

М. В. Маркова, Е. Ю. Шмидт, Л. В. Морозова, И. В. Татарина,
Г. Ф. Прозорова, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов*

2-АРИЛАЗО-1-ВИНИЛПИРРОЛЫ: ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПРОТОННЫХ И АПРОТОННЫХ КИСЛОТ

2-Арилазо-1-винилпирролы реагируют с протонными (CF_3COOH , HCl) и апротонными (BF_3) кислотами, образуя с выходами до 73% олигомерные глубокоокрашенные продукты, состоящие из растворимой (в бензоле, хлороформе) и нерастворимой фракций. По данным ЯМР ^1H и ИК спектроскопии, олигомеризация проходит главным образом по 1-винильной группе с частичным вовлечением пиррольного кольца. Процесс сопровождается захватом катализирующих кислот азогруппой, что приводит к глубокой поляризации элементарного звена с переносом положительного заряда в пиррольное кольцо, которое, таким образом, становится способным к дальнейшим превращениям со сшивкой олигомерных цепей. Полученные олигомеры обладают электропроводностью 10^{-13} – 10^{-9} См/см, которая повышается до $4.8 \cdot 10^{-6}$ См/см при иодировании продуктов парами иода.

Ключевые слова: апротонные и протонные кислоты, 2-арилазо-1-винилпирролы, электропроводящие олигомеры.

В последнее время наблюдается резкий рост числа публикаций, посвящённых синтезу, свойствам и использованию арилазопиррольных красителей, в том числе полимерных. Повышенное внимание к этому классу соединений связано с уникальными электропроводящими, люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами [1, 2], что делает их перспективными предшественниками материалов для передовых технологий – полисопряжённых полимеров с узкой запрещённой зоной [3], фотосенсибилизаторов для солнечных батарей [4, 5], запоминающих устройств [6], сенсоров [7] и биомаркеров [8]. Опубликованы сообщения о получении полисопряжённых электропроводящих материалов электрополимеризацией арилазопирролов [9–11].

Несмотря на значительные достижения в области химии арилазопирролов, их 1-винильные производные остаются малоизученными. В то же время введение винильного заместителя в молекулу арилазопирролов принципиально повышает их синтетический потенциал и, следовательно, расширяет возможности практического использования.

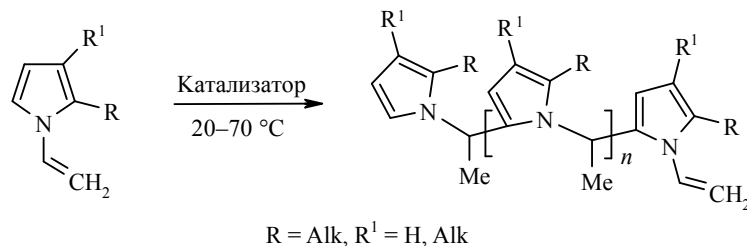
Недавно нами был разработан общий высокоэффективный метод синтеза 2-арилазо-1-винилпирролов азосочетанием доступных 1-винилпирролов [12–17] с солями арилдиазония [18]. По нашим данным [18, 19], 2-арилазо-1-винилпирролы способны к радикальной полимеризации, в том числе за счёт радикалов, образующихся при термическом распаде азогруппы. При этом с выходами до 92% образуются глубокоокрашенные парамагнитные электропроводящие полимеры [19].

В настоящей статье обсуждаются предварительные результаты изучения реакции ряда 2-арилазо-1-винилпирролов с протонными и апротонными кислотами.

Как известно [20–23], 1-винилпирролы под действием кислот подвергаются своеобразной олигомеризации с участием винильной группы и пиррольного

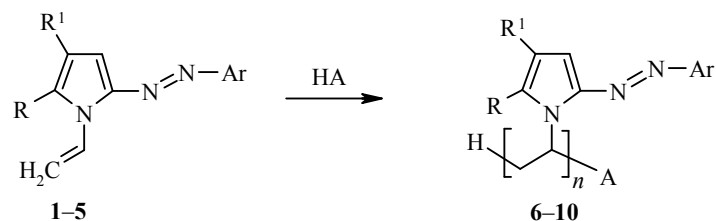
кольца, образуя олигомеры необычного строения с регулярным чередованием пиррольных и этилиденовых групп в основной цепи (схема 1).

Схема 1



Нами показано, что в отличие от 1-винилпирролов, не содержащих азогруппы, 2-арилазо-1-винилпирролы **1–5** в присутствии как протонных (CF₃COOH, HCl), так и апротонных (BF₃) кислот (НА) вступают в реакцию олигомеризации по винильной группе, образуя олигомеры **6–10** (схема 2, табл. 1).

Схема 2



1, 2, 5–7, 10 Ar = Ph; **3, 8** Ar = C₆H₄OEt-*p*; **4, 9** Ar = C₆H₄Br-*p*;
1, 6 R = R¹ = H; **2, 3, 7, 8** R+R¹ = (CH₂)₄; **4, 9** R = Me, R¹ = H; **5, 10** R = Ph, R¹ = H

Таблица 1

Условия и результаты олигомеризации 2-арилазо-1-винилпирролов **1–5***

Пиррол	Катализатор**, мас. %	Концентрация мономера, моль/л	Т. реакции, °С	Олигомер	Выход**, %	
					Общий	Растворимая фракция
1	Me ₃ SiCl, 2.0	2.226	20	6a	20	5
	LiBF ₄ ·ДМЭ, 1.0	0.827	70	6b	39	8
	BF ₃ ·OEt ₂ , 2.0	2.226	20	6c	16	6
2	CF ₃ COOH, 1.0	1.749	40	7a	24	5
	LiBF ₄ ·ДМЭ, 1.0	0.648	70	7b	73	50
	LiBF ₄ ·ДМЭ, 0.5	0.648	70	7c	44	34
	LiBF ₄ ·ДМЭ, 0.1	0.648	70	7d	35	23
	BF ₃ ·OEt ₂ , 1.0	0.280	20	7e	16	10
3	LiBF ₄ ·ДМЭ, 1.0	0.552	70	8a	42	32
	BF ₃ ·OEt ₂ , 1.0	0.239	20	8b	13	11
4	BF ₃ ·OEt ₂ , 1.0	0.243	20	9	6	3
5	LiBF ₄ ·ДМЭ, 1.0	0.597	70	10	31	18

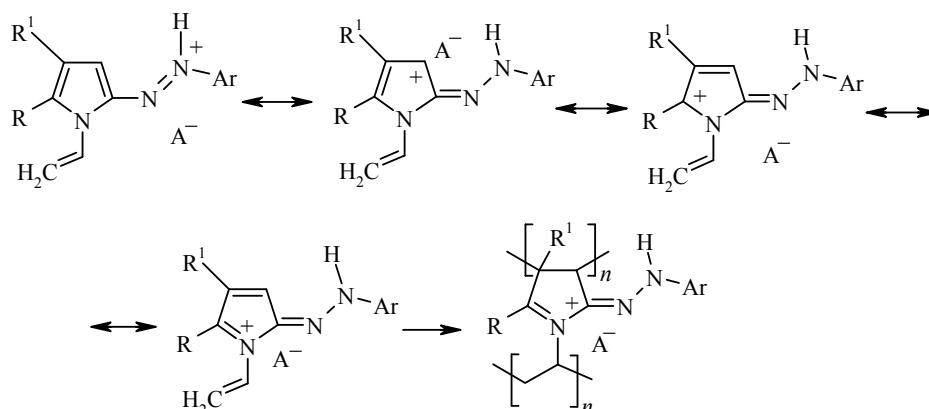
* Условия олигомеризации: бензол (соединения **6a,c, 7a,e, 8b** и **9**) и 1,2-диметоксиэтан (соединения **6b, 7b–d, 8a** и **10**); продолжительность реакции 48 ч (соединения **6a,c** и **7a**) и 72 ч (соединения **6b, 7b–e, 8a,b, 9** и **10**).

** По отношению к исходному пирролу **1–5**.

В присутствии CF_3COOH или Me_3SiCl (генератора HCl под действием следов влаги) образуются олигомеры (**6a** и **7a**, табл. 1) – глубокоокрашенные порошки, состоящие из растворимой в бензоле, хлороформе и нерастворимой фракций, общий выход которых составил 20 и 24% соответственно. Элементный анализ образцов, полученных в присутствии Me_3SiCl , показал наличие в них хлора (1–2%), который, согласно схеме 2, должен входить в состав концевых групп, а также сопровождать в качестве аниона протонированные азогруппы и другие катионоидные фрагменты олигомеров (схема 3).

Невысокие выходы олигомеров (табл. 1), по-видимому, обусловлены частичной дезактивацией катализирующих кислот за счёт их связывания азогруппой. Известно, что 2-арилазо-1-винилпирролы протонируются CF_3COOH по анилиновому атому азота арилазогруппы с образованием обладающего пониженной кислотностью протонированного иминиевого фрагмента ($=\text{N}^+\text{H}$), [12, 24, 25] (схема 3). Кроме того, положительный заряд последнего может оказывать сильное электроноакцепторное влияние на пиррольный цикл и, в конечном счёте, на 1-винильную группу, понижая её чувствительность к атаке протоном, т. е. её активность в катионной полимеризации. В силу структурной особенности пирролов **1–5** положительный заряд протонированной азогруппы может легко передаваться по цепи сопряжения в пиррольное кольцо, резко изменяя его реакционную способность (схема 3).

Схема 3

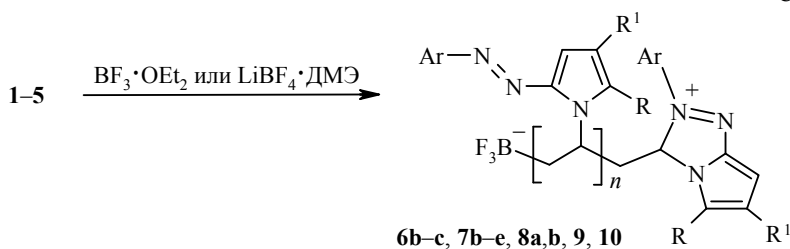


Поляризованные таким образом катионы протонированных пирролов **1–5** с нарушенной ароматичностью пиррольного кольца могут участвовать в дальнейших реакциях олигомеризации по связи 3–4 пиррольного кольца.

Аналогично проходит олигомеризация пирролов **1–5** в присутствии апротонной кислоты BF_3 , которая вводится в реакцию в виде эфирата или системы $\text{LiBF}_4 \cdot \text{ДМЭ}$ и способна медленно генерировать BF_3 при нагревании [26]. В этом случае обрыв цепи, по-видимому, осуществляется за счёт атаки макрокатиона на азогруппу (схема 4).

Выходы олигомеров **6b,c**, **7b–e**, **8a,b**, **9**, **10** составили 13–73% (табл. 1). Повышенный выход олигомеров **6b**, **7b–d**, **8a**, **10**, полученных в присутствии системы $\text{LiBF}_4 \cdot \text{ДМЭ}$ при 70 °С, может быть обусловлен дополнительным вкладом радикальной олигомеризации, инициируемой, как было показано ранее [19], термическим распадом (60–80 °С) азогруппы пирролов.

По данным элементного анализа, олигомеры **6b,c**, **7b–e**, **8a,b**, **9** и **10** содержат в своем составе фтор (1.6–2.4%), что согласуется со схемой 4.



Факт олигомеризации пирролов **1–5** по винильным группам подтверждается данными ЯМР ^1H и ИК спектров олигомеров **6–10**. В спектрах ЯМР ^1H отсутствуют сигналы протонов винильной группы (4.5–4.8, 6.7–6.8 м. д.), имеющиеся в спектрах исходных соединений [13], но наблюдаются широкие слабые сигналы протонов фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ олигомерной цепи (2.3, 3.2–3.5 м. д.), отсутствуют сигналы группировки $\text{CH}-\text{CH}_3$ (1.6–1.9 и 5.3–5.8 м. д.), характерные для альтернирующих олигомеров 1-винилпирролов, образующихся в присутствии кислот (схема 1) [20, 21, 23].

Протоны заместителей Ph и Ar проявляются в виде широких сигналов в области 7.7–7.8 (*орто*-положение по отношению к азогруппе) и 7.1–7.5 м. д., которые частично перекрываются сигналами протонов пиррольного кольца (6.6–7.1 м. д.). Характерной особенностью спектров ЯМР ^1H олигомеров **6–10** является пониженная интенсивность сигналов протонов пиррольного кольца (по сравнению с интенсивностью аналогичных сигналов в олигомерах тех же пирролов **1–5**, полученных при радикальном иницировании [19]). Это свидетельствует об участии пиррольных колец в процессах олигомеризации с образованием сшитых структур, что косвенно подтверждается наличием в олигомерах нерастворимой фракции.

В ИК спектрах олигомеров **6–10** все полосы уширены, что характерно для полимерных структур: в них сохраняются полосы валентных колебаний C–H пиррольных и бензольных колец (3066–3020 см $^{-1}$) [12], азогруппы (1625–1638 см $^{-1}$) [18], пиррольных и бензольных остовов (1600–1590 см $^{-1}$, 1510–1490, 1480–1450, 1400–1370 см $^{-1}$) [12]. Присутствуют полосы неплоскостных деформационных колебаний связи C–H бензольного (830–760 см $^{-1}$) и пиррольного (700–690 см $^{-1}$) колец [12, 27, 28].

В спектрах олигомеров **6a–c** и **10**, не имеющих алкильных заместителей, наблюдаются полосы фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ олигомерной цепи в области 2980–2860 см $^{-1}$, которые в спектрах олигомеров **7a–e** – **9** перекрываются с поглощением групп CH_3 и CH_2 . Характеристические полосы 1-винильной группы [12] попадают в область поглощения других фрагментов исходных мономеров и в данном случае не могут быть использованы для аналитических целей.

Все полученные олигомеры окисляются на воздухе и содержат в своём составе кислород. В ИК спектрах появляются полосы в области 1680–1736 и 3400–3300 см $^{-1}$, характерные для C=O и OH групп соответственно. По данным элементного анализа, суммы содержания элементов всегда меньше 100%, что, по-видимому, связано с наличием кислорода. Это согласуется с недавно отмеченным беспрецедентно лёгким автоокислением метильных групп исходных пирролов с образованием гидроксильных и альдегидных групп [29, 30].

Электропроводность (σ) некоторых олигомеров (растворимая фракция)
2-арилазо-1-винилпирролов

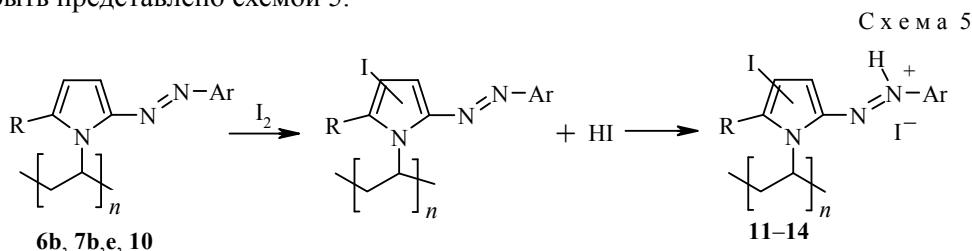
Олигомер	σ , См/см	Содержание I ₂ в олигомере, %
6b*	$8.0 \cdot 10^{-13}$	–
7b	$5.2 \cdot 10^{-9}$	–
7e	$5.6 \cdot 10^{-12}$	–
10	$1.6 \cdot 10^{-11}$	–
После допирования иодом (78 ч)		
11	Не определяли – стал смолообразным	46.23
12	$4.8 \cdot 10^{-6}$	55.87
13	$6.3 \cdot 10^{-8}$	42.39
14	Не определяли – стал смолообразным	45.29

* Нерастворимая фракция.

В случае олигомеров **6** и **10**, не содержащих алкильных заместителей, окислению, по-видимому, подвергается само пиррольное кольцо (обычно также легко окисляющееся на воздухе [31–33]) и/или замещённая полиэтиленовая цепь. Таким образом, элементарные звенья олигомеров **6–10** после обработки их на воздухе, вероятно, включают кислородсодержащие фрагменты.

Синтезированные олигомеры являются органическими полупроводниками с электропроводностью $8.0 \cdot 10^{-13}$ – $5.2 \cdot 10^{-9}$ См/см (для образцов **6b**, **7b,e**, **10**, табл. 2), после иодирования парами I₂ их электропроводность возрастает с $5.2 \cdot 10^{-9}$ до $4.8 \cdot 10^{-6}$ См/см (для образцов **7b** и **12** соответственно).

Содержание иода в олигомерах достигает 55% (табл. 2), что примерно соответствует вхождению одной молекулы иода в каждое мономерное звено. В ИК спектрах появляются полосы в области 580–540 см⁻¹, характерные для валентных колебаний C–I группы [27, 34]. Иодирование олигомеров может быть представлено схемой 5.



Синтезированные реакционноспособные олигомеры могут быть использованы для получения полупроводниковых композиций, в частности, как активные макромономеры или связующие полимерных электродов перезаряжаемых источников тока на основе электропроводящих полимеров (полианилина, полипиррола или политиофенов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений зарегистрированы в таблетках KBr на спектрометре Bruker Vertex 70. Спектры ЯМР ¹H записаны на приборе Bruker DPX-400 (400 МГц) в CDCl₃, внутренний стандарт ГМДС ($\delta = 0.05$ м. д.).

Исходные 2-арилазо-1-винилпирролы **1–5** получены азосочетанием 1-винилпирролов с солями арилдазония [12] и очищены перекристаллизацией из *n*-гексана (контроль чистоты по спектрам ЯМР ¹H). Т. пл., ЯМР ¹H, ИК, УФ спектры соединений **1–5**

соответствуют данным, приведённым в [18]. Бензол очищен по методике [35], ДМЭ – перегонкой над металлическим Na; Me₃SiCl, CF₃COOH, BF₃·OEt₂ – дистилляцией. Комплекс LiBF₄·ДМЭ получен по методике [26].

Электропроводность олигомеров **6b**, **7b,e**, **10–14** определена стандартным тераометром Е6-13А. Исследуемые образцы приготовлены в виде таблеток прессованием под давлением 700 кг/см². Допирование олигомеров иодом проведено диффузионным способом в газовой фазе.

Реакция 1-винил-2-фенилазо-4,5,6,7-тетрагидро-1H-индола (2) с LiBF₄·ДМЭ (синтез олигомера 7b). В ампулу загружают 0.10 г (0.4 ммоль) пиррола **2**, добавляют 0.5 мл ДМЭ, через полученный ярко-красный раствор по капилляру барботируют аргон, затем при встряхивании прибавляют 0.13 г 0.8% раствора LiBF₄ в ДМЭ (1 мас. % по отношению к пирролу **2**). Ампулу запаивают и выдерживают 72 ч при 70 °С. Реакционная смесь приобретает тёмно-красную окраску и расслаивается. В неё добавляют 0.2 мл бензола, пропускают газообразный NH₃ в течение ~1 мин и отфильтровывают осадок чёрного цвета. После высушивания в вакууме получают 0.023 г (23%) штифта, неплавкого и не растворимого в органических растворителях полимера. Фильтрат выливают в 15 мл *n*-гексана, выпавший продукт промывают *n*-гексаном и сушат в вакууме. Получают 0.05 г (50%) порошка тёмно-коричневого цвета, растворимого в бензоле и хлороформе, т. пл. 205–210 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3056, 2931, 2857, 1636, 1597, 1570, 1494, 1447, 1400, 1325, 1295, 1154, 1130, 1050, 1025, 1000, 879, 835, 757, 694, 656, 623, 417. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.73–1.81 (H-5,6); 2.42–2.44 (H-4,7); 3.20–3.50 (CH); 6.60–6.80 (H-3); 7.10–7.50 (H-3, H-4,5 Ph); 7.70–7.80 (H-2,6 Ph). Найдено, %: С 68.86; Н 6.14; F 1.63; N 13.51; зола – следы. C₁₆H₁₇N₃O. Вычислено, %: С 71.89; Н 6.41; N 15.72.

Аналогично получают другие олигомеры (табл. 1).

Синтез иодированного олигомера 12. Тёмно-коричневый порошок олигомера **7b** (табл. 1, растворимая фракция), распределяют на стекле тонким слоем и выдерживают 78 ч в закрытом эксикаторе с кристаллами иода на дне. По данным элементного анализа продукт **12** содержит 55.87% I₂ (табл. 2).

Аналогично иодируют образцы олигомеров **6b**, **7e**, **10** и получают их иодированные производные **11**, **13**, **14** соответственно (табл. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-00158), Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-3230.2010.3), Комиссии Европейских сообществ (Седьмая рамочная программа, проект PolyZion, грант 226655).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Chyla, S. Kucharski, R. Janik, J. Sworakowski, M. Bienkowski, *Thin Solid Films*, **284**, 496 (1996).
2. Y. Li, B. O. Patrick, D. Dolphin, *J. Org. Chem.*, **74**, 5237 (2009).
3. Z. Zhu, Y. Wang, Y. Lu, *Macromolecules*, **36**, 9585 (2003).
4. J. A. Mikroyannidis, M. S. Roy, G. D. Sharma, *J. Power Sources*, **195**, 5391 (2010).
5. J. A. Mikroyannidis, G. D. Sharma, S. S. Sharma, Y. K. Vijay, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 1520 (2010).
6. Y. Ishida, J. Murata, JP Pat. Appl. 6145544; *Chem. Abstr.*, **121**, 282311 (1994).
7. E. Wagner-Wysiecka, E. Luboch, M. Kowalczyk, J. F. Biernat, *Tetrahedron*, **59**, 4415 (2003).
8. T. Yamaguchi, I. Shioji, A. Sigimoto, Y. Komoda, H. Nakajima, *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.*, **1289**, 110 (1996).
9. P. J. Langley, F. J. Davis, G. R. Mitchell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2229 (1997).
10. P. Audebert, S. Sadki, F. Miomandre, P. Hapiot, K. Chane-Ching, *New J. Chem.*, **27**, 798 (2003).

11. P. Audebert, K. Kamada, K. Matsunaga, K. Ohta, *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 62 (2003).
12. Б. А. Трофимов, А. И. Михалева, *N-Винилпирролы*, Наука, Новосибирск, 1984.
13. B. A. Trofimov, in *Pyrroles. Part Two: The Synthesis, Reactivity, and Physical Properties of Substituted Pyrroles*, R. A. Jones (Ed.), Wiley, New York, 1992, vol. 48, p. 131.
14. E. Abele, E. Lukevics, *Heterocycles*, **53**, 2285 (2000).
15. R. J. Tedeschi, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd ed., R. A. Meyers (Ed.), Acad. Press, San Diego, 2001, vol. 1, p. 55.
16. *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, Z. Rappoport, J. F. Liebman (Eds.), Wiley, Chichester, 2008, p. 241.
17. B. A. Trofimov, A. I. Mikhaleva, E. Yu. Schmidt, L. N. Sobenina, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **99**, 209 (2010).
18. B. A. Trofimov, E. Yu. Schmidt, A. I. Mikhaleva, A. M. Vasil'tsov, A. B. Zaitsev, N. S. Smolyanina, E. Yu. Senotrusova, A. V. Afonin, I. A. Ushakov, K. B. Petrushenko, O. N. Kazheva, O. A. Dyachenko, V. V. Smirnov, A. F. Schmidt, M. V. Markova, L. V. Morozova, *Eur. J. Org. Chem.*, 4021 (2006).
19. Б. А. Трофимов, М. В. Маркова, Л. В. Морозова, Е. Ю. Шмидт, Е. Ю. Сенотрусова, Г. Ф. Мячина, Ю. А. Мячин, Т. И. Вакульская, А. И. Михалева, *Высокомолекуляр. соединения*, **49Б**, 2200 (2007).
20. B. A. Trofimov, L. V. Morozova, M. V. Sigalov, A. I. Mikhaleva, M. V. Markova, *Makromol. Chem.*, **188**, 2251 (1987).
21. Л. В. Морозова, А. И. Михалева, М. В. Маркова, Л. Н. Собенина, Б. А. Трофимов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 423 (1996).
22. B. A. Trofimov, M. V. Markova, L. V. Morozova, A. I. Mikhaleva, *ARKIVOC*, ix, 24 (2001).
23. B. A. Trofimov, M. V. Markova, L. V. Morozova, A. I. Mikhaleva, L. N. Sobenina, O. V. Petrova, T. I. Vakul'skaya, G. F. Myachina, K. B. Petrushenko, *Synth. Met.*, **160**, 1539 (2010).
24. Е. Ю. Шмидт, Е. Ю. Сенотрусова, И. А. Ушаков, Н. И. Процук, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов, *Журн. орган. химии*, **43**, 1502 (2007).
25. E. Yu. Schmidt, E. Yu. Senotrusova, I. A. Ushakov, A. I. Mikhaleva, B. A. Trofimov, *Tetrahedron*, **65**, 4855 (2009).
26. Б. А. Трофимов, Л. В. Морозова, И. В. Татарина, М. Я. Хилько, Н. И. Иванова, А. И. Михалева, Т. А. Skotheim, *Высокомолекуляр. соединения*, **44Б**, 2048 (2002).
27. Б. В. Иоффе, Р. Р. Костиков, В. В. Разин, *Физические методы определения строения органических молекул*, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1976.
28. К. Наканиси, *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*, Мир, Москва, 1965, с. 28.
29. Б. А. Трофимов, Е. Ю. Шмидт, Е. Ю. Сенотрусова, И. А. Ушаков, А. И. Михалева, *Журн. орган. химии*, **45**, 1579 (2009).
30. E. Yu. Schmidt, E. Yu. Senotrusova, I. A. Ushakov, O. N. Kazheva, O. A. Dyachenko, G. G. Alexandrov, A. V. Ivanov, A. I. Mikhaleva, B. A. Trofimov, *ARKIVOC*, ii, 352 (2010).
31. Г. Фишер, Г. Орт, *Химия пирролов*, ОНТИ, Ленинград, 1937, т. 1, с. 153.
32. A. Gossauer, *Die Chemie der Pyrrole*, Springer-Verlag, Berlin, 1974, с. 149.
33. R. A. Jones, G. P. Bean, *The Chemistry of Pyrroles*, Acad. Press, London, New York, 1977, p. 209.
34. E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.
35. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, *Органические растворители, физические свойства и методы очистки*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1958.

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия
e-mail: boris_trofimov@iioch.irk.ru

Поступило 21.12.2010
После доработки 16.03.2011