

УДК 541.64:543.954:547.491

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

© 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 03.09.2003 г.  
Принята в печать 05.02.2004 г.

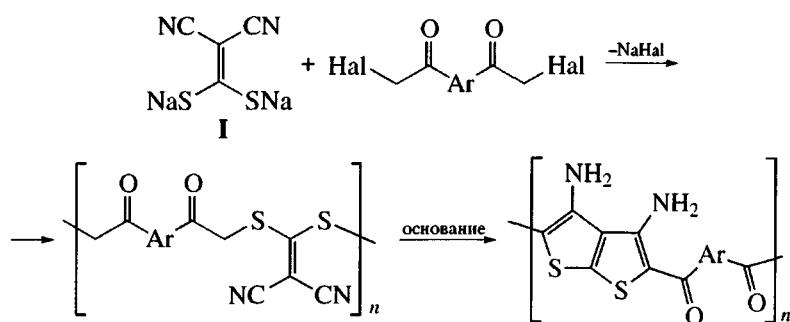
Синтезирован ряд модельных соединений, содержащих тиофеновые и тиено-[2,3-*b*]тиофеновые фрагменты. Строение их подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР <sup>1</sup>Н-спектроскопии и масс-спектрометрии. Поликонденсацией 1,1-дицианоэтендитиолата с бис-бромацетилариленами с последующей циклизацией по Торпу–Циглеру получены новые политиенотиофены с кетонными мостиками в цепи и изучены их свойства.

Среди полигетероариленов значительный интерес представляют политиофены [1] и политиенотиофены [2, 3], которые имеют высокие термо- и теплостойкость, а также обладают комплексом новых электрофизических свойств.

Известно, что большинство описанных способов синтеза полимеров с тиофеновыми структурами основаны на использовании мономеров, содержащих уже готовые тиофеновые кольца.

Одним из наиболее распространенных методов образования тиофенового цикла является конденсация вицинальных тиолонитрилов с метиленактивными алкилгалогенидами, с последующей циклизацией по Торпу–Циглеру [4].

Цель настоящего исследования – разработка методов синтеза тиофенсодержащих полимеров с формированием тиофенового кольца непосредственно в синтезе за счет полимераналогичных превращений:



Для этой задачи было целесообразно использовать новый мономер – 1,1-дицианоэтендитиолат натрия (I) [5, 6], который легко образуется из сероуглерода и малонодинитрила в присутствии оснований

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

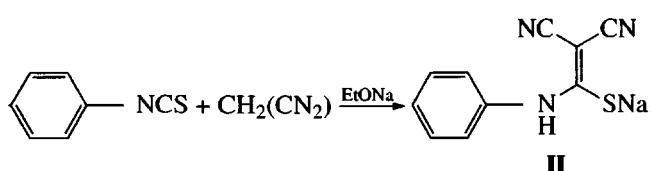


Для получения модельных соединений был использован монофункциональный 1,1-дицианофениламиноэтентиолат натрия (II) [5], который синтезировали по схеме

**Таблица 1.** Выход, температура плавления и состав соединений VIII–XII

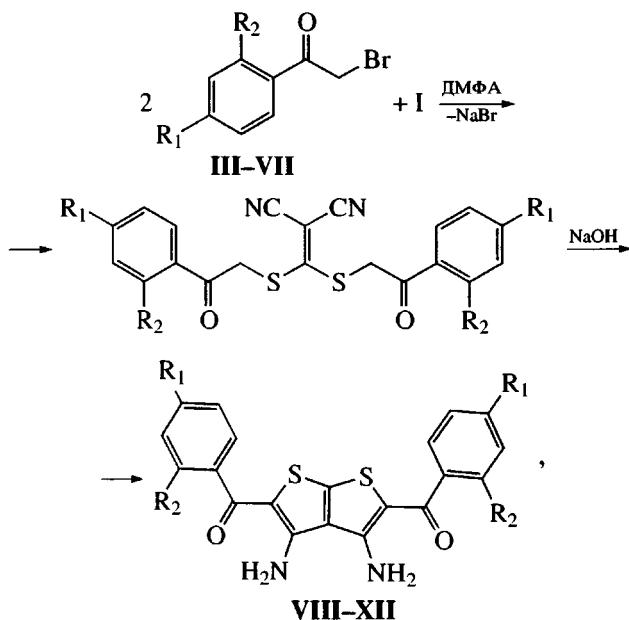
Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}$ , °C	Элементный состав*, %		
			C	H	N
VIII	80	232–234	53.63 53.70	2.78 2.70	6.32 6.26
IX	83	191–193	44.72 44.80	2.34 2.26	5.30 5.22
X	95	224–226	60.13 60.26	4.05 4.14	6.46 6.39
XI	80	188–190	57.75 57.82	4.51 4.45	5.71 5.62
XII	93	202–204	66.25 66.33	5.16 5.10	6.53 6.45

\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.



Реакцию нуклеофильного замещения изучали на примере взаимодействия дитиоловой соли I с бромацетилариленами III–VII. В литературе ана-

логичное взаимодействие было описано для различных производных хлоруксусной кислоты [7, 8] и для незамещенного фенацилбромида [8]. В настоящей работе такая конденсация изучена более детально.



где  $R_1 = H, R_2 = Cl$  (III, VIII);  $R_1 = H, R_2 = Br$  (IV, IX);  $R_1 = OCH_3, R_2 = H$  (V, X);  $R_1 = OCH_3, R_2 = OCH_3$  (VI, XI);  $R_1 = CH_3, R_2 = CH_3$  (VII, XII).

На первой стадии, осуществляющейся в ДМФА при комнатной температуре, образуются заме-

**Таблица 2.** Спектральные характеристики соединений VIII–XII

Соединение	ИК-спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Масс-спектр, $m/z$ (100%)	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д.
VIII	690, 1380, 1580, 1715, 3340	447	7.02 (2H, д., Ph), 7.38 (2H, уш. с., $\text{NH}_2$ ), 7.58 (2H, д., Ph)
IX	690, 1380, 1580, 1720, 3340	536	7.11 (2H, д., Ph), 7.32 (2H, уш. с., $\text{NH}_2$ ), 7.60 (2H, д., Ph)
X	690, 1380, 1590, 1715, 3330	438	3.81 (3H, с., $OCH_3$ ), 7.01 (2H, д. д., Ph), 7.75 (2H, д. д., Ph), 8.41 (2H, уш. с., $\text{NH}_2$ )
XI	685, 1380, 1580, 1725, 3340	498	3.79 (6H, с., $OCH_3$ ), 6.48 (1H, д., Ph), 7.10 (1H, д. д., Ph), 7.32 (1H, д. д., Ph), 7.52 (2H, уш. с., $\text{NH}_2$ )
XII	690, 1380, 1580, 1715, 3340	434	2.22 (6H, с., $CH_3$ ), 6.57 (1H, д., Ph), 7.15 (1H, д. д., Ph), 7.32 (1H, д. д., Ph), 7.52 (2H, уш. с., $\text{NH}_2$ )

щенные ариленсульфидкетоны. Их без выделения вовлекали в циклизацию по Торпу–Циглеру, которая идет при нагревании реакционной массы до 60°C в присутствии 2 молей NaOH в качестве катализатора. Продукты VIII–XII представляют собой кристаллические вещества с четкими температурами плавления, хорошо растворимые в ацетоне и амидных растворителях и не растворимые в эфире, хлороформе и бензole. Строение их подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии (табл. 1 и 2). В ИК-спектрах этих соединений присутствуют полосы в области 1700  $\text{cm}^{-1}$  и полностью отсутствуют полосы 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  $^1\text{H}$  (рис. 1) данных соединений, а именно отсутствие синглета метиленовых протонов в области 4–5 м.д.

Для проверки реакционной способности брома в соединениях XIII, XIV была проведена конденсация дицианомоноэтениолата II с бис-бромацетиларилами с фенильным и дифенильным мостиками в тех же условиях. Оказалось, что промежуточные бис-ариленсульфидкетоны с вицинальными группами CN так же легко циклизуются в бистиофеновые структуры XV, XVI. Строение их было подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии (табл. 3).

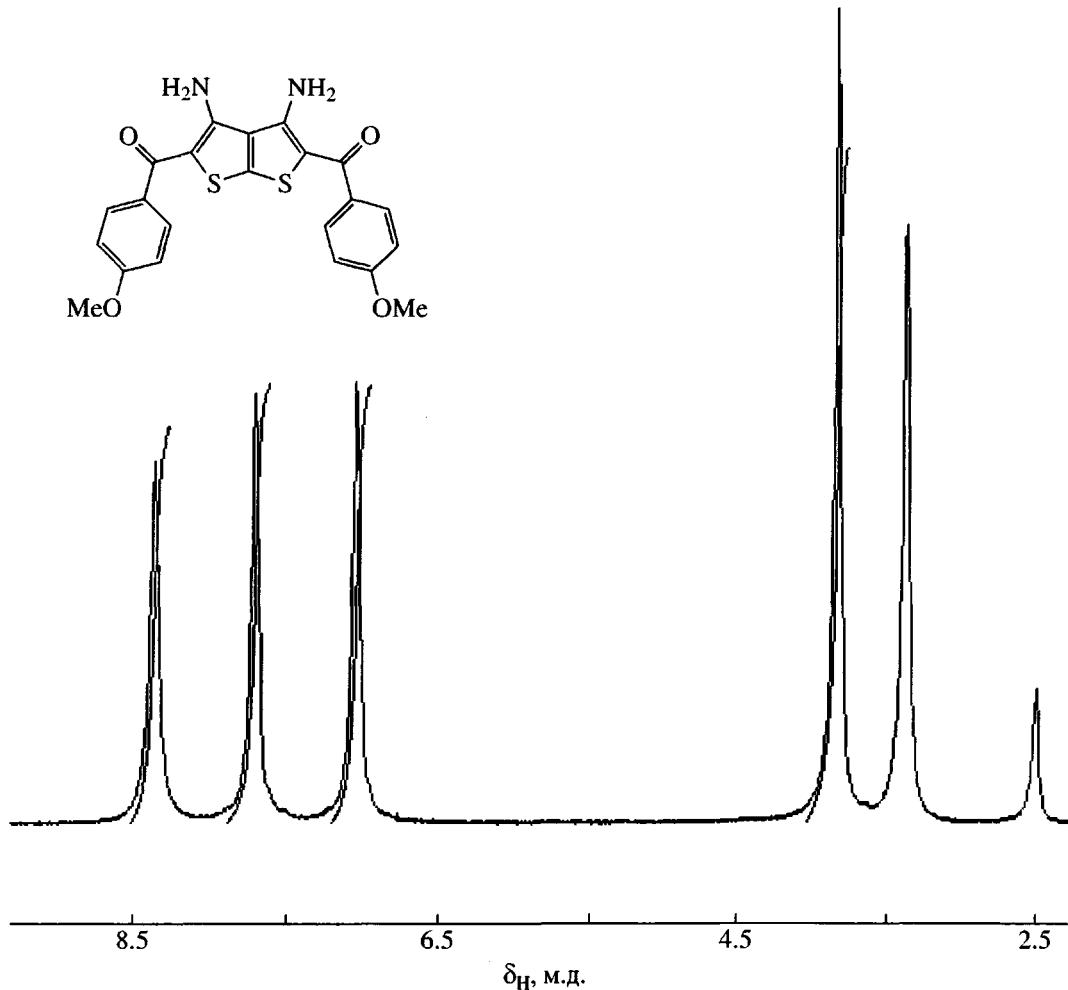
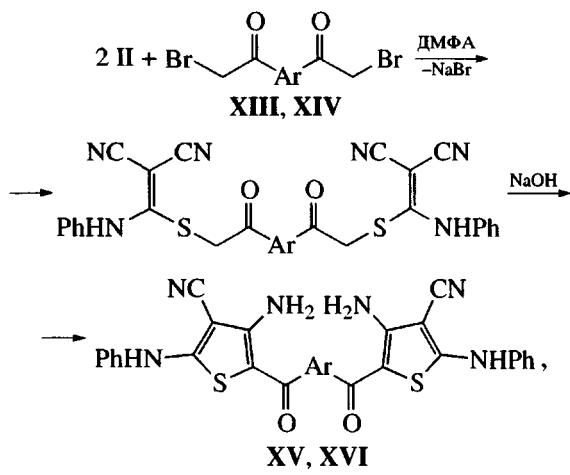


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  модельного соединения X.

Таблица 3. Характеристики соединений XV и XVI

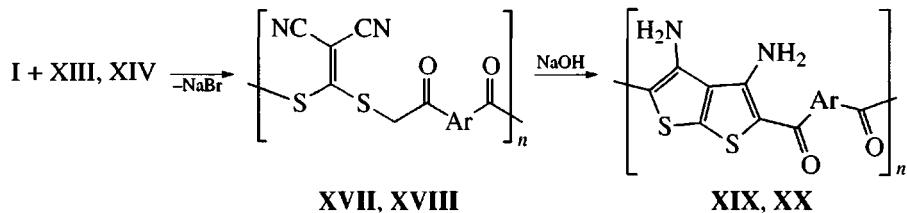
Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	Элементный состав*, %			Масс-спектр, $m/z$ (100%)	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д.
			C	H	N		
XV	76	256–258	64.19 64.27	3.67 3.60	14.90 14.99	560	6.61 (2H, д., Ph), 7.32 (2H, уш.с., NH <sub>2</sub> ), 7.68 (2H, д., Ph), 7.75 (2H, д., Ph), 8.0 (1H, м., Ph), 11.10 (1H, с., NH)
XVI	82	278–280	67.90 67.97	3.87 3.80	13.09 13.20	636	5.89 (2H, д., Ph), 7.20 (2H, уш.с., NH <sub>2</sub> ), 7.74 (2H, д., Ph), 7.90 (4H, д., Ph), 8.20 (1H, м., Ph), 11.11 (1H, с., NH)

\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.



где Ar = (XIII, XV) или (XIV, XVI).

Таким образом, исследование модельных реакций показало, что как взаимодействие этендиотиолата с монобромацетильными соединениями, так и монотиолата с диацетилбромидами приводят к тиофеновым структурам. На основании этих данных была проведена поликонденсация 1,1-дицианоэтендиолата I с бис-бромацетилариленами XIII, XIV по схеме



Здесь Ar = (XIII, XVII, XIX) или (XIV, XVIII, XX).

Эта реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения с выделением бромистого натрия и промежуточным образованием алифатически-ароматических полисульфидкетонов XVII, XVIII, содержащих дицианоэтенсульфид-

ные группировки рядом с активированными метиленовыми мостиками. Такое соседство позволяет данным структурам легко перегруппировываться в термодинамически более устойчивые тиенотиофеновые структуры XIX, XX. Полученные полимеры с приведенной вязкостью 0.22 и 0.28 дL/g соответственно и  $M_w = 3.5 \times 10^4$  (ГПХ для соединения XIX) представляют собой аморфные порошки желто-коричневого цвета, растворимые в амидных растворителях и обладающие пленкообразующими свойствами.

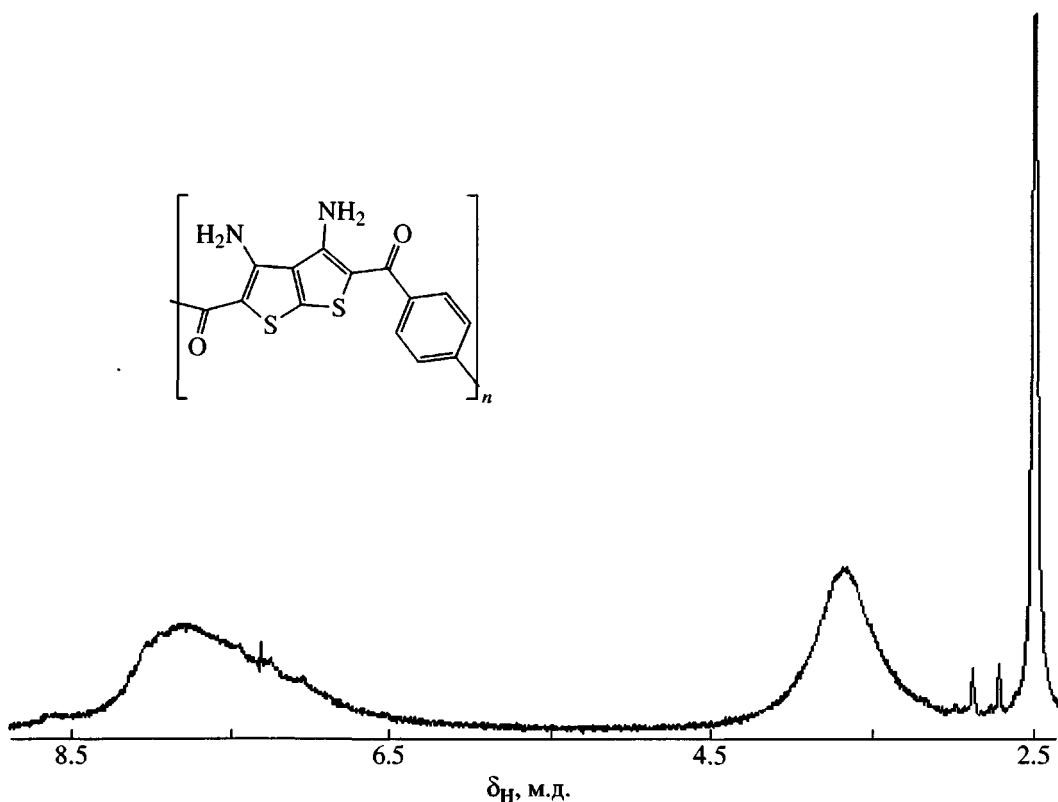


Рис. 2. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н полимера XIX.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н полученных полимеров (рис. 2) также наблюдается полное исчерпание метиленовых групп в области 4–5 м. д., что свидетельствует о полноте циклизации. Кроме того, сигналы в области 7–8 м.д. относятся к трудноразрешимой группе ароматических протонов и наложивающихся на них сигналов протонов аминогрупп. Подтверждением этому служит хорошее разрешение группы этих сигналов в ДМСО-d<sub>6</sub> в спектре модельного соединения (рис. 1).

По данным термогравиметрического анализа на воздухе, температура 5%-ной потери массы политиенотиофенфенилкетонов XIX и XX составляет 270 и 320°C соответственно. Полимеры сгорают полностью без образования коксового остатка.

Таким образом, разработан новый метод получения политиенотиофенов с формированием тиофеновых фрагментов за счет полимераналогичных превращений непосредственно в ходе синтеза полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н записывали на спектрометре "Bruker AMX-400" с рабочей частотой 400.13 МГц в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт Me<sub>4</sub>Si. ИК-спектры снимали в таблетах с 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 осуществлен на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин, масса образца ~20 мг. ГПХ выполняли на приборе "Zorbax SB-C18", неподвижная фаза – силикагель 250 × 4.6, зернение 5 мкм, средний диаметр пор 8.0 нм, УФ-детекция, λ = 350 нм, подвижная фаза ДМФА. 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 [5] с выходом 70%.

1,1-Дицианофениламиноэтентиолат натрия (II) синтезирован как в работе [5] с выходом 63%.

2-Бром-4'-хлорацетофенон (III), 2-бром-4'-бромацетофенон (IV), 2-бром-2',4'-дихлорацетофенон (V), 2-бром-2',4'-диметоксиацетофенон (VI), 2-бром-2',4'-диметилацетофенон (VII) ("Aldrich") использовали без предварительной очистки.

ДМФА очищали предварительной азеотропной отгонкой с бензолом, а далее перегонкой,  $T_{\text{кип}} = 147\text{--}150^\circ\text{C}$  (по лит. данным [9])  $T_{\text{кип}} = 152^\circ\text{C}$ .

1,4-Бис-( $\omega$ -бромацетил)бензол (XIII) получали в соответствии с методикой [10]. Выход 98%,  $T_{\text{пл}} = 175\text{--}176^\circ\text{C}$  (по лит. данным [10])  $T_{\text{пл}} = 176\text{--}177^\circ\text{C}$ .

1,4-Бис-( $\omega$ -бромацетил)дифенил (XIV) синтезировали в соответствии с методикой [11]. Выход 98%,  $T_{\text{пл}} = 215\text{--}217^\circ\text{C}$  (по лит. данным [11])  $T_{\text{пл}} = 215\text{--}216^\circ\text{C}$ .

2,5-Бис-(3,4-диамино-2,5-диарил)тиено[2,3-*b*]тиофены (VIII–XII) получали следующим образом. К раствору 0.002 моля соединений III–VII 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. Данные о соединениях VIII–XII приведены в табл. 1 и 2.

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

Поли-2,5-(3,4-диаминотиено[2,3-*b*]тиофен)-1,4-фенилкетон (XIX). К раствору 3.20 г (0.001 моля) соединения XIII в 30 мл ДМФА в течение 20 мин добавляли порциями 1.88 г (0.001 моля) соединения I при комнатной температуре. Затем реакции

онную массу нагревали до 60°C, после чего добавляли по каплям 0.80 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. Выход полимера 76%,  $\eta = 0.22$  дL/g.  $M_w = 3.5 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.8$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , δ, м. д.: 6.5–8.7 (м., Ph + NH<sub>2</sub>). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 690 (N–H), 1390 (C–N<sub>амид</sub>), 1580 (Ph<sub>аром</sub>), 1720 (CO), 2230 (CN<sub>конц. гр</sub>), 3340 (N–H).

Поли-2,5-(3,4-диаминотиено[2,3-*b*]тиофен)-4,4'-дифенилкетон (XX). К раствору 3.20 г (0.001 моля) соединения XIV в 30 мл ДМФА в течение 20 мин добавляли порциями 1.88 г (0.001 моля) соединения I при комнатной температуре. Затем реакционную массу нагревали до 60°C, после чего добавляли по каплям 0.80 мл 10%-ного раствора NaOH. Продукт обрабатывали аналогично описанной выше методике. Выход полимера 82%,  $\eta = 0.28$  дL/g. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (δ, м.д.): 6.3–8.8 (м., Ph + NH<sub>2</sub>). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 710 (N–H), 1380 (C–N<sub>амид</sub>), 1580 (Ph<sub>аром</sub>), 1715 (CO), 2220 (CN<sub>конц. гр</sub>), 3340 (N–H).

## 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., Reichert V.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2294.
3. Jow T.R., Jen K.V., Elsenbaumer R.L., Schacklette L.W., Angelopoulos M., Cava M.P. // Synth. Met. 1986. V. 14. № 1–2. P. 53.
4. Litvinov V.P., Rodinovskaya L.A., Sharanin Yu.A., Shestopalov A.M., Senning A. // Sulfur Reports. 1992. V. 13. № 1. P. 1.
5. Methoden der Organischen Chemie / Ed. by Falbe J. 1985. B. 11. № 2. S. 260.
6. Получение и свойства оргических соединений серы / Под ред. Беленьского Л.И. М.: Химия, 1998.
7. El-Shafei A.K., Abdel-Ghany H.A., Sultan A.A., El-Sagheer A.M.M. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 1992. V. 73. P. 15.
8. Briel D. // Pharmacie. 1990. V. 45. № 12. P. 895.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.

10. Домбровский В.А., Шевчук М.И., Домбровский А.В. // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. № 11. С. 3741.
11. Шевчук М.И., Вольнская Е.М., Кудла Н.Й., Домбровский А.В. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. № 2. С. 355.

## Synthesis of Polythienothiophenes by Polycondensation of Sodium 1,1-Dicyanovinylenedithiolate with bis(Bromoacetyl)arylenes

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 number of model compounds containing thiophene and thieno[2,3-*b*]thiophene fragments were synthesized, and their structure was examined by elemental analysis, IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, and mass spectrometry. New polythienothiophenes with ketone bridges in the polymer chain were prepared by polycondensation of 1,1-dicyanovinylenedithiolate with bis(bromoacetyl)arylenes followed by the Thorpe–Ziegler cyclization, and their properties were studied.