



(51) МПК
C08F 8/36 (2006.01)
C08F 12/24 (2006.01)
C08F 12/30 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08F 8/36 (2021.08); C08F 12/24 (2021.08); C08F 12/30 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2020104640, 31.01.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 31.01.2020

Дата регистрации:
 16.03.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.01.2020

(43) Дата публикации заявки: 02.08.2021 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 16.03.2022 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

199034, Санкт-Петербург, Университетская
 наб., 7/9, СПбГУ, Главное Управление по
 использованию и защите интеллектуальной
 собственности, начальнику ОПолРИД
 Матвееву А.А.

(72) Автор(ы):

Лукьянов Даниил Александрович (RU),
 Власов Петр Сергеевич (RU),
 Толстопятова Елена Геннадьевна (RU),
 Левин Олег Владиславович (RU),
 Кондратьев Вениамин Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

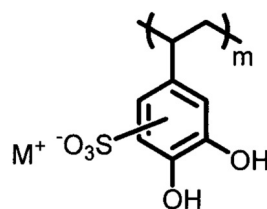
Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Санкт-Петербургский
 государственный университет" (СПбГУ)
 (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: US 3963662 A, 15.06.1976. US 4217421
 A, 12.08.1980. EP 0566533 A1, 20.10.1993. SU
 694076 A3, 25.10.1979. D.A. LUKYANOV et al.,
 Synthesis and electrochemical properties of
 poly(3,4-dihydroxystyrene) and its composites
 with conducting polymers. Synthetic metals, 2019,
 256, 116151. US 2009036611 A1, 05.02.2009.
 COUGHLIN JESSICA E. et al., Sulfonation
 (см. прод.)

(54) Анионный полимер, содержащий орто-хиноновый фрагмент, и способ его получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к анионному полимеру, который может быть использован в области полимерной химии, в частности для получения ионофоров, электрохромных материалов, электрокаталитических материалов и материалов для электрохимических источников тока. Анионный полимер получен сульфированием поли(3,4-дигидроксистирола) с $M_w=130000$ хлорсульфоновой кислотой в органических растворителях и содержит звенья



, где M - катион Na^+ , а

число сульфированных звеньев изменяется в диапазоне от 1 до 956. Описан также способ получения анионного полимера, включающий стадию обработки поли(3,4-дигидроксистирола) хлорсульфоновой кислотой при температуре от -29 до $20^\circ C$ в органическом эфирном растворителе. Техническим результатом изобретения является обеспечение анионных

полимеров, содержащих орто-хинонные группы, способные к обратимому окислению и восстановлению, а также способа сульфирования полигидроксистиролов. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 1 пр.

(56) (продолжение):

of polystyrene: Toward the "ideal" polyelectrolyte. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51(11), 2416. CN 102040694 A, 04.05.2011.

R U 2 7 6 7 0 5 6 C 2

R U 2 7 6 7 0 5 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 8/36 (2006.01)
C08F 12/24 (2006.01)
C08F 12/30 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08F 8/36 (2021.08); C08F 12/24 (2021.08); C08F 12/30 (2021.08)(21)(22) Application: **2020104640, 31.01.2020**(24) Effective date for property rights:
31.01.2020Registration date:
16.03.2022

Priority:

(22) Date of filing: **31.01.2020**(43) Application published: **02.08.2021 Bull. № 22**(45) Date of publication: **16.03.2022 Bull. № 8**

Mail address:

**199034, Sankt-Peterburg, Universitetskaya nab., 7/
9, SPbGU, Glavnoe Upravlenie po ispolzovaniyu
i zashchite intellektualnoj sobstvennosti,
nachalniku OPOLRID Matveevu A.A.**

(72) Inventor(s):

**Lukyanov Daniil Aleksandrovich (RU),
Vlasov Petr Sergeevich (RU),
Tolstopyatova Elena Gennadevna (RU),
Levin Oleg Vladislavovich (RU),
Kondratev Veniamin Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

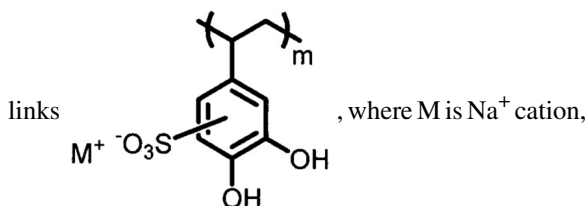
**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij
gosudarstvennyj universitet" (SPbGU)" (RU)**

(54) **ANIONIC POLYMER CONTAINING ORTHO-QUINONE FRAGMENT AND ITS PRODUCTION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: polymer chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to anionic polymer that can be used in the field of polymer chemistry, in particular for the production of ionophores, electrochromic materials, electrocatalytic materials and materials for electrochemical current sources. Anionic polymer is obtained by sulfonation of poly(3,4-dihydroxy styrene) with $M_w=130,000$ with chlorosulfonic acid in organic solvents, and it contains



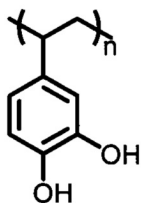
and a number of sulfonated links varies in the range from 1 to 956. A method for producing anionic polymer is also described, including a stage of processing poly(3,4-dihydroxystyrol) with chlorosulfonic acid at a temperature from - 29 to 20°C in an organic ether solvent.

EFFECT: providing anionic polymers containing ortho-quinone groups capable of reversible oxidation and reduction, as well as a method for sulfonating polyhydroxy styrenes.

3 cl, 1 ex

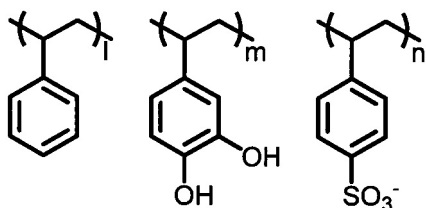
Изобретение относится к технологии полимеров, в частности к области полиэлектролитов и их получения.

Известен полимер поли(3,4-дигидроксистирол) формулы:



способный к обратимому окислению и восстановлению, что дает возможность использовать его в качестве активного электродного материала либо компонента композитного материала с политиофеновыми полимерами во вторичных электрохимических источниках тока [1]. Использование этого полимера позволяет получить емкость электродного материала до 54 мАч/г. Недостатком этого полимера, ограничивающим его потенциал как компонента композитного электродного материала, является слабое связывание с другим компонентом - политиофеном, что приводит к неудовлетворительной стабильности материала и низкому вхождению в него редокс-полимера.

Наиболее близкими к заявленному изобретению в части анионного полимера, содержащего орто-хинонный фрагмент, являются полимеры общей формулы [2]:



этот полимер содержит в структуре части мономерных звеньев остаток сульфокислоты, что, гипотетически, могло бы улучшить связывание такого полимера с политиофенами. Однако исследования электрохимических свойств данного полимера или его композитов не производились. Недостатками этого полимера, ограничивающими его потенциал как компонента композитного электродного материала, являются:

- сложность получения,
- низкая молярная доля орто-хинонных фрагментов, способных к обратимому окислению-восстановлению, что уменьшает электродную емкость, достижимую с использованием такого материала.

Известны способы получения сульфированных полистиролов, основанные на реакции полистиролов с концентрированной серной кислотой [3], в том числе и в присутствии катализаторов [4]. Недостатками метода является использование сильного окислителя, концентрированной серной кислоты, и использование катализаторов для более полного сульфирования.

Также известны способы сульфирования полистирола триоксидом серы [5] и ацетилсульфатом [6]. Данный метод позволяет получать сульфированные полистиролы. Недостатками этих методов применительно к получению полимера, указанного в п. 1, является необходимость использования хлоралкановых растворителей, не растворяющих поли(3,4-диметоксистирол) и ряд других замещенных стиролов.

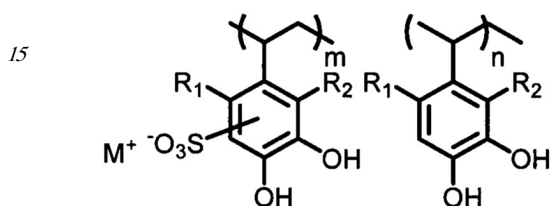
Наиболее близким к заявленному изобретению в части способа получения указанного в п. 1 полимера является способ [7], заключающийся в обработке раствора полистирола в хлоралкановых растворителях хлорсульфоновой кислотой. Этот метод позволяет получать сульфированные полистиролы. Недостатками этого метода применительно

к получению полимера, указанного в п. 1, является необходимость использования хлоралкановых растворителей, не растворяющих поли(3,4-диметоксистиrol) и ряд других замещенных стиролов.

Технической задачей данного изобретения в части анионного полимера является введение в полимер одновременно сульфокислотных групп и фрагментов, способных к обратимому окислению и восстановлению, при минимальной молярной массе звена.

Технической задачей данного изобретения в части способа получения является разработка способа получения сульфированных полистиролов из соответствующих несulfированных полистиролов, чувствительных к окислителям и малорастворимых в хлоралкановых растворителях (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), в частности, поли(3,4-дигидроксистиrolа).

Техническим результатом изобретения в части анионного полимера являются новые анионные полимеры общей формулы:



20 где m и n находятся в диапазоне от 0 до 10000, R_1 , R_2 - заместители из множества ($-\text{H}$, $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ (x находится в диапазоне от 0 до 25), $-\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$ (x находится в диапазоне от 0 до 25), $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$, где x и y находятся в диапазоне от 0 до 100, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, M^+ - катион из множества (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x)_4\text{N}^+$ (x находится в диапазоне от 0 до 25)), способный к обратимому окислению и восстановлению за счет наличия орто-хинонового фрагмента.

Техническим результатом изобретения в части способа получения является способ получения сульфированных полистиролов из соответствующих несulfированных полистиролов, чувствительных к окислителям и малорастворимых в хлоралкановых растворителях (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), в частности, поли(3,4-дигидроксистиrolа).

Указанный в части анионного полимера технический результат достигается за счет введения в структуру полимера катехольных фрагментов, способных к обратимому окислению и восстановлению.

Указанный в части способа получения технический результат достигается за счет использования в качестве сульфорирующего реагента хлорсульфоновой кислоты, не являющейся окислителем, а в качестве растворителя - эфирных растворителей, в частности, тетрагидрофурана, 1,4-диоксана, 1,2-диметоксиэтана, диглима, которые, с одной стороны, обладают высокой растворяющей способностью по отношению к полистиролам, и в том числе к поли(3,4-дигидроксистиrolу), а с другой стороны, инертны в условиях реакции.

Заявленное изобретение апробировано в лабораторных условиях Санкт-Петербургского государственного университета, в реальных условиях и в реальных режимах. Согласно данным представленных примеров, можно указать существенные признаки нового полимера по сравнению с известными аналогами, а именно новую структуру полимера. Согласно данным представленных примеров, можно указать существенные признаки нового способа получения сульфированных полистиролов, по сравнению с известными аналогами, а именно использование хлорсульфоновой кислоты в сочетании с 1,4-диоксаном в качестве системы для проведения реакции сульфирования,

что позволяет проводить сульфирование, в частности, поли(3,4-дигидроксистирола), который не может быть просульфирован известными методами.

Пример 1.

Поли(3,4-диметоксистирол) (1.36 г, $\bar{M}_w = 130000$, $D = 1.64$) растворили 5 путем нагревания в 1,4-диоксане (50 мл) при 80°C в течение 1 часа. После окончания растворения смесь охладили в ледяной бане, после чего при перемешивании на магнитной мешалке в инертной атмосфере по каплям добавили хлорсульфоновою кислоту (3.50 мл, 5.8 г, 50 ммоль). После добавления кислоты реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали 72 часа.

10 Реакционную смесь осторожно вылили в водно-ледяную смесь (150 мл), после чего перемешивали при 80°C в течение 4 часов. В раствор добавили уксусную кислоту (0.2 мл), после чего раствор нейтрализовали сухим NaHCO₃ до достижения pH 9 по индикаторной бумаге. Раствор отфильтровали, фильтрат концентрировали в вакууме до объема около 20 мл и трижды диализовали против 5 л деионизованной воды с использованием Spectra/Por 6 (MWCO 8kD) мембраны. Диализованный раствор концентрировали, лиофилизовали и сушили в вакууме при 60°C в течение 24 часов. В результате получили продукт в виде светло-кремового лиофилизата (1.84 г, 77%).

20 Сигналы в спектре ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H (400 МГц, D₂O + 2% MeCN) δ 5.30-7.50 (уш. м, 3H), 1.40 (уш. с., 3H).

Сигналы в Фурье-ИК спектре (KBr): 3435 (уш.), 2926, 1640 (уш.), 889.

Для оценки термической стабильности проводили синхронный термический анализ при в токе аргона при скорости нагрева 10 К/мин. До 109°C происходило испарение связанной воды с потерей массы в 3,3%, после этого наблюдали медленную и плавную потерю массы полимера, предположительно за счет межцепной дегидратации, достигшую 5% при 197°C. Экзотермических пиков и фазовых переходов в интервале от 50 до 250°C не наблюдали.

30 Как показали результаты испытаний, заявленное изобретение позволяет получать анионные полимеры на основе полистиролов, что продемонстрировано на примере сульфирования поли(3,4-дигидроксистирола). Полученный полимер, по данным молекулярной спектроскопии, соответствует приведенной общей формуле изобретения. Звено полученного полимера содержит орто-хиноновый фрагмент, способный к обратимому окислению и восстановлению, а также анионную группу.

Источники информации

35 [1] Lukyanov, D.A., Apraksin, R.V., Yankin, A.N., Vlasov, P.S., Levin, O.V., Tolstopjatova, E.G., Kondratiev, V.V., Synthetic Metals, 2019, 256, 116151.

[2] Патент США № 20090036611 A1, дата приоритета 25.04.2006, МПК C08F 12/22, C08F 12/26, C08F 212/08, C08K 5/37, «Cross-Linkable Polymeric Compositions» (прототип анионного полимера).

40 [3] Coughlin J.E., Reisch A., Markarian M.Z., Schlenoff J.B., Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51(11), 2416.

[4] Shibuya N., Porter R.S., Macromolecules, 1992, 25, 6495.

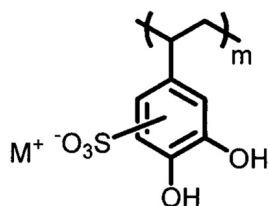
[5] Turbak A.F., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1962, 1, 275.

[6] Regas F.P., Polymer, 1984, 25, 249.

45 [7] Патент КНР № 102040694 A, дата приоритета 09.10.2009, МПК C08F 12/08, C08F 8/36, «Method for preparing sulfonated polystyrene (strongly acid type) cation exchange resin» (прототип способа получения).

(57) Формула изобретения

1. Анионный полимер, полученный сульфированием поли(3,4-дигидроксистирола) с $\bar{M}_w=130000$ хлорсульфоновой кислотой в органических эфирных растворителях, содержащий звенья:



где М - катион Na^+ , где число сульфированных звеньев изменяется в диапазоне от 1 до 956.

2. Способ получения полимера по п. 1, включающий стадию обработки раствора поли(3,4-дигидроксистирола) в органическом эфирном растворителе хлорсульфоновой кислотой при температуре от -29 до 20°C .

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что в качестве растворителя используется растворитель 1,4-диоксан, 1,2-диметоксиэтан или диглим.

20

25

30

35

40

45