

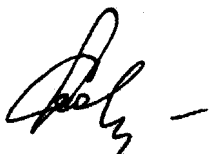
На правах рукописи

КОРЖОВА
Светлана Анатольевна

**НОВЫЕ ПОЛИКОНДЕНСИРОВАННЫЕ ТИОФЕНЫ И РОДСТВЕННЫЕ
СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Иркутск-2005

**Работа выполнена в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук**

Научный руководитель

**академик
Трофимов Борис Александрович**

Официальные оппоненты:

д.х.н. Медведева Алевтина Сергеевна

к.х.н. Руссавская Наталья Владимировна

Ведущая организация

**Иркутский государственный технический
университет**

Защита состоится 19 апреля 2005 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Автореферат разослан 17 марта 2005 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета д.х.н.**



Тимохина Л. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Поликонденсированные тиофены и родственные гетероциклические системы с тиофеновыми циклами, такие как поли(тиенотиофен), поли(дитиенотиофен), поли(3,4-этилендиокситиофен), поли(изобензо[с]тиофен), поли(бензотиеноиндол), обладают ценными физико-химическими свойствами (редокс-активностью, электропроводностью, парамагнетизмом) и изучаются как перспективные материалы для оптоэлектроники и литиевых аккумуляторов с высокой плотностью энергии.

Несмотря на интенсивные исследования в этой области, до настоящей работы практически отсутствовали сведения о синтезе и свойствах высокосернистых поликонденсированных гетероциклических систем с окислительно-восстановительными функциями (**S-S**, **S-H** и **C=S**), обладающих редокс-активностью и перспективных в качестве активных катодных материалов перезаряжаемых литиевых источников тока.

В связи с этим синтез и исследование новых высокосернистых материалов, объединяющих в молекуле конденсированные тиофеновые и другие ароматические гетероциклические фрагменты и редокс-активные функции, является актуальным.

Данная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по темам № 2.6.10 «Разработка методов синтеза практически ценных соединений и продуктов на базе ацетилен и его производных» (номер государственной регистрации 01860109691, 1998-2001 г.), а также, частично, по контракту с Корпорацией Молтех (США).

Цели работы:

- разработка нового метода получения поликонденсированных тиофенов и родственных структур, обладающих редокс-активными свойствами, на основе осернения доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилен, поливинилметилпиридина и др.) элементной серой;

- синтез поливинилен-полисульфидов и родственных соединений реакцией три- и тетрахлоэрэтен с полисульфидами натрия;

- создание новых катодных материалов для литий-серных аккумуляторов.

Научная новизна и практическая значимость работы. Осуществлены и изучены прямые реакции осернения полиэтилена, полиацетилен, полистирола и поли(5-винил-2-метилпиридина) элементной серой, приводящие к образованию конденсированных политиофеновых, политиенотиофеновых и полинафтотиофеновых структур.

Впервые реализована реакция три- и тетрахлоэрэтена с полисульфидами натрия (Na_2S_x), в результате чего получены новые поливинилен-полисульфиды, обладающие высокой редокс-активностью.

Получены новые материалы, обладающие высокой электрохимической активностью, электропроводностью и парамагнетизмом и являющиеся перспективными компонентами катодов перезаряжаемых литий-серных источников тока.

Апробация работы и публикации. Основные результаты исследования представлены и доложены на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998), XX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы (Казань, 1999), 19th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (Sheffield, UK, 2000), VII Международном Фрумкинском симпозиуме "Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология" (Москва, 2000), Молодежной научной конференции по органической химии "Байкальские чтения 2000" (Иркутск, 2000), Всероссийской конференции по химии кремния и серы, посвященной 80 летию М. Г. Воронкова (Иркутск, 2001), 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (Flagstaff, Arizona, USA., 2002), VI Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of advanced materials" (Novosibirsk, 2002).

По теме диссертации опубликовано 17 работ (10 научных статей в отечественных и зарубежных журналах и 7 тезисов докладов).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 178 страницах машинописного текста, включая 27 таблиц, 30 рисунков, и состоит из 3 глав. Первая глава - обзор литературных данных, посвященный получению тиофенов, в том числе конденсированных. Во второй главе изложены и обсуждены результаты собственных исследований. Необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе. Завершают работу выводы и список цитируемой литературы (167 ссылок).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

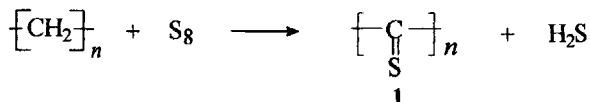
1. Прямое осернение полимеров

Впервые осуществлена и систематически изучена реакция прямого осернения элементной серой доступных полимеров и показано, что это может быть наиболее прямым путем к электроактивным и проводящим поликонденсированным тиофенам и родственным соединениям.

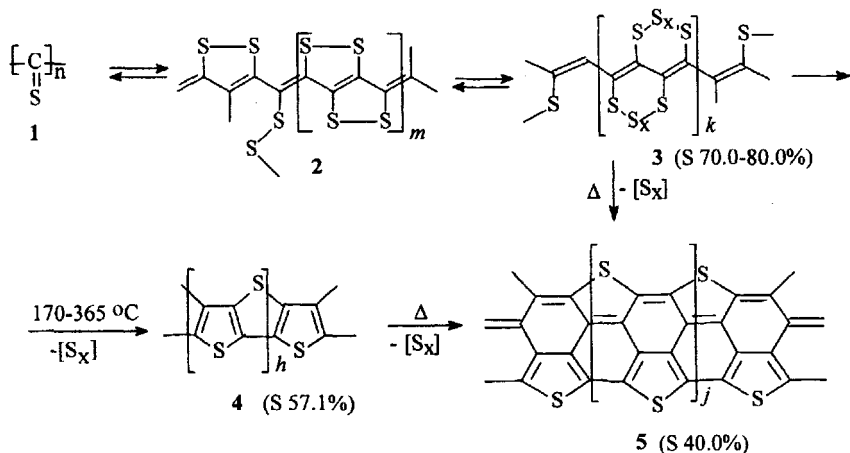
В основу исследования положены известные факты о том, что элементная сера при нагревании в присутствии катализатора или без него легко внедряется в связь **C-H** различных органических соединений, давая наряду с сероводородом и сероуглеродом, в зависимости от условий реакции, полисульфиды, тиолы, тионы, сульфиды, тиофены, дитиолотионы, а также алкены, арены, асфальтены и др.

1.1. Осернение полиэтилена

Реакция полиэтилена (ПЭ) с элементарной серой проводилась в интервале температур 160-365 °С при фиксированном соотношении S/ПЭ, равном 2 моля серы на каждую CH₂-группу в расчете на исчерпывающее осернение по уравнению:



Продолжительность реакции варьировали от 0.5 до 6 ч. Исследовали влияние каталитических добавок, таких как 2-меркаптобензотиазол, дифенилгуанидин, дихлорид кобальта и дисульфид ванадила (VO₂S₂·H₂O), которые позволили снизить продолжительность реакции и температуру (до 160-170 °С).



В результате получены черные, не растворимые в органических растворителях порошки с металлическим блеском и содержанием серы до 80%. На основе данных элементного анализа, ИК спектроскопии (включая фотоакустические ИК спектры), ЭПР спектров, электропроводности, ДСК-ТГА и циклической вольтамперометрии установлено, что полученные соединения содержат блоки полимерного сульфида углерода 1, его полиенполисульфидных таутомеров 2-3, лестничного поликонденсированного (тиено[3,2-*b*]тиофена) 4 и родственных паркетных полинафтотиенотиофеновых блоков 5.

Соотношение этих структур зависит от условий реакции. Выходы продуктов составляют 29-90%.

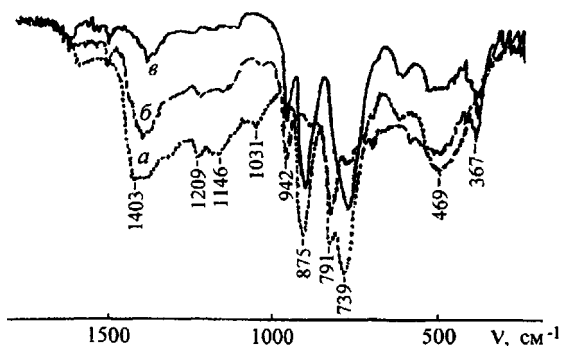


Рис. 1. ИК спектры (а, б) образцов осерненного гранулированного ПЭ с различным содержанием S:

а - 49.6% (условия синтеза: 290-300 °С, 3 ч);
 б - 62.0% (условия синтеза: 350-360 °С, 4 ч);
 в - разность спектров (б - а) × 0.526

ких соединениях, в данном случае в обрамляющих фрагментах политиениофенов 4 и полинафтотиениофенов 5.

Другая группа относительно интенсивных полос находится в области 1620-1030 см^{-1} . Высокочастотные полосы (1600-1400 см^{-1}), по-видимому, относятся к колебаниям скелета поликонденсированных тиениофеновых и нафтотиениофеновых структур 4 и 5, а низкочастотные (1300-1000 см^{-1}) - к плоскостным деформационным колебаниям концевых связей С-Н. В спектрах всех образцов фиксируются слабые полосы в области 600-370 см^{-1} . Это поглощение может быть отнесено к связям С-S в поликонденсированных тиофеновых и нафтотиениофеновых структурах 4 и 5.

Слабое поглощение в области 3060-3030 см^{-1} (валентные колебания С-Н ароматических и гетероароматических систем) соответствует остаточным связям С-Н политиениофеновых 4 и полинафтотиениофеновых 5 блоков. Слабый триплет с частотами 2950, 2920 и 2850 см^{-1} (валентные колебания алифатических групп С-Н) относится к недостаточно осерненным алифатическим СН_2 -группам полиэтилена. Слабая размытая полоса в области 3450-3300 см^{-1} принадлежит адсорбированной влаге.

Фотоакустические (ФА) ИК спектры различных образцов осерненного полиэтилена, содержащие полосы поглощения приповерхностных фрагментов (рис. 2), практически идентичны. Это свидетельствует об однородности структуры поверхностных слоев микрочастиц полученных продуктов, которые формируются из термодинамически наиболее стабильных и в химическом отношении завершенных структур.

В ИК спектрах (таблетки с CsI) полученных продуктов наблюдаются лишь очень слабые пики во всем диапазоне 4000-400 см^{-1} (в области 1600-400 см^{-1} на фоне сплошного поглощения), затрудняющие отнесение и идентификацию фрагментов (рис. 1). Наиболее выражены максимумы поглощения в области 940-740 см^{-1} , которые можно отнести к внеплоскостным деформационным колебаниям остаточных связей С-Н в полиядерных ароматичес-

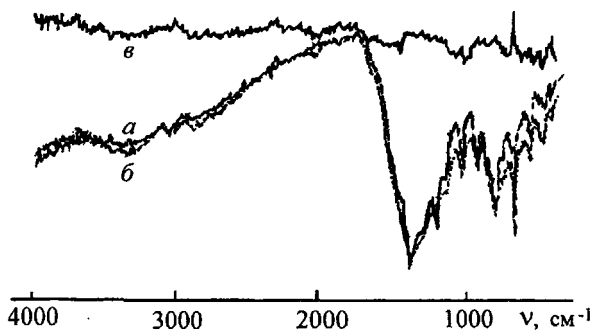


Рис. 2. ФА ИК спектры (*a*, *б*) образцов осерненного гранулированного ПЭ с различным содержанием S: *a* - 49.6%; *б* - 62.0% (условия синтезов см. рис. 1). *в* — Разность спектров (*б* - *a*)

Действительно, в ФА ИК спектрах (рис. 2) отсутствует поглощение алифатических связей С-Н в области $2900 \pm 50 \text{ см}^{-1}$, а полосы, относящиеся к связям С-Н ароматических фрагментов ($3060, 3030 \text{ см}^{-1}$), проявляются на уровне шума, что согласуется с ожидаемой большей полнотой осернения поверхностных слоев.

Кривая ДСК (рис. 3, кривая *a*) образца с содержанием S=49.6% демонстрирует его однородность и устойчивость вплоть до температуры $\sim 480 \text{ }^\circ\text{C}$ (фиксируется лишь слабый эндотермический пик, соответствующий, по-видимому, разрыву остаточных С-Н и S-S связей). В то же время образец с повышенным содержанием серы (62.0%) дает два экзотермических пика (при 407 и $443 \text{ }^\circ\text{C}$, рис. 3, кривая *б*), отвечающих ожидаемой перестройке полиенполисульфидных блоков 2 и 3 в конденсированные политиено-

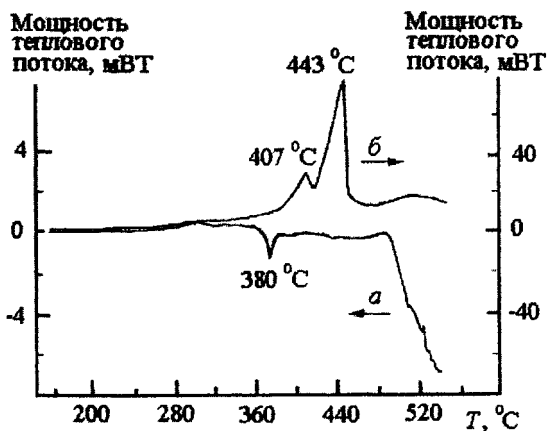


Рис. 3. Кривые ДСК образцов осерненного ПЭ с различным содержанием S: *a* - 49.6%; *б* - 62.0% (условия синтезов см. рис. 1)

тиофеновые и полиафлотиенотиофеновые структуры 4 и 5, соответственно.

Согласно данным ТГА, продукты являются стабильными по сравнению с известными полимерами с высоким содержанием серы и при нагревании до $\sim 560^\circ\text{C}$ за 1 ч теряют лишь $\sim 15\%$ своей массы.

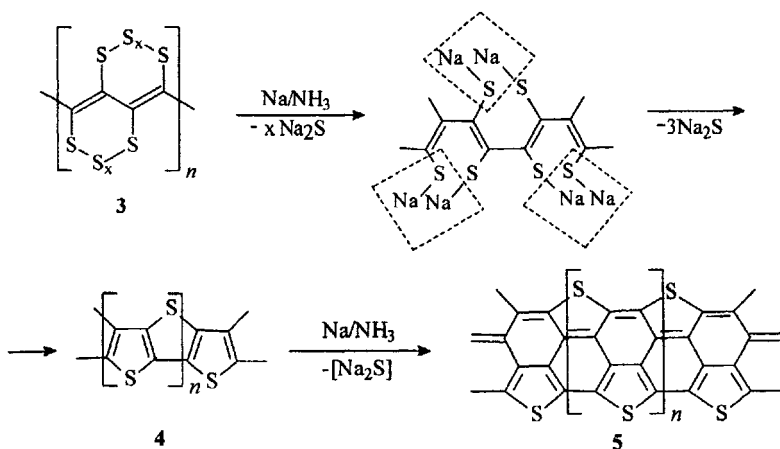
В масс-спектре продуктов термодеструкции ($40\text{--}450^\circ\text{C}$) образца с содержанием $\text{S}=49.6\%$ присутствует пик с m/z 64, относящийся к сере (S_2).

Сигналы ЭПР исследованных образцов представляют собой интенсивные симметричные узкие синглеты ($\Delta H = 0.53\text{--}0.60\text{ мТ}$) с g -факторами, близкими к значению g -фактора свободного электрона. Указанные характеристики и высокая концентрация парамагнитных центров подтверждают наличие в образцах развитой системы сопряженных связей, что хорошо согласуется с предлагаемыми структурами 3-5.

По данным циклической вольтамперометрии электрохимическое восстановление полученных соединений происходит в две стадии при потенциалах 2.4 и 1.9 В (отн. Li/Li^+). Образующиеся литийтиолатные производные и неорганические полисульфиды Li_2S_x окисляются при потенциале 2.5 В, давая один пик, что характерно для полисульфидной цепочки S-S_x , и это дополнительно подтверждает присутствие в продуктах остаточных полиен-полисульфидных блоков 2, 3 наряду с основными лестничными 4 и паркетными 5 поликонденсированными структурами. Удельные емкости разрядно — зарядных процессов коррелируют с содержанием серы в полимерах.

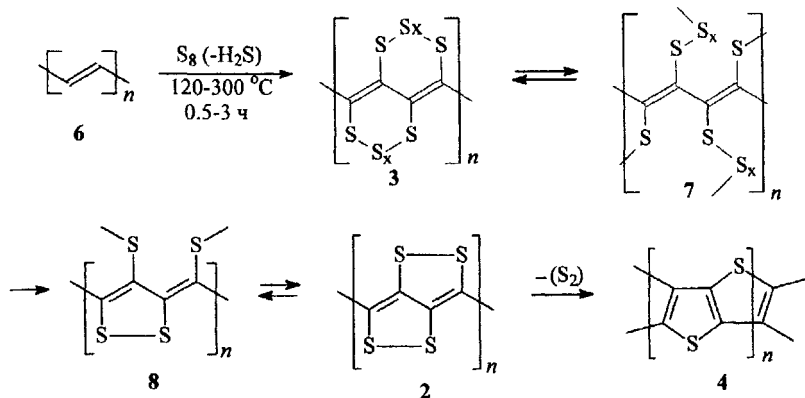
Разрядные характеристики катодов на основе полученных материалов свидетельствуют об их способности к циклированию (емкость катода на основе осерненного ПЭ составляет 330 мА·ч/г).

Химическое восстановление осерненного ПЭ натрием в жидком аммиаке приводит к частичному обессериванию, что соответствует преимущественному образованию более стабильных политиенотиофеновых 4 и полинафтотиенотиофеновых 5 структур.



1.2. Осернение полиацетилена

Осернение полиацетилена (ПА), полученного дегидрохлорированием товарного суспензионного поливинилхлорида в сверхосновной системе NaOH-DMCO, проводили элементарной серой в температурном диапазоне 120-300 °С. Соотношение реагентов соответствовало 1-2 атомам серы на атом углерода.



Реакция протекает гораздо легче, чем в случае полиэтилена: выделение сероводорода начинается уже при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (без использования катализатора). Выходы продуктов составляют 63-96%.

Полученные соединения представляют собой черные или темно-серые порошки с металлическим блеском, не растворимые в органических растворителях и содержащие 56-80% серы. В их ИК спектрах имеются полосы поглощения в областях $459-468\text{ см}^{-1}$, $516-598$ и $652-734\text{ см}^{-1}$, соответствующие связям S-S и S-C, соответственно. Также имеются слабые максимумы при $1055-1061$ и $1420-1570\text{ см}^{-1}$, которые могут быть отнесены к колебаниям тиенотиофенового фрагмента. Широкое поглощение в области $1627-1639\text{ см}^{-1}$ является типичным для поливиниленовой цепи.

Синтезированные продукты являются парамагнитными (интенсивность сигнала: $1.510^{17}-1.7 \cdot 10^{19}$ сп/г, ширина: $0.44-0.66$, g-фактор: $2.0035-2.0045$) и обладают электропроводностью ($2.5 \cdot 10^{-15}-6.8 \cdot 10^{-13}$ См/см).

Циклические вольтамперограммы полученных материалов указывают на их высокую редокс-активность и подтверждают наличие полисульфидных связей. Циклирование катодов на их основе в литиевых элементах в гальваностатическом режиме свидетельствуют о том, что увеличение содержания серы в полимере с 57 до 80% приводит к значительному росту емкости батареи.

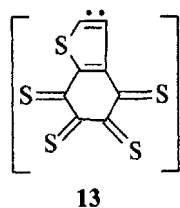
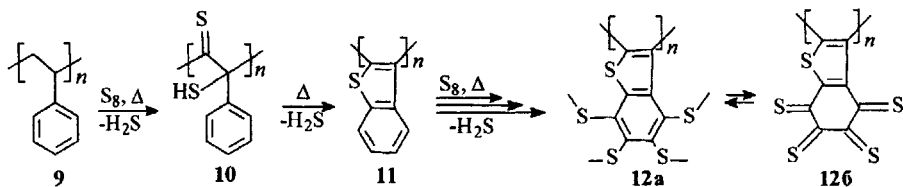
Катоды на основе образцов с высоким содержанием серы способны к более длительному и стабильному циклированию (табл.).

Удельная разрядная емкость (Q) катодов на основе осерненного полиацетилена при их циклировании в литиевых аккумуляторах

Образец	Содержание серы, %	$Q, \text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$							
		Номер цикла							
		1	2	3	5	10	15	20	25
СПА-2	57.0	644	439	400	341	284	254	234	215
СПА-7	69.9	850	554	507	453	340	307	294	260
СПА-9	80.1	945	565	464	430	380	363	362	363

1.3. Осернение полистирола

Реакция полистирола (ПС) **9** с элементарной серой проводилась в интервале температур 190-370 °С в течение 2-4 ч при различном мольном соотношении ПС и серы с выделением сероводорода и образованием продуктов, содержащих 60-67% серы. Применение катализаторов (дифенилгуанидин или меркаптобензотиазол, 1 мас%) позволяет снизить время реакции до 1 ч. В результате реакции получены черные, с металлическим блеском, не растворимые в органических растворителях порошки, обладающие электропроводностью $2.1\cdot 10^{-7}$ - $1.1\cdot 10^{-12}$ См/см, которая возрастает при допировании I_2 до $6.0\cdot 10^{-6}$ - $1.2\cdot 10^{-7}$ См/см, и парамагнетизмом: концентрация спинов $(3.4 - 13)\cdot 10^{19}$ сп/г, $g = 2.0039 - 2.0046$, $\Delta H = 0.36 - 0.47$ мТл.



На первых стадиях процесса (при невысоких температурах), по-видимому, образуется продукт **10** с осерненной полиэтиленовой цепью, который, отщепляя молекулу сероводорода, может переходить в полибензотиофен **11**. Далее происходит осернение бензольного кольца, приводящее к сшитому **12a** или несшитому **12b** поли(4,5,6,7-тетратионо-4,5,6,7-тетрагидробензотиофен-2,3-диилу) - полимеру гипотетического

бирадикала **13**.

У полученных соединений регистрировали ИК спектры (в том числе фотоакустические). В ИК спектрах полимеров (рис. 5, а) преобладает интенсивная широкая полоса поглощения при 447 см^{-1} , относящаяся к связи S-S. Максимумы при $1503\text{-}1361\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к скелетным колебаниям исчерпывающе осерненного бензотиофенового остова. Полоса при 1108 см^{-1} соответствует колебаниям связи C=S, а триплет при $850, 790$ и 735 см^{-1} можно отнести к смешанным колебаниям ароматических связей C-C и C-S.

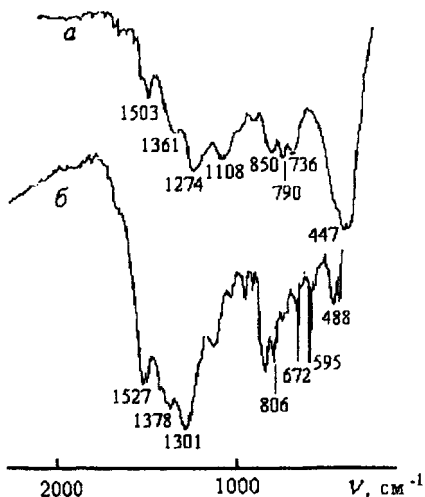
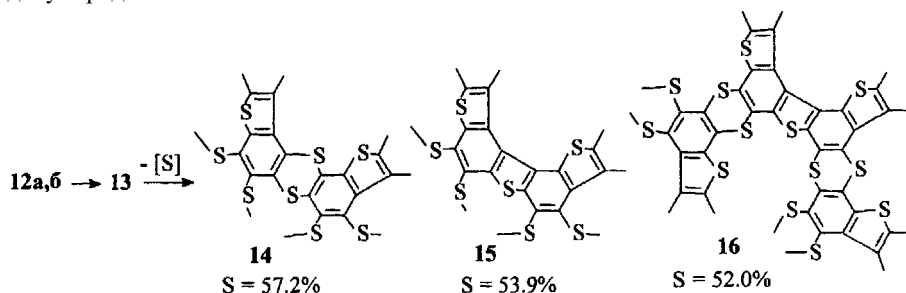


Рис. 5. ИК (а) и ФА ИК (б) спектры осерненного полистирола

Фотоакустические ИК спектры (рис. 5, б) полимеров позволяют увидеть, что молекулярная структура их поверхностного слоя отличается от структуры в массе и, главным образом, состоит из поликонденсированных бензотиофеновых блоков с пониженным содержанием связей S-S и C-S.

Полученные продукты рентгеноаморфны.

Определен характер термодеструкции исчерпывающе осерненного ПС. Типичная кривая ДСК этих соединений указывает на разрыв связи S-S, сопровождающийся дальнейшей ароматизацией с элиминированием серы (из двух элементарных звеньев) и образованием поли(тиенобензотиофеновых) конденсированных блоков 14 с пониженным содержанием серы, затем структур типа 15, 16 и далее - еще более конденсированных блоков, не содержащих дисульфидных связей.



Элиминирование двух атомов серы из одного элементарного звена образца 12а,б должно сопровождаться потерей 25% массы. Это почти точно равно потере массы (26%), фиксируемой кривой ТГА при нагревании образца до ~ 590 °С со скоростью 10 °С мин⁻¹ в течение ~ 1 ч.

Циклические вольтамперограммы полученных поликонденсированных тиофенов имеют два пика восстановления при потенциалах 1.98 В и 2.38 В и один пик окисления при 2.4 В, положение, характер и интенсивность которых подтверждают наличие в полимерах редокс-активных полисульфидных связей. Разрядная емкость катода на основе полученного продукта составляет 330 мА·ч/г.

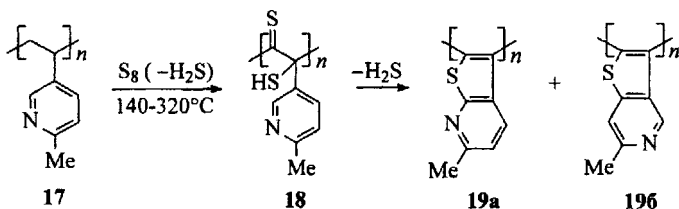
По совокупным данным элементного анализа, ИК, ФА ИК, ЭПР и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, ДСК-ТГА, измерения электропроводности, результатам химического восстановления и характеру электрохимического поведения полученные материалы в основном представляют собой сшитый поли(4,5,6,7-тетратионо-4,5,6,7-тетрагидробензотиофен-2,3-диил) 12а,б.

Двукратное осернение одного и того же образца или восстановление его литием в жидком аммиаке приводит к частичной потере серы и образованию более стабильных поликонденсированных полибензотиофеновых структур.

1.4. Осернение поли(5-винил-2-метилпиридина)

Осернение поли(5-винил-2-метилпиридина) (ПВМП) элементарной серой проводилось при 140-320 °С в течение 2-7 ч при различном мольном соотношении исходных реагентов с выделением сероводорода.

В результате получены черные, с металлическим блеском порошки, не растворимые в воде и органических растворителях, содержащие 16-45% серы, обладающие электропроводностью порядка 10⁻⁷-10⁻¹¹ См/см и парамагнетизмом (6.2·10¹⁸-5.010¹⁹ сп/г, ΔH = 0.49-0.58 мТс, g-фактор: 2.0043-2.0046), что свидетельствует о наличии в них развитой системы сопряженных связей.



В РЖ спектрах полученных продуктов высокочастотные максимумы (1543-1255 см⁻¹) соответствуют колебаниям скелета поли(тиенопиридиновых) и поли(тиеноазепиновых) структур, а низкочастотные (1184-1026 см⁻¹) - плоскостным колебаниям С-Н этих же структур. Кроме того, полосы в области 1184-1026 см⁻¹ могут быть отнесены к валентным колебаниям связи С=С.

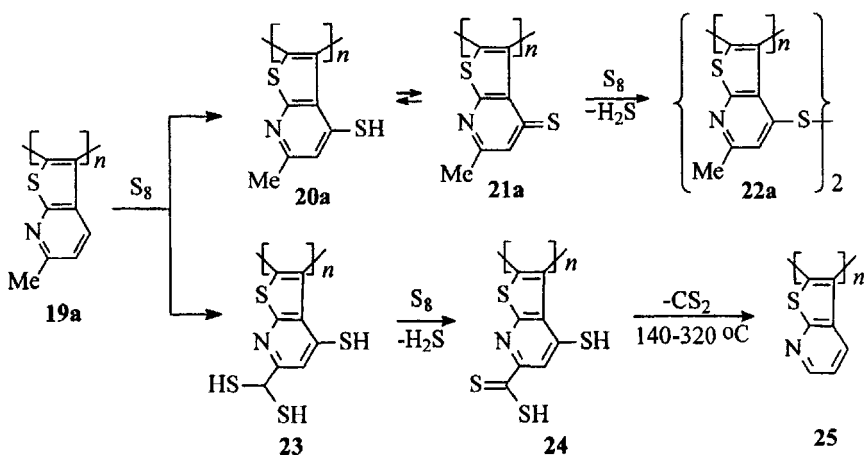
Слабые размытые максимумы 645, 648 cm^{-1} принадлежат связям С-S с различным окружением. Узкие пики в области 829, 736, 678 cm^{-1} типичны для деформационных колебаний С-Н-связей гетероароматических структур.

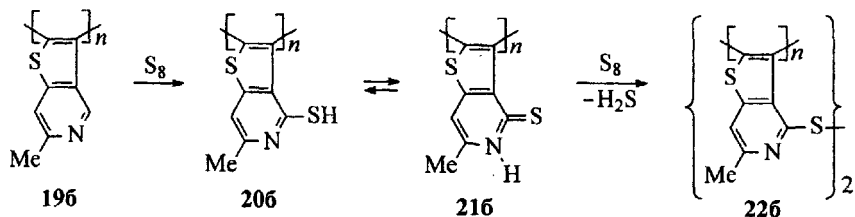
Слабый триплет в области 2900 cm^{-1} с частотами 2950, 2920 и 2830 cm^{-1} (валентные колебания С-Н алифатических групп) относится к метильной и остаточным алифатическим CH_2 - и СН-группам главной цепи ПВМП. Слабая широкая полоса поглощения в области 3301 cm^{-1} , по-видимому, принадлежит NH-группам, а слабые максимумы при 3030, 3083 - валентным колебаниям С-Н в гетероароматических структурах.

ФА ИК спектр осерненного ПВМП незначительно отличается от ИК спектра этого же образца. Все максимумы области 1600-500 cm^{-1} , предположительно отнесенные к поликонденсированным тиенопиридиновым и тиеноазепиновым структурам, сохраняются, изменяется лишь соотношение интенсивностей этих полос. Сходство ИК спектров, записанных в разных режимах, свидетельствует о том, что молекулярная структура поверхностного слоя макрочастицы полимера близка к таковой в объеме и, скорее всего, соответствует поли(тиенопиридинтионовым) и поли(тиеноазепинтионовым) блокам и их тиольным таутомерам.

По данным элементного анализа и ИК спектров, включая ФА ИК спектры, а также по аналогии с осерненными ПЭ и ПС можно предположить, что сначала происходит дегидрогенизация основной цепи и образуется поли(тион-тиол) 18, который претерпевает циклизацию в структурно-изомерные поли(6-метилтиенопиридины) - [2,3-*b*] 19а и [3,2-*b*] 19б.

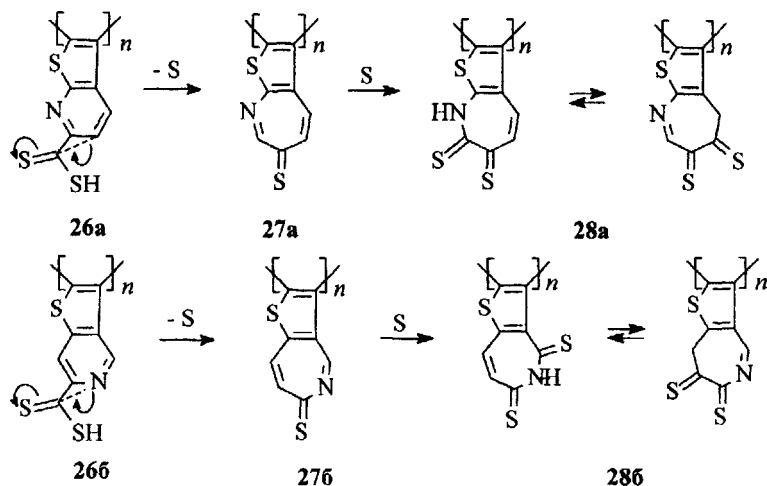
Второй атом серы может внедряться как в пиридиновый цикл, так и в металлическую группу. В первом случае образуются изомерные тиолы 20а и 20б и их тионовые таутомерные формы 21а, 21б, а также соответствующие сшитые дисульфиды 22а и 22б.





При осернении Me-группы продуктов 18-22, протекающем параллельно, возможно образование *гем*-дителидов 23, дитиокарбонowych кислот 24 и продуктов их дедиотиокарбокислирования 25. Последние, в свою очередь, могут подвергаться дальнейшему осернению по пиридиновому циклу. Третий атом S вводится в элементарное звено повторным осернением уже осерненного образца, что увеличит содержание S до 45.5%.

Не исключено, что имеет место расширение пиридинового цикла до азепинового. Тогда осерненный ПВМП может включать не только тиенопиридиновые, но и тиеноазепиновые структуры типа 27а,б, а также и более глубоко осерненные структуры 28а,б:



Изучена способность двукратно осерненного ПВМП (содержание S 44.9%) к образованию солей с HCl и комплексов с солями CoCl₂·6H₂O, HgCl₂ и PdCl₂. В продуктах реакций с хлоридами металлов Cl отсутствует (по-видимому, в случае солей Co и Hg образуются меркаптиды за счет имеющихся в полимере SH-групп). Pd в комплексе имеет нулевую валентность, что соответствует ожидаемому восстановлению катиона Pd⁺² меркаптогруппами

структур 20, 23. На дифрактограмме этого комплекса наблюдаются интенсивные дифракционные линии, указывающие на содержание в образце Pd в виде металла. Отмечается гало, характерное для рентгеноаморфных веществ.

Электрохимическое поведение дважды осерненного ПВМП подтверждает присутствие редокс-активных тиольных, тионовых и дисульфидных функций в образце (структуры типа 22): на циклических вольтамперограммах наблюдаются характерные пики восстановления при потенциалах 2.36, 2.12, 1.92 В и один пик окисления при 2.62 В. При циклировании катодов на основе осерненного ПВМП в литиевых элементах наблюдается корреляция значений разрядной емкости батареи от содержания серы в образце.

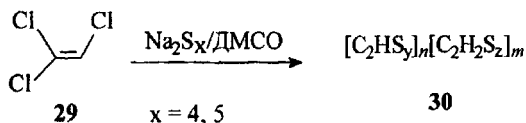
Таким образом, в результате комплексного исследования установлено, что осерненный ПВМП представляет собой сшитые изомерные поли(метилтиенопиридиновые) и поли(тиеноазепиновые) структуры, функционализированные тиольными, тионными, дисульфидными и полисульфидными группами.

2. Поливинилен-полисульфиды из три- и тетрахлорэтена и полисульфидов натрия

Реализована реакция три- и тетрахлорэтена с полисульфидами натрия. Взаимодействие полисульфидов натрия с этинилгалогенидами до настоящих исследований практически не было изучено. Описаны только реакции сульфида натрия с бром- и хлорэтенами в системе КОН - ДМСО и с *E*-1,2-дихлорэтенем в *N*[-метил-2-пирролидоне, приводящие соответственно к дивинилсульфиду (выход 63-87%) и поли(этинилсульфидам). При взаимодействии перхлорбутадиена с безводным пентасульфидом натрия в ДМФА образуются циклические тионы.

2.1. Реакция трихлорэтена с полисульфидами натрия

Реакция трихлорэтена 29 с безводными полисульфидами натрия (Na_2S_x , $x = 4, 5$) легко протекает в ДМСО при 80-85 °С и приводит к поливинилен-полисульфидам 30, суммарная длина полисульфидных мостиков (S_y) в которых зависит от условий реакции, методов выделения продукта.

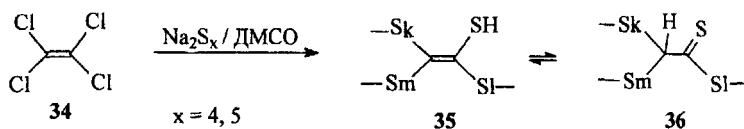


Полученные продукты с содержанием серы до 94% - порошки черного или светло-коричневого цвета, не растворимые в воде и органических растворителях, обладающие электропроводностью $3.2 \cdot 10^{13}$ - $1.9 \cdot 10^{16}$ См/см и

2.2. Реакция тетрахлорэтена с полисульфидами натрия

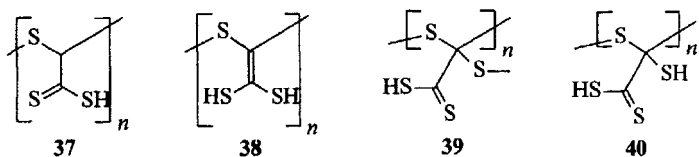
Реакция тетрахлорэтена 34 с безводными полисульфидами натрия (Na_2S_x , $x = 2, 4, 5$) легко протекает в ДМСО при 90-110 °С и приводит к соединениям брутто-формулы $(\text{C}_2\text{S}_y)_n$, суммарная длина полисульфидных мостиков (S_y) в которых зависит от условий реакции, методов выделения полимера и значения «х» в Na_2S_x . С повышением температуры и времени реакции выход продуктов повышается.

Полученные полисульфиды представляют собой черные, либо темно-коричневые порошки с содержанием серы 80-94%, не растворимые в воде и органических растворителях, плавящиеся в интервале температур 95-100 °С. Согласно данным ИК спектроскопии и элементного анализа, полученные продукты соответствуют структурам 35,36:



Восстановлением соединений 35, 36 литием в жидком аммиаке получены продукты (выход 79-92%), которые представляют собой порошки черного или темно-коричневого цвета, плавящиеся в интервале температур 65-80 °С, не растворимые в воде и органических растворителях.

По данным ИК спектроскопии и элементного анализа полученным продуктам соответствуют брутто-формулы $[\text{C}_2\text{HS}_4]_n$ и $[(\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_3)_n (\text{C}_2\text{HS}_4)_n]$ и следующие структурные блоки:



Циклические вольтамперограммы катодов на основе как первичных, так и восстановленных продуктов подобны (рис. 8). Положение пиков окисления и восстановления, наблюдаемых на этих вольтамперограммах, подтверждает присутствие в образцах полисульфидных связей.

Катоды на основе как исходных (35, 36), так и восстановленных продуктов (37-40) способны к длительному циклированию в литиевых элементах.

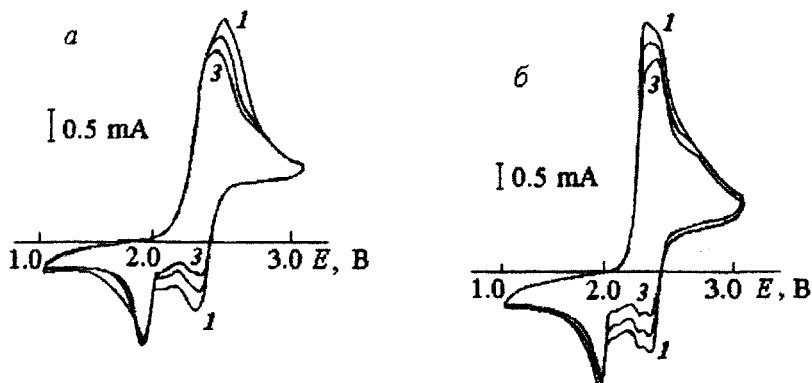


Рис.8. Циклические вольтамперограммы первичного (невосстановленного) (а) и восстановленного (б) продуктов. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с (отн. Li/Li⁺).

ВЫВОДЫ

1. Разработан общий метод синтеза поликонденсированных тиофенов и родственных структур, основанный на прямом осернении полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинилметилпиридина) элементарной серой.
2. Найденны условия проведения реакции, позволяющие увеличить содержание серы в полученных материалах. Исследовано влияние каталитических добавок (2-меркаптобензотиазол, фенилгуанидин, хлорид кобальта, дисульфид ванадила и оксида цинка) на процесс осернения.
3. Методами ЭПР, ИК, ФА ИК, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, ДСК-ТГА, а также на основании изучения электропроводности, химического восстановления и электрохимического поведения синтезированных соединений показано, что они содержат конденсированные политиофеновые, полинафтогиофеновые, полинафтогиенотиофеновые и родственные структуры.
4. Полученные новые поликонденсированные тиофены и родственные соединения обладают высокой редокс-активностью, термо- и хемостойкостью, полупроводниковыми свойствами, парамагнетизмом и являются перспективными катодными материалами для современных перезаряжаемых литиевых источников тока.
5. Реакцией три- и тетрахлорэтена с полисульфидами натрия получены поливинилен-полисульфиды с высоким содержанием серы, проведено их восстановление литием в жидком аммиаке. Длина полисульфидных мостиков в синтезированных соединениях зависит от условий реакции.

Исходные и восстановленные продукты парамагнитны, являются высокоомными органическими полупроводниками и обладают высокой электрохимической активностью.

**Основные результаты диссертационной работы изложены
в следующих публикациях:**

1. Trofimov B.A., D'yachkova S.G., Gusarova N.K., Sinegovskaya L.M., Myachina G.F., Korzhova S.A., Dolenko G.N., Kashik T.V., Skotheim T.A. Reduction of Poly[dicarbon olygosulfides] Synthesized from Tetrachloroethene and Sodium Polysulfides // Sulfur Lett. - 1999. - V. 23, № 1. P. 33-47.
2. Trofimov B. A., D'yachkova S. G., Gusarova N. K., Sinegovskaya L. M., Myachina G. F., Korzhova S. A., Skotheim T. The Synthesis of Polysulfide Polymers from Tetrachloroethene and Sodium Polysulfides // Sulfur Lett. - 1999. - V. 23, № 5. - P. 169-177.
3. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Стоянов Е.С., Ковалев И.П. Сульфуризация полимеров. Сообщение 2. Политиенотиофен и родственные структуры из полиэтилена и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2000. - № 5. - С. 865-871.
4. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В., Богуславский Л.И. Сульфуризация полимеров. Сообщение 3. Парамагнитные и окислительно-восстановительные свойства осерненного полиэтилена // Изв. АН. Сер. хим. - 2000. - № 5. - С. 872-875.
5. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Клыба Л.В., Стоянов Е.С., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В. Сульфуризация полимеров. Сообщение 4. Поли(4,5,6,7-тетратиено-4,5,6,7-тетрагидробенотиофен-2,3-диил) и родственные структуры из полистирола и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2001. - № 2. - С. 245-251.
6. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Клыба Л.В., Стоянов Е.С., Скотгейм Т.А., Михайлик Ю.В. Сульфуризация полимеров. Сообщение 5. Поли(6-метил-5-сульфанилтиено[2,3-*b*]пиридин-4-тион), поли(тиено[2,3-*b*]азепин-4,5(6*H*)-дитион и родственные структуры из поли(5-винил-2-метилпиридина) и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2002. - № 2. - С. 269-276.
7. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Скотгейм Т.А., Михайлик Ю.В. Осерненный поли(5-винил-2-метилпиридин): синтез и электрохимические свойства // Электрохимическая энергетика. - 2001. - Т. 1, № 3. - С. 26-32.

8. Трофимов Б.А., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Вакульская Т.И., Михайлик Ю.В., Скоттгейм Т.А. Новые электрохимически активные высокосернистые полисопряженные полимеры // Электрохимия. - 2002. - Т. 38, № 2. - С. 217-221.
9. Трофимов Б.А., Васильцов А.М., Петрова О.В., Михалева А.И., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Скоттгейм Т.А., Михайлик Ю.В., Вакульская Т.И. Сульфуризация полимеров. Сообщение 6. Поли(виниленполисульфид), поли(тиениотиофен) и родственные структуры из полиацетилена и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2002. - № 9. - С. 1569-1573.
10. Трофимов Б.А., Мячина Г.Ф., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Коржова С.А., Родионова И.В. Новые активные катодные материалы для литий-серных источников тока // Наука производству. - 2003. - № 6. - С. 30-33.
11. Трофимов Б.А., Скоттгейм Т.А., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Вакульская Т.И., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В., Богуславский Л. И. Осерненный полиэтилен. Электропроводность, парамагнетизм и окислительно-восстановительные свойства // Тез. докл. XX Всерос. конф. по химии и технологии органических соединений серы. - Казань, 1999. - С. 228.
12. Myachina G.F., Trofimov B.A., Skotheim T.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Korzhova S.A., Vakul'skaya T.I., Klyba L.V., Stoyanov E.S., Kovalev I.P., Mikhailik Yu.V. Poly(4,5,6,7-tetrathione-tetrahydrodehydrobenzothioephene) and Related Polymers from Polystyrene and Elemental Sulfur // Abstracts: 19th International Symposium "Organic Chemistry of Sulfur". Sheffield. - UK, 2000. - P. C 70.
13. Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Вакульская Т.И., Михайлик Ю.В., Скоттгейм Т.А., Трофимов Б.А. Электроактивные катодные материалы на основе новых высокосернистых сопряженных полимеров // Тез. Докл. VII Межд. Фрумкинского симпозиума "Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология". - Москва, 2000. - С. 444.
- Н. Родионова И.В., Коржова С.А. Физико-химические свойства и электрохимическая активность осерненного поливинилпиридина // Молодежная научная конференция по органической химии "Байкальские чтения 2000". - Иркутск, 2000. - С.118.
15. Носырева В.В., Малькина А.Г., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Трофимов Б.А., Скоттгейм Т.А. Синтез поли(этинилполисульфидов) из трихлорэтана и полисульфидов натрия. // Тез. докл. Всерос. конф. по химии кремния и серы, посвященной 80-летию М. Г. Воронкова. - Иркутск, 2001. — С. 146.
16. Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Nosyрева V.V., Myachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaya T.I., Skotheim T.A., and Mikhailik Yu.V. New Active Cathode Materials based on Sulfurized Polyethylene, Polystyrene and Poly(5-vinyl-2-methyl)pyridine // Abstracts: VI

- Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of advanced materials". - Novosibirsk, 2002. - P. 22.
17. Myachina G.F., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Korzhova S.A., Mikhaleva A.I., Skotheim T.A., Mikhailik Yu.V., Trofimov B.A. Poly(vinylene polysulphide), Poly(thienothiophene) and Related Polymers from Polyacetylene and Elemental Sulfur // Abstracts: 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. - Flagstaff, Arizona, USA., 2002. - P. PR4.

Отпечатано в ООО «Фрактал»,
г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126
Тираж 100 экз.

02.00

22 МАП 2009

