

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ ТИОФЕНОВОГО РЯДА

*Анненкова В. З., Анненкова В. М., Андреева Н. И.,  
Абзаева К. А., Воронков М. Г.*

Ранее было показано [1–3], что соединения тиофенового ряда (тиофен, 2-хлортиофен, 2,5-дихлортиофен, дитиенил, 2,2'-дитиенилсульфид и бензотиофен) под влиянием пятихлористого молибдена и шестихлористого вольфрама образуют путем дегидрополиконденсации полимеры с различными ММ без раскрытия тиофеновых и бензольных циклов.

Различные выходы и свойства этих полимеров, очевидно, обусловлены неодинаковым составом и строением исходных мономеров. В настоящем сообщении рассматривается процесс образования полимеров тиофенового ряда в зависимости от строения исходных мономеров.

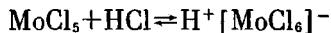
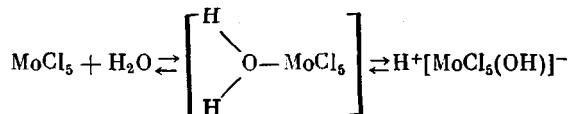
Тиофен, его хлорпроизводные, дитиенил, бензотиофен и полученные полимеры и олигомеры очищали по описанным нами ранее методикам [1, 2]. Чистоту мономеров контролировали хроматографически. 2,2'-Дитиенилсульфид, полученный методом высокотемпературного синтеза [4], сушили над прокаленным сернокислым магнием и перегоняли в вакууме; степень чистоты 99,6–99,9%,  $n_D^{20}$  1,6552. Дегидрополиконденсацию 2,2'-дитиенилсульфида осуществляли аналогично другим соединениям тиофенового ряда. Полученные полимеры очищали переосаждением из раствора хлороформа метанолом.

ММ полимеров и олигомеров определяли криоскопическим методом по известной методике [5] и эбуллиоскопическим методом. Измерения проводили на эбуллиографе ЭП-68 с пределами измерения  $M=200$ –5000.

Определение содержания газов, выделяющихся в процессе получения полимеров и олигомеров, проводили по методике работы [6], основанной на поглощении хлора и хлористого водорода мышьяковистой кислотой и суммарном определении иона хлора по реакции с роданидом ртути в присутствии железа(III). Метод определения сероводорода основан на взаимодействии его с диметил-*n*-фенилендиамином и хлоридом железа(II) с образованием метиленового синего.

Теоретические аспекты химических реакций поликонденсации, протекающих с участием катализаторов  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$ , как правило, далеки от разрешения, хотя в последнее время эти катализаторы широко применяют для синтеза полимеров на основе соединений различных классов.

Мы полагаем, что так же, как и при полимеризации ацетиленовых углеводородов под влиянием  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$  [7] дегидрополиконденсацию серосодержащих соединений инициируют протоны, источником которых могут быть два типа комплексных кислот, образующихся при взаимодействии  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$  со следами воды, которая неизбежно присутствует в реакционной системе [8]



При исследовании процесса образования полимеров тиофенового ряда наблюдалось выделение газообразных продуктов реакции, основную массу которых составляет хлористый водород (~90%), образующийся, очевидно, за счет межмолекулярного дегидрохлорирования при восстановлении катализатора мономером.

Кроме того, в газообразных продуктах содержится некоторое количество хлора (0,6%), что обусловлено диссоциацией катализатора [9]. В выделяющихся газах имеется также незначительное количество серо-

водорода (0,5%). Возможно, его образование происходит в результате побочных реакций непрореагировавшего мономера.

В случае дегидрополиконденсации хлорзамещенных тиофена количества газообразного хлористого водорода выделяется значительно больше, поскольку процесс дегидрирования чередуется с дегидрохлорированием [10]. Дегидрополиконденсация 2,5-дихлортиофена сопровождается выделением HCl в количестве, в ~2 раза больше, чем при синтезе политиофена. Так, соотношение Cl : S в исходном 2,5-дихлор- и 2-хлортиофене 2,2:1 и 1:1, а в полимерах 1,44:1 и 0,5:1 соответственно. Это согла-

**Условия дегидрополиконденсации соединений тиофенового ряда под влиянием  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$  и свойства полимеров**

Мономер	Катализатор	Оптимальные условия				M	Растворимость	$[\text{ПМЦ}] \cdot 10^{-18}$ , спин/г	$T_{\text{разл}}$	$T_{\text{пл}}$
		катализатор, мол. %	$T^{\circ}$	продолжительность, ч	Выход полимера, %					
Тиофен	$\text{MoCl}_5$ $\text{WCl}_6$	10	80	8	80	3700	8% растворимой фракции в ДМСО и др.	2,5	190–210	–
2-Хлортиофен	$\text{MoCl}_5$ $\text{WCl}_6$	4 2	80	8	96	5000	Хорошо растворим в бензole, дихлорэтане	5,0	140	–
2,5-Дихлортиофен	$\text{MoCl}_5$ $\text{WCl}_6$	4 3	80	8	98	6000	То же	4,8	160	–
Дитиенил	$\text{MoCl}_5$ $\text{WCl}_6$	2,5 100		8	75 85	300–500	Хорошо растворим в ДМСО и др.	0,5	–	77–85
2,2'-Дитиенилсульфид	$\text{MoCl}_5$	10	65	12	71	4000	Хорошо растворим в хлороформе, бензоле и др.	0,4	320	155–165
Бензотиофен	$\text{MoCl}_5$ $\text{WCl}_6$	30 20	80 70	6 8	65	600–700	Хорошо растворим в диоксане и др.	3,5	340	95–110

\* ПМЦ — парамагнитные центры.

суется с данными элементного анализа, указывающими на пониженное содержание хлора в полимерах.

В таблице приведены оптимальные условия дегидрополиконденсации мономеров тиофенового ряда, а также выход и некоторые свойства полимеров. Видно, что полимеры хлор- и дихлортиофена образуются с количественным выходом, в то время как выход политиофена составляет 80% при осуществлении реакции в более жестких условиях. По-видимому, 2-хлор- и 2,5-дихлортиофены могут выступать в реакции в роли сокаталлизаторов, образуя при взаимодействии с  $\text{MoCl}_5$  ионы  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})^+$  и  $\text{MoCl}_5^-$ .

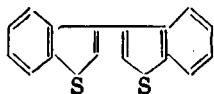
В отличие от хлорзамещенных тиофена дитиенил, который можно рассматривать как монозамещенный тиофен (аналогично 2-хлортиофену), не может выступать в роли сокаталлизатора, а поэтому, как менее реакционноспособное соединение, чем хлортиофен, конденсируется с образованием ди- и тримеров.

В отличие от дитиенила 2,2'-дитиенилсульфид под влиянием  $\text{MoCl}_5$  и  $\text{WCl}_6$  образует полимеры с  $M \sim 4000$ . Большая активность 2,2'-дитиенилсульфида может быть объяснена присутствием межъядерного фрагмен-

та — сульфидной серы, которая является ярко выраженным электроно-донором и увеличивает электронную плотность на атомах углерода тиофеновых колец, облегчая присоединение протона в положении 4,4'.

В сравнении с тиофеном, бензотиофен менее активен в дегидрополиконденсации под влиянием  $\text{MoCl}_5$  или  $\text{WCl}_6$ , на что указывает низкая ММ полимеров.

Бензотиофен — гетероароматическое соединение, в котором электрофильное замещение происходит, как правило, в положении 3. Поэтому синтез олигомеров происходит путем образования на первом этапе димера



Присоединение следующей молекулы мономера по данным ИК- и ПМР-спектроскопии осуществляется по менее реакционноспособному циклу димера и тиофеновому циклу бензотиофена. Несомненно, стericкие затруднения и низкая активность бензольных циклов — причина снижения активности бензотиофена в реакции дегидрополиконденсации.

Сравнение растворимости тиофена и его производных в органических растворителях (таблица) показывает, что политиофены в отличие от других серосодержащих полимеров в основном нерастворимы в органических растворителях. Это можно объяснить тем, что по свободным реакционным центрам может проходить частичная сшивка.

В изученном ряду полимеров по мере замещения атомов углерода в тиофеновом кольце уменьшается температура разложения (плавления) и только у полимера 2,2'-дитиенилсульфида она повышается до  $340^\circ$ , что, очевидно, также связано с наличием межъядерного фрагмента — сульфидной серы.

Полученные полимеры и олигомеры парамагнитны. Концентрация парамагнитных центров составляет  $10^{17}$ — $10^{18}$  спин/г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И., Анненкова В. М., Абзаева К. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 780.
2. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И., Анненкова В. М., Абзаева К. А. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1981, вып. 3, с. 147.
3. Андреева Н. И., Воронков М. Г., Анненкова В. З., Анненкова В. М. В кн.: Тез. докл. Симп. по химии и технологии органич. соед. серы. Донецк: Донецкий гос. ун-т, 1978, с. 20.
4. Воронков М. Г., Дерягина Э. Н., Ключкова Л. Г., Науманович А. С. Ж. орган. химии, 1976, т. 12, № 7, с. 1515.
5. Кузнецов Е. В., Дивгун С. М., Бударина Л. А., Аввакумова Н. И., Куренков В. Ф. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977, с. 143, 165.
6. Перегуд Е. А. Химический анализ воздуха. Л.: Химия, 1976, с. 209, 276.
7. Voronkov M. G., Pukhnarevich V. B., Sushchinskaya S. P., Annenkova V. Z. Annenkova V. M., Andreeva N. I. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 1, p. 53.
8. Pearson I. M., Larmer C. S. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 4, p. 690.
9. Зеликман А. Н., Стефан С. Л., Чан-Чи-Луан. Ж. неорган. химии, 1971, т. 16, № 1, с. 31.
10. Ramsey J. S., Kovacic P. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 1, p. 127.

Иркутский институт органической  
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
28.I.1983