



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004127972/04, 22.09.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.09.2004(30) Конвенционный приоритет:
23.09.2003 DE 10343873.4

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2006

(45) Опубликовано: 20.01.2010 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: Органикум. - М.: Мир, 1992, т.1, с.56-58.

Химическая энциклопедия. Под ред.

Н.С.ЗЕФИРОВА. - М., 1992, т.1, с.56-58.

JOAN HALFPENNY et al. J. Chem. Soc. Perkin
Trans.1, 2001, 2595-2603. RU 2214651,

20.10.2003. RU 2214075, 10.10.2003. WO

02079295, 10.10.2002. EP 1323763, 02.07.2003.

EP 0833352, 01.04.1998. EP 257573, 02.03.1988.

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные

поверенные Квашнин, Сапельников и

партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

БРАССАТ Лутц (DE),

КИРХМАЙЕР Штефан (DE)

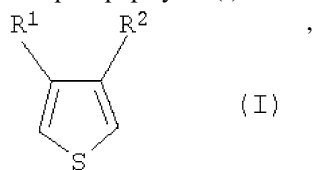
(73) Патентообладатель(и):

Х.К. Штарк ГмбХ (DE)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ТИОФЕНОВ, ОЧИЩЕННЫЕ СОГЛАСНО ЭТОМУ СПОСОБУ
ТИОФЕНЫ, ТИОФЕНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу очистки
жидких при комнатной температуре тиофенов
формулы (I) и может быть применен в
органическом синтезе, для получения
электропроводного полимера или
органического полупроводника.

Предложенный способ состоит в том, что
тиофен формулы (I)

где R¹ и R² означают водород,
необязательно прерванный 1-5 атомами О

и/или S C₁₋₂₀ алкил, C₁₋₂₀ алкокси или R¹ и R²
вместе означают необязательно замещенные

C₁₋₂₀ диоксиалкиленовую или

C₆₋₂₀ диоксиариленовую группы, осаждают в
виде твердого вещества из раствора в
изобутил-метилкетоне, хлороформе,
метилхлориде, толуоле, метаноле,
пропанол, этаноле, ацетоне, изопропанол,
н-бутаноле, втор.бутаноле,
диметилформамиде, метил-третбутиловом
эфире, тетрагидрофуране, диэтиловом эфире,
гексане, пентане или их смесях в соотношении
растворитель:тиофен от 0,01:1 до 10:1,
охлажденном до температуры, по меньшей
мере, на 10°C ниже температуры плавления

подлежащего очистке тиофена в чистом виде, с последующим отделением тиофена фильтрацией при пониженной температуре.

Технический результат - разработка нового эффективного способа очистки низкоплавких тиофенов. 4 н. и 10 з.п., ф-лы.

RU 2 3 7 9 3 1 0 C 2

RU 2 3 7 9 3 1 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07D 495/04 (2006.01)*C07D 333/10* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004127972/04, 22.09.2004**(24) Effective date for property rights:
22.09.2004(30) Priority:
23.09.2003 DE 10343873.4(43) Application published: **10.03.2006**(45) Date of publication: **20.01.2010 Bull. 2**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**BRASSAT Lutts (DE),
KIRKhMAJER Shtefan (DE)**

(73) Proprietor(s):

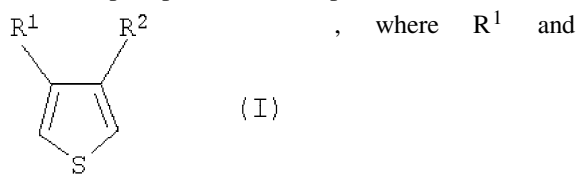
Kh.K. Shtark GmbKh (DE)

(54) METHOD OF PURIFYING THIOPHENES, THIOPHENES PURIFIED USING SAID METHOD, THIOPHENES AND USE THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of purifying thiophenes of formula (I) which are liquid at room temperature and can be used in organic synthesis to produce an electroconductive polymer or an organic semiconductor. The proposed method involves precipitation of thiophene of formula (I)



R^2 represent hydrogen, optionally broken by 1-5 O and/or S atoms C_{1-20} alkyl, C_{1-20} alkoxy, or R^1 and R

2 together represent optionally substituted C_{1-20} dioxyalkylene or C_{6-20} dioxyarylene group, where the thiophene is precipitated from a solution in isobutyl-methylketone, chloroform, methylene chloride, toluene, methanol, propanol, ethanol, acetone, isopropanol, n-butanol, fluorobutanol, dimethylformamide, methyl-tertbutyl ether, tetrahydrofuran, diethyl ether, hexane, pentane or mixtures thereof in ratio solvent : thiophene ranging from 0.01:1 to 10:1, cooled to temperature at least 10°C below melting point of the thiophene being purified in pure form, with subsequent separation of thiophene by filtration at low temperature.

EFFECT: design of a new efficient method of purifying low-melting thiophenes.

14 cl, 2 ex

Изобретение относится к способу очистки жидких при комнатной температуре тиофенов, к очищенным согласно этому способу тиофенам, к тиофенам и их применению.

Тиофены используют, например, для получения электропроводных полимеров. При этом особенный интерес представляют поли(3,4-алкилендиокситиофены), такие как описаны, например, в европейской заявке на патент EP-A 339340. Эти соединения отличаются особыми свойствами, такими как высокая электропроводность, высокая прозрачность и долговременная превосходная стабильность. Поэтому они находят все большее применение в технике в качестве органических электропроводных полимеров. Так, в качестве важных областей применения описываются, например, печатные платы со сквозными отверстиями, антистатическая отделка фотографических пленок и использование в качестве электродов или твердых электролитов в конденсаторах с твердым электролитом.

Важной предпосылкой к получению органических электропроводных полимеров является высокая чистота исходных веществ, необходимых для их получения. Примеси, содержащиеся в исходных веществах, могут оказать настолько сильное негативное влияние, что полимеризация либо не происходит, либо происходит очень медленно или не полностью, либо она ускоряется в неконтролируемой степени. Вследствие этого время переработки этих мономеров может сильно снизиться, в результате чего они уже являются неприемлемыми в процессах переработки.

Кроме того, свойства полученных полимеров также могут быть подвергнуты негативному влиянию, например, в результате присутствия примеси собственная окраска полученного полимера изменится отрицательно и, как следствие, ухудшится его прозрачность, являющаяся важной для использования полимеров, например, в качестве прозрачных электропроводных или антистатических покрытий.

Примеси, которые также способны к полимеризации, могут войти в структуру полимера и в результате заметно снизить его электропроводность. Другим негативным действием примесей может стать то, что примеси могут понизить порядок электропроводных слоев, что приведет к ухудшению электропроводности, так как после полимеризации примеси концентрируются на поверхности полимера и в результате создается нежелательное переменное сопротивление, вследствие чего функция электропроводного слоя ограничивается, либо примеси отрицательно влияют на долговременную стабильность электропроводного полимера, если они, например, инициируют реакцию электропроводного полимера с кислородом и этим значительно ухудшают свойства полимера.

Поэтому необходимые для получения органических электропроводных полимеров исходные вещества, которые, как правило, получают химическим превращением сырья, перед их использованием подвергают очистке.

Специалисту известен ряд операций очистки, принципиально пригодных для очистки мономеров для полимеризации их в органические электропроводные полимеры. Такими методами очистки являются, например, дистилляция (перегонка), сублимация, экстракция, кристаллизация, хроматография и адсорбция. Эти методы очистки с давних пор известны специалисту и описаны в обычных учебниках.

Жидкие при комнатной температуре тиофены, пригодные для получения электропроводных полимеров, имеют особенное значение благодаря их легкой способности к переработке в жидкой форме. При очистке этих тиофенов специалисту предлагаются методы очистки, используемые для жидких веществ, преимущественно, дистилляция, которую осуществляют также в промышленном масштабе, экстракция и

хроматография.

Дистилляционная очистка тиофенов, используемых в качестве мономеров для получения электропроводных полимеров, известна, например, из европейской заявки на патент EP-A 1142888. Как указывается в европейской заявке EP-A 1142888, число и количество побочных продуктов может быть снижено посредством оптимизации условий реакции и может быть достигнута степень чистоты, например, 3,4-этилендиокситиофенов до 97,7%. Однако в европейской заявке EP-A 1142888 отмечается, кроме того, что для дальнейшей очистки необходима дополнительная экстракция, чтобы удалить водорастворимые побочные продукты и достигнуть степени чистоты свыше 99%. При этом синтезе 3,4-этилендиокситиофена в качестве побочного компонента, то есть примеси, выступает, преимущественно, 3,4-диметокситиофен. К тому же, дистилляционное отделение соединений возможно лишь тогда, когда они по своей точке кипения явно, то есть более чем на 1°C, отличаются от подлежащих разделению компонентов. Чем меньше отличие в температурах кипения, тем больше затраты на аппаратуру для отделения, в результате чего подобное разделение не может уже проводиться экономично. Так как замещенные тиофены, такие, например, как алкилендиокситиофены, преимущественно, подвергают дистилляции при пониженном давлении, то различие в температурах кипения уменьшается еще больше, что дополнительно повышает затраты на разделение.

Особенную трудность представляет собой очистка 3,4-алкилендиокситиофенов, особенно 3,4-этилендиокситиофена, содержащих в качестве примеси 3,4-диметокситиофен. Так, например, осаждающийся при синтезе 3,4-этилендиокситиофенов 3,4-диметокситиофен отделяют с очень высокими затратами, так как его молекулярная масса отличается лишь на два звена, а структура характеризуется очень близким подобием, что делает очистку дистилляцией с некоторой степенью чистоты уже не экономичной. Однако 3,4-диметокситиофен как примесь имеет тот недостаток, что при полимеризации он входит в структуру полимера и, таким образом, может оказать отрицательное влияние на свойства полимера, например, на его электропроводность.

Известна также хроматографическая очистка тиофенов, используемых в качестве мономера для получения электропроводных полимеров. В международной заявке WO-A 02/79295 описывается получение жидких и твердых хиральных алкилендиокситиофенов, а в примерах упоминается очистка хроматографией на диоксиде кремния. Полученные согласно международной заявке WO-A 02/79295 соединения имеют после очистки степень чистоты до 99,7%. Однако хроматографическое разделение также страдает недостатками. Так, для его осуществления требуется большое количество растворителей, так как подлежащие отделению соединения должны находиться в очень разбавленной форме для достижения желаемого эффекта разделения. Кроме того, хроматографическое разделение не может осуществляться посредством простого аппарата в непрерывном процессе, поэтому получают лишь небольшое количество желаемого очищенного тиофена. Непрерывный процесс разделения до сих пор был связан с чрезвычайно большими затратами на аппаратуру, вследствие чего такая очистка тиофенов уже не может осуществляться экономично.

Известна также и описана в международной заявке WO-A 02/79295 классическая перекристаллизация, при которой твердые при комнатной температуре тиофены переводят в раствор при повышенной температуре, чаще всего с обратным потоком

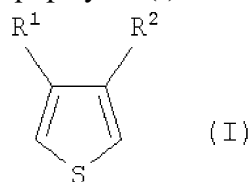
растворителя, а затем опять выкристаллизовывают охлаждением для очистки тиофенов, используемых в качестве мономеров для получения электропроводных полимеров, однако она ограничена тиофенами, твердыми при комнатной температуре.

Для кристаллизации жидких тиофенов может также использоваться особый вид кристаллизации. Этот специфический вид кристаллизации - кристаллизации в расплаве, описана, например в N.Wynn, Chem. Engineering (1986), 93(8), 26-27 и в J.Ulrich und H.C.Bülow, Editor(s): Myerson, Allan S. "Handbook of Industrial Crystallization (2-nd Edition)" (2002), 161-179. Кристаллизация в расплаве основана, по существу, на том, что жидкое вещество охлаждают до образования расплава, из которого выкристаллизовывается лишь вещество, подлежащее очистке. В идеальном случае после кристаллизации отделяются все примеси, содержащиеся в маточном растворе. При необходимости, подвергнутое кристаллизации вещество нагревают настолько, что связанные с продуктом примеси могут быть удалены вместе с частью расплавляемого затем вещества. Однако этот способ ограничен веществами или смесями веществ, содержащими большое количество примесей, которые могут отделяться в жидком виде. Небольшое количество примесей может быть удалено этим способом лишь не экономично, так как должно быть отделено совместно большое количество желаемого соединения, чтобы отмыть небольшое количество примесей. К тому же кристаллизация из расплава является критичной в отношении температуры ее проведения и поэтому аппаратно затратной.

Поэтому существует еще потребность в способе очистки жидких при комнатной температуре тиофенов, в котором достигается чрезвычайно высокая чистота, преимущественно свыше 99,9%, и который лишен вышеописанных недостатков.

Поставленная задача решается способом согласно пункту 1 формулы изобретения. Предпочтительные варианты осуществления способа по изобретению изложены в зависимых пунктах формулы изобретения.

Объектом настоящего изобретения является способ очистки тиофенов общей формулы (I):



в которой

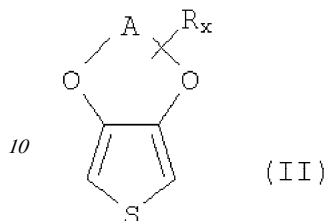
R¹ и R², независимо друг от друга, означают водород; при необходимости, замещенную, при необходимости, прерванную 1-5 атомами кислорода и/или серы алкильную группу с 1-20 атомами углерода или оксиалкильную группу с 1-20 атомами углерода; или R¹ и R² вместе означают, при необходимости, замещенную диоксиалкиленовую группу с 1-20 атомами углерода или диоксиариленовую группу с 1-20 атомами углерода,

отличающийся тем, что выбирают жидкий при комнатной температуре тиофен общей формулы (I) и осаждают в виде твердого вещества из раствора в растворителе или смеси растворителей охлаждением либо введением в охлажденный растворитель или смесь растворителей, либо в охлажденный раствор такого же тиофена при температуре ниже температуры плавления тиофена и отделяют.

В рамках настоящего изобретения под жидкими при комнатной температуре тиофенами подразумевают такие тиофены, которые имеют точку плавления ниже (+40)°C, предпочтительно ниже (+30)°C.

В рамках настоящего изобретения комнатной температурой может быть температура от 10 до 40°C, предпочтительно от 15 до 30°C, особенно предпочтительно от 18 до 25°C.

В качестве тиофенов общей формулы (I) очистке способом по настоящему изобретению, предпочтительно, подвергают соединения общей формулы (II):



в которой

15 A означает, при необходимости, замещенный алкиленовый радикал с 1-5 атомами углерода или ариленовый радикал с 1-12 атомами углерода, предпочтительно, при необходимости, замещенный алкиленовый радикал с 2-3 атомами углерода;

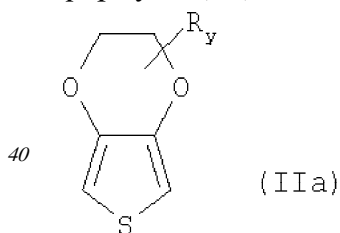
R означает прямоцепочечный или разветвленный, при необходимости, замещенный алкильный радикал с 1-18 атомами углерода, предпочтительно, прямоцепочечный или разветвленный, при необходимости, замещенный алкильный радикал с 1-14 атомами углерода; при необходимости, замещенный циклоалкильный радикал с 5-12 атомами углерода; при необходимости, замещенный арильный радикал с 6-14 атомами углерода; при необходимости, замещенный аралкильный радикал с 7-18 атомами углерода; при необходимости, замещенный гидроксиалкильный радикал с 1-4 атомами углерода, предпочтительно, при необходимости, замещенный гидроксиалкильный радикал с 1-2 атомами углерода; или гидроксильный радикал;

x означает целое число от 0 до 8, предпочтительно от 0 до 6, особенно предпочтительно от 0 до 1 и

30 в случае, если несколько радикалов R связаны с A, то они могут быть одинаковыми или различными.

Общую формулу (II) следует понимать так, что заместитель R в ней может быть x раз связан с алкиленовым или ариленовым радикалом A.

Предпочтительными соединениями общей формулы (II) являются соединения общей формулы (IIa):



в которой

45 R имеет значение, указанное в общей формуле (II), а y означает 0, 1, 2, 3 или 4.

В рамках настоящего изобретения алкиленовые радикалы с 1-5 атомами углерода A являются метиленом, этиленом, н-пропиленом, н-бутиленом или н-пентиленом.

Ариленовые радикалы с 1-12 атомами углерода A в рамках настоящего изобретения могут являться, например, фениленом, нафтиленом, бензилиденом или

50 антраценилиденом. Алкил с 1-18 атомами углерода в рамках изобретения представляют собой прямоцепочечные или разветвленные алкильные радикалы с 1-18 атомами углерода, такие, например, как метил, этил, н- или изо-пропил, н-, изо-, втор.- или трет.бутил, н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 1-этилпропил,

1,1-диметилпропил, 1,2-диметилпропил, 2,2-диметилпропил, н-гексил, н-гептил, н-октил, 2-этилгексил, н-нонил, н-децил, н-ундецил, н-додецил, н-тридецил, н-тетрадецил, н-гексадецил или н-октадецил. Алкильные группы с 1-20 атомами углерода, кроме того, охватывают, например, н-нонадецил и н-эйкозил. Циклоалкилы с 5-12 атомами углерода в рамках настоящего изобретения означают циклоалкильные радикалы с 5-12 атомами углерода, например, такие как циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил или циклодецил. Арилы с 5-14 атомами углерода означают арильные радикалы с 5-14 атомами углерода, например, такие как фенил или нафтил, а аралкилы с 7-18 атомами углерода означают аралкильные радикалы с 7-18 атомами углерода, например, такие как бензил, о-, м-, п-толил, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-ксилил или мезитил. Оксиалкилы с 1-20 атомами углерода в рамках настоящего изобретения представляют собой оксиалкильные радикалы с 1-20 атомами углерода, например, такие как метокси, этокси, н- или изо-пропилокси, изо-, н-, втор.- или трет.бутокси, н-пентилокси, 1-метилбутилокси, 2-метилбутилокси, 3-метилбутилокси, 1-этилпропилокси, 1,1-диметилпропилокси, 1,2-диметилпропилокси, 2,2-диметилпропилокси, н-гексилокси, н-гептилокси, н-октилокси, 2-этилгексилокси, н-нонилокси, н-децилокси, н-ундецилокси, н-додецилокси, н-тридецилокси, н-тетрадецилокси, н-гексадецилокси, н-октадецилокси, н-нонадецилокси или эйкозилокси. Вышепредставленное перечисление служит примерами иллюстрации изобретения и не должно рассматриваться как ограничение его. В качестве возможных других заместителей алкиленовых или ариленовых радикалов А могут являться многочисленные органические группы, например, алкильные, циклоалкильные, арильные, галогеновые, простые эфирные, простые тиоэфирные, дисульфидные, сульфоксидные, сульфоновые, сульфонатные, амино-, альдегидные, кето-, сложноэфирные группы карбоновых кислот, группы карбоновых кислот, карбонатные, карбоксилатные, циано-, алкилсилановые и алкоксисилановые группы, а также карбоксиламидные группы.

Поскольку подлежащие очистке тиофены имеют один или несколько стереоцентров, то речь может идти о рацемате, чисто энантиомерных или чисто диастереомерных соединениях либо об обогащенных энантиомерами либо диастереомерами соединениях. Под обогащенным энантиомерами соединением подразумевают соединение с избытком энантиомеров свыше 50%. Под обогащенным диастереомерами соединением подразумевают соединение с избытком диастереомеров свыше 30%. Однако речь может идти также о любой смеси диастереомеров.

Подлежащие очистке тиофены перед очисткой способом по изобретению предпочтительно имеют чистоту свыше 70%, особенно предпочтительно свыше 90%.

Подлежащие очистке тиофены общих формул (I), (II) или (IIa) получают известным специалисту способом. Такой способ получения описан, например, в европейской заявке на патент EP-A 1142888.

В качестве растворителя используют такие растворители, в которых растворяются подлежащие очистке тиофены и которые имеют достаточно низкую точку плавления, предпочтительно, ниже $(-40)^{\circ}\text{C}$. В качестве пригодного растворителя, например, могут быть названы изобутил-метилкетон, хлороформ, метиленхлорид, толуол, метанол, пропанол, этанол, ацетон, изопропанол, н-бутанол, втор.бутанол, диметилформамид, метил-трет. бутиловый эфир, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, гексан или пентан.

Предпочтительными растворителями являются полярные растворители. При этом особенно предпочтительными растворителями являются спирты. Наиболее

предпочтительными являются метанол или этанол.

Речь может идти также о смеси двух или нескольких растворителей. При этом предпочтительными являются смеси из одного или нескольких спиртов, при необходимости, с одним или несколькими другими растворителями. При этом не обязательно, чтобы каждый из отдельных растворителей растворял тиюфен и имел соответствующую низкую точку плавления, но только смесь должна обладать этими свойствами. Особенно предпочтительна смесь двух спиртов, наиболее предпочтительна смесь метанола и этанола.

Растворитель смешивают с тиюфеном в соотношении от 0,01:1 до 10:1, предпочтительно в соотношении от 0,3:1 до 3:1, наиболее предпочтительно в соотношении от 1:1.

Новый способ осуществляют, например, таким образом, что подлежащие очистке тиюфены и, по меньшей мере, один растворитель подают для их объединения в любой последовательности, и либо растворитель перед подачей для объединения с тиюфеном, либо раствор, полученный во время или после подачи для объединения, охлаждают до температуры, при которой образуется смесь твердого вещества и жидкости, смесь твердого вещества и жидкости затем, при необходимости, перемешивают, а затем отделяют твердое вещество.

Предпочтительно, либо растворитель перед подачей для объединения с тиюфеном, либо раствор, полученный во время или после подачи для их объединения, охлаждают до температуры, которая, по меньшей мере, на 10°C, предпочтительно, по меньшей мере, на 20°C ниже температуры плавления подлежащего очистке тиюфена в чистом виде. Особенно предпочтительно, охлаждают до температуры 0°C или ниже, наиболее предпочтительно, до температуры (-15)°C или ниже.

Новый способ может, например, осуществляться таким образом, что тиюфен растворяют в растворителе (или в растворителях), а затем этот раствор охлаждают, по меньшей мере, до тех пор, пока не выпадет или не выкристаллизуется очищенный тиюфен.

При этом тиюфен может растворяться в растворителе или в растворителях при температуре выше точки плавления тиюфена. Предпочтительной при этом является температура между 0°C и (+40)°C. Наиболее предпочтительной является температура между (+15)°C и (+25)°C.

Полученный раствор из растворителя и тиюфена затем охлаждают. При этом раствор охлаждают до тех пор, пока из раствора не высадится тиюфен в виде твердого вещества или не выкристаллизуется. Предпочтительно, раствор охлаждают до температуры, которая, по меньшей мере, на 20°C ниже температуры плавления чистого тиюфена. Особенно предпочтительно охлаждение до температуры (-15)°C или до температуры ниже (-15)°C.

Раствор, предпочтительно, охлаждают с такой скоростью, что тиюфен выкристаллизовывается в течение от нескольких минут до нескольких часов. При этом предпочтительным является охлаждение до желаемой температуры в течение приблизительно одного часа.

Охлаждение может создаваться внешним охлаждением или также введением инертной охлаждающей среды. Предпочтительно, охлаждение достигается посредством внешнего охлаждения.

Во время фазы охлаждения тиюфен осаждается из раствора в виде твердого вещества, например, в виде кристаллов. При этом полученное твердое вещество содержит тиюфен в виде чистого вещества или оно может состоять из смеси либо

растворителя (или растворителей) и тиюфена.

В качестве альтернативы новый способ может проводиться таким образом, что жидкий тиюфен дозируют в уже охлажденный растворитель, смесь растворителей или в охлажденный раствор тиюфена.

При этом растворитель охлаждают до температуры, которая, по меньшей мере, на 20°C ниже температуры плавления чистого тиюфена. Особенно предпочтительно охлаждение до температуры (-15)°C или до температуры ниже (-15)°C.

Затем жидкий тиюфен дозируют в охлажденный растворитель, предпочтительно, в течение от нескольких минут до нескольких часов. При этом скорость дозирования выбирают такой, чтобы тиюфен не осаждался или не выкристаллизовывался слишком быстро и чтобы при этом примеси не включались бы в твердое вещество.

Предпочтительно, время дозирования составляет, по меньшей мере, 1 час. Но в зависимости от количества тиюфена, который необходимо дозировать, может быть достаточным также и время дозирования менее одного часа. Полученное твердое вещество может также содержать тиюфен в виде чистого вещества, или оно может состоять из смеси или из растворителя (растворителей) и тиюфена.

Предпочтительно, полученную суспензию затем дополнительно перемешивают в течение от одной минуты до пяти часов. Особенно предпочтительным при этом является дополнительное перемешивание в течение приблизительно трех часов.

Дополнительное перемешивание проводят при температуре, которая, по меньшей мере, на 20°C ниже температуры плавления чистого тиюфена. При этом предпочтительной является температура (-15)°C или температура ниже (-15)°C.

Затем осажденный или выкристаллизовавшийся продукт отделяют известными методами. Предпочтительно, это отделение осуществляют фильтрацией. Фильтрацию можно проводить при нормальном давлении или при пониженном давлении.

Фильтрацию, предпочтительно, осуществляют посредством способного к темперированию фильтровального агрегата и проводят ее таким образом, чтобы подлежащий фильтрованию продукт во время фильтрации находился в виде твердого вещества. Фильтрацию проводят при температуре между 0°C и (-20)°C.

Предпочтительно, фильтрацию осуществляют при температуре (-15)°C или при температуре ниже (-15)°C.

После этого полученное твердое вещество может быть подвергнуто промывке одним или несколькими растворителями, чтобы удалить остатки примесей из фильтровального осадка. Для этого, предпочтительно, используют полярный растворитель. Особенно предпочтительно, используют спирты, при необходимости, в смеси друг с другом и/или с другими растворителями. Особенно предпочтительно, твердое вещество промывают этанолом, или метанолом, или их смесью.

В случае, когда фильтровальные осадки промывают для удаления остатков закрепившихся в них примесей, целесообразно охлаждать моющее средство, то есть используемый для промывок растворитель, чтобы уменьшить растворимость повышенного количества очищенного тиюфена в моющем средстве. Моющее средство имеет при промывке температуру менее 0°C. Предпочтительно, моющее средство охлаждают для промывки до температуры (-15)°C или ниже.

Полученное затем твердое вещество нагревают до температуры выше точки плавления тиюфена в течение времени между 5 минутами и 5 часами.

Предпочтительно, твердому веществу дают расплавиться в течение 1 часа.

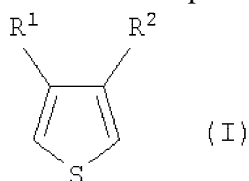
После плавления расплавленное твердое вещество еще содержит остатки используемого для кристаллизации растворителя или остатки моющего средства. Эти

остатки могут быть удалены известными специалисту методами, например, простой дистилляцией. При дистилляции растворитель передистиллируют. Дистилляцию можно проводить при нормальном давлении или при пониженном давлении.

Предпочтительно, ее проводят при пониженном давлении и при температуре между 30°C и 150°C, предпочтительно, между 50°C и 100°C.

Полученный таким образом остающийся внизу тиофен после полной отгонки растворителя имеет чистоту, по меньшей мере, 99,50%, предпочтительно, по меньшей мере, 99,9%. Поэтому другим объектом изобретения является очищенный тиофен, полученный способом по изобретению, который имеет чистоту, по меньшей мере, 99,50%. Например, тиофены, синтезированные при использовании 3,4-диметокситиофенов или при синтезе которых осаждался в качестве побочного продукта 3,4-диметокситиофен, после очистки способом по изобретению содержали менее 0,05 мас.% 3,4-диметокситиофена. Традиционными способами очистки, такими, например, как простая дистилляция, подобное низкое содержание 3,4-диметокситиофена либо не достигается, либо достигается только при очень высоких потерях выхода желаемого тиофена.

Так как тиофены названной чистоты не известны, то другим объектом изобретения является тиофен общей формулы (I):



в которой

R^1 и R^2 , независимо друг от друга, означают водород; при необходимости замещенную, при необходимости, прерванную 1-5 атомами кислорода и/или серы алкильную группу с 1-20 атомами углерода или оксиалкильную группу с 1-20 атомами углерода; или R^1 и R^2 вместе означают, при необходимости, замещенную диоксиалкиленовую группу с 1-20 атомами углерода или диоксиариленовую группу с 1-20 атомами углерода,

отличающийся тем, что он имеет чистоту, по меньшей мере, 99,50 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 99,9 мас. %.

Высоко чистым тиофеном, особенно предпочтительно, является 3,4-этилендиокситиофен.

Особенно предпочтительным является также тиофен вышеназванной формулы (I), характеризующийся тем, что тиофен имеет содержание диметокситиофена менее 0,05% масс..

Все данные по чистоте, если не утверждается иное, даны в массовых процентах.

Остающийся внизу после дистилляции тиофен также может быть подвергнут передистилляции для отделения следов окрашивающих примесей. Как правило, при этом получают бесцветные на глаз тиофены. Дистилляцию тиофена, предпочтительно, также осуществляют при пониженном давлении.

В зависимости от используемого количества растворителя по отношению к количеству используемого тиофена и в зависимости от температуры при осаждении и, при необходимости, при промывках может быть получено, например, до 70%, предпочтительно до 90%, особенно предпочтительно до 95% и наиболее предпочтительно почти 100% используемого тиофена в очищенном виде. При необходимости, остаточная часть используемого тиофена остается в маточном

растворе, то есть, например, в отделенном при фильтровании фильтрате, либо, при необходимости, она остается растворенной в моющем средстве. Так как желательна рекуперация почти 100% используемого тиюфена в очищенной форме, то способ очистки в предпочтительном его варианте проводят таким образом, что маточный раствор предшествующей стадии осаждения или кристаллизации и/или моющее средство в виде растворителя или вместе с растворителем повторно используют в способе для очистки дополнительного количества тиюфенов.

Способ по изобретению обеспечивает очистку тиюфенов в простом процессе. К тому же продукты получают с хорошим выходом.

Очищенные способом по изобретению тиюфены благодаря их высокой степени чистоты превосходно пригодны для получения электропроводных полимеров или для получения органических полупроводников, которые годятся, например, для изготовления конденсаторов, печатных плат, антистатических покрытий, прозрачных электропроводных покрытий, дисплеев, электрохромных стекол и интегральных полупроводниковых схем. Это применение является другим объектом настоящего изобретения.

В качестве соединений, которые могут быть очищены способом по изобретению, можно назвать, например, следующие соединения:

3,4-этилендиокситиюфен; 3,4-метилендиокситиюфен;
 R,S-3,4-(1'-гидроксиметил)этилендиокситиюфен;
 5-3,4-(1'-гидроксиметил)этилендиокситиюфен;
 R-3,4-(1'-гидроксиметил)этилендиокситиюфен;
 3,4-(2'-гидрокси)пропилендиокситиюфен; 3,4-(1'-метил)этилендиокситиюфен;
 3,4-(3'-трет.бутил)-бензодиокситиюфен; 3,4-(1'-н-гексил)этилендиокситиюфен;
 3,4-(1'-этил)-этилендиокситиюфен; 3,4-(1'-н-пропил)этилендиокситиюфен;
 3,4-(1'-бутил)-этилендиокситиюфен; тиено[3,4-b]-1,4-оксатиин;
 3,4-этилендиокситиюфен-1-метил-N-метилкарбамат;
 3,4-этилендиокситиюфен-1-метил-N-этилкарбамат;
 3,4-этилендиокситиюфен-1-метил-N-гексилкарбамат;
 3,4-этилендиокситиюфен-1-метил-N-фенилкарбамат;
 3,4-этилендиокситиюфен-1-метил-N-толилкарбамат;
 (3,4-этилендиокситиюфен-1-метил)метиловый эфир;
 (3,4-этилендиокситиюфен-1-метил)этиловый эфир;
 (3,4-этилендиокситиюфен-1-метил)пропиловый эфир;
 (3,4-этилендиокситиюфен-1-метил)гексиловый эфир; 3-гексилтиюфен; 3-октилтиюфен.

Примеры

Пример 1:

Очистка 3,4-этилендиокситиюфена

1800 г 3,4-этилендиокситиюфена с чистотой 98,4% и содержанием 3,4-диметокситиюфена 0,3%, а также слегка желтоватой окраски перемешивали в стакане для сульфатирования с 2400 мл этанола. Раствор охлаждали посредством внешнего охлаждения до температуры (-15)°C и перемешивали при (-15)°C в течение 3 часов. Образованное твердое вещество отделяли посредством нутч-фильтра и промывали предварительно охлажденным до (-15)°C этанолом. Фильтровальный осадок нагревали до (+20)°C. В дистилляционном аппарате, состоящем из питающей колбы, дистилляционного мостика и конденсационной колбы, отгоняли сначала растворитель при давлении 16 гПа (1 гектоПа = 10² Па) и при температуре 50°C, а затем 3,4-этилендиокситиюфен при температуре 90°C и давлении 16 гПа.

Получили 1374 г 3,4-этилендиокситиофена (76% от теоретического выхода) с чистотой 100%. Бесцветный продукт больше не содержал 3,4-диметокситиофена.

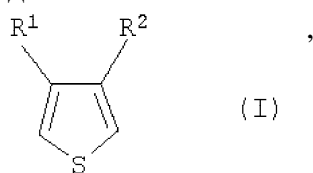
Пример 2:

Очистка 3,4-этилендиокситиофена

1800 г 3,4-этилендиокситиофена с чистотой 70% и содержанием 3,4-диметокситиофена 0,3%, а также слегка темно-коричневой окраски перемешивали в стакане для сульфатирования с 1800 мл этанола. Раствор охлаждали посредством внешнего охлаждения до температуры (-23)°C и перемешивали при (-23)°C в течение 3 часов. Образованное твердое вещество отделяли посредством нутч-фильтра и промывали предварительно охлажденным до (-15)°C этанолом. Отделенный фильтровальный осадок нагревали до (+20)°C. В дистилляционном аппарате, состоящем из питающей колбы, дистилляционного мостика и конденсационной колбы, отгоняли сначала растворитель при давлении 12 гПа и при температуре 50°C, а затем 3,4-этилендиокситиофен при температуре 90°C и давлении 12 гПа. Получили 718 г 3,4-этилендиокситиофена (55% от теоретического выхода) с чистотой 99,2%. Бесцветный продукт больше не содержал 3,4-диметокситиофена.

Формула изобретения

1. Способ очистки тиофенов общей формулы (I) с температурой плавления от 10 до 40°C:



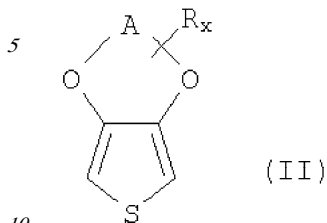
в которой R¹ и R², независимо друг от друга, означают водород; при необходимости, прерванную 1-5 атомами кислорода и/или серы алкильную группу с 1-20 атомами углерода или алкоксигруппу с 1-20 атомами углерода; или R¹ и R² вместе означают, при необходимости, замещенную диоксиалкиленовую группу с 1-20 атомами углерода или диоксиариленовую группу с 6-20 атомами углерода, где заместители при алкиленовом или ариленовом звене выбраны из алкила с 1-18 атомами углерода, циклоалкила с 5-12 атомами углерода, арила с 6-14 атомами углерода, аралкила с 7-18 атомами углерода, гидроксильной группы с 1-4 атомами углерода, гидроксильной, или представляют собой такие органические группы, как простые эфирные, простые тиоэфирные, сложноэфирные группы карбоновых кислот, а также карбоксиламидные группы,

отличающийся тем, что тиофен осаждают в виде твердого вещества из раствора в растворителях, выбранных из изобутилметилкетона, хлороформа, метилхлорида, толуола, метанола, пропанола, этанола, ацетона, изопропанола, н-бутанола, втор.бутанола, диметилформамида, метил-третбутилового эфира, тетрагидрофурана, диэтилового эфира, гексана, пентана или их смесей, взятых в соотношении растворитель: тиофен от 0,01:1 до 10:1, охлажденного до температуры, по меньшей мере, на 10°C ниже температуры плавления подлежащего очистке тиофена в чистом виде,

причем либо охлаждают предварительно полученный раствор тиофена, либо тиофен растворяют в охлажденном растворителе, затем осажденный или выкристаллизовавшийся продукт отделяют от растворителя фильтрацией при пониженной температуре таким образом, чтобы подлежащий фильтрованию продукт

во время фильтрации находился в виде твердого вещества.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве тиофена общей формулы (I) используют соединение общей формулы (II)



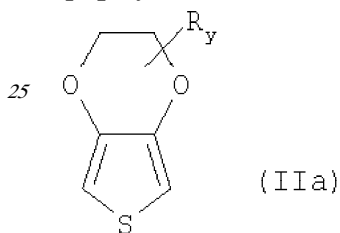
в которой А означает, при необходимости, замещенный алкиленовый радикал с 1-5 атомами углерода или ариленовый радикал с 6-12 атомами углерода;

15 R означает прямоцепочечный или разветвленный алкильный радикал с 1-18 атомами углерода, циклоалкильный радикал с 5-12 атомами углерода, арильный радикал с 6-14 атомами углерода, аралкильный радикал с 7-18 атомами углерода, гидроксиалкильный радикал с 1-4 атомами углерода или гидроксильный радикал;

x означает целое число от 0 до 8, и

20 в случае, когда несколько радикалов R связаны с А, они могут быть одинаковыми или различными.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве тиофена общей формулы (I) используют соединение общей формулы (IIa)



в которой R имеет значение, указанное в п.2, а y означает 0, 1, 2, 3 или 4.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве тиофена общей формулы (I) используют соединение общей формулы (IIa), в которой R имеет значение, указанное в п.2, а y означает 0 или 1.

35 5. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве растворителя используют один или несколько спиртов, при необходимости, в смеси с одним или несколькими другими отличными от спиртов растворителями, предпочтительно, этанол и/или метанол.

40 6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что сначала подают растворитель, или смесь растворителей, или раствор тиофена и охлаждают до температуры, при которой при добавлении жидкого тиофена образуется смесь из твердого тиофена и раствора, а затем в растворитель или смесь растворителей добавляют жидкий тиофен.

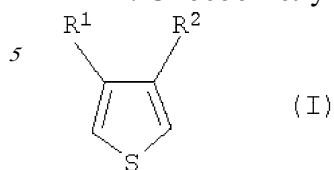
45 7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что перед добавлением тиофена раствор тиофена или поданный растворитель, соответственно, поданную смесь растворителей охлаждают до температуры, которая, по меньшей мере, на 20°C ниже точки плавления тиофена формулы (I).

50 8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что выделение твердого тиофена из раствора осуществляют при температуре, которая, по меньшей мере, на 20°C ниже точки плавления тиофена формулы (I).

9. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что, при необходимости, присутствующий в выкристаллизованном тиофене остаточный растворитель удаляют на последующей стадии очистки, предпочтительно, дистилляцией тиофена.

10. Способ получения тиафена с чистотой, по меньшей мере, 99,50%, путем очистки тиафена способом по одному из пп.1-9.

11. Способ получения тиафена формулы (I)



10 с чистотой, по меньшей мере, 99,50%, путем очистки тиафена формулы (I), где R¹ и R² имеют значения, определенные в п.1, способом по одному из пп.1-9.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что получают 3,4-этилендиокситиафен чистоты, по меньшей мере, 99,50%.

15 13. Способ по п.11 или 12, отличающийся тем, что очищенный тиафен содержит менее 0,05 мас.% примеси диметокситиафена.

14. Применение способа по одному из пп.10-13 к тиафену, используемому для получения электропроводного полимера или органического полупроводника, особенно, в качестве материала для изготовления конденсаторов или печатных плат.