

УДК 547.785.59

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ  
НА ОСНОВЕ 2,3,5,6-ТЕТРААМИНОПИРИДИНА****И. И. Пономарев<sup>1,\*</sup>, Д. Ю. Разоренов<sup>1</sup>, Ив. И. Пономарев<sup>1</sup>,  
Ю. А. Волкова<sup>1</sup>, К. М. Скупов<sup>1,\*\*</sup>, А. А. Лысова<sup>2</sup>,  
член-корреспондент РАН А. Б. Ярославцев<sup>2</sup>**

Поступило 05.10.2018 г.

Синтезированы и охарактеризованы два новых полигетероарилена (полидиимидазопиридина) на основе 2,3,5,6-тетрааминопиридина и ароматических дикарбоновых кислот. Полимеры характеризуются высокими вязкостными характеристиками и выдающейся термоокислительной устойчивостью. Полидиимидазопиридин, содержащий фосфорнокислотную группу, обладает отличными плёнообразующими свойствами и может быть переработан в протонпроводящие мембраны, обладающие рекордными значениями протонной проводимости в диапазоне температур 20–200 °С после допирования *o*-фосфорной кислотой.

**Ключевые слова:** 2,3,5,6-тетрааминопиридин, полигетероарилены, протонпроводящие полимерные мембраны, протонная проводимость, топливные элементы.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-5652485144-47>

Ароматические полимеры, содержащие в основной цепи конденсированные гетероциклы — полигетероарилены (ПГА), представляют значительный интерес для создания материалов (плёнок, покрытий, волокон, композитов и др.), эксплуатируемых в экстремальных условиях в интервале температур от жидкого гелия (–269 °С) до 400–600 °С в зависимости от состава окружающей среды и времени экспозиции [1]. Например, ПГА на основе ароматических тетрааминов и дикарбоновых кислот — полибензимидазолы (ПБИ) широко используются в качестве базового продукта для получения твёрдополимерной протонпроводящей мембраны (ППМ) высокотемпературного водородного топливного элемента (ТЭ), эксплуатируемой в среде агрессивной фосфорной кислоты при 150–200 °С в течение нескольких тысяч часов, т.е. в весьма жёстких условиях.

Наиболее широко исследованными ПБИ являются: коммерчески доступный Celazole<sup>®</sup> (BASF) на основе изофталевой кислоты и 3,3'-диаминобензидина и АВРВИ на основе 3,4-диаминобензойной кислоты [2]. Поиск новых ПБИ и близких по химическому строению высокомолекулярных соединений остаётся актуальным, и дальнейшее развитие данной

области полимерной химии, по нашему мнению, связано с возможностью получения функционализированных полимеров, обладающих протонпроводящими свойствами при температурах выше 120 °С в безводных условиях. Этому критерию могут отвечать ПГА, содержащие в своём составе конденсированные бензолные, пиридиновые, имидазолные и иные циклы, желательны в сочетании с химически связанными фосфонатными (НО)<sub>2</sub>Р(О)-группами [3]. С этой целью нами впервые синтезированы полидиимидазопиридины (ПДИП) на основе 2,3,5,6-тетрааминопиридина, 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты или 10-гидрокси-10-оксо-10Н-10λ<sup>5</sup>-феноксафосфин-2,8-дикарбоновой кислоты, исследованы их принципиально важные свойства.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

2,3,5,6-тетрааминопиридин (ТАП) в виде тригидрохлорида моногидрата (ТАП · 3НСl · Н<sub>2</sub>О) получали по методике [4], 10-гидрокси-10-оксо-10Н-10λ<sup>5</sup>-феноксафосфин-2,8-дикарбоновую кислоту — по методике [5]. Остальные вещества: 2,5-пиридиндикарбоновая кислота, 84%-я полифосфорная кислота (ПФК), метансульфо кислота, фосфорный ангидрид, трифторуксусная и муравьиная кислоты — приобретены у фирмы “Акрус” и использованы без дополнительной очистки.

*Синтез полимеров в ПФК.* Смесь 0,713 г (0,002 моль) 10-гидрокси-10-оксо-10Н-10λ<sup>5</sup>-феноксафосфин-2,8-дикарбоновой кислоты (или 0,334 г 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты) интен-

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук, Москва

\*E-mail: gagapon@ineos.ac.ru

\*\*E-mail: kskupov@gmail.com

сивно перемешивали в 10 г ПФК в токе аргона при 80 °С в течение 4 ч с 0,533 г (0,002 моль) ТАП · 3HCl · H<sub>2</sub>O. Затем нагревали 1 ч при 120 °С, после чего добавляли 2,5 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, поднимали температуру до 140 °С, 160 °С с выдержкой по 3 ч при каждой из этих температур и далее 20 ч при 180 °С. Почти твёрдый реакционный раствор охлаждали до 140 °С, разбавляли 20 мл 85%-й H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, выливали в воду, диспергировали, образовавшийся осадок отделяли, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, экстрагировали MeOH в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при 100 °С в течение 10 ч.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P исследованных соединений были зарегистрированы на приборе Bruker AMX-400 (400,13 МГц и 161,98 МГц соответственно) в растворе DMSO-d<sub>6</sub>. Инфракрасные спектры поглощения образцов снимались на ИК-фурье-спектрометре Magma-IR750 Nicolet в области 4000–400 см<sup>-1</sup>, образцы готовили в виде таблеток с KBr или тонких плёнок.

Измерения ионной проводимости проводили с помощью импедансметра Z500 PRO (“Элинс”, Россия) в диапазоне частот 10–2 · 10<sup>6</sup> Гц в потенциостатическом режиме с амплитудой синусоидального сигнала 100 мВ с графитовыми электродами. Перед измерением мембрана отжималась фильтровальной бумагой для удаления влаги и фосфорной кислоты. Проводимость измеряли в интервале температур 2–200 °С с шагом в 10–15 °С. Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией полуокружностей объёмной составляющей проводимости на ось активных сопротивлений.

Для контроля хода реакций и чистоты использованных продуктов использовали тонкослойную хроматографию на пластинах Silufol UV-254. Динамический термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографе Q-1000 (МОМ) на воздухе при скорости подъёма температуры 5 °С/мин, навеска образца составляла 40–60 мг. Приведённую вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелодде при 25 °С в метансульфокислоте. Характеристические вязкости [η] получены экстраполяцией линейной зависимости η<sub>уд</sub>/с на нулевую концентрацию. Исходная концентрация растворов полимеров 0,5 г/дл. Растворы и растворители перед измерениями термостатировали при температуре измерений в течение 1 ч.

Полимерные плёнки полимера **1** отлиты из 3%-го раствора в смеси муравьиной и трифторуксунной кислоты (1 : 1 по объёму) на стеклянную подложку и после длительного кипячения в воде прогреты на воздухе при 330 °С в течение 1 ч для структурирования. Сшитые плёнки допировали в 77%-й H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 60 °С в течение трёх суток, а затем хранили в 85%-й H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новые ПДИП на основе 2,3,5,6-тетрааминопиридина были синтезированы в растворе 84%-й ПФК по методикам, которые подробно описаны в литературе [1–5] и в определённых пределах позволяют синтезировать высокомолекулярные ПГА на основе тетрааминов и дикарбоновых кислот (схема 1).

После выделения из реакционных растворов полимеры **1** и **2** тщательно измельчали и подвергали

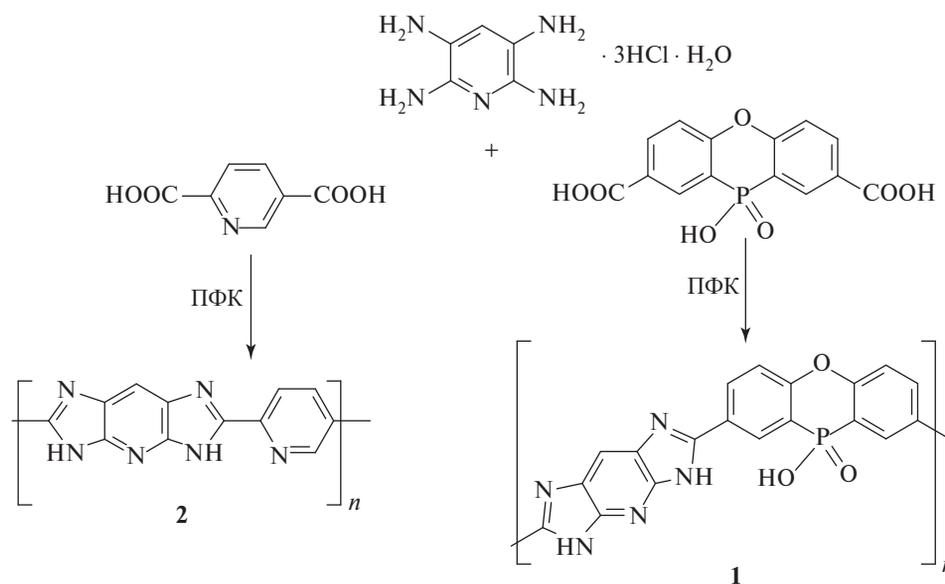


Схема 1

длительной обработке водой и экстракции метанолом в аппарате Сокслета для полного удаления остатков фосфорных кислот. Строение полимеров подтверждено спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ .

Растворимость полимеров оказалась несколько неожиданной; так, оба полимера не растворяются в 98%-й серной кислоте, муравьиной и трифторуксусной кислотах, но дают 5–10%-е растворы в метансульфонокислоте (МСК). Приведённые вязкости 0,5%-х растворов в МСК составляют 5,41 и 3,73 дл/г, а характеристические 3,70 и 2,83 дл/г соответственно для ПДИП-1 и ПДИП-2, что косвенно подтверждает высокие молекулярные веса синтезированных полимеров и возможность получения плёнок на их основе.

Получить плёнки ПДИП-1 и ПДИП-2 из МСК не удалось ввиду её высокой температуры кипения и низкой летучести, однако весьма неожиданным явился факт растворимости ПДИП-2 в смеси муравьиной и трифторуксусной кислот (1 : 1 по объёму). Прочные плёнки на его основе были отлиты на стеклянные подложки из растворов в смеси  $\text{HCOOH}/\text{CF}_3\text{COOH}$ , после термообработки в вакууме при 140 °С они имеют хорошие физико-механические характеристики (разрывная прочность 100–120 МПа, относительное удлинение при разрыве 12–18% и модуль Юнга 3000–3500 МПа).

Строение полученных полимеров подтверждается данными ИК-фурье-спектроскопии (рис. 1).

На ИК-спектре наблюдается характерная сильная полоса  $\text{P}=\text{O}$  валентных колебаний фосфонатов при  $1238\text{ см}^{-1}$ . Строение полимеров подтверждают также и данные ИК-спектроскопии. В их ИК-спектрах представлены широкие полосы ассоциированных гидроксильных групп в области  $2500\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  и сильные полосы валентных колебаний фосфонатных групп в области  $1150\text{--}1280\text{ см}^{-1}$  [6].

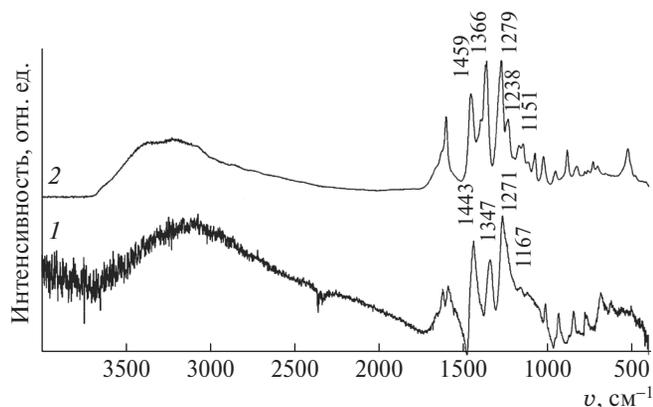


Рис. 1. ИК-фурье-спектры ПДИП-1 (1, таблетка КВг) и ПДИП-2 (2, плёнка).

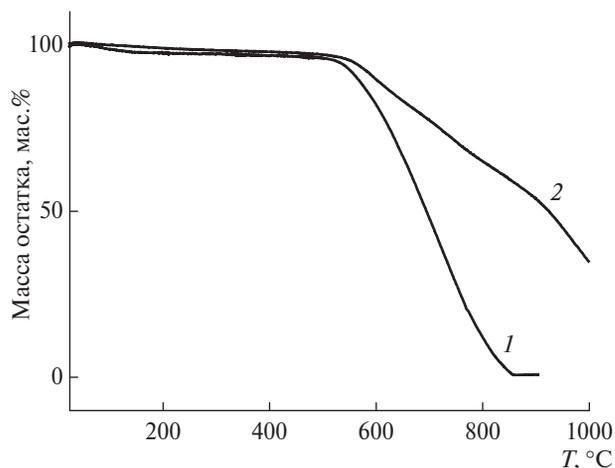


Рис. 2. Данные ТГА для ПДИП-1 (1) и ПДИП-2 (2).

Согласно данным ТГА (рис. 2), на воздухе окислительная термодеструкция ПДИП 1 и 2 на воздухе начинается лишь выше 520 °С. Следует отметить, что, в отличие от чисто органических ПБИ, полимер 2 сохраняет при 1000 °С не менее 30% исходной массы, образуя твёрдый несгораемый кокс.

По данным импедансной спектроскопии, протонная проводимость плёночных образцов, полученных на базе ПДИП-2 с последующим допированием 50%-й *o*-фосфорной кислотой, достигает  $280\text{ мСм/см}$  при 160 °С, что практически на порядок превышает проводимость исследованного ранее кардового полимера ПБИ-О-ФТ [7–10], использованного нами в качестве мембраны для топливного элемента [11–15], и другие мировые аналоги [2]. При этом температура, при которой полимер устойчив в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , на 15–20 °С выше. В области

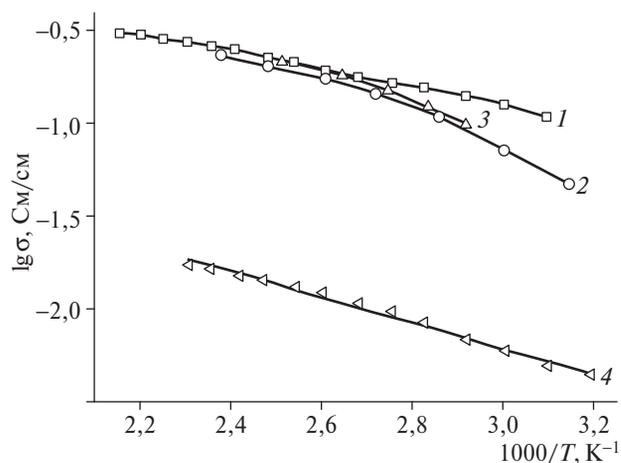


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости мембран ПДИП-2/65%-я  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , полученные в непрерывном режиме нагрев (1) — охлаждение (2) — нагрев (3). Для сравнения приведена проводимость ранее исследованного полимера ПБИ-О-ФТ/75%-я  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (4).

температур до 90–100 °С кривые нагрева (1) и охлаждения (2) не совпадают, что связано с процессами дегидратации, проходящими во время первого нагрева. Энергия активации проводимости, рассчитанная из уравнения Аррениуса, составляет  $9,1 \pm 0,2$  кДж/моль.

Таким образом, в настоящей работе на основе 2,3,5,6-тетрааминопиридина созданы новые ПГА-полидиимидазопиридины, в том числе фосфорсодержащий, обладающий хорошими плёнкообразующими свойствами, выдающейся термостойкостью и протонной проводимостью после обработки фосфорной кислотой.

**Благодарности.** Авторы выражают искреннюю благодарность ЦКП ИНЭОС РАН, а также М.И. Бузину за проведение ТГА полимеров и З.С. Клеменковой за снятие ИК-спектров.

**Источник финансирования.** Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 18–13–00421).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 411 с.
2. Li Q., Aili D., Hjuler H.A., Jensen J.O. High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Approaches, Status and Perspectives. Cham: Springer, 2016. 545 p.
3. Пономарев Ив.И., Пономарев И.И., Петровский П.В., Волкова Ю.А., Разоренов Д.Ю., Горюнова И.Б., Старикова З.А., Фоменков А.И., Хохлов А.Р. // ДАН. 2010. Т. 432. № 5. С. 632–638.
4. Sikkema D.J. // Polymer. 1998. V. 39. P. 5981.
5. Пономарев И.И., Рыбкин Ю.Ю., Горюнов Е.И., Петровский П.В., Лысенко К.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 12. P. 2762.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
7. Kondratenko M.S., Ponomarev I.I., Gallyamov M.O., Razorenov D.Y., Volkova Y.A., Kharitonov E.P., Khokhlov A.R. // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 481.
8. Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Скупов К.М. // Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 773.
9. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. С. 335.
10. Лысова А.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. // ЖНХ. 2012. Т. 57. С. 3.
11. Пономарев И.И., Пономарев Ив. И., Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Разоренов Д.Ю., Волкова Ю.А., Жигалина О.М., Жигалина В.Г., Гребенев В.В., Киселев Н.А. // ДАН. 2013. Т. 448. № 6. С. 670–674.
12. Пономарев И.И., Скупов К.М., Разоренов Д.Ю., Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Кондратенко М.С., Букалов С.С., Давыдова Е.С. // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 823.
13. Скупов К.М., Пономарев И.И., Разоренов Д.Ю., Жигалина В.Г., Жигалина О.М., Пономарев Ив.И., Волкова Ю.А., Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 820.
14. Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I., Skupov K.M., Razorenov D.Y., Ponomarev I.I., Kiselev N.A., Leitinger G. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 3792.
15. Skupov K.M., Ponomarev I.I., Razorenov D.Y., Zhigalina V.G., Zhigalina O.M., Ponomarev I.I., Volkova Y.A., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E. // Macromol. Symp. 2017. V. 375. 1600188.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW 2,3,5,6-TETRAAMINOPYRIDINE BASED POLYHETEROARYLENES

I. I. Ponomarev, D. Yu. Razorenov, Iv. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, K. M. Skupov, A. A. Lysova, Corresponding Member of the RAS A. B. Yaroslavtsev

Received October 5, 2018

Two new polyheteroarylenes (polydiimidazopyridines) based on 2,3,5,6-tetraaminopyridine and aromatic dicarboxylic acids were synthesized and characterized. The polymers show high viscosity properties and exceptional thermooxidative stability. Polydiimidazopyridine containing a phosphoric acid group possesses excellent film-forming properties and can be processed to proton conducting membranes that have record high proton conductivity in the temperature range of 20–200 °С after doping with orthophosphoric acid.

**Keywords:** 2,3,5,6-tetraaminopyridine, heterocyclic polymer, proton conducting polymer membrane, proton conductivity, fuel cell.