

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КЕТОГРУППЫ В СИНТЕЗЕ МОНО- И ДИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗО[*b*]БЕНЗО[4,5]ТИЕНО[2,3-*d*]ТИОФЕНА

© 2024 г. И. О. Гудкова^а, Е. А. Сорокина^а, Е. А. Заборин^а, М. С. Полинская^а,
О. В. Борщев^а, С. А. Пономаренко^{а, б, *}

^аИнститут синтетических полимерных материалов РАН,
Россия, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1с3

*e-mail: ponomarenko@ispm.ru

Поступила в редакцию 10.12.2023 г.

После доработки 22.12.2023 г.

Принята к публикации 24.12.2023 г.

Синтезированы моно- и диоктилзамещенные производные бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена – **С8-ВТВТ** и **С8-ВТВТ-С8**, широко используемые в качестве органических полупроводников для изготовления различных устройств органической электроники. Получение целевых молекул осуществляли в 2 этапа – ацилирование бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена (ВТВТ) по Фриделю—Крафтсу и последующее восстановление кетогруппы. Поскольку лимитирующей стадией получения таких соединений является восстановление, были исследованы различные подходы к восстановлению ацилзамещенных производных ВТВТ и предложены возможные механизмы этих реакций. Показано, что наиболее эффективное восстановление протекает с использованием гидразингидрата.

Ключевые слова: бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен, восстановление кетогруппы, реакция ацилирования по Фриделю—Крафтсу, синтез органических полупроводников

DOI: 10.31857/S0514749224070021 EDN: RCEOZL

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органические полупроводники являются одними из наиболее перспективных материалов для применения в различных устройствах микроэлектроники. Такая востребованность объясняется наличием большого разнообразия органических соединений, способных проявлять полупроводниковые свойства и при этом обладающих возможностью тонкой настройки оптоэлектронных характеристик [1, 2]. Такие соединения используются в качестве активных слоев в различных оптоэлектронных устройствах, таких как органические светоизлучающие диоды [3], органические фотовольтаические элементы [4], органические полевые транзисторы (ОПТ) [5] и различные сенсоры на их основе [6, 7]. С этой целью значительные усилия

были сосредоточены на разработке новых органических полупроводников, обладающих высокой проводимостью и устойчивостью на воздухе [8, 9]. Основными достоинствами органических полупроводников являются их гибкость, низкая стоимость, растворимость, способность к кристаллизации из растворов и возможность получения тонких пленок с высокой кристалличностью с помощью простых производственных процессов [10]. Кроме того, органические полупроводниковые материалы отличаются простой и относительно дешевой технологией изготовления органических электронных устройств, например, с использованием печатных и других растворных методов. Эффективные ОПТ могут быть изготовлены на основе монослоя органического полупроводника, способного к самос-

ния количества побочного продукта дизамещения в положениях 3 и 8 ядра ВТВТ необходимо проводить реакцию при низкой температуре (-70°C). Соединение **2** очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием горячего толуола в качестве элюента и подогреваемой колонки. В результате были получены исходный ВТВТ **1** (7%), монозамещенный 1-(бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен-2-ил)пропан-1-он (**3**) (19%) и целевой 1,1'-(бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен-2,7-диил)бис(пропан-1-он) (**2**) с конечным выходом 67%.

Получение соединения **3** проводили также по методу Фриделя—Крафтса при пониженной температуре (-70°C). В таких условиях преимущественно образуется монозамещенный **С8-ВТВТ**. Очистку соединения **3** проводили методом перекристаллизации из толуола, в результате был получен 1-(бен-

зо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен-2-ил)пропан-1-он (**3**) с выходом 82%. Важно отметить, что при проведении реакции при пониженной температуре не образуются побочные продукты замещения в другие положения ароматических колец (рис. 1) [30]. Кроме того, реакция моноацилирования открывает широкие возможности для получения несимметричных производных ВТВТ модификацией положения 7 ароматической системы [31].

Полученные кетоны **2** и **3** были охарактеризованы методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии и данными элементного анализа. В ^1H ЯМР спектрах полученных кетонов в области сильного поля в районе 3.05 м.д. наблюдаются сигналы CH_2 -групп при карбонильной группе и 2 мультиплета в области 1.72—1.84 м.д. и 1.26—1.36 м.д., соответствующие водородам алкильной цепи.

На второй стадии синтеза **С8-ВТВТ** и **С8-ВТВТ-С8** осуществляли реакцию восстановления кетогруппы. Согласно литературным данным, восстановление производных ВТВТ можно проводить с использованием боргидрида натрия (NaBH_4) в присутствии AlCl_3 [17, 32], алюмогидрида лития (LiAlH_4) [33] или гидрата гидразина [34]. На практике во всех 3 реакциях происходит образование ряда промежуточных и побочных продуктов, а в некоторых случаях и вовсе не удавалось выделить целевой **С8-ВТВТ-С8** (схема 2).

Восстановление кетогруппы с использованием NaBH_4 в присутствии AlCl_3 проводили в свежеперегнанном ТГФ в атмосфере аргона. Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 18–26 ч, контроль за ходом реакции осуществляли методами ТСХ и ГПХ с диодным матричным детектором, который позволяет различать вещества в смеси как по гидродинамическому радиусу, так и по максимуму поглощения сопряженного фрагмента молекулы. При проведении реакции наблюдалось постадийное восстановление — от образования промежуточного первичного спирта до полностью восстановленного алкана. Как промежуточный, так и конечный продукты хорошо разделяются на пластине ТСХ (элюент — толуол), где значение R_f спирта ($R_f = 0.2$) гораздо меньше, чем кетона ($R_f = 0.44$) и конечного продукта ($R_f = 0.87$) [17]. В качестве побочного продукта образуются более высокомолекулярные примеси, при этом не выявлена явная

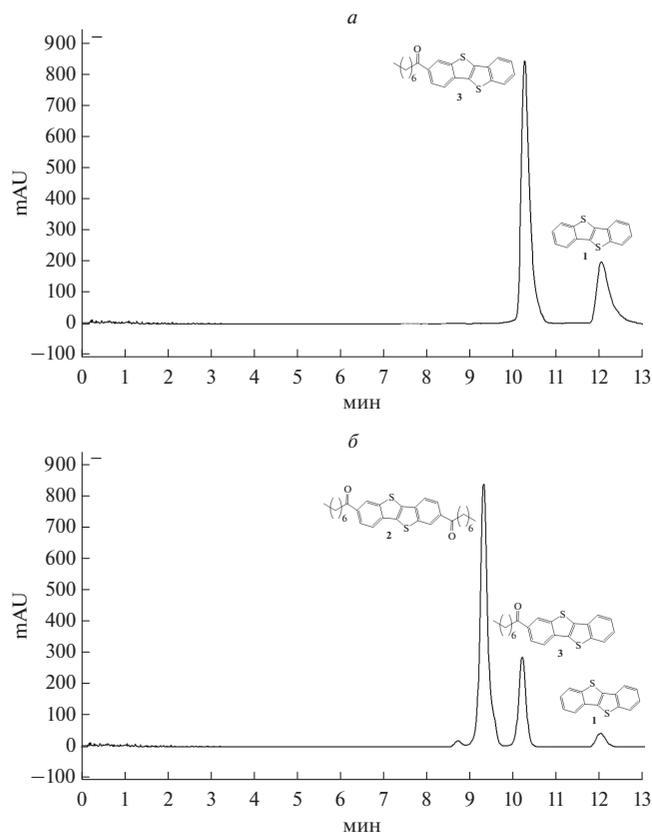
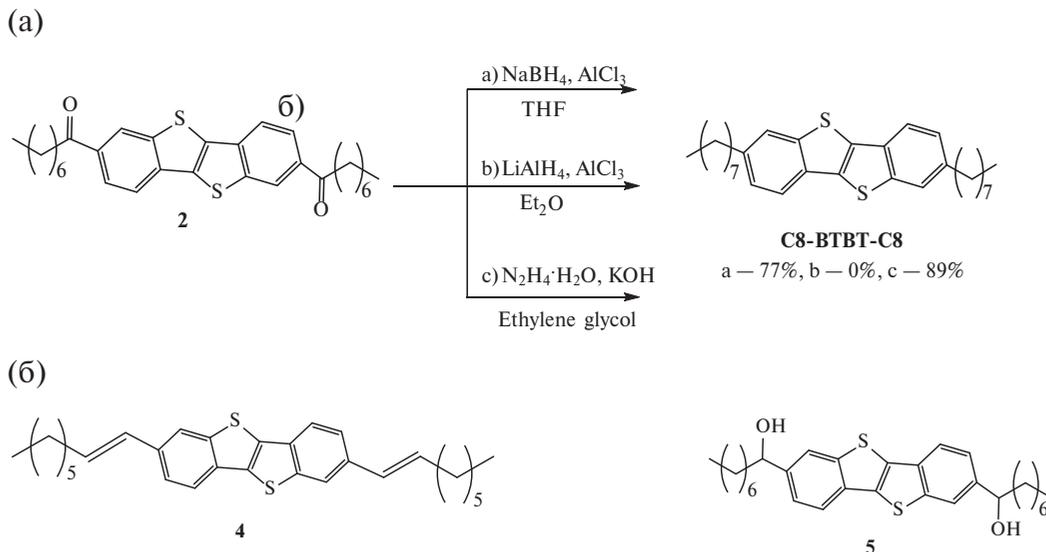


Рис. 1. Кривые ГПХ соединений **2** (а) и **3** (б). На хроматограмме (б) самый левый пик соответствует побочному продукту замещения по положениям 3 и 8 ядра ВТВТ. По оси абсцисс — время, мин; по оси ординат — оптическая плотность вещества, mAU

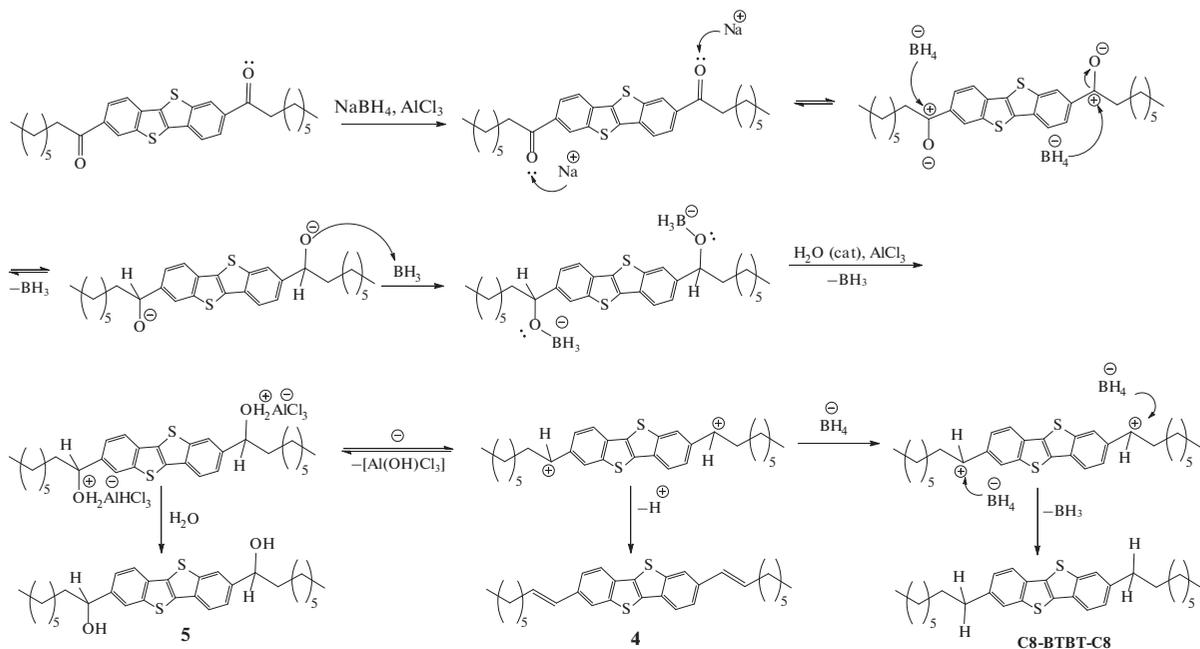
Схема 2.

Синтез целевого соединения C8-ВТВТ-C8 (а) и побочные продукты 4, 5, выделенные из реакционной массы после синтеза (б)



причина их образования. Попытки оптимизации процесса при изменении параметров проведения реакции – времени кипячения, избытка/недостатка реагентов, времени хранения реактивов и т.д. – не дали положительных результатов. Однако использование тщательно осушенного ТГФ (содержание

воды 18 ppm) позволило снизить содержание высокомолекулярных примесей до 15% согласно данным ГПХ анализа. При длительном кипячении реакционной смеси с NaBH_4 и AlCl_3 образуется смесь целевого **C8-ВТВТ-C8** и побочного 2,7-ди(окт-1-ен-1-ил)бензо[*b*]бензо[4,5]тиено [2,3-*d*]тиофен (**4**) в

Схема 3. Предполагаемый механизм реакции восстановления соединения **2** в смеси NaBH_4 и AlCl_3 

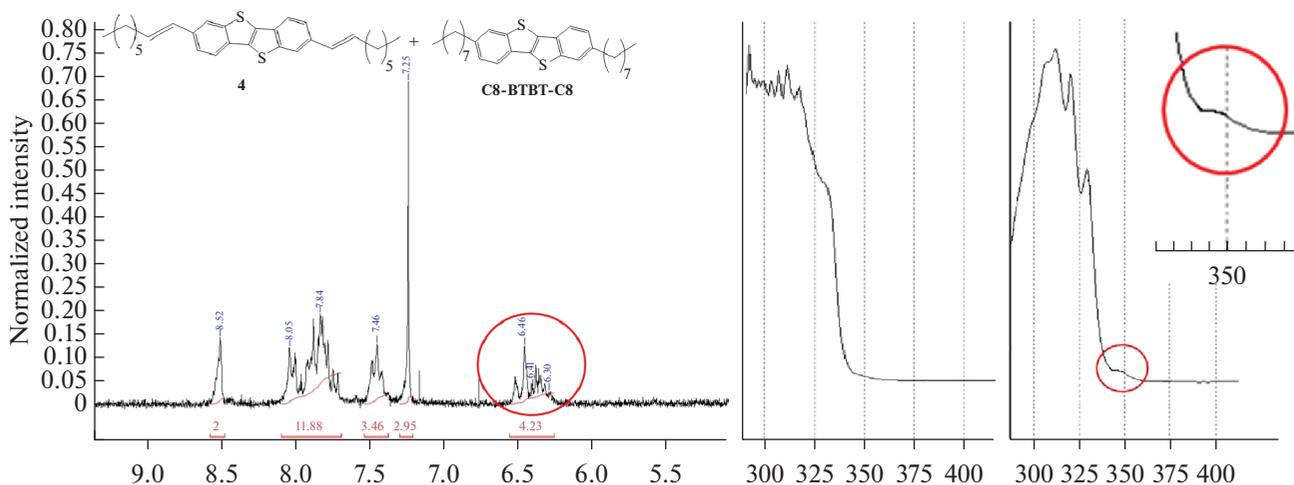


Рис. 2. Фрагмент спектра ^1H ЯМР смеси **C8-BTBT-C8** и промежуточного продукта **4** с характерными сигналами (а); фрагмент спектра поглощения побочного соединения **4** с двойной связью (слева) и спектр поглощения целевого **C8-BTBT-C8** (справа) (b). По оси абсцисс — длина волны, нм; по оси ординат — интенсивность поглощения, отн. ед.

соотношении 1 : 1 (схема 2), что предположительно может быть объяснено следующим механизмом реакции (схема 3).

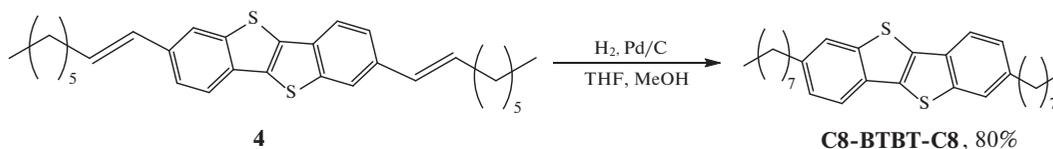
На первом этапе происходит атака кислорода солюбилизированным ионом натрия с разрывом двойной связи и образованием положительного заряда на карбонильном углероде. Затем происходит нуклеофильное присоединение гидрид—аниона от BN_4^- к электрофильному центру с последующим образованием органоборного производного [35] за счет образования связи кислород—бор. Наличие каталитического количества воды в реакции приводит к замещению связи O—B на связь O—H , а AlCl_3 , являясь сильной кислотой Льюиса, образует комплекс с кислородом с последующим отщеплением иона состава $[\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$, что приводит к образованию карбокатиона, который в условиях недостатка боргидрид-аниона, способен самопроизвольно выбросить протон с образованием побочного диалкена **4**. Такой процесс протекает очень быстро и является типичным примером реакции мономолекулярного элиминирования. С другой стороны, полученный

карбокатион способен присоединить еще один гидрид—анион с образованием целевого соединения **C8-BTBT-C8** [32, 35].

В спектре ^1H ЯМР данной смеси характерными сигналами являются дуплет при 6.46 м.д. и мультиплет при 6.30—6.41 м.д., что соответствует водородам при 2 двойных связях (рис. 2, а). Также подтверждением наличия двойной связи в структуре молекулы является пик поглощения с длиной волны 350 нм (рис. 2, b).

Поскольку в результате реакции образовалась смесь целевого **C8-BTBT-C8** и побочного соединения **4** в примерном соотношении 1 : 1, то для увеличения выхода была проведена реакция гидрирования соединения **4**. В качестве восстановителя использовали водород на палладиевом катализаторе, при пропускании водорода через раствор исходного 2,7-ди(окт-1-ен-1-ил)бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена в смеси ТГФ—метанол (5 : 1) при комнатной температуре в течение 30 ч удалось получить целевой **C8-BTBT-C8** с выходом 80% (схема 4).

Схема 4. Восстановление двойной связи в соединении **4**



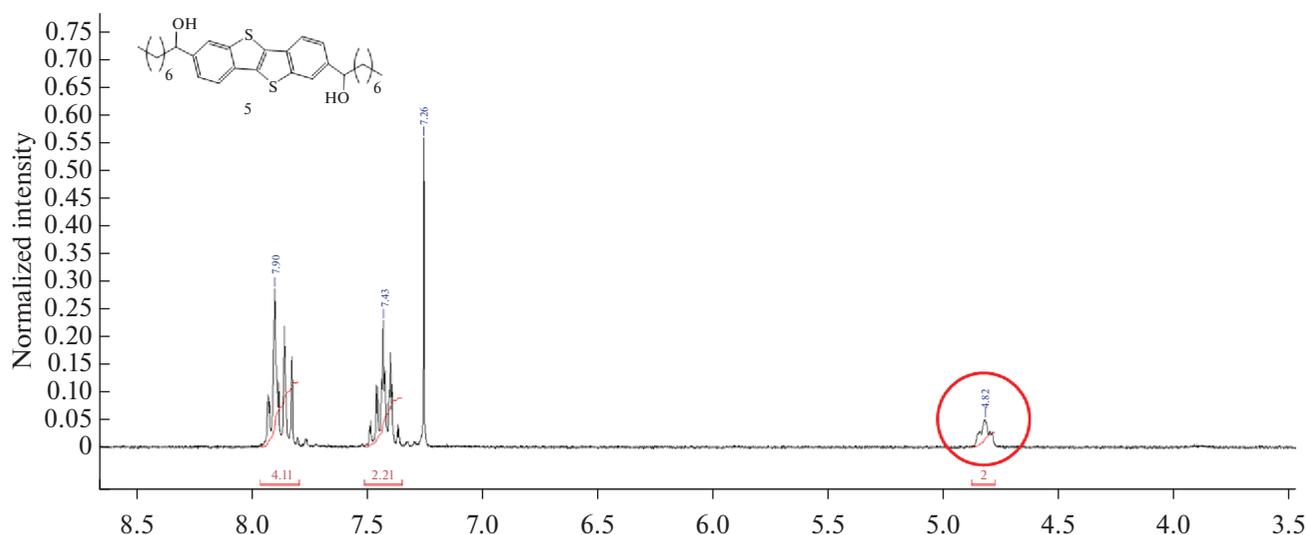


Рис. 3. Фрагмент спектра ^1H ЯМР спирта **5** – 1,1'-(бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен-2,7-диил)бис(октан-1-ола)

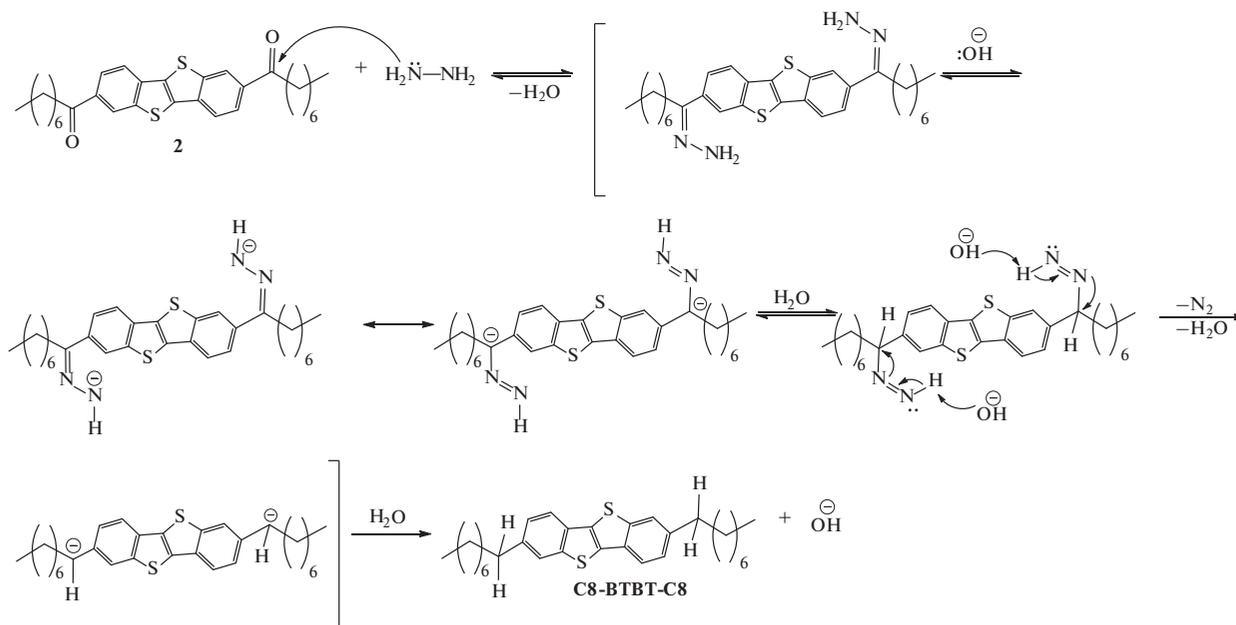
Второй способ – восстановление с использованием смеси LiAlH_4 и AlCl_3 в диэтиловом эфире – не дал положительных результатов. При использовании смеси мелкодисперсного LiAlH_4 и AlCl_3 в максимально сухом эфире (содержание воды ~ 18 ppm) восстановление проходило до образования побочного продукта 1,1'-(бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен-2,7-диил)бис(октан-1-ола) (**5**), что подтверждается данными ^1H ЯМР– спектроскопии (рис. 3). Следует обратить внимание, что после выделения 1,1'-(бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен-2,7-диил)бис(октан-1-ола) (**5**) и последующего восстановления в тех же условиях образовывался целевой **C8-ВТВТ-C8**, однако оптимизация условий с увеличением количества LiAlH_4 и AlCl_3 , вводимых на первой стадии, не изменило основного продукта реакции, а получить целевой **C8-ВТВТ-C8** не удалось.

Третий способ – восстановление с использованием $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ – оказался наиболее эффективным. Реакцию восстановления проводили при десятикратном избытке $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ к смеси исходного соединения **2** и щелочи в этиленгликоле, после чего реакционную смесь перемешивали при кипении в течение 4 ч. Контроль за полнотой прохождения реакции осуществляли с помощью ТСХ. В результате очистки методом флэш–хроматографии в толуоле был получен целевой **C8-ВТВТ-C8** с

выходом 89%. Предполагаемый механизм реакции показан на схеме 5.

На первом этапе реакции происходит образование гидразона, а затем гидразон-аниона в результате депротонирования конечного азота с помощью основания, что приводит к созданию новой углерод–водородной связи на углеродном конце в делокализованном анионе гидразона. Такой захват протона происходит согласованным образом с вызванным растворителем выделением второго протона на азотном конце. Заключительной стадией восстановления является распад диимидного аниона в присутствии воды, потеря молекулы азота, что приводит к образованию карбаниона, который подвергается быстрой и необратимой кислотно–щелочной реакции под действием воды с образованием алкана [36]. Согласно литературным данным [34], при недостатке щелочи возможно образование побочных продуктов реакции (моно– и дигидразидов), но в таком случае целевое соединение легко очищается с помощью колоночной хроматографии.

Восстановление монозамещенного соединения **3** проводили с использованием системы $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$. Для этого к суспензии алюмогидрида лития и AlCl_3 в диэтиловом эфире прикапывали раствор исходного соединения **3** в дихлорметане. Смесь перемешивали под аргоном при комнатной температуре в течение 15 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли

Схема 5. Предполагаемый механизм реакции восстановления соединения **2** по методу Кижнера—Вольфа.

методом ТСХ. Содержание воды в используемых растворителях составляло: в дихлорметане ~ 13 ppm, в диэтиловом эфире ~ 18 ppm. В результате был получен целевой **C8-BTVT** с выходом 82 % (схема 6).

Предполагаемый механизм реакции восстановления [37—39] приведен на схеме 7. На первом этапе образуется активный хлоралюмогидрид (HAlCl_2). Далее сольбилизованный ион лития атакует кислород с разрывом двойной связи и образованием положительного заряда на карбонильном углероде. После чего происходит нуклеофильное присоединение гидрид-аниона к электрофильному центру с последующим образованием комплекса с AlCl_2^+ . На следующем этапе происходит отщепление частицы состава $[\text{AlOCl}_2]^-$, что приводит к образованию карбокатиона, который в условиях недостатка гидрид-аниона способен к самопроизвольному отщеплению протона с образованием побочного

алкена (однако выделить такой продукт не удалось, что можно объяснить большим избытком HAlCl_2 в реакции). На заключительной стадии происходит присоединение гидрид-аниона к карбокатиону с получением целевого **C8-BTVT**.

Такой метод был также опробован для восстановления дизамещенного соединения **2**, однако осуществить восстановление в одну стадию не удалось. При использовании LiAlH_4 реакция протекает до образования промежуточного спирта **5** и дальнейшее восстановление не идет, несмотря на избыток смеси $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$.

Второй способ восстановления с использованием $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ оказался наиболее эффективным и для моноацилзамещенного ВТВТ. Прикапывали пятикратный избыток $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ к смеси исходного соединения **3** и щелочи в этиленгликоле. В результате очистки колоночной хроматографией на

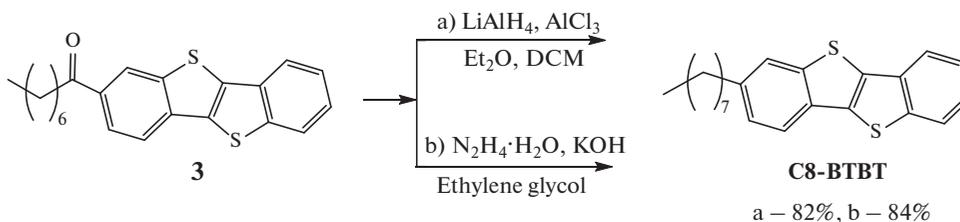
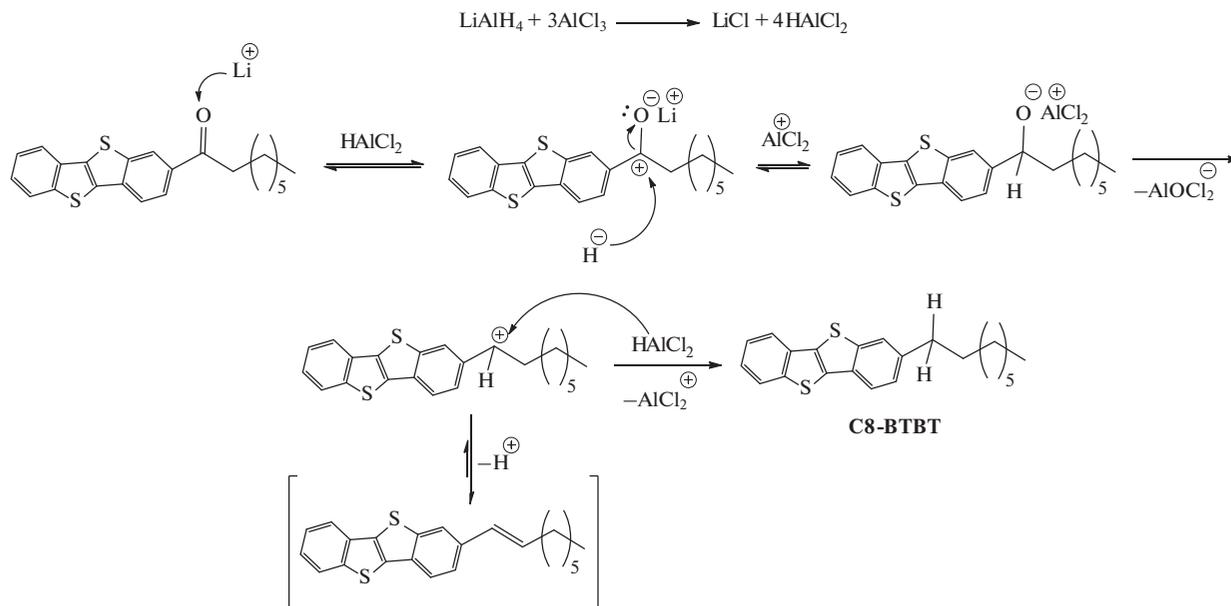
Схема 6. Синтез соединения **C8-BTVT**

Схема 7. Предполагаемый механизм реакции восстановления соединения **3** в смеси LiAlH_4 , AlCl_3



силикагеле в циклогексане был получен целевой **C8-BTBT** с выходом 84%.

Все полученные соединения охарактеризованы различными физико-химическими методами, включая ^1H - и ^{13}C - ЯМР спектроскопию и элементный анализ. В спектрах ^1H ЯМР целевых соединений **C8-BTBT** и **C8-BTBT-C8** наблюдается смещение триплета CH_2 -группы при бензольном кольце ВТВТ в область более сильного поля -2.74 м.д. по сравнению с триплетом при карбонильной группе (3.05 м.д.), а также смещение ароматических протонов в более сильное поле на ~ 0.6 м.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «Bruker WP-250 SY» на частоте 250 МГц с использованием сигнала $\text{DMSO}-d_6$ (2.49 м.д.) и ацетон- d_6 (2.04 м.д.) в качестве внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре «Bruker Avance II 300» на частоте 75 МГц. В случае спектроскопии ЯМР ^1H анализируемые соединения брали в виде 1%-ных растворов в CDCl_3 . В случае спектроскопии ЯМР ^{13}C анализируемые соединения брали в виде 5%-ных растворов в CDCl_3 . Затем спектры обрабатывались на компьютере с использованием программного обеспечения «ACD Labs».

Анализ методом геля-проникающей хроматографии (ГПХ) соединений проводили на хроматографической системе: Shimadzu с рефрактометром RID10AVP, диодной матрицей SPD-M10AVP, колонкой длиной 300 мм и диаметром 7.8 мм (300×7.8 мм) (Phenomenex, США), заполненной сорбентом the Phenogel (Phenomenex, США), размер пор 500 Å, температура термостатирования $-40^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$, элюент – тетрагидрофур (ТГФ).

В работе использовали коммерчески доступные реагенты: хлорид алюминия (Sigma-aldrich, 99%), алюмогидрид лития (Thermo Scientific, 98%), боргидрид натрия (Sigma-Aldrich, 98%), $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (Реахим, 99%), KOH (ЭККОС-1, ЧДА), Pd/C (Acros Organics, 5% Pd), сульфат натрия безводный (АО «Ленреактив», ХЧ). В качестве растворителей использовали перегнанный толуол (АО «Вектон», ЧДА), дихлорметан (АО «Вектон», ЧДА), тетрагидрофур (АО «ЭККОС-1», ХЧ), циклогексан («ЭККОС-1», ЧДА), диэтиловый эфир (АО «Вектон», ЧДА), этиленгликоль («ЭККОС-1», ХЧ), метанол (АО «База № 1 Химреактивов», ХЧ), водород класс Б (АО «Линде Газ Рус», 99.99%).

1,1'-(Бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен-2,7-дил)бис(октан-1-он) (2). Трехгорлую колбу объемом 1000 мл, воздушный холодильник и кран для ввода/вывода аргона из холодильника предва-

рительно сушили в сушильном шкафу при 150 °С и собирали горячими в токе аргона. Колбу, содержащую 5.02 г (20.9 ммоль) соединения **1**, вакуумировали и аргонировали 3 раза. Затем добавляли в реакционную смесь 500 мл сухого дихлорметана, охлаждали до 5 °С и прибавляли 6.97 г (52.3 ммоль) AlCl_3 . Полученную реакционную смесь перемешивали при 5 °С в течение 1 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до -78 °С и прикапывали 8.5 г (52.3 ммоль) октаноилхлорида. После окончания прикапывания реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч при низкой температуре (-78 °С), после чего охлаждающую баню убрали и оставляли при перемешивании до достижения комнатной температуры. После 14 ч перемешивания при комнатной температуре смесь выливали в 400 мл ледяной воды и 300 мл дихлорметана, промывали дистиллированной водой (3 \times 300 мл), объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 , после чего растворитель упаривали на ротационном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — горячий толуол, $R_f = 0,44$). Выход 6.90 г (67%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.89—0.92 м (6H), 1.25—1.44 м (16H), 1.79—1.85 м (4H), 3.05 т (4H, J 7.4 Гц), 7.80—8.07 м (4H), 8.50 д (2H, J 0.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 199.25, 143.00, 136.31, 135.92, 134.72, 132.94, 124.94, 124.57, 38.89, 31.75, 29.44, 29.15, 24.65, 22.61, 13.95. Найдено, %: С 73.16; Н 7.39; S 13.01. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 73.13; Н 7.36; S 13.02.

1-(Бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен-2-ил)октан-1-он (3). Трехгорлую колбу объемом 1000 мл, воздушный холодильник и кран для ввода/вывода аргона из холодильника предварительно сушили в сушильном шкафу при 150 °С и собирали в токе аргона. Готовили раствор 2.5 г (10.4 ммоль) соединения **1** в 300 мл сухого дихлорметана. После чего охлаждали реакционную смесь до -10 °С и прибавляли 1.67 г (12.5 ммоль) сухого AlCl_3 . Реакционную смесь перемешивали при -10 °С в течение 1 ч, после чего охлаждали до -70 °С. После охлаждения прикапывали 2.03 г (12.5 ммоль) октаноилхлорида. После окончания прикапывания реакционную массу перемешивали в течение 1 ч при низкой температуре (-70 °С). Контроль за ходом реакции осуществляли методами ТСХ и ГПХ. По-

сле окончания реакции в реакционную смесь прибавляли 10 мл дистиллированной воды. После этого реакционную смесь выливали в 200 мл ледяной воды и 100 мл дихлорметана. Полученную смесь промывали дистиллированной водой (3 \times 300 мл), объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 , после чего растворитель упаривали на ротационном испарителе при пониженном давлении. Полученный продукт очищали методом перекристаллизации из толуола. Выход 3.13 г (82%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.92—0.98 м (3H), 1.40—1.45 м (8H), 1.79—1.88 м (2H), 3.07 т (2H, J 7.3 Гц), 7.43—7.53 м (2H), 7.91—7.97 м (3H), 8.04—8.08 м (1H), 8.56 д (1H, J 1.5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 199.58, 143.02, 137.30, 136.31, 135.86, 134.88, 134.76, 134.47, 132.90, 124.82, 124.15, 121.98, 121.49, 38.92, 31.81, 29.43, 29.10, 22.76, 14.11. Найдено, %: С 72.12; Н 6.09; S 17.41. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{OS}_2$. Вычислено, %: С 72.09; Н 6.05; S 17.50.

2,7-Диоктилбензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен (С8-ВТВТ-С8). *И способ.* Трехгорлую колбу объемом 100 мл, обратный холодильник и кран для ввода/вывода аргона из холодильника предварительно сушили в сушильном шкафу при 150 °С и собирали горячими в токе аргона. Добавляли в реакционную колбу 1.00 г (2.0 ммоль) соединения **2** и 20 мл сухого ТГФ. Затем осторожно прибавляли 0.384 г (10 ммоль) NaNH_4 и 0.677 г (5.0 ммоль) AlCl_3 . Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре, затем нагревали до кипения и перемешивали еще в течение 26 ч. После завершения реакции добавляли 10 мл воды. Затем реакционную смесь выливали в 300 мл ледяной воды и 300 мл диэтилового эфира, после чего промывали дистиллированной водой (3 \times 200 мл), объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 , растворитель упаривали на ротационном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — толуол, $R_f = 0.87$). Выход 0.726 г (77%).

II способ. Трехгорлую колбу объемом 500 мл и обратный холодильник предварительно сушили в сушильном шкафу при 150 °С и собирали горячими в токе аргона. К раствору 2.34 г (4.7 ммоль) соединения **2** в 150 мл этиленгликоля при перемешивании прибавляли 0.91 г (16 ммоль) КОН. Реакционную массу нагревали до температуры кипения этиленгликоля

(197 °С) и прикапывали 3.5 мл (59 ммоль) 80%-ного раствора гидразина, затем смесь кипятили в течение 4 ч в токе аргона. После окончания реакции полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. Для продукта реакции смесь выливали в 300 мл ледяной воды с добавлением 16 мл (16 моль) 1М соляной кислоты и 300 мл диэтилового эфира. Органическую фракцию промывали дистиллированной водой (3 × 200 мл), объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄, растворитель упаривали на ротационном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – толуол), R_f = 0.87. Выход 1.96 г (89%), т.пл. = 109–111 °С (108–113 °С [40]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.85–0.90 м (6H), 1.21–1.32 м (20H), 1.63–1.71 м (4H), 2.75 т (4H, J 7.8 Гц), 7.28 с (2H), 7.70–7.78 м (4H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 142.35, 140.04, 132.49, 131.14, 125.80, 123.30, 121.04, 36.11, 31.88, 31.73, 29.49, 29.32, 29.26, 22.67, 14.12. Найдено, %: С 77.58; Н 8.72; S 13.78. C₃₀H₄₀S₂. Вычислено, %: С 77.53; Н 8.67; S 13.80.

2-Октилбензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен (С8-ВТВТ). *I способ.* Двугорлую (500 мл) и одnogорлые колбы сушили в сушильном шкафу при 150 °С, затем в двугорлой колбе в токе аргона готовили суспензию из 0.85 г (22.5 ммоль) алюмогидрида лития в 13 мл диэтилового эфира. В одnogорлой колбе готовили раствор 1.51 г (11.3 ммоль) хлорида алюминия в 20 мл диэтилового эфира, после чего прикапывали его к суспензии алюмогидрида лития. В отдельной колбе готовили раствор исходного соединения **3** (1,65 г, 4,5 ммоль) в 300 мл дихлорметана, а затем прикапывали к смеси алюмогидрида лития и хлорида алюминия. Реакционную смесь перемешивали в токе аргона при комнатной температуре в течение 15 ч. Затем реакционную смесь выливали в 200 мл ледяной воды и 100 мл дихлорметана. Полученную реакционную смесь промывали дистиллированной водой (3 × 200 мл), объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄, после чего растворитель упаривали на ротационном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – циклогексан, R_f = 0.75). Выход 1.30 г (82%).

II способ. Одnogорлую колбу объемом 250 мл и обратный холодильник предварительно сушили в сушильном шкафу при 150 °С и собирали горячими в токе аргона. К раствору 2.0 г (5.46 ммоль) соединения **3** в 100 мл этиленгликоля при перемешивании прибавляли 0.61 г (10.9 ммоль) КОН. Реакционную массу нагревали до температуры кипения этиленгликоля (197 °С) и прикапывали пятикратный избыток 1.66 мл (34.12 ммоль) 80%-ного раствора гидрата гидразина, после чего смесь кипятили в течение 4 ч в токе аргона. После окончания реакции полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. Для выделения продукта реакции смесь выливали в 220 мл ледяной воды с добавлением 8 мл (8.0 моль) 1М соляной кислоты и 220 мл диэтилового эфира. Полученную органическую фазу промывали дистиллированной водой (3 × 150 мл), объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄, после чего растворитель упаривали на ротационном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – циклогексан, R_f = 0.75). Выход 1.61 г (84%), т.пл. = 99–101 °С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.87–0.93 м (3H), 1.30–1.35 м (10H), 1.66–1.74 м (2H), 2.74 т (2H, J 7.8 Гц), 7.18–7.29 м (1H), 7.37–7.47 м (2H), 7.71–7.92 м (4H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 142.52, 142.41, 142.33, 140.04, 132.48, 125.80, 125.71, 123.30, 123.19, 122.80, 122.03, 121.95, 121.24, 121.10, 36.10, 31.90, 31.73, 29.49, 29.32, 29.26, 22.67, 14.12. Найдено, %: С 74.86; Н 6.93; S 18.16. C₂₂H₂₄S₂. Вычислено, %: С 74.95; Н 6.86; S 18.19.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен и оптимизирован синтез соединений **С8-ВТВТ** и **С8-ВТВТ-С8**, применяемых для изготовления различных устройств органической электроники. Получение целевых молекул осуществляли в 2 этапа – ацилирование ВТВТ по Фриделю–Крафтсу с последующим восстановлением кетогруппы. Лимитирующей стадией получения целевых соединений является реакция восстановления ацилзамещенных производных ВТВТ. В ходе работы были опробованы различные подходы к восстановлению, а именно – с использованием NaBH₄/AlCl₃, LiAlH₄/AlCl₃ и N₂H₄ × H₂O – и предложены возможные механизмы протекания реакций. Идентифицированы промежуточные продукты – 2,7-ди(окт-1-ен-1-ил)бензо[*b*]бензо[4,5]

тиено[2,3-*d*]тиофен и 1,1'-(бензо[*b*]бензо[4,5]тиено[2,3-*d*]тиофен-2,7-диил)бис(октан-1-ол), которые могут быть восстановлены до целевого соединения **C8-ВТВТ-C8**. Показано, что наиболее эффективным способом восстановления кетогрупп до алкана с образованием молекул **C8-ВТВТ** и **C8-ВТВТ-C8** является использование гидрата гидразина, поскольку в этом случае образуется минимальное количество побочных продуктов, а протекание реакции меньше зависит от качества растворителей и реактивов. Кроме того, установлено, что для восстановления монопроизводного **C8-ВТВТ** также подходит метод с использованием алюмогидрида лития, а для получения дизамещенного производного **C8-ВТВТ-C8** можно использовать боргидрид натрия, однако при длительном кипячении реакционной смеси образуется побочный продукт, требующий дополнительного восстановления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность с.н.с., к.х.н. Г.В. Черкаеву (ИСПМ РАН) за регистрацию спектров ЯМР ^1H и ^{13}C .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 19-73-30028.

ЯМР спектры регистрировали с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FFSM-2021-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bronstein H., Nielsen C.B., Schroeder B.C., McCulloch I. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 66–77. doi 10.1038/s41570-019-0152-9
2. Can A., Facchetti A., Usta H. *J. Mater. Chem. C*, **2022**, *10*, 8496–8535. doi 10.1039/d2tc00684g
3. Wong M.Y., Zysman-Colman E. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444. doi 10.1002/adma.201605444
4. Ma S., Zhang H., Feng K., Guo X. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200222. doi 10.1002/chem.202200222
5. Mei J., Diao Y., Appleton A. L., Fang L., Bao Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6724–6746. doi 10.1021/ja400881n
6. Wang Y., Zhang J., Zhang S., Huang J. *Polym. Int.* **2021**, *70*, 414–425. doi 10.1002/pi.6095
7. Шапошник П.А., Запуниди С.А., Шестаков М.В., Агина Е.В., Пономаренко С.А. *Успехи химии*, **2020**, *89* (12), 1483–1506 / Shaposhnik P.A., Zapunidi S.A., Shestakov M.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. *Russ. Chem. Rev.* **2020**, *89*, 1483–1506. doi 10.1070/RCR4973
8. Cortizo-Lacalle D., Gozálvez C., Olano M., Sun X., Melle-Franco M., Hueso L.E., Mateo-Alonso A. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5902–5905. doi 10.1021/acs.orglett.5b03099
9. Nguyen T.P., Roy P., Shim J.H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8658–8667. doi 10.1039/c7cp07044f
10. Minemawari H., Yamada T., Matsui H., Tsutsumi J., Haas S., Chiba R., Kumai R., Hasegawa T. *Nature* **2011**, *475*, 364–367. doi 10.1038/nature10313
11. Jiang C. *Crystals*, **2020**, *10*, 727. doi 10.3390/cryst10090727
12. Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. *Polym. Sci. Ser. C*, **2014**, *56*, 33–48. doi 10.1134/S1811238214010044
13. Сизов А.С., Агина Е.В., Пономаренко С.А. *Успехи химии*, **2018**, *87*, 1226–1264 / Sizov A.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, *87*, 1226–1264. doi 10.1070/RCR4839
14. He Y., Xu W., Murtaza I., Zhang D., He C., Zhu Y., Meng H. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 95149–95155. doi 10.1039/C6RA22999A
15. Chaeyoung Y.S., Ho D., Chae W., Earmme T., Kim C., Seo S.-Y. *Synth. Met.* **2022**, *285*, 117022. doi 10.1016/j.synthmet.2022.117173
16. Xie P., Liu T., Sun J., Yang J. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2200843. doi 10.1002/adfm.202200843
17. Borshchev O.V., Sizov A.S., Agina E.V., Bessonov A.A., Ponomarenko S.A. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 885–888. doi 10.1039/c6cc08654c
18. Сулейманова А.А., Таланов М.О., Масаев Д.Н., Прудников Н.В., Боршев О.В., Полинская М.С., Скородецкий М.С., Пономаренко С.А., Емельянов А.В., Демин В.А., Фейгин Л.А., Ерохин В.В. *Росс. нано-*

- технол.* **2021**, *16* (6), 787–792.
doi 10.1134/S1992722321060248
19. Prudnikov N.V., Malakhova Y.N., Emelyanov A.V., Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Polinskaya M.S., Peregudova S.M., Barteneva V.M., Demin V.A., Feigin L.A., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A., Erokhin V.V. *Phys. Status Solidi RRL*, **2022**, *16*, 2100471.
doi 10.1002/pssr.202100471
20. Trul A.A., Chekusova V.P., Polinskaya M.S., Kiselev A.N., Agina E.V., Ponomarenko S.A. *Sens. Actuators B Chem.* **2020**, *321*, 128609.
doi 10.1016/j.snb.2020.128609
21. Anisimov D.S., Chekusova V.P., Trul A.A., Abramov A.A., Borshchev O.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 10683.
doi 10.1038/s41598-021-88569-x
22. Takimiya K., Nakano M., Sugino H., Osaka I. *Synth. Met.* **2016**, *217*, 68–78.
doi 10.1016/j.synthmet.2016.02.018
23. Takimiya K., Osaka I., Mori T., Nakano M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1493–1502.
doi 10.1021/ar400282g
24. Ebata H., Izawa T., Miyazaki E., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H., Yui T., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15732–15733,
doi 10.1021/ja074841i
25. Elgazzara E., Ozdemirb M., Ustab H., Al-Ghamdic A. A., Dered A., El-Tantawya F., Yakuphanoglu F. *Synth. Met.* **2015**, *210*, 288–296.
doi 10.1016/j.synthmet.2015.10.008
26. Grigoriadis C., Niebel C., Ruzié C., Geerts Y.H., Floudas G. *J. Phys. Chem. B.* **2014**, *118*, 1443–1451.
doi 10.1021/jp412422e
27. Yuan Y., Giri G., Ayzner A.L., Zoombelt A.P., Mannsfeld S.C.B., Chen J., Nordlund D., Toney M.F., Huang J., Bao Z. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3005.
doi 10.1038/ncomms4005
28. Košata B., Kozmik V., Svoboda J., Novotaná Vanák P., Glogarvá M. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 603–610.
doi 10.1080/0267829031000097484
29. Amin A. Y., Reuter K., Meyer-Friedrichsen T., Halik M. *Langmuir*, **2011**, *27*, 15340–15344.
doi 10.1021/la203041x
30. Košata B., Kozmik V., Svoboda J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 645–664.
doi 10.1135/cccc20020645
31. Poimanova E.Y., Shaposhnik P.A., Anisimov D.S., Zavyalova E.G., Trul A.A., Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Vinnitskiy D.Z., Polinskaya M.S., Krylov V.B., Nifantiev N.E., Agina E.V., Ponomarenko S.A. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2022**, *14*, 16462–16476.
doi 10.1021/acsami.1c24109
32. Ono A., Suzuki N., Kamimura J. *Synthesis*, **1987**, *8*, 736–738.
doi 10.1055/s-1987-28068
33. Combe C.M.S., Biniek L., Schroedera C. B., McCulloch I., *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 538–541.
doi 10.1039/C3TC32058H
34. Li Y., Liu C., Lee M.V., Xu Y., Wang X., Shi Y., Tsukagoshi K. *J. Mater. Chem. C.* **2013**, *1*, 1352–1358.
doi 10.1039/c2tc00384h
35. Brown H.C., Rao B.C.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (24), 6423–6428.
doi 10.1021/ja01533a023
36. Taber D.F., Stachel S.J. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33* (7), 903–906.
doi 10.1016/s0040-4039(00)91571-5
37. Nystrom R.F., Berger C.R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (11), 2896–2898.
doi 10.1021/ja01544a075
38. Brown B.R., White A.M.S. *J. Chem. Soc.* **1957**, *759*, 3755–3757.
doi 10.1039/jr9570003755
39. Conover L.H., Tarbell D.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (8), 3586–3588.
doi 10.1021/ja01164a073
40. Xie P., Liu T., Sun J., Yang J. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 220084.
doi 10.1002/adfm.202200843P

Peculiarities of the Ketogroup Reduction in the Synthesis of Mono- and Dialkyl-Substituted Derivatives of Benzo[*b*]Benzo[4,5]-Thieno[2,3-*d*]Thiophene

I. O. Gudkova^a, E. A. Sorokina^a, E. A. Zaborin^a, M. S. Polinskaya^a,
O. V. Borshchev^a, and S. A. Ponomarenko^{a, b, *}

^a*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya, 70, Moscow, 117393 Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,
Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: ponomarenko@ispm.ru*

Received December 10, 2023; revised December 22, 2023; accepted December 24, 2023

Mono- and dioctyl-substituted benzo[*b*]benzo[4,5]-thieno[2,3-*d*]thiophene derivatives, **C8-BTBT** and **C8-BTBT-C8**, have been synthesized, widely used as organic semiconductors for the manufacture of various organic electronics devices. The preparation of target molecules was carried out in 2 stages: acylation of BTBT according to Friedel—Crafts and subsequent reduction of the ketogroup. Since the rate-limiting step in the preparation of such compounds is reduction, various approaches to the reduction of acyl-substituted BTBT derivatives have been investigated and possible mechanisms for these reactions have been proposed. It has been shown that the most effective reduction occurs using hydrazine hydrate.

Keywords: benzo[*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*d*]thiophene, ketone group reduction, Friedel—Crafts acylation reaction, organic semiconductors synthesis