

С. А. Торосян (к.х.н., с.н.с.)¹, З. Ф. Нуриахметова (к.х.н., м.н.с.)¹,
Э. М. Миннибаева (к.х.н, доц.)², Ф. А. Гималова (д.х.н., проф., в.н.с.)¹

СИНТЕЗ БИС(4-ОКТИЛ-4Н-ТИЕНО[3,2-*b*]ПИРРОЛ-5-ИЛ)МЕТАНА

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория синтеза низкомолекулярных биорегуляторов
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69; e-mail: fangim@anrb.ru

² Уфимский университет науки и технологий, кафедра технической химии и материаловедения
450078, г. Уфа, ул. Мингажева, 100

S. A. Torosyan¹, Z. F. Nuriakhmetova¹, E. M. Minnibaeva², F. A. Gimalova¹

SYNTHESIS OF BIS(4-OCTYL-4H-THIENO[3,2-*b*]PYRROL-5-YL)-METHANE

¹ Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the RAS
69, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; e-mail: fangim@anrb.ru

² Ufa University of Science and Technology
100, Mingazheva Str., Ufa, Russia

Алкилированием метил 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилата бромоктаном в присутствии NaH и тетра-*n*-бутиламмонийиодида в качестве катализатора межфазового переноса в тетрагидрофуране получили соответствующее N-октилпроизводное, которое последующими восстановлением LiAlH₄ до (4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метанола и промотируемой Амберлитом-15 конденсацией превратили в бис(4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метан. Последний при действии N-бромсукцинимиды или комплекса Br₂-диоксан превращается в нерастворимый в органических растворителях полимерный материал.

Ключевые слова: алкилирование; бис(4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метан; восстановление; димеризация; метил 4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилат; *n*-октилбромид; N-бром-сукцинимид; N-октилпроизводное; полимер.

Работа выполнена по теме №122031400261-4 госзадания УФИХ УФИЦ РАН.

Олигомеры на основе тиено[3,2-*b*]пирролов и их производных представляют интерес как исходные для синтеза полимеров донорного типа, которые находят применение в различных устройствах: аккумуляторах, сенсорах, фотоэлектрических элементах, органических полевых транзи-

Alkylation of methyl 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylate with octyl bromide in the presence of NaH and tetra-*n*-butylammonium iodide as a phase transfer catalyst in dioxane gave the corresponding N-octyl derivative, which was subsequently reduced by the action of LiAlH₄ to (4-octyl-4H-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)methanol and stirring with Amberlite-15 in CH₂Cl₂ was converted into bis(4-octyl-4H-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)methane. The latter, under the action of N-bromosuccinimide or the Br₂-dioxane complex, is converted into a polymeric material insoluble in organic solvents.

Key words: alkylation; bis(4-octyl-4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-yl)methane; N-bromosuccinimide; dimerization; methyl 4H-thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylate; *n*-octyl bromide; N-octyl derivative; reduction; polymer.

The work was carried out on topic no.122031400261-4 of the state assignment of the Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Centre of the RAS.

сторах и др.¹⁻⁶. Ранее нами были синтезированы метиленразделенные бис-тиено[3,2-*b*]пирролы⁷ и тиено[3,2-*b*]пирропирролы⁸, которые при взаимодействии с NBS или комплексом Br₂-диоксан превращались в нерастворимые в органических растворителях полимерные материалы – продукты окислительной полимеризации исходных мономерных тиено[3,2-*b*]пирролов^{8,9}. Для одного из

Дата поступления 21.06.24

представителей этих полимеров были получены высокие значения удельной емкости разряда (280 мА·ч/год), что предполагает возможность его использования в качестве катодного материала для калий-ионных аккумуляторов⁹.

В продолжение этих исследований, предполагая возможность получения растворимых полимеров из представителей бис-тиено[3,2-*b*]пирролов с длинной алкильной цепью, в данной работе мы N-алкилированием метил 4Н-тиено[3,2*b*]пиррол-5-карбоксилата **1** октилбромидом получили продукт алкилирования **2**. Далее восстановлением сложноэфирной группы LiAlH₄ в диоксане соединение **2** превратили в спирт **3**.

По ранее разработанной реакции для N-алкилированных бис-тиено[3,2-*b*]пирролов¹⁰ из спирта **3** выдерживанием с Амберлитом-15 в CH₂Cl₂⁷ получили димер **4** (схема 1).

Последний при действии NBS или комплекса Br₂–диоксан привел к кристаллическому полимерному материалу синего цвета. Для улучшения растворимости очевидна необходимость введения в структуру полимера вместо *n*-C₈H₁₇ более длинных алкильных радикалов, например, типа *n*-C₂₀H₄₁, как было оправдано нами ранее в случае фуллеренов¹¹.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрофотометре «IR Prestige-21 Shimadzu» для образцов в тонком слое. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометрах «Bruker AM-300» с рабочими частотами 300.13 и 75.47 МГц и «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 500.13 и 125.77 МГц соответственно, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры получены на масс-спектрометрах «Thermo Finnigan MAT 95XP» (ионизационное напряжение 70 эВ. Температура ионизационной камеры 200 °С, температура ввода пробы 5–270 °С, скорость подъема температуры 22 °С/мин) и LCMS-2010EV (Shimadzu) (шприцевой ввод, раствор об-

разца в хлороформе/ацетонитриле при расходе 0.1 мл/мин, элюент – ацетонитрил/вода (95/5) в режиме регистрации положительных ионов при потенциале игольчатого ионизирующего электрода 4.5 кВ; температура капилляра интерфейса 250 °С, напряжение на капилляре интерфейса 5В). Данные элементного анализа синтезированных соединений получены на СНNS-анализаторе EVRO EA-3100. Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках «Сорбфил» (Россия) с обнаружением веществ смачиванием пластинок раствором анисового альдегида и серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 120–150 °С. Продукты синтеза выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (30–60 г адсорбента на 1 г вещества).

Метил 4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилат (2**).** К суспензии 26.0 мг (1.10 ммоль) NaN (предварительно отмытой безводным гексаном из 55% суспензии в минеральном масле) и 6 мг *n*-Bu₄NI в 10 мл безводного ТГФ при перемешивании в атмосфере аргона добавляли по каплям раствор 50 мг (0.28 ммоль) тиено[3,2-*b*]пиррола **1** в 2 мл ТГФ, массу перемешивали в течение 15 мин. Затем в реакционную массу по каплям добавляли 64.0 мг (0.33 ммоль) бромистого октила, перемешивали при нагревании до израсходования исходного тиенопиррола (контроль по ТСХ). Массу охлаждали до комнатной температуры и разлагали добавлением насыщенного раствора NH₄Cl, продукт экстрагировали CH₂Cl₂ (3×20 мл). Растворитель упарили, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO₂ (элюент – петролейный эфир–этилацетат, 4:1) и получили 75 мг (92%) соединения **2** в виде темно-желтого маслообразного вещества. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2952, 2922, 2855, 1705, 1533, 1489, 1464, 1435, 1405, 1398, 1368, 1362, 1313, 1240, 1225, 1173, 1102, 1084, 968, 823, 775, 759. 722, 665. Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.87 т (3Н, *J* 6.8 Гц, CH₃), 1.26–1.29 м (10Н, CH₂), 1.80 квин (2Н, *J* 7.3 Гц, CH₂), 3.86 с (3Н, OCH₃), 4.47 т (2Н, *J* 7.3 Гц,

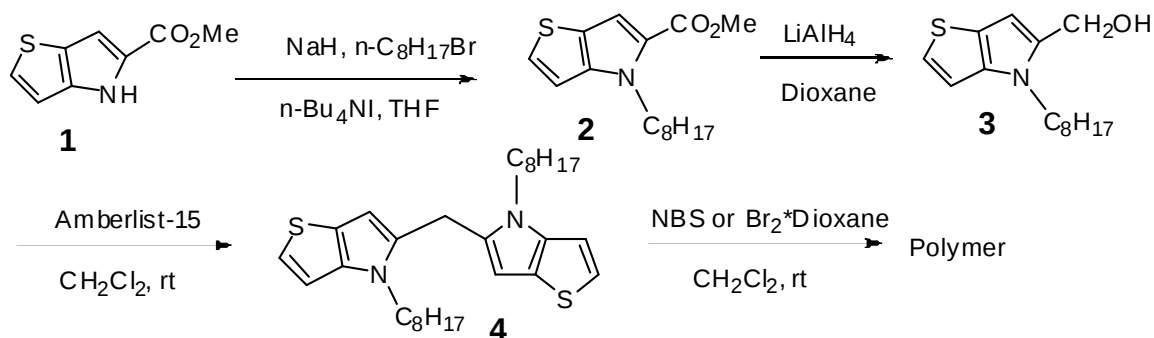


Схема 1

NCH₂), 6.93 д (1H, *J* 5.3 Гц, H³), 7.18 с (1H, H⁶), 7.32 д (1H, *J* 5.4 Гц, H²). Спектр ЯМР ¹³С (125 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 14.07 (CH₃), 22.62 (CH₂), 26.88 (CH₂), 29.19, 29.28, 31.11, 31.79 (CH₂), 47.60 (NCH₂), 51.22 (OCH₃), 109.28 (C⁶), 110.35 (C³), 121.85 (C^{6a}), 125.82 (C⁵), 129.04 (C²), 145.21 (C^{3a}), 161.92 (CO₂). Масс-спектр (ХИ, 250 °С), *m/z* (*I*_{отн}, %): 294 [M+H]⁺ (100), 335 [M+H+MeCN]⁺ (37).

(4-Октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)метанол (3). К перемешиваемой суспензии 22.0 мг (0.57 ммоль) LiAlH₄ в безводном диоксане в атмосфере аргона прибавляли по каплям раствор 0.14 г (0.48 ммоль) соединения **2** в мл безводного диоксана. Реакционную массу перемешивали до полного израсходования исходного **2** (контроль методом ТСХ), затем разлагали добавлением раствора NH₄Cl. Диоксан упарили, продукт реакции экстрагировали CH₂Cl₂ (3×10 мл). Объединенные органические слои промывали насыщенным раствором NaCl, сушили MgSO₄, упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO₂ (петролейный эфир–этилацетат, 4:1 1:1) и получили 98.0 мг (78%) спирта **3** в виде желтого маслянистого вещества. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2956, 2923, 2854, 1516, 1464, 1396, 1371, 1350, 1301, 1240, 1044, 715. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 500 МГц), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.86 т (3H, *J* 6.8 Гц, CH₃), 1.26–1.34 м (12H, CH₂), 1.83 квин (2H, *J* 7.3 Гц, CH₂), 3.98 т (1H, *J* 5.6 Гц, OH), 4.18 т (2H, *J* 7.4 Гц, NCH₂), 4.65 д (2H, *J* 5.6 Гц, OCH₂), 6.26 с (1H, H⁶), 7.04 д (1H, *J* 5.3 Гц, H³), 7.10 д (1H, *J* 5.3 Гц, H²). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, 75 МГц), δ, м.д.: 13.43 (CH₃), 22.38 (CH₂), 26.74 (CH₂), 29.05, 29.13, 30.77, 31.63 (CH₂), 45.41 (NCH₂), 56.51 (OCH₂), 99.73 (C⁶), 110.67 (C³), 121.39 (C^{6a}), 122.17 (C⁵), 138.15 (C²), 140.99 (C^{3a}). Найдено, %: С 68.21, Н 8.49, N 5.46, S 12.58. C₁₀H₂₃NOS Вычислено, %: С 67.88, Н 8.73, N 5.28, S 12.08.

Бис(4-октил-4Н-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-ил)-метан (4). 0.1 г (0.38 ммоль) спирта **3** растворяли в 10 мл CH₂Cl₂, добавили 0.30 г Амберлита-15, реакционную массу перемешивали на магнитной мешалке до израсходования исходного спирта (контроль методом ТСХ). Катионит отфильтровали, растворитель упарили, остаток очищали на колонке с SiO₂ (элюент – EtOAc–петролейный эфир, 1:5) получили 0.12 г (66%) соединения **4**. ИК спектр, ν, см⁻¹: 2953, 2923, 2855, 1705, 1700, 1663, 1534, 1464, 1434, 1398, 1368, 1362, 1313, 1240, 1224, 1171, 1103, 1084, 776, 758, 720. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 300 МГц), δ, м.д. (*J*, Гц): 0.89 т (3H, *J* 7.0 Гц, CH₃), 1.22–1.29 м (12H, CH₂), 1.81 квин (2H, *J* 6.9 Гц, CH₂), 3.87 с (2H, CH₂), 4.48 т (2H, *J* 7.3 Гц, NCH₂), 6.93 д (1H, *J* 5.2 Гц, H³), 7.19 с (1H, H⁶), 7.32 д (1H, *J* 5.4 Гц, H²). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃, 75 МГц), δ, м.д.: 14.11 (CH₃), 22.65 (CH₂), 27.01 (CH₂), 29.23, 29.26, 29.31, 31.14, 31.82 (CH₂), 47.60 (NCH₂), 109.19 (C⁶'), 110.53 (C³'), 121.85 (C^{6a}'), 129.07 (C²'), 134.37 (C⁵'), 145.22 (C^{3a}'). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 483 [M+H]⁺ (100). C₂₉H₄₉N₂S₂.

Взаимодействие бис-тиенопиррометана **4 с NBS.** К раствору 40 мг (0.083 ммоль) соединения **4** в 5 мл CH₂Cl₂ добавляли порциями эквимолярное количество NBS, массу перемешивали до израсходования исходного бис-тиенопиррометана (контроль по ТСХ, элюент – петролейный эфир–этилацетат, 5:1). Выпавший осадок темно-синего цвета отфильтровали, промывали 6–8 раз органическими растворителями (петролейный эфир, этилацетат, хлороформ, ацетон, CH₂Cl₂ и др.). Осадок сушили в вакууме, получали порошок синего цвета. Выход 20 мг. ИК спектр (в масле), ν, см⁻¹: 3600–3800 (неразрешенная), 1692 сл, 1463 с, 1376 ср, 1221 ср, 1125 ср, 1045 с, 916 ср, 799 сл, 721 сл. Найдено, %: С 62.66; Н 6.46; Br 14.84; N 5.40; S 12.01. Вычислено, %: С 62.35, Н 6.86, Br 14.30, N 5.01, S 11.48.

Анализы (измерения, расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

Литература

1. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. Optical Properties of Conducting Polymers // *Chem. Rev.* – 1988. – V.88, №1. – Pp.183–200.
2. Arias A.C., MacKenzie J.D., McCulloch I., Rivnay J., Salleo A. Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches // *Chem. Rev.* – 2010. – V.110, №1. – Pp.3–24.
3. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A., Driver T.G. Synthesis and Properties of Semiconducting Bispyrrolothiophenes for Organic Field-Effect Transistors // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V.20, №20. – Pp.5938–5945.
4. Bulumulla Ch., Gunawardhana R., Yoo R., Mills C.R., Kularatne R.N., Jackson T.N., Biewer M.C., Gomes

References

1. Patil A.O., Heeger A.J., Wudl F. [Optical Properties of Conducting Polymers]. *Chem. Rev.*, 1988, vol.88, no.1, pp.183–200.
2. Arias A.C., MacKenzie J.D., McCulloch I., Rivnay J., Salleo A. [Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches]. *Chem. Rev.*, 2010, vol.110, no.1, pp.3–24.
3. Jones C., Boudinet D., Xia Y., Denti M., Das A., Facchetti A., Driver T.G. [Synthesis and Properties of Semiconducting Bispyrrolothiophenes for Organic Field-Effect Transistors]. *Chem. Eur. J.*, 2014, vol.20, no.20, pp.5938–5945.
4. Bulumulla Ch., Gunawardhana R., Yoo R., Mills C.R., Kularatne R.N., Jackson T.N., Biewer M.C., Gomes

- E.D., Stefan M.C. The Effect of Single Atom Replacement on Organic Thin Film Transistors: Case of Thieno[3,2-*b*]pyrrole vs Furo[3,2-*b*]pyrrole // *J. Mater. Chem. C*.– 2018.– V.6, №37.– Pp.10050-10058.
5. Bulumulla Ch., Kularatne R.N., Gunawardhana R., Nguyen H.Q., McCandless G.T., Biewer M.C., Stefan M.C. Incorporation of Thieno[3,2-*b*]pyrrole into Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymers for Efficient Organic Field Effect Transistors // *ACS Nacro Lett.*– 2018.– V.7, №6.– Pp.629-634.
 6. Nguen H.Q., Rainbolt E.A., Sista P., Stefan M.C. Synthesis and Polymerization of Fused-Ring Thienodipyrrole Monomers // *Macromol. Chem. Phys.*– 2012.– V.213, №4.– Pp.425-430.
 7. Torosyan S.A., Zagitov V.V., Gimalova F.A., Biglova R.Z., Miftakhov M.S. Self-condensation of N-substituted (4H-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)methanols into bis(thienopyrrolyl)methanes // *Mendeleev Commun.*– 2018.– V.28, №2.– Pp.192-194.
 8. Торосян С.А., Нуриахметова З.Ф., Гималова Ф.А., Мифтахов М.С. Новые 4*R*-5-(1H-пиррол-2-илметил)-4H-тиено[3,2-*b*]пирролы в реакциях с NBS // *ЖОрХ*.– 2019.– Т.55, №12.– С.1921-1925.
 9. Miftakhov M.S., Torosyan S.A., Gimalova F.A., Khursan S.L., Nuriakhmetova Z.F., Shchurik E.V., Kraevaya O.A., Shestakov A.F., Troshin P.A. New polymers based on thieno[3,2-*b*]pyrrole derivatives and their electrochemical properties // *Polymer Chem.*– 2023.– Is.44.– Pp.4986-4993.
 10. Торосян С.А., Гималова Ф.А., Загитов В.В., Ерастов А.С., Мифтахов М.С. Синтез N-замещенных производных метил 4H-тиено[3,2-*b*]пиррол-5-карбоксилата // *ЖОрХ*.– 2018.– Т.54, №6.– С.909-913.
 11. Торосян С.А., Михеев В.В., Биглова Ю.Н., Мифтахов М.С. Липофильные фуллерены // *ЖОрХ*.– 2015.– Т.51, №8.– С.1079-1082.
 5. Bulumulla Ch., Kularatne R.N., Gunawardhana R., Nguyen H.Q., McCandless G.T., Biewer M.C., Stefan M.C. [Incorporation of Thieno[3,2-*b*]pyrrole into Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymers for Efficient Organic Field Effect Transistors]. *ACS Nacro Lett.*, 2018, vol.7, no.6, pp.629-634.
 6. Nguen H.Q., Rainbolt E.A., Sista P., Stefan M.C. [Synthesis and Polymerization of Fused-Ring Thienodipyrrole Monomers]. *Macromol. Chem. Phys.*, 2012, vol.213, no.4, pp.425-430.
 7. Torosyan S.A., Zagitov V.V., Gimalova F.A., Biglova R.Z., Miftakhov M.S. [Self-condensation of N-substituted (4H-thieno[3,2-*b*]pyrrol-5-yl)methanols into bis(thienopyrrolyl)methanes]. *Mendeleev Commun.*, 2018, vol.28, no.2, pp.192-194.
 8. Torosyan S.A., Nuriakhmetova Z.F., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. [New 4-Substituted 5-(1H-Pyrrol-2-ylmethyl)-4H-thieno[3,2-*b*]pyrroles and Their Reactions with N-Bromosuccinimide]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2019, vol.55, no.12, pp.1907-1911.
 9. Miftakhov M.S., Torosyan S.A., Gimalova F.A., Khursan S.L., Nuriakhmetova Z.F., Shchurik E.V., Kraevaya O.A., Shestakov A.F., Troshin P.A. [New polymers based on thieno[3,2-*b*]pyrrole derivatives and their electrochemical properties]. *Polymer Chem.*, 2023, is.44, pp.4986-4993.
 10. Torosyan S.A., Gimalova F.A., Zagitov V.V., Erastov A.S., Miftakhov M.S. [Synthesis of N-Substituted Methyl 4H-Thieno[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylates]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2018, vol.54, no.6, pp.912-917.
 11. Torosyan S.A., Mikheev V.V., Biglova Yu.N., Miftakhov M.S. [Lipophilic fullerenes]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, vol. 51, no.8, pp.1057-1060.