



论文

以二氟烷基磺酸修饰的聚降冰片烯为基础的 聚合物电解质薄膜的制备

赵延川, 张丽君, 许国峰, 郑吉, 胡金波*

中国科学院上海有机化学研究所, 有机氟化学中科院重点实验室, 上海 200032

*通讯作者, E-mail: jinbohu@sioc.ac.cn

收稿日期: 2011-06-17; 接受日期: 2011-10-03; 网络版发表日期: 2011-10-27

doi: 10.1360/032011-387

摘要 合成了一种新型的二氟烷基磺酰氟单体 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2)-1,1-二氟-2-甲氧基丙基-1-磺酰氟. 首先利用二氟甲基 2-吡啶基砒和 2-乙酰基-5-降冰片烯发生亲核加成反应, 在低温下用三氟甲磺酸甲酯保护加成产物中的羟基, 之后在 KOH/MeOH 的条件下脱去吡啶基, 得到的二氟亚磺酸盐和 Slectfluor 试剂反应制得想要的二氟烷基磺酰氟单体. 这种新型的二氟烷基磺酰氟单体和不同比例的降冰片烯单体在 Grubbs 第二代催化剂存在条件下进行开环烯烃复分解聚合 (ROMP), 所得的聚合物在碱性条件下水解, 再用稀盐酸处理最终制得新型的含有二氟烷基磺酸的聚合物电解质膜. 这些新型的聚合物电解质膜具有中等的室温质子电导 (12~49 mS/cm).

关键词聚合物电解质膜
亲核二氟甲基化
二氟烷基磺酰氟
开环烯烃复分解聚合

1 引言

近年来, 聚合物电解质膜燃料电池由于其在产生清洁能源方面的应用而受到人们的普遍关注^[1]. 燃料电池产生电能是通过电化学过程而不是通过燃烧, 所以可以作为清洁能源. 燃料电池的核心材料之一是聚合物电解质膜. 目前具有全氟化的聚乙烯主链和全氟烷基磺酸侧链的全氟聚合物由于具有很高的质导率和稳定性, 因而被广泛应用, 例如杜邦公司的 Nafion 膜^[2]. 一般认为, 这些聚合物质导率很高的原因一方面是其具有的全氟烷基磺酸结构可以作为一种超强酸; 另一方面, Nafion 膜中具有显著的分相结构, 为质子的传导提供了良好的通道^[3]. 然而, 这些全氟聚合物价格较高 (主要原因是含氟量高), 在低湿度时电导较低, 甲醇渗透率较高, 玻璃化转变温度较低, 这些缺点限制了 Nafion 类型的全氟磺酸膜的应用^[3~7]. 为了克服上文提到的缺点, 不同结构

的聚合物电解质膜的研制引起了越来越广泛的关注^[8~13]. 含有二氟烷基磺酸基团的聚合物可能具有很好的应用前景, 因为这种聚合物具有酸性很强的二氟磺酸基团 ($\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$), 含氟量又比 Nafion 类型的全氟磺酸膜少, 使这类聚合物同时具有高质导率和低成本的特点. 据我们所知, 目前还没有有关含有二氟烷基磺酸基团 ($\text{RCF}_2\text{SO}_3\text{H}$, R = 非氟烷基) 的聚合物的报道.

在过去几年中, 利用官能化的二氟甲基砒试剂进行亲核二氟甲基化反应已经成为制备含有二氟甲基基团化合物的一种很有用的合成策略^[14~17]. 2010 年, 我们报道了二氟甲基吡啶基砒(2-PySO₂CF₂H, **1**) 可以作为一种很有效的末端二氟烯基化试剂, 把醛和酮等羰基化合物转化成末端的二氟烯烃. 在机理研究过程中, 我们首次发现该反应经历了一种由分子内 Smiles 重排反应产生的相对稳定的二氟亚磺酸盐中间体 (图 1, 反应式(1))^[18]. 之后, 试剂 **1** 又被

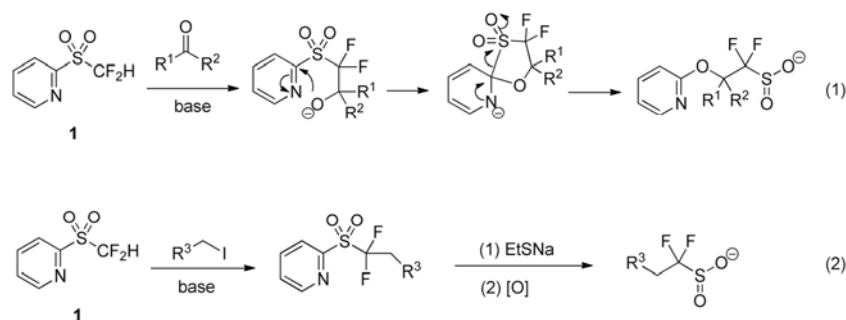


图1 二氟甲基 2-吡啶基磺 1 的合成应用

成功应用于高效的亲核二氟磺酰基化反应. 具体过程是, 以四氢呋喃(THF)作为溶剂中, 利用 $\text{EtSnNa}/\text{EtSH}$ 通过分子间亲核进攻脱掉吡啶基团, 然后用双氧水氧化产生的二氟亚磺酸盐 (图 1, 反应式(2))^[19]. 基于这些结果, 我们进一步拓展试剂 **1** 的合成应用, 将它应用于带有二氟烷基磺酸基团的新型质子交换膜的合成当中.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

如没有特殊提及, 所用溶剂和试剂都从商品化途径购买并直接应用. 四氢呋喃(THF)经加钠回流, 重蒸后使用; 六甲基磷酰胺(HMPA)用氢化钙(CaH_2)干燥, 重蒸后使用, 加入活化的分子筛保存. 用于快速柱层析的硅胶为烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂产品; 洗脱剂为乙酸乙酯/石油醚 (60~90 °C) 混合液.

^1H NMR 谱用 Bruker AM-300 (300 MHz) 或 Varian VXR (300 MHz) 型核磁共振仪测定, 所用溶剂为氘代氯仿, 化学位移 (δ) 系相对内标四甲基硅烷 (TMS) 得出. ^{19}F NMR 谱用 Bruker AM-300 (300 MHz) 或 Varian VXR (300 MHz) 型核磁共振仪测定, 所用溶剂为氘代氯仿, 化学位移 (δ) 系相对外标三氯一氟甲烷 (CFCl_3) 得出. ^{13}C NMR 谱用 Bruker AM-300 (300 MHz) 或 Varian VXR (300 MHz) 型核磁共振仪测定, 所用溶剂为氘代氯仿, 化学位移 (δ) 系相对内标四甲基硅烷 (TMS) 得出. 红外光谱由 Bio-Rad FTS-185 型红外光谱仪测定. 质谱 MS (EI) HP5973N 型质谱仪测定. HRMS (EI) SATURN2000 型质谱仪测定. MS (ESI) 用 AGILENT1100 型质谱仪测定. 高分辨质谱由 Bruker APEX-FTMS 型质谱仪

测定.

2.2 2-((2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2)-1,1-二氟-2-甲氧基丙基)磺酰基)吡啶 (6) 的合成

在氮气保护下, 向含有 2-乙酰基-5-降冰片烯 (内式和外式的混合物) (5.3 g, 38.8 mmol), 二氟甲基-2-吡啶基磺 (1) (5.0 g, 25.9 mmol), THF (100 mL) 的 250 mL Schlenk 反应瓶中加入 HMPA (10 mL). 然后反应混合物用干冰丙酮冷浴降至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 在 40 min 内缓慢加入 LiHMDS 的四氢呋喃溶液 (1.0 M in THF, 50 mL, 50 mmol). 反应混合物在低温下继续搅拌 30 min 后, 在 10 min 内缓慢滴加三氟甲磺酸甲酯 (8.3 g, 50.8 mmol), 使反应混合物缓慢升至室温. 用饱和氯化铵水溶液猝灭反应. 分液后用乙醚萃取水相, 合并有机相, 用饱和水溶液洗涤三次, 用无水硫酸镁干燥. 过滤浓缩后, 用硅胶柱层析 (石油醚/乙酸乙酯 = 3:1) 分离提纯, 得到黄色油状化合物 (6) (7.3 g, 产率 83%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.91~8.84 (td, $J = 7.8\text{ Hz}$, $J = 2.1\text{ Hz}$, 1H), 7.70~7.60 (d, $J = 4.8\text{ Hz}$, 1H), 6.14~6.07 (m, 1H), 5.92~5.84 (m, 1H), 3.27 (s, 3H), 3.00~2.93 (m, 1H), 2.90~2.76 (m, 2H), 1.92~1.80 (m, 1H), 1.73~1.58 (m, 1H), 1.46 (s, 3H), 1.40~1.16 (m, 2H). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ 98.8 (d, $J = 241.7\text{ Hz}$, 1F), 103.2 (d, $J = 238.3\text{ Hz}$, 1F). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 153.9, 150.5, 138.0, 136.5, 132.2, 128.2, 126.1, 81.7 (t, $J = 18\text{ Hz}$), 51.9, 50.6, 44.6, 42.9, 42.0, 27.6, 16.7. IR (film): 3059, 2970, 2874, 2842, 1578, 1453, 1427, 1347, 1172, 1097, 1065, 991, 779, 736, 595, 584, 534. MS (ESI) 344.1 ($\text{M}+\text{H}^+$).

2.3 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2)-1,1-二氟-2-甲氧基丙基-1-磺酰氟 (8) 的合成

在氮气保护下, 向含有化合物 (6) (7.3 g, 21.2

mmol), 二氟甲基-2-吡啶基磺 (1) (5.0 g, 25.9 mmol), 甲醇(150 mL) 的 250-mL Schlenk 反应瓶中加入固体氢氧化钾 (28 g). 反应放热. 通过 ^{19}F NMR 波谱跟踪反应至原料化合物 (6) 完全消耗. 然后加入固体 NaHCO_3 (5.3 g, 63.6 mmol), 在室温搅拌 30 min. 用硅藻土过滤反应混合物, 用无水甲醇洗涤. 所得滤液用醋酸将 pH 值调至 6~7 后, 加入固体 Selectfluor (9.8 g, 27.7 mmol). 反应混合物在室温搅拌 2 h 后. 加入乙醚和水, 水相用乙醚萃取, 合并有机相用饱和食盐水洗涤 3 次, 用无水硫酸钠干燥. 过滤浓缩后, 用硅胶柱层析 (石油醚) 分离提纯, 得到无色液体化合物 (8) (4.2 g, 产率 72%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.25~6.20 (m, 1H), 5.95~5.88 (m, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.00~2.69 (m, 3H), 1.98~1.84 (m, 1H), 1.58~1.41 (m, 2H), 1.30 (s, 3H), 1.24~1.14 (m, 1H). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ 42.7 (1F), 92.2 (d, $J = 227.6$ Hz, 1F), 100.3 (d, $J = 230.1$ Hz, 1F). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 137.1, 132.0, 81.5, 52.0, 51.0, 44.4, 42.1, 41.9, 27.8, 16.1. IR (Film): 3063, 2974, 2877, 2848, 1433, 1220, 1196, 1137, 1106, 1057, 988, 801, 778, 755, 731, 599. MS (EI, m/z , %) 284 (M^+ , 0.66), 66 (100.00). HRMS (EI) 计算值: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ (M^+) 284.0694; 实验值: 284.0659.

2.4 二氟烷基磺酰氟单体(8)和降冰片烯单体开环烯烃复分解反应的典型操作

在氮气保护下, 向含有化合物 8 (1.2 g, 4.2 mmol), 降冰片烯 (1.2 g, 12.7 mmol), 10 mL CH_2Cl_2 的 Schlenk 反应瓶中快速加入 Grubbs 第二代催化剂 (72 mg, 0.085 mmol) 的 1.0 mL CH_2Cl_2 溶液. 反应混合物在 20 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 10 h 后用 0.5 mL 乙烯基乙醚猝灭反应. 将反应混合物滴入大量己烷中析出聚合物. 将聚合物过滤, 在真空下烘干得灰色固体(1.8 g, 产率 77%). 得到的聚合物不溶于常见有机溶剂, 如 DMF, DMAc, CH_2Cl_2 .

2.5 聚合物电解质膜的制备

所得聚合物在 150 $^\circ\text{C}$ 下热压 1 h 得到厚度为 160 μm 的聚合物薄膜. 将聚合物薄膜浸泡在氢氧化钾水溶液中回流 12 h, 用稀硝酸洗涤 12 h, 最后用去离子水洗涤得聚合物电解质膜.

2.6 质子电导率

聚合物电解质膜的质子电导率由电化学阻抗技

术测量. 利用一个有两个铂电极的两点探针电解池. 电解池置于一个热控的湿度控制室中^[20]. 质子电导率 (σ) 由如下公式计算得出

$$\sigma = d / (L_s w_s R)$$

式中 d 是两个电极之间的距离, L_s 和 w_s 分别是聚合物电解质膜的厚度和宽度, 阻抗 R 在 20 $^\circ\text{C}$ 测量, 所得结果用软件 Powersuite 处理.

2.7 膜性能测试

2.7.1 热稳定性

用热重分析仪对聚合物电解质薄膜的热稳定性能进行分析. 测试在氮气气氛保护下进行, 升温速度为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围为 0~600 $^\circ\text{C}$.

2.7.2 抗氧化性能^[21]

用 100 mL 质量分数为 30% 的 H_2O_2 , 900 mL 去离子水, 3.6 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 配成类 Fenton 溶液(2×10^{-6} FeSO_4). 在小试管中加入适量的 Fenton 溶液, 在放入小片的聚合物电解质薄膜, 置于 80 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴槽中, 当发现聚合物电解质薄膜断裂变脆时, 记下断裂变脆所需要的时间.

3 结果与讨论

3.1 2-(双环[2.2.1]庚-5-烯-2)-1,1-二氟-2-甲氧基丙基-1-磺酰氟 (8) 的合成

我们最初合成二氟烷基磺酸单体的策略是氧化我们在末端二氟烯基化反应中发现的二氟亚磺酸盐中间体 (图 2). 尽管我们可以得到这个二氟烷基磺酸盐 (4), 但这个二氟烷基磺酸盐和相应的二氟烷基亚磺酸盐中间体 (3) 相似, 在酸性条件下不稳定. 当我

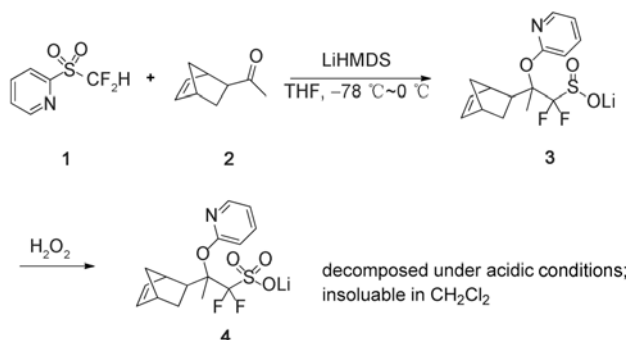


图 2 二氟烷基磺酸盐 (4) 的合成

们用稀盐酸处理二氟烷基磺酸盐 (4) 时, 会发生放热反应. 反应之后, 反应混合物通过 ^{19}F NMR 波谱分析观测不到含氟信号. 尽管有关分解反应的机理还不清楚, 我们认为主要原因是吡啶基团在酸性条件下被质子化, 提高了 2-羟基吡啶基团的离去能力.

由于得到的二氟磺酸盐单体 (4) 在酸性条件下不稳定, 而且在二氯甲烷中的溶解度很小, 很难进行下一步的聚合反应, 我们进一步设想合成一种稳定的没有吡啶基团的磺酰氟单体. 一方面, 磺酰氟单体在二氯甲烷中有很好的溶解度, 有利于聚合反应; 另一方面, 磺酰氟基团可以方便的转化成磺酸基团. 于是我们以商品化易得的 2-乙酰基-5 降冰片烯 (2) 作为起始原料, 先与二氟甲基-2-吡啶基砜 (1) 进行亲核加成反应, 用三氟甲磺酸甲酯 (MeOTf) 在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保护加成产物中的羟基. 值得指出的是, 二氟甲基-2-吡啶基砜 (1) 和 2-乙酰基-5 降冰片烯 (2) 反应得到的加成产物只有在低温时是稳定的, 温度升高后会经历重排反应得到二氟烷基亚磺酸盐中间体(3). 其他的甲基化试剂, 如碘甲烷 (MeI) 和硫酸二甲酯(Me_2SO_4) 并不适用于该反应, 原因是这些试剂在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不能有效的甲基化加成产物 (5). 通过快速柱层析分离得产物 (6), 用 KOH/MeOH 脱去产物(6) 中的吡啶基团, 得到二氟烷基亚磺酸盐 (7). 值得指出的是, 二氟烷基亚磺酸盐 (7) 在强碱条件下十分稳定, 主要原因是二氟亚甲基旁边的碳原子上没有氢原子, 不会发生脱除 HF 的反应. 最后用 *Selectfluor* 氟化二氟烷基亚磺酸盐 (7) 就得到相应的二氟烷基磺酰氟单体 (8) (图 3).

3.2 聚合物的合成

在制得二氟烷基磺酰氟单体 (8) 后, 我们将它和不同比例的降冰片烯单体在 Grubbs 第二代催化剂的存在条件下进行开环烯烃复分解聚合反应

(ROMP), 通过在己烷中沉淀分离聚合物 10. 尽管在聚合过程中, 反应是均相的, 得到的聚合物却不溶于常见溶剂, 如 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF), 四氢呋喃 (THF), N,N -二甲基乙酰胺(DMAc), 二氯甲烷(CH_2Cl_2) 中, 可能的原因是聚合物具有很高的分子量. 最后我们通过在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热压 1 h 得到聚合物薄膜 (厚度 $160\text{ }\mu\text{m}$).

为了把聚合物中的二氟烷基磺酰氟基团转化成二氟烷基磺酸. 我们将聚合薄膜在氢氧化钾水溶液

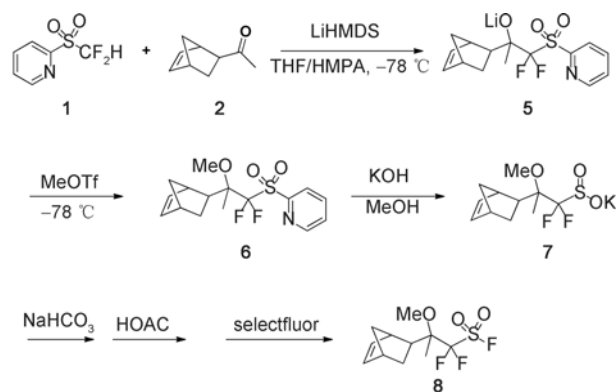


图 3 二氟烷基磺酰氟单体 (8) 的合成

表 1 二氟烷基磺酰氟单体 (8) 和降冰片烯单体 (9) 的共聚

Entry	Catalyst (%)	Molar ratio (9:8)	Product	Yield (%)
1	0.5	3:1	10a	70
2	0.5	2:1	10b	77
3	0.5	1.5:1	10c	67

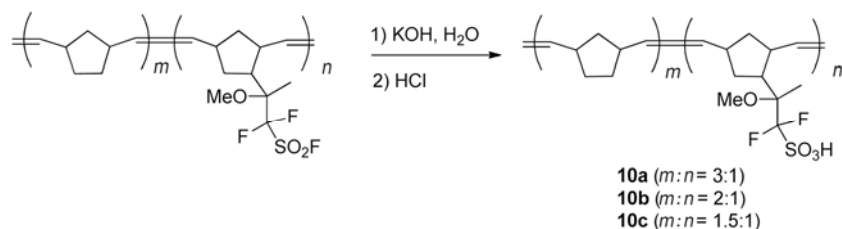


图 4 二氟烷基磺酰氟向二氟烷基磺酸的转化

中加热回流 12 h, 之后用稀盐酸洗涤 2 h, 接着用去离子水洗涤, 最终得到带有二氟烷基磺酸基团的聚合物电解质膜(图 4).

3.3 质子电导率

聚合物电解质膜 (10a~10c) 的质子电导率在 100% 的相对湿度下测量. 尽管聚合物电解质膜 10a (单体比例 9:8 = 3:1) 的质子电导率只有 (12 mS/cm), 随着二氟烷基磺酰氟单体比例的升高, 聚合物电解质膜 10b (单体比例 9:8 = 2:1) 和 10c (单体比例 9:8 = 1.5:1) 的质子电导率可以分别升至 40 mS/cm 和 49 mS/cm. 在相同条件下 Nafion117 膜的电导率为 89 mS/cm.

3.4 膜的热稳定性

我们用热重分析仪对聚合物电解质薄膜 10b 的热稳定性能进行分析, 在膜 10b 的 TGA 曲线(图 5) 上出现了 3 个不同温度范围的失重. 100 °C 左右为溶剂以及磺酸基团吸附水分的蒸发引起的失重; 300~400 °C 左右为磺酸基团的降解; 420 °C 左右的失重为聚合物主链的降解. 图中还表明聚合物在 200 °C 以下具有良好的热稳定性, 足够满足质子交换膜燃料电池工作时所需要的温度要求.

3.5 膜的化学稳定性

抗氧化性能测试是模拟燃料电池的工作环境, 在 80 °C 的 Fenton 溶液中做加速性检测, 从表 2 中可以看出用聚合物 10a 制备的膜在 80 min 时才开始变脆, 证明我们制备的膜具有较高的抗氧化稳定性. 抗氧化时间随着聚合物磺酸基的增加而变小, 这说明

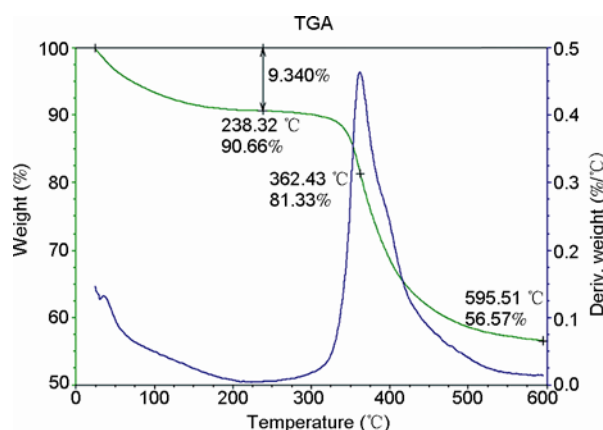


图 5 聚合物电解质膜 10b 的 TGA 曲线

表 2 膜的抗氧化能力测试

膜	抗氧化时间(min)
10a	80
10b	54
10c	25

随着聚合物中磺酸基含量的增大膜更易受到亲水性氧化剂的进攻, 抗氧化性能逐渐降低.

4 结论

本文通过开环烯烃复分解聚合 (ROMP) 合成了一种新型的以二氟烷基磺酸修饰的聚降冰片烯为基础的聚合电解薄膜. 这些聚合物具有中等的质子电导率(12~49 mS/cm). 膜的热稳定性较好, 有一定的抗氧化能力. 这种方法可以应用于其他结构多样的二氟烷基磺酸聚合物单体的合成中, 这些新型的二氟烷基磺酸膜也有希望在燃料电池开发中得到应用.

致谢 本工作得到国家自然科学基金 (20825209, 20832008 和 20772144) 和中国科学院知识创新工程重要方向性项目资助, 特此致谢.

参考文献

- O'Hayre RP, Cha SW, Coella W, Prinz FB. *Fuel Cell Fundamentals*. New York: John Wiley&Sons, 2009
- Mauritz KA, Moore RB. State of understanding of Nafion. *Chem Rev*, 2004, 104: 4535–4586
- Olah GA, Prakash GKS, Sommer J, Molnar A. *Superacid Chemistry*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2009
- Hickner MA, Ghassemi H, Kim YS, Einsla BR, McGrath JE. Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem Rev*, 2004, 104: 4587–4612
- Li QF, He RH, Jensen JO, Bjerrum NJ. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating

- above 100 °C. *Chem Mater*, 2003, 15: 4896–4915
- 6 Kreuer KD. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J Membr Sci*, 2001, 185: 29–39
 - 7 Wang Y, Chen KS, Mishler J, Cho SC, Adroher XC. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl Energy*, 2010, 88: 981–1007
 - 8 Yoshimura K, Iwasaki K. Aromatic polymer with pendant perfluoroalkyl sulfonic acid for fuel cell applications. *Macromolecules*, 2009, 42: 9302–9306
 - 9 Li HB, Jackson BJ, Kirk NJ, Mauritz KA, Storey RF. Poly(arylene ether sulfone) statistical copolymers bearing perfluoroalkylsulfonic acid moieties. *Macromolecules*, 2011, 44: 694–702
 - 10 Nakabayashi K, Higashihara T, Ueda M. Polymer electrolyte membranes based on poly(phenylene ether)s with pendant perfluoroalkyl sulfonic acids. *Macromolecules*, 2011, 44: 1603–1609
 - 11 Wang F, Hickner M, Kim YS, Zawodzinski TA, McGrath JE. Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. *J Membr Sci*, 2002, 197: 231–242
 - 12 Lee JK, Kerres J. Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene thioether)s and their blends with polybenzimidazole for proton exchange membranes. *J Membr Sci*, 2007, 294: 75–83
 - 13 Einsla BR, Kim YS, Hickner MA, Hong YT, Hill ML, Pivovar BS, McGrath JE. Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells: II. Membrane properties and fuel cell performance. *J Membr Sci*, 2005, 255: 141–148
 - 14 Prakash GKS, Hu J. Selective fluoroalkylations with fluorinated sulfones, sulfoxides, and sulfides. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 921–930
 - 15 Hu JB. Nucleophilic, radical, and electrophilic (phenylsulfonyl) difluoromethylations. *J Fluorine Chem*, 2009, 130: 1130–1139
 - 16 Hu J, Zhang W, Wang F. Selective difluoromethylation and monofluoromethylation reactions. *Chem Commun*, 2009, 48: 7465–7478
 - 17 Liu J, Hu J. Highly diastereoselective synthesis of alpha-difluoromethyl amines from *N-tert*-butylsulfinyl ketimines and difluoromethyl phenyl sulfone. *Chem Eur J*, 2010, 16: 11443–11454
 - 18 Zhao Y, Huang W, Zhu L, Hu J. Difluoromethyl 2-pyridyl sulfone: A new gem-difluoroolefination reagent for aldehydes and ketones. *Org Lett*, 2010, 12: 1444–1447
 - 19 Prakash GKS, Ni C, Wang F, Hu J, Olah, GA. From difluoromethyl 2-pyridyl sulfone to difluorinated sulfonates: A protocol for nucleophilic difluoro(sulfonato)methylation. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2559–2563
 - 20 Cahan B, Wainwright J. AC impedance investigations of proton conduction in nafion. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: L185–L186
 - 21 Miyatake K, Asano N, Watanabe M. Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides containing 1,5-naphthylene moieties. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 3901–3907

Synthesis of polymer electrolyte membranes based on poly(norbornene)s functionalized with pendant difluoroalkyl sulfonic acids

ZHAO YanChuan, ZHANG LiJun, XU GuoFeng, ZHENG Ji & HU JinBo

CAS Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

Abstract: A novel difluoroalkanesulfonyl fluoride monomer, 2-(bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1,1-difluoro-2-methoxypropane-1-sulfonyl fluoride, was synthesized in two steps. Nucleophilic addition of 2-acetyl-5-norbornene with difluoromethyl 2-pyridyl sulfone, followed by methylation with methyl trifluoromethanesulfonate produced substituted difluoromethyl 2-pyridyl sulfone. Removal of the pyridyl group with KOH/MeOH, and fluorination with Selectfluor afforded the desired monomer. Novel poly(norbornene)s containing pendent difluoroalkanesulfonic acids were synthesized by copolymerization of varying molar ratios of norbornene with difluoroalkanesulfonyl fluoride monomer by ring opening metathesis polymerization (ROMP) using Grubbs second-generation catalyst, followed by hydrolyzing under basic condition and treatment with aqueous HCl. Room temperature proton conductivity (12–49 mS/cm) was observed with these new type of membranes.

Keywords: polymer electrolyte membranes, nucleophilic difluoromethylation, difluoroalkanesulfonyl fluoride, ring opening metathesis polymerization