зацеплений, улучшенная растворимость, низкая вязкость растворов и расплавов, более высокая термостойкость, способность образовывать комплексы типа гость — хозяин и другие. Наличие большого числа реакционноспособных концевых групп обеспечивает широкие возможности их дальнейшей модификации с перспективой использования в различных высокотехнологичных областях. В научной литературе описан только один пример синтеза сульфопроизводных олигомерных гиперразветвленных соединений, характеризующегося многостадийностью процесса и низким выходом [9]. Отметим, что рассматриваемые соединения гиперразветвленного строения по своей природе и характеристикам являются олигомерами, однако за ними закрепилось название “гиперразветвленные полимеры” [7].

В данном исследовании предложен одностадийный метод получения сульфокислотного производного алифатического сложного олигоэфира гиперразветвленного строения исхо-

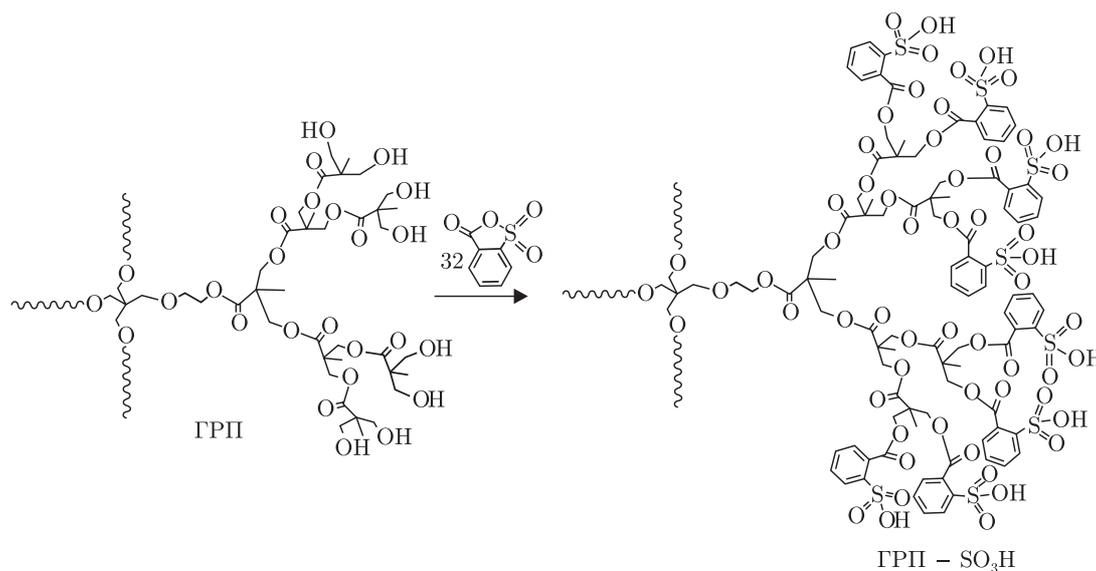
для из соответствующего олигоэфирполиола и циклического ангидрида 2-сульфобензойной кислоты.

**Экспериментальная часть.** Циклический ангидрид 2-сульфобензойной кислоты (“Aldrich”) использовали без дополнительной очистки; гиперразветвленный алифатический олигоэфирполиол (ГРП) Boltorn<sup>®</sup> Н30 ММ 3500 (эквивалентная молекулярная масса полимера по гидроксильным группам, которую определяли методом ацилирования, составляет 117 г/г-экв) очищали путем переосаждения из ацетона в эфир с последующей сушкой в вакууме при 25–30 °С в течение 6 ч; диметилформамид (ДМФА) переганяли при остаточном давлении 1–3 мм. рт. ст.

Сульфопроизводное ГРП — SO<sub>3</sub>H получали путем взаимодействия 2 г (0,0171 г-экв) ГРП Boltorn<sup>®</sup> Н30 с 3,15 г (0,0171 г-экв) циклического ангидрида 2-сульфобензойной кислоты в 8 мл ДМФА при 80–90 °С в токе азота в течение 8–10 ч с последующим частичным удалением растворителя при пониженном давлении, высаждением продукта в диэтиловый эфир и сушкой в вакуум-шкафу 6–8 ч при 65–70 °С. Синтезированный продукт переосаждали из раствора в ДМФА в диэтиловый эфир с последующей сушкой в вакуум-шкафу 6–8 ч при 65–70 °С. Контроль реакции проводили методом тонкослойной хроматографии, используя силикагелевые пластины (толщина слоя адсорбента 200 мкм, размеры частиц от 2 до 25 мкм) с алюминиевой подложкой (“Aldrich”). В качестве элюента брали смесь ацетона с гексаном в объемном соотношении 2 : 1 соответственно. Выход продукта 94 %. Содержание сульфокислотных групп определили методом обратного кислотно-основного титрования. Навеску массой 0,1 г растворяли в 10 мл воды, добавляли 10 мл водного 0,1н NaOH и по истечению 24 ч по уменьшению щелочности определяли содержание сульфокислотных групп [10]. Найдено — 25,1%, расчетное — 26,8%.

ИК-спектры с фурье-преобразованием снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H ЯМР спектры — на приборе Varian VXR-400 МГц с использованием растворителя ДМСО-d<sub>6</sub>.

**Результаты и их обсуждение.** Синтез сульфокислотного производного ГРП-SO<sub>3</sub>H основывался на взаимодействии ГРП с циклическим ангидридом 2-сульфобензойной кислоты при соотношении OH : ангидрид = 1 : 1:



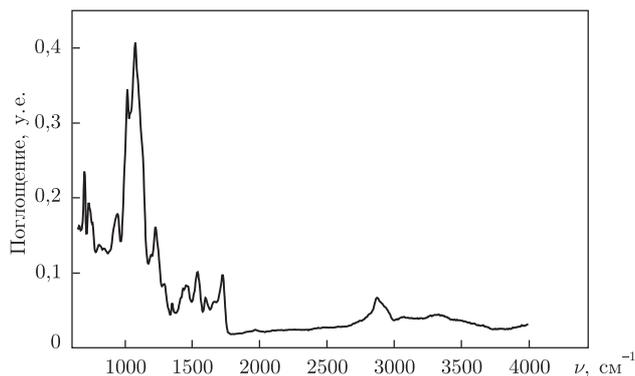


Рис. 1. ИК-спектр ГПП — SO<sub>3</sub>H

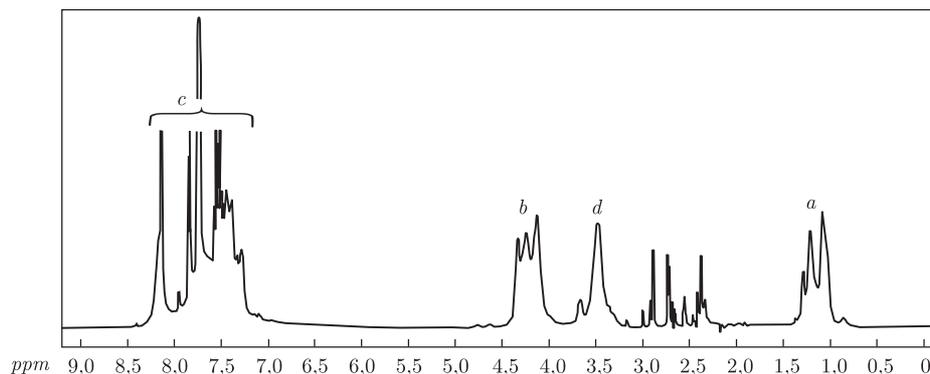


Рис. 2. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр ГПП — SO<sub>3</sub>H

Полученное соединение представляет собой прозрачно-коричневое вязкое вещество, растворимое в воде, диметилформаиде, диметилсульфоксиде и не растворимое в ацетоне, эфире, спиртах, алифатических и ароматических растворителях. Исходный ГПП содержит в своем составе 32 концевые гидроксильные группы. Близость рассчитанной и определенной экспериментально величин содержания SO<sub>3</sub>H-групп свидетельствует о нахождении примерно такого же количества сульфогрупп в синтезированном соединении.

На ИК-спектре ГПП-SO<sub>3</sub>H (рис. 1) присутствуют полосы поглощения валентных колебаний S=O связей SO<sub>3</sub>H-групп в области 980–1225 см<sup>-1</sup>, C=O связей сложноэфирного фрагмента при 1720 см<sup>-1</sup>, C–C связей ароматических колец при 1500–1600 см<sup>-1</sup>, C–H связей 2869 см<sup>-1</sup> СН<sub>2</sub> групп [11, 12].

В <sup>1</sup>H ЯМР спектре (рис. 2) наблюдаются сигналы протонов метильных групп (*a* в интервале 1,0–1,4 м. д., СН<sub>2</sub>-групп (*b*) в интервале 4,0–4,5 м. д., протонов ароматических ядер (*c*) при 7,0–8,4 м. д. и протонов сульфокислотных групп (*d*) при 3,5 м. д. [11].

Синтезированное соединение характеризуется высокой плотностью протонодонорных сульфокислотных групп в своем составе. Такое строение обеспечивает термодинамическое сродство (а следовательно, растворимость и совместимость) к полярным составляющим дифильных полимеров, применяемых при создании протонообменных мембран [13]. Последнее может способствовать формированию необходимых протонпроводящих каналов в полимерной матрице, а олигомерная природа протонодонора препятствует его диффузии из мембраны [14].

Таким образом, разработан одностадийный способ синтеза гиперразветвленного алифатического простого олигоэфира с концевыми сульфокислотными группами. Полученный продукт используется нами в качестве протонодонорного допанта при синтезе протонообменных мембран для полимерэлектролитных топливных элементов. Кроме того, литиевые соли данных гиперразветвленных сульфокислот представляют интерес для получения полимерных электролитов для литиевых источников тока с одноионным механизмом проводимости.

1. Wang Y., Chen K. S., Mishler J. et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research // *Appl. Energ.* – 2011. – **88**, No 4. – P. 981–1007.
2. Shevchenko V. V., Strytskii A. V., Klimenko N. S. Polymeric organic-inorganic proton-exchange membranes for fuel cells produced by the sol-gel method // *Theor. Exp. Chem.* – 2011. – **47**, No 2. – P. 67–92.
3. Шевченко В. В., Близинок В. Н., Стрюцкий А. В. и др. Синтез полифункциональных сульфопроизводных полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов – протонодонорных допантов для полимерных электролитов // *Доп. НАН України.* – 2012. – № 1. – С. 158–163.
4. 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. & interfac.* – 2009. – **1**, No 6. – P. 1173–1182.
5. 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.
6. 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.
7. Peleshanko S., Tsukruk V. V. The architectures and surface behavior of highly branched molecules // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. – **33**, No 5. – P. 523–580.
8. McKee M. G., Unal S., Wilkes G. L. et al. Branched polyesters: recent advances in synthesis and performance // *Ibid.* – 2005. – **30**, No 5. – P. 507–539.
9. Takahito I., Takahiro S., Yuki T. Proton-conducting electrolyte membranes based on hyperbranched polymer with a sulfonic acid group for high-temperature fuel cells // *Electrochim. Acta.* – 2010. – **55**, No 4. – P. 1419–1424.
10. 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.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит. – 1963. – 591 с.
12. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных – Москва: Мир, БИНОМ, Лаб. знаний. – 2006. – 438 с.
13. Королев Г. В., Бубнова М. Л. Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров // *Высокомолек. соединения. Сер. С.* – 2007. – **49**, № 7. – С. 1357–1388.
14. Nonna I., Takeda Y., Vae J. M. Protonic conducting properties of sol-gel derived organic/inorganic nanocomposite membranes doped with acidic functional molecules // *Solid State Ionics.* – 1999. – **120**, No 1./4. – P. 255–264.

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

### **Синтез сульфопохідного гіперрозгалуженого олігоестерполіолу**

*Розроблено одностадійний метод синтезу протонодонорного агента для протонобмінних мембран полімерелектролітних паливних елементів — гіперрозгалуженого аліфатичного олігоестеру з кінцевими сульфокислотними групами. Він базується на взаємодії гіперрозгалуженого олігоестерполіолу з циклічним ангідридом 2-сульфобензойної кислоти. Досліджено будову отриманої сполуки методами ІЧ- й  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії. Вміст сульфокислотних груп у складі синтезованого похідного олігоестерполіолу становить 25,1% за масою.*

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

### **Synthesis of sulfonate derivatives of hyperbranched polyesterpolyol**

*The one-step method of synthesis of a proton-donating agent in proton exchange membranes in polymer electrolyte fuel cells — hyperbranched aliphatic oligoester with terminal sulfonate groups — is developed. It is based on the interaction of hyperbranched polyesterpolyol with a 2-sulfobenzoic acid cyclic anhydride. The structure of the synthesized compound is investigated by the methods of IR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The content of sulfonic groups in the synthesized oligoesterpolyol derivative is 25.1% by weight.*