

УДК 541.64.542.954.547.279

## СИНТЕЗ ПОЛИТИЕНОТИОФЕНОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ 1,1-ДИЦИАНОЭТЕНДИТИОЛАТА НАТРИЯ С бис-ХЛОРАЦЕТАНИЛИДАМИ

© 2004 г. Е. Н. Родловская, Н. Г. Фролова, Е. Д. Савин, В. И. Неделькин

*Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

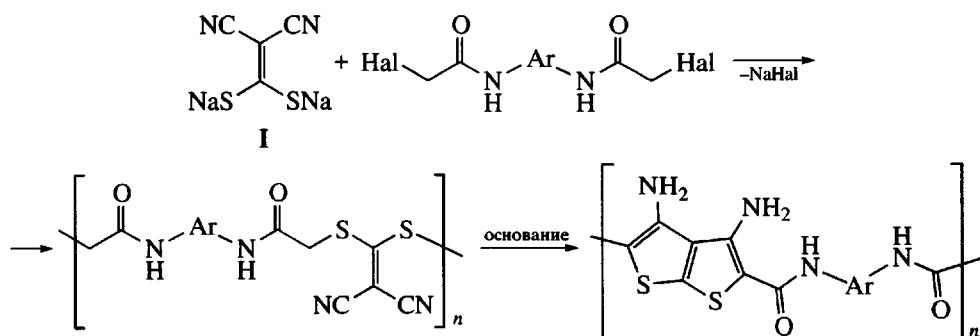
Поступила в редакцию 17.03.2004 г.  
Принята в печать 17.05.2004 г.

Разработан новый метод получения политиенотиофенов с амидными мостиками и формированием тиофеновых фрагментов за счет полимераналогичных превращений непосредственно в ходе синтеза полимеров. Изучены некоторые физико-химические свойства этих полимеров.

В последние годы в связи с использованием в электронике полимеров, обладающих фото- и электролюминисцентной активностью, большое внимание уделяют получению политиофена [1] и родственных ему высокомолекулярных соединений [2, 3].

Ранее нами была изучена конденсация 1,1-дицианоэтендитиолата (I) [4, 5] с бис-

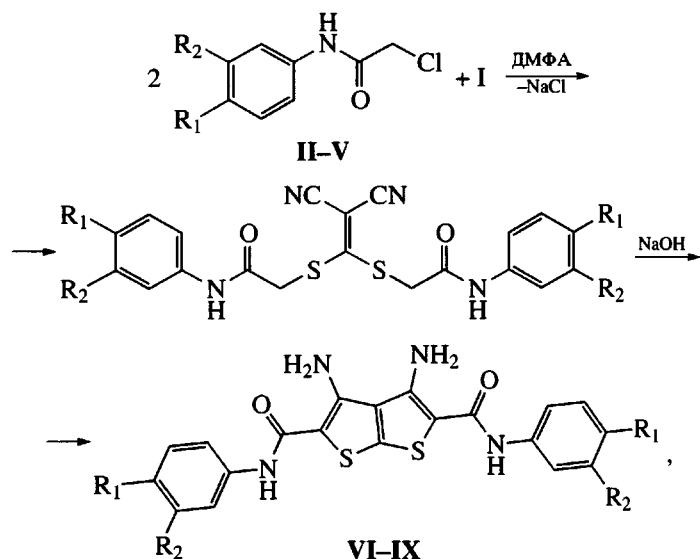
бромацетилариленами и показано, что данная реакция позволяет получать политиено-[2,3-*b*]тиофены с кетогруппами [6]. В настоящей работе исследовано взаимодействие соединения I с галогенацетамидаами с целью синтеза политиофенов с амидными группами в основной цепи.



Поскольку взаимодействие этениолатов с галогенацетамидаами в литературе не описано, на первом этапе нами были изучены модельные реакции на монофункциональных соединениях и мономерах.

E-mail: rodlovskaya@mail.ru (Родловская Елена Николаевна).

Так, взаимодействие монохлорацетанилидов II–V, которые легко получаются простым ацилированием соответствующих анилинов хлорацетилхлоридом [7], с этендиолатом I проводили в ДМФА с последующей циклизацией по Торпу–Циглеру по схеме



где  $R_1 = H, R_2 = H$  (II, VI);  $R_1 = Cl, R_2 = H$  (III, VII);  $R_1 = OCH_3, R_2 = H$  (IV, VIII);  $R_1 = H, R_2 = OCH_3$  (V, IX).

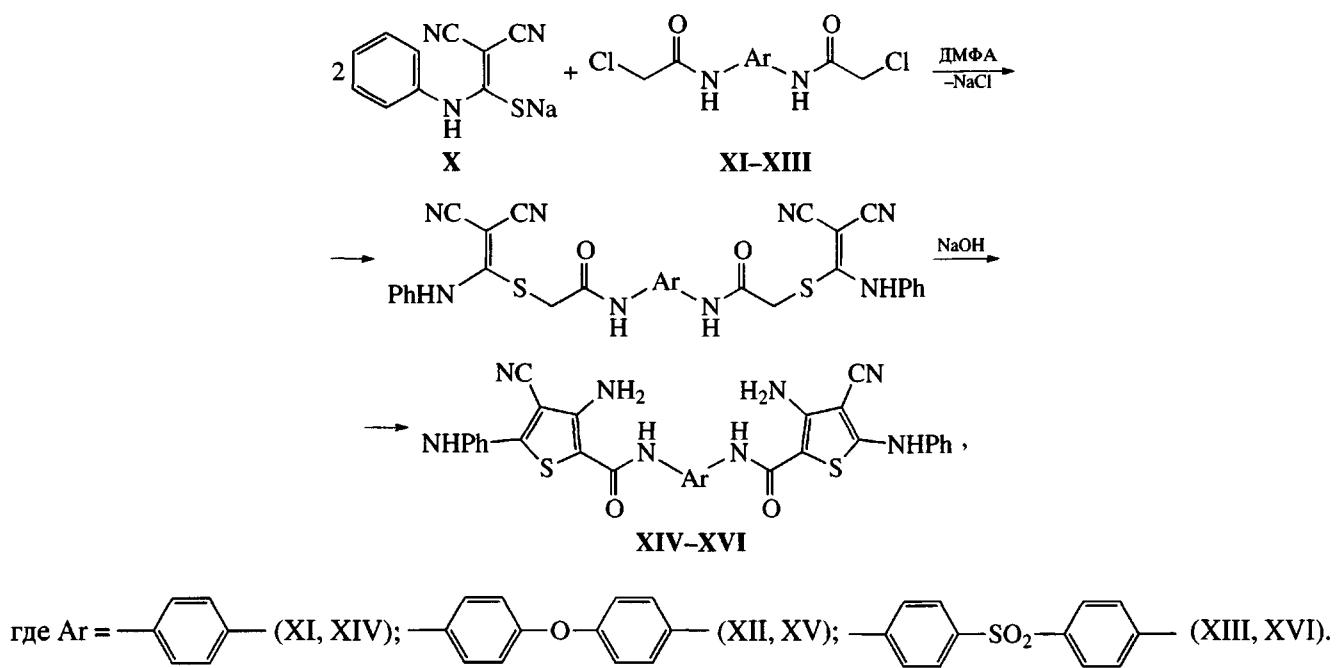
На первой стадии образуются замещенные сульфидамиды содержащие вицинальные цианогруппы, которые гладко циклизуются в условиях реакции Торпа–Циглера. Продукты VI–IX представляют собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления, хорошо растворимые в ацетоне и амидных растворителях и не растворимые в эфире, хлороформе и бензоле. Строение их подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1H$  и масс-спектрометрии (табл. 1, 2). В ИК-спектрах этих соединений присутствуют полосы в области  $1700\text{ cm}^{-1}$  и полностью отсутствуют поло-

сы поглощения промежуточных и побочных структур в области  $2200$ – $2400\text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к группам CN. На то, что циклизация прошла полностью, указывают и спектры ЯМР  $^1H$  (рис. 1а, табл. 2) данных соединений, а именно, отсутствие синглета метиленовых протонов в области 4–5 м.д.

На втором этапе исследования модельных реакций был использован монофункциональный 1,1-дицианофениламиноэтениолат натрия (X) [4]. Для проверки реакционной способности хлора и CH-активности была проведена его конденсация с бис-хлорацетанилидами XI–XIII в тех же условиях. Оказалось, что промежуточные бис-сульфидамиды с вицинальными группами CN также легко циклизуются в бистиофеновые структуры XIV–XVI.

**Таблица 1.** Выход, температура плавления и состав соединений VI–IX

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Элементный состав, % (вычислено/найдено)		
			C	H	N
VI	85	253–255	58.81 58.79	3.95 4.01	13.72 13.81
VII	91	281–283	50.32 56.25	2.96 3.04	11.74 11.82
VIII	88	266–268	56.40 56.28	4.30 4.38	11.96 12.04
IX	78	258–260	56.40 56.25	4.30 4.36	11.96 12.02



Строение их было подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии (табл. 3, 4).

Таким образом, исследование модельных реакций показало, что взаимодействие этендитиолата с монохлорацетильными соединениями и

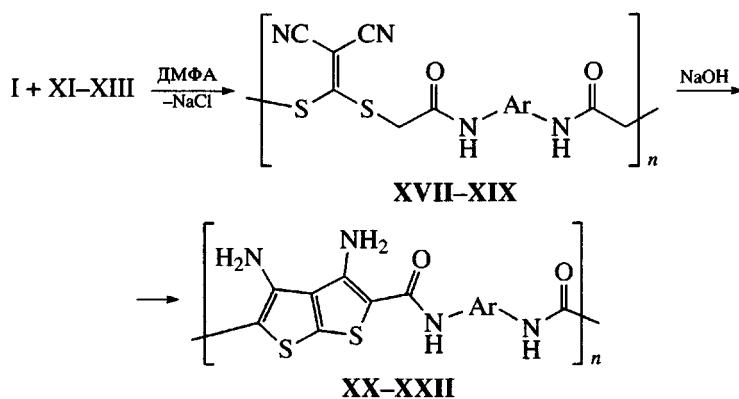
монотиолата с диацетилдихлоридами приводит к тиофеновым структурам. В условиях, аналогичных синтезу модельных соединений, была проведена поликонденсация 1,1-дицианоэтендитиолата I с бис-хлорацетилариленами XI-XIII по схеме

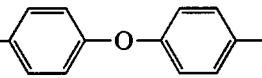
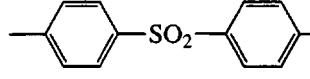
Таблица 2. Спектральные характеристики соединений VI-IX

Соединение	Масс-спектр ( $m/z$ ) × 100%	ИК-спектр $\nu$ , см $^{-1}$	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ δ, м.д.
VI	408	690, 1380, 1580, 1715, 3340	7.06 (1H, т., Ph), 7.24 (2H, с., $\text{NH}_2$ ), 7.31 (2H, м., Ph), 7.63 (2H, м., Ph), 9.29 (1H, с., $\text{NH}$ )
VII	477	690, 1380, 1580, 1720, 3340	7.29 (2H, с., $\text{NH}_2$ ), 7.36 (2H, д., Ph), 7.68 (2H, д., Ph), 9.44 (1H, с., $\text{NH}$ )
VIII	468	690, 1380, 1590, 1715, 3330	3.73 (3H, с., $\text{OCH}_3$ ), 6.89 (2H, д., Ph), 7.19 (2H, с., $\text{NH}_2$ ), 7.50 (2H, д., Ph), 9.19 (1H, с., $\text{NH}$ )
IX	468	685, 1380, 1580, 1725, 3340	3.74 (3H, с., $\text{OCH}_3$ ), 7.23 (1H, д., Ph), 7.26 (5H, м., (3H, Ph + 2H, $\text{NH}_2$ )), 9.27 (1H, с., $\text{NH}$ )

Таблица 3. Выход, температура плавления и состав соединений XIV-XVI

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}$ , °C	Элементный состав, % (найдено/вычислено)		
			C	H	N
XIV	75	257–260	61.07	3.83	19.11
			61.00	3.75	18.97
XV	69	216–218	63.40	3.89	16.37
			63.33	3.84	16.41
XVI	80	223–225	59.22	3.65	15.27
			56.16	3.59	15.33



Здесь  $\text{Ar} =$   (XI, XVII, XX);  (XII, XVIII, XXI);  (XIII, XIX, XXII).

Промежуточно образующиеся алифатически-ароматические полисульфидамиды XVII–XIX также гладко циклизовались в ароматические политиенотиофены XX–XXII. Полученные полимеры с приведенной вязкостью 0.21–0.26 дL/g представляют собой аморфные порошки желто-коричневого цвета, растворимые в амидных растворителях и обладающие пленкообразующими свойствами. Их характеристики представлены в табл. 5.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  полученных полимеров (рис. 1б, табл. 5) отсутствуют сигналы метилено-вых групп в области 4–5 м.д., что свидетельствует о полноте циклизации полисульфидамидов в политиенотиофеновые структуры. Кроме того, сигналы в области 6.7–7.6 м.д. относятся к уширенным синглетам групп  $\text{NH}_2$ , в области 7.4–8.0 м.д. – к ароматическим протонам, а в области 9.2–9.5 м.д. – к протонам групп  $\text{NH}$ .

Таблица 4. Спектральные характеристики соединений XIV–XVI

Соединение	Масс-спектр ( $m/z$ ) × 100%	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ δ, м.д.
XIV	590	6.66 (2H, с., $\text{NH}_2$ ), 6.92 (1H, м., Ph), 7.13 (2H, м., Ph), 7.18 (2H, м., Ph), 7.36 (H, м., Ph), 8.14 (1H, с., $\text{CONH}$ ) 9.57 (1H, с., $\text{NH}$ )
XV	682	6.66 (2H, с., $\text{NH}_2$ ), 6.92 (1H, м., Ph), 7.13 (2H, м., Ph), 7.18 (2H, м., Ph), 7.36 (H, м., Ph), 8.14 (1H, с., $\text{CONH}$ ) 9.57 (1H, с., $\text{NH}$ )
XVI	730	7.10 (2H, с., $\text{NH}_2$ ), 7.15 (1H, м., Ph), 7.29 (4H, м., Ph), 7.71 (4H, м., Ph), 9.38 (1H, с., $\text{NH}$ ), 10.24 (1H, с., $\text{CONH}$ )

Таблица 5. Выход, приведенная вязкость и спектральные характеристики полимеров XX–XXII

Полимер	Выход, %	$\eta_{\text{пп}}$ (25°C), дL/g	ИК-спектр $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ δ, м.д.
XX	88	0.23	710 (N–H), 1380 (C–N <sub>амид</sub> ), 1580 (Ph <sub>аром</sub> ), 1715 (C=O), 2220 (CN <sub>конц. гр.</sub> ), 3340 (N–H)	6.9–7.5 (м., $\text{NH}_2$ ), 7.4–7.8 (м., Ph), 9.2–9.4 (м., $\text{NH}$ )
XXI	75	0.21	680 (N–H), 1380 (C–N <sub>амид</sub> ), 1590 (Ph <sub>аром</sub> ), 1720 (C=O), 2240 (CN <sub>конц. гр.</sub> ), 3340 (N–H)	6.8–7.5 (м., $\text{NH}_2$ ), 7.5–7.8 (м., Ph), 9.2–9.4 (м., $\text{NH}$ )
XXII	90	0.26	690 (N–H), 1390 (C–N <sub>амид</sub> ), 1430 (SO <sub>2</sub> ), 1600 (Ph <sub>аром</sub> ), 1715 (C=O), 2240 (CN <sub>конц. гр.</sub> ), 3360 (N–H)	6.7–7.6 (м., $\text{NH}_2$ ), 7.4–8.0 (м., Ph), 9.2–9.5 (м., $\text{NH}$ )

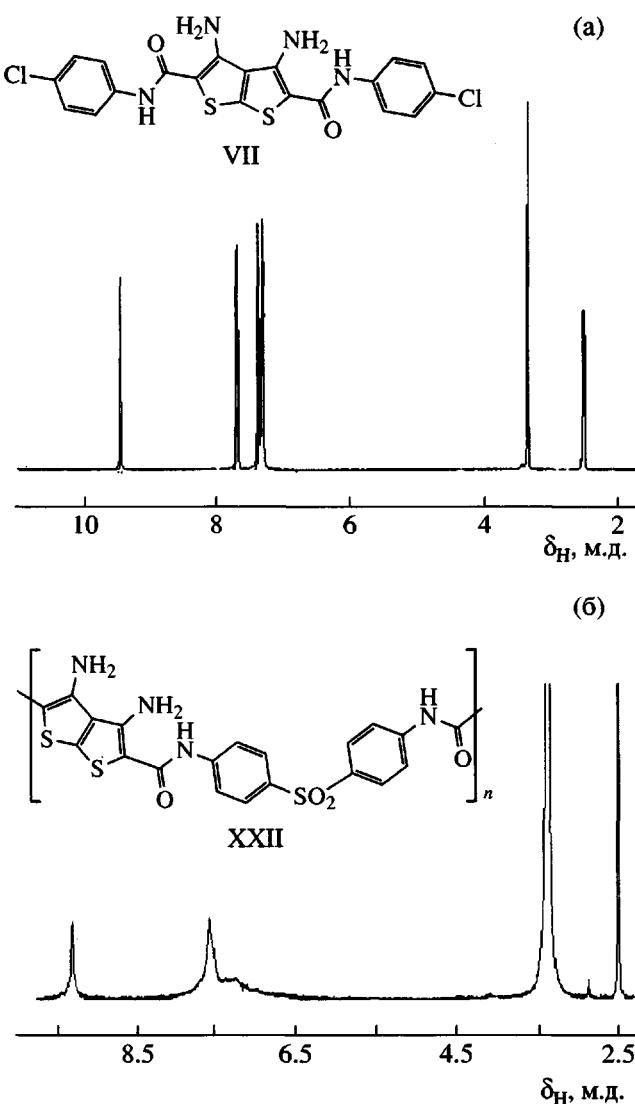


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  модельного соединения VII (а) и полимера XXII (б).

По данным термогравиметрического анализа на воздухе температура 5%-ной потери массы политиенотиофенфениламидов XX–XXII составляет 270, 320 и 370°C соответственно. Полимеры термически разлагаются полностью без образования коксового остатка до температуры 550°C.

Таким образом, разработан новый метод получения политиенотиофенов с амидными мостиками путем формирования тиофеновых фрагментов за счет изомеризационных полимераналогичных превращений непосредственно в ходе синтеза полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 МГц в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт  $\text{Me}_4\text{Si}$ . ИК-спектры снимали в таблетках с  $\text{KBr}$  на спектрометре “Specord UR-20”. Масс-спектры получали на приборе KRATOS MS-890. Элементный анализ (C, H, N) проводили на приборе “Perkin-Elmer”. Термогравиметрический анализ осуществляли на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин, масса образца ~20 мг. Вязкость растворов полимеров определяли на вискозиметре Уббелоде при 25°C (0.1 г полимера в 10 мл ДМФА).

1,1-Дицианоэтендитиолат натрия I получали по известному методу [4] с выходом 70%.

1,1-Дицианофениламиноэтентиолат натрия X синтезировали как в работе [4] с выходом 63%.

Анилин, *n*-хлоранилин, *n*-анизидин, *m*-анизидин, *n*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилксид, 4,4'-диаминодифенилсульфон (“Реахим”), хлорацетилхлорид (“Aldrich”) использовали без предварительной очистки.

ДМФА очищали предварительной азеотропной отгонкой с бензолом и далее перегонкой,  $T_{\text{кип}} = 147\text{--}150^\circ\text{C}$  (по лит. данным [8]  $T_{\text{кип}} = 152^\circ\text{C}$ ).

Соответствующие хлорацетпроизводные (II–V и XI–XIII) получали в соответствии с методикой [7]: выход II 76%,  $T_{\text{пл}} = 132\text{--}133^\circ\text{C}$  (по лит. данным [7]  $T_{\text{пл}} = 134\text{--}135^\circ\text{C}$ ); выход III 95%,  $T_{\text{пл}} = 166\text{--}168^\circ\text{C}$  (по лит. данным [7]  $T_{\text{пл}} = 168^\circ\text{C}$ ); выход IV 78%,  $T_{\text{пл}} = 87\text{--}89^\circ\text{C}$  (по лит. данным [9]  $T_{\text{пл}} = 90.5\text{--}92^\circ\text{C}$ ); выход V 87%,  $T_{\text{пл}} = 119\text{--}120^\circ\text{C}$  (по лит. данным [10]  $T_{\text{пл}} = 120\text{--}121^\circ\text{C}$ ); выход XI 92%,  $T_{\text{пл}}$  больше 300°C (по лит. данным [11]  $T_{\text{пл}}$  больше 315°C); выход XII 87%,  $T_{\text{пл}} = 240\text{--}242^\circ\text{C}$  (по лит. данным [12]  $T_{\text{пл}} = 241\text{--}242^\circ\text{C}$ ); выход XIII 93%,  $T_{\text{пл}} = 196\text{--}198^\circ\text{C}$  (по лит. данным [13]  $T_{\text{пл}} = 200^\circ\text{C}$ ).

2,5-Бис-(3,4-диамино-2,5-диариламидо)тиено-[2,3-*b*]тиофены (VI–IX) получали следующим образом. К раствору 0.002 моля соединений III–VI в 10 мл ДМФА в течение 20 мин добавляли порциями 0.001 моля соединения I при комнатной температуре. Затем реакционную массу нагревали до 60°C, после чего добавляли по каплям 0.40 мл 10%-ного раствора NaOH. Смесь выдерживали при этой температуре 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу

выливали в воду. Выпавший продукт перекристаллизовывали из ацетона. Характеристики соединений VI–X приведены в табл. 1 и 2.

1,4-Бис-[5-(фениламино-3-циано-4-аминотиофен)-2-ил]амидаарилены (XIV–XVI) получали так. К раствору 0.001 моля соединения XI, XII или XIII в 10 мл ДМФА в течение 20 мин добавляли порциями 0.002 моля соединения X при комнатной температуре. Далее вели процесс аналогично описанной выше методике. Данные о соединениях XIV, XV и XVI приведены в табл. 3 и 4.

Поли-2,5-(3,4-диаминотиено-[2,3-*b*]тиофен)-4,4'-амидаарилены (XX–XXII) синтезировали следующим образом. К раствору 0.01 моля соединения XI–XIII в 100 мл ДМФА в течение 20 мин добавляли порциями 0.01 моля соединения I при комнатной температуре. Затем реакционную массу нагревали до 60°C, после чего добавляли по каплям 8 мл 10%-ного раствора NaOH. Смесь выдерживали при этой температуре 30 мин. После охлаждения образовавшийся полимер осаждали водой, отфильтровывали, экстрагировали ацетоном и высушивали в пистолете Фишера при 120°C в течение 12 ч. Характеристики соединений XX–XXII представлены в табл. 5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electronic Materials: The Oligomer Approach / Ed. by Mullen K., Wegner C. New York: Wiley-VCH, 1998.
2. Rutherford D.R., Stille J.K., Elliott C.M., Reichenert V.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2294.
3. Danieli R., Ostoja P., Tiecco M., Zamboni R., Taliani C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986. № 18. P. 1473.
4. Methoden der Organischen Chemie / Ed. by Falbe J. 1985. B. 11. № 2. S. 260.
5. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Беленьского Л.И. М.: Химия, 1998.
6. Родловская Е.Н., Фролова Н.Г., Савин Е.Д., Неделькин В.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 973.
7. Beke D., Lempert K., Gyermek L. // Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 1954. № 5. P. 143.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
9. Reverdin F. // Helv. Chim. Acta. 1923. V. 6. № 1. P. 88.
10. Heiderberger M., Jacobs W.A. // J. Am. Chem. Soc. 1919. V. 41. № 11. P. 1450.
11. Phillips A.P. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 23. P. 6125.
12. Roll W.D. // J. Pharm. Sci. 1966. V. 55. № 10. P. 1151.
13. Rieckmann B. // Mem. Inst. Butantan. 1953. № 24. P. 77.

#### Synthesis of Polythienothiophenes by Polycondensation of Sodium 1,1-Dicyanovinylenedithiolate with Bis(chloroacetanilide)s

E. N. Rodlovskaya, N. G. Frolova, E. D. Savin, and V. I. Nedel'kin

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—A new method for preparing polythienothiophenes with amide bridges characterized by formation of thiophene fragments via polymer-analogous transformations immediately in the course of the polymer synthesis was developed. Some physicochemical properties of these polymers were studied.