

50

На правах рукописи

**СЕНОТРУСОВА**  
Елена Юрьевна

**2-АРИЛАЗО-1-ВИНИЛПИРРОЛЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**

Специальность 02 00 03 – органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



*Сенотрусова*

Иркутск – 2007

Работа выполнена в Иркутском институте химии им А Е Фаворского  
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор химических наук  
Шмидт Елена Юрьевна

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор  
Корчевин Николай Алексеевич

кандидат химических наук, доцент  
Розенцвейг Игорь Борисович

Ведущая организация

Иркутский государственный университет

Защита состоится 11 декабря 2007 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 003 052 01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии им А Е Фаворского СО РАН по адресу 664033, Иркутск, ул Фаворского, 1

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского института химии им А Е Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН)

Автореферат разослан 7 ноября 2007 г

Ученый секретарь  
диссертационного совета д х н



Тимохина Л В

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время возрастает роль арилазопиррольных красителей как исходных веществ в дизайне материалов для передовых технологий. Соединения этого класса используются для синтеза полисопряженных полимеров с полупроводниковыми свойствами. Полиазопирролы, как пирролсодержащие полимеры, показывают значительное уменьшение ширины запрещенной зоны (1,0 eV) по сравнению с полипирролом (2,5 eV). Способная к фотоизомеризации азогруппа между пиррольной и арильной частями красителя придает им свойства молекулярных переключателей, что может быть использовано в дизайне новых материалов для записи и хранения информации. Некоторые представители арилазопирролов, например, 4-(1-*n*-октадецилпирролил)азобензойная кислота, обладают способностью к образованию электропроводящих нанопленок (слоев Лэнгмюра-Блоджетт). Пуш-пульный характер молекул арилазопирролов (донорный пиррольный фрагмент и акцепторная арилазогруппа, находящиеся в одной цепи сопряжения) обеспечивает проявление ими нелинейно-оптических свойств, что используется для визуализации инфракрасного излучения, создания высокочастотных лазеров, регистрирующих сред, фотонных компьютеров. Хелаты металлов на основе различных арил- и гетарилазопирролов запатентованы в качестве красок для термопечати, а также оптических материалов для записи информации (системы DVD-R).

Недавние теоретические исследования (Wang Y, Ma J, Jiang Y J Phys Chem A 2005) подтвердили, что энергия возбуждения систем, содержащих пиррольное и ароматическое (гетероароматическое) кольца, разделенные  $-N=N-$  связью, значительно ниже, чем у непосредственно связанных  $\pi$ -систем. Отсюда вытекают дополнительные возможности для поиска материалов с улучшенными электронными и оптическими свойствами.

Несмотря на значительные достижения в изучении химии арилазопиррольных красителей, их винильные представители оставались практически неизученными. Уже давно известно небольшое, но очень важное семейство *C*-винильных производных арилазопирролов – пигменты желчи (билирубин и родственные соединения), модифицированные азосочетанием. Содержание билирубина и его конъюгатов в сыворотке крови до сих пор определяется в медицинских клиниках методом азосочетания. Кроме этого весьма специфического класса арилазовинилпирролов, в литературе до настоящей работы не было данных о схожих красителях с винильным заместителем в пиррольном кольце, особенно у атома азота. Тем не менее, *N*-винильный заместитель может значительно увеличить синтетический потенциал этих соединений, так как обеспечивает дополнительные возможности их функционализации с использованием реакций присоединения и полимеризации.

В связи с этим данная работа направлена на разработку метода синтеза новых арилазопиррольных красителей с использованием легко доступных 1-винилпирролов, как базового стартового материала, и относительно простой (классической) реакции азосочетания. Распространение этой реакции на 1-винилпирролы представляет не только теоретический интерес для установления стерических и электронных факторов, определяющих реакционную способность пиррольного кольца и *N*-винильной группы по отношению к катиону диазония, но и открывает доступ к новым семействам строительных блоков для тонкого органического синтеза и современных оптоэлектронных материалов.

**Цель работы** заключалась в разработке общего эффективного метода синтеза 2-арилазо-1-винилпирролов азосочетанием 1-винилпирролов с солями арилдиазония, изучении их строения, физико-химических свойств, получении первичной информации об их реакционной способности

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, выполнены в соответствии с планами НИР Иркутского института химии им А. Е. Фаворского СО РАН по теме "Новые методы, реакции и интермедиаты для тонкого органического синтеза на базе ацетилена и его производных" (№ государственной регистрации 01200406373), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32472), а также в рамках программы Президиума РАН "Разработка методов синтеза 1-винилпиррольных синтонов и полупродуктов для получения высокотехнологичных материалов" (проект № 8 20), научного интеграционного проекта СО РАН "Роль межзвездного цианацетилена, карбидов металлов и тетрапиррольных преобразователей солнечной энергии в происхождении жизни" (программа 25)

**Апробация работы и публикации.** Отдельные результаты настоящего исследования были представлены на Международном конгрессе "Химия будущего, будущее химии" (Париж, 2007), конкурсе научных работ молодых ученых и аспирантов ИрИХ СО РАН (Иркутск, 2004) Работа также получила поддержку на Лаврентьевском конкурсе молодежных проектов СО РАН (Новосибирск, 2006) По материалам диссертации опубликовано 5 статей в ведущих отечественных и международных журналах

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Разработан общий эффективный метод синтеза ранее неизвестного семейства азопиррольных красителей – 2-арилазо-1-винилпирролов В основу метода положена реакция азосочетания 1-винилпирролов с солями арилдиазония (0°C, нейтральная среда) Предложенный синтетический подход экспериментально проиллюстрирован на примере получения с высокими выходами широкого ряда 2-арилазо-1-винилпирролов

Методами УФ, ЯМР, рентгеноструктурного анализа и квантовой химии изучены тонкие особенности электронного и конформационного строения 2-арилазо-1-винилпирролов Показано, что синтезированные пирролы обладают сильным оптическим откликом на структурные эффекты и являются перспективными в дизайне материалов для оптоэлектронных устройств

Разработаны условия селективного электрофильного присоединения спиртов к 1-винильной группе 2-арилазо-1-винилпирролов, что может быть использовано для "прививки" азопиррольных хромофоров к различным гидроксилсодержащим соединениям, в том числе полимерным, для придания им стойкого окрашивания и свойств биологических маркеров Неожиданное образование 2-метилхинолинов, наблюдаемое в ходе реакции, при соответствующей оптимизации может стать полезным дополнением химии хинолина

Обнаружен гомолитический распад азогруппы в 2-арилазо-1-винилпирролах (70-80°C) с образованием пиррольных и арильных радикалов Данная методология может быть использована для автоиницирования радикальных реакций

Впервые изучены полимеризация и сополимеризация 2-арилазо-1-винилпирролов Установлено, что эти мономеры полимеризуются при нагревании без инициатора, а также в присутствии ДАК, образуя глубокоокрашенные парамагнитные и электропроводящие полимеры На примере термической (без инициатора)



Для выяснения причин неспособности 2-арилазопирролов присоединяться к ацетилену в системе КОН-ДМСО в рамках неэмпирического подхода MP2/6-311++G\*\*//MP2/6-31G\* рассмотрен анион, образующийся при отрыве протона от 2-фенилазопиррола, которому можно приписать структуру, выражаемую резонансной схемой

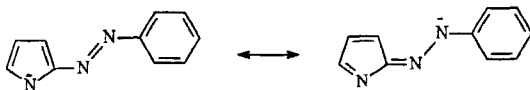
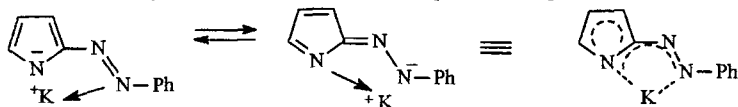


Схема предсказывает сокращение длин связей C-3-C-4 и C-5-N и удлинение связей C2-C-3 и C-4-C-5 и, главное, повышение барьера вращения вокруг связи C-2-N за счет ее двосвязанности. Расчеты\* подтвердили, что барьер вращения вокруг связи C2-N является действительно высоким (182 ккал/моль). Заряды на атомах также показывают, что азогруппа в анионе 2-фенилазопиррола принимает значительную долю избыточной электронной плотности, способствуя стабилизации образующегося аниона и, соответственно увеличению NH кислотности 2-фенилазопиррола (рассчитанное значение  $pK_a$  составляет 16.4).

Рассмотрена еще одна возможная причина затрудненного присоединения анионов азопирролов к ацетилену – участие анионного центра в хелатировании катиона калия

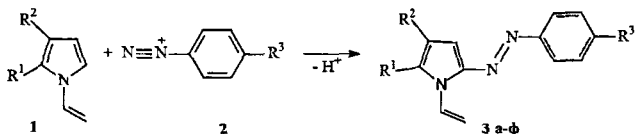


Расчет для газовой фазы показывает, что энергия связи с катионом калия увеличивается при переходе от аниона незамещенного пиррола к аниону 2-азопиррола от 110.5 до 120.7 ккал/моль. Такая повышенная устойчивость образующегося хелатного комплекса также может привести к затруднению реакции винилирования.

Еще одной вероятной причиной может быть частичный гомолитический распад азогруппы в 2-фенилазопирроле с образованием радикалов, инициирующих полимеризацию с участием N-винильной группы, что будет подробно рассмотрено в разделе 4.4.

## 2.2 Азосочетание 1-винилпирролов с солями арилдiazония

Впервые проведено азосочетание 1-винилпирролов с солями арилдiazония и получено ранее неизвестное семейство азопиррольных красителей – 2-арилазо-1-винилпирролы.



Реакцию 1-винилпирролов 1 с солями арилдiazония 2 проводили при температуре 0°C в водно-этанольном (~ 3:1) растворе и времени реакции 2 ч. Для сохранения N-

\* Кобычев В.Б., Витковская Н.М., Шмидт Е.Ю., Сенотрусова Е.Ю., Трофимов Б.А. Неэмпирическое квантовохимическое исследование винилирования пиррола и 2-фенилазопиррола ацетиленом в системе КОН/ДМСО // ЖСХ – 2007 (в печати)

винильной группы, неустойчивой в присутствии кислот, создавали нейтральную среду (рН ~ 7) добавлением гидрокарбоната натрия. Используемый ранее для этой цели при азосочетании NH-пирролов ацетат натрия выделяет при нейтрализации уксусную кислоту, которая вызывает нежелательные побочные процессы с участием винильной группы. В найденных условиях 1-винилпирролы реагировали с солями арилдиазония, содержащими как донорные, так и акцепторные заместители, с образованием 2-арилазо-1-винилпирролов **3** с выходами 52-94% (табл 1)

Таблица 1

Обозначения радикалов и выходы 2-арилазо-1-винилпирролов **3**

Азопиррол	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход, %
<b>3а</b>	H	H	H	80
<b>3б</b>	H	H	EtO	52
<b>3в</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	84
<b>3г</b>	Me	H	H	80
<b>3д</b>	Me	H	EtO	76
<b>3е</b>	Me	H	NO <sub>2</sub>	85
<b>3ж</b>	Me	H	Br	76
<b>3з</b>	Me	H	PhN <sub>2</sub>	79
<b>3и</b>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	H	87
<b>3к</b>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	EtO	80
<b>3л</b>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	94
<b>3м</b>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	82
<b>3н</b>		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	PhN <sub>2</sub>	81
<b>3о</b>	Ph	H	H	53
<b>3п</b>	Ph	H	NO <sub>2</sub>	56
<b>3р</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	57
<b>3с</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	NO <sub>2</sub>	56
<b>3т</b>	2-фурил	H	H	53
<b>3у</b>	2-тиенил	H	H	53
<b>3ф</b>	2-тиенил	H	NO <sub>2</sub>	79

Осуществленное подобным образом азосочетание представляет собой типичный пример электрофильного замещения в гетероароматическом кольце, поскольку электронодонорные заместители в пирроле (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>) и электроноакцепторные заместители в катионе арилдиазония (R<sup>3</sup>) облегчают протекание реакции, о чем свидетельствуют выходы 2-арилазо-1-винилпирролов (табл 1)

На примере сочетания 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола [R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] с катионом фенилдиазония (R<sup>3</sup> = H) показано, что при менее продолжительном контакте реагентов (1 ч) конверсия пиррола **1** и выход продукта сочетания **3и** уменьшаются (от 100 до 75% и от 87 до 72%, соответственно)

Реакция является региоспецифичной – продукты сочетания по β-положению 1-винильной группы и положению 3 пиррольного кольца не идентифицируются в реакционной смеси ни в одном случае, что подтверждает гораздо большую нуклеофильность α-положения пиррольного кольца по отношению к катиону диазония по сравнению с двумя другими нуклеофильными центрами

Разработанный синтетический подход является высокоэффективным и универсальным. Кроме того, он основан на применении доступных исходных реагентов, таких как 1-винилпирролы, которые легко получают одноступенчато из кетоксимов и ацетилена или непосредственно из кетонов и ацетилена

### 3. Строение 2-арилазо-1-винилпирролов

#### 3.1. УФ спектры

В кристаллическом состоянии и в растворах все 2-арилазо-1-винилпирролы представляют собой окрашенные соединения ( $\lambda_{\max} = 377.8\text{--}480.6$  нм, табл. 2) с высоким коэффициентом молярной экстинкции ( $\log \epsilon = 4.32\text{--}4.93$ )

Таблица 2

Характеристики УФ спектров 2-арилазо-1-винилпирролов 3 в ацетонитриле					
Азопиррол	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$\lambda_{\max}$ , нм	log $\epsilon$
3а	H	H	H	383.1	4.32
3б	H	H	EtO	377.8, 393.0 п, 428.5 п	4.91, 4.85, 4.71
3в	H	H	NO <sub>2</sub>	413.4	4.85
3г	Me	H	H	397.5	4.62
3д	Me	H	EtO	402.0	4.93
3е	Me	H	NO <sub>2</sub>	439.8	4.54
3ж	Me	H	Br	405.8	4.69
3з	Me	H	PhN <sub>2</sub>	445.1	4.72
3и	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		H	408.8	4.84
3к	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		EtO	410.3, 451.1 п	4.41, 4.43
3л	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		NO <sub>2</sub>	470.8	4.77
3м	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		Br	416.4, 449.6 п	4.82, 4.74
3н	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		PhN <sub>2</sub>	476.8	4.68
3о	Ph	H	H	407.3	4.81
3п	Ph	H	NO <sub>2</sub>	454.2	4.89
3р	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	414.9	4.64
3с	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	NO <sub>2</sub>	477.6	4.99
3у	2-тиенил	H	H	418.6	4.48
3ф	2-тиенил	H	NO <sub>2</sub>	480.6	4.11

Пуш-пультный характер синтезированных арилазопирролов отражается в батохромных сдвигах и росте коэффициента молярной экстинкции донорные заместители в пиррольном кольце [Me, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] и акцепторные заместители в арилазофрагменте (NO<sub>2</sub>, PhN<sub>2</sub>) обеспечивают значительный (до ~ 100 нм) батохромный сдвиг ( $\Delta\lambda$ ) по сравнению с незамещенным 2-фенилазопирролом 3а ( $\Delta\lambda = \lambda_{\max}^i - \lambda_{\max}^{3a}$ ), который в большинстве случаев сопровождается увеличением интенсивности поглощения, когда значение  $\Delta\log \epsilon$  достигает 0.67 ( $\Delta\log \epsilon = \log \epsilon^i - \log \epsilon^{3a}$ ). Батохромный сдвиг и интенсивность поглощения ожидаемо увеличиваются с удлинением цепи сопряжения, будучи максимальными в арилазопирролах 3л, 3н, 3с и 3ф, когда оба эти эффекта направлены в одну сторону (донор в пиррольном кольце, акцептор в арилазофрагменте и общее удлинение цепи сопряжения).

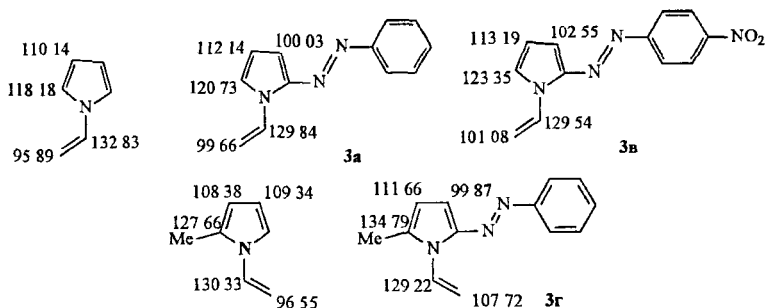
Таким образом, сильный оптический отклик на структурные эффекты в синтезированных 2-арилазо-1-винилпирролах является показателем легко поляризуемой  $\pi$ -электронной системы и позволяет предположить, что эти красители обладают гиперполяризуемостью, сравнимой, с азиновыми пиррольными системами, успешно применяемыми в качестве строительных блоков нелинейно-оптических материалов.

#### 3.2. ЯМР спектры

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C 2-арилазо-1-винилпирролов подтверждают значительный перенос заряда с винилпиррольного фрагмента на арилазогруппу и высокую поляризуемость всей молекулы. Это проявляется в сильном слабопольном сдвиге сигналов углеродов



C-4 и C-5 (~ 2-3 и 2-7 м д, соответственно) и сдвигом в сильное поле сигналов C-3 (~ 7-10 м д) по сравнению с пирролами, не имеющими в положении 2 пиррольного цикла арилазозаместителей



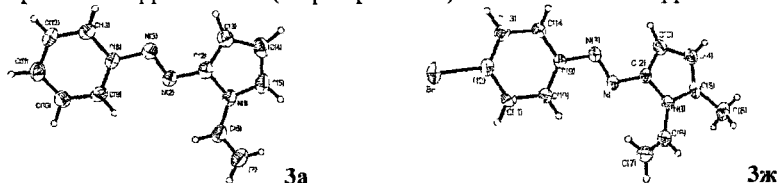
Соответственно 1-винильная группа значительно деполаризуется для 5-пезамещенных 2-арилазо-1-винилпирролов сигналы  $\text{C}_\alpha$  сдвинуты в сильное поле (1-3 м д), сигналы  $\text{C}_\beta$  претерпевают сильный слабопольный сдвиг (4-11 м д) Стерический эффект заместителя в положении 5 проявляется в “выходе” 1-винильной группы из плоскости пиррольного кольца, что нарушает p-π-сопряжение двойной связи с атомом азота (ср ХС 1-винилпиррола, 1-винил-2-метилпиррола, азопирролов **3a** и **3r**)

Таким образом, химические сдвиги атомов углерода, наблюдаемые в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  2-арилазо-1-винилпирролов, отражают заметное смещение электронной плотности из пиррольного кольца и винильной группы по сравнению с 1-винилпирролами

Электроноакцепторный эффект нитрогруппы в бензольном кольце ( $\text{R}^3 = \text{NO}_2$ ), несмотря на ее удаленность, проявляется в слабопольных смещениях сигналов углеродов C-5 и C-4 пиррольного кольца, а также винильной группы (ср пирролы **3a** и **3b**) Этот эффект также демонстрирует легкую электронную коммуникацию внутри всей молекулы арилазокрасителя

### 3.3. Рентгеноструктурный анализ

С целью точного установления особенностей пространственного строения синтезированного класса соединений проведено рентгеноструктурное исследование 1-винил-2-фенилазопиррола **3a** и 2-(4-бромфенилазо)-1-винил-5-метилпиррола **3ж**



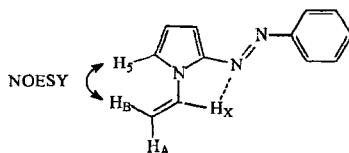
В 1-винил-2-фенилазопирроле **3a** азогруппа имеет *E*-конфигурацию с *анти*-ориентацией относительно атомов N-1 и N-3 и лежит в плоскости пиррольного и бензольного колец (двугранные углы составляют  $0^\circ$  и  $3.5^\circ$ , соответственно) Двугранный угол между винильной группой и пиррольным кольцом также невелик ( $7.1^\circ$ ) Винильная группа находится в *анти*-положении по отношению к азогруппе Вся молекула **3a** имеет практически плоское строение, что обеспечивает эффективное сопряжение и внутримолекулярный перенос заряда через четыре взаимодействующие π-системы

В азокпирроле **3ж** азогруппа также имеет *E*-конфигурацию с *анти*-ориентацией относительно атомов N-1 и N-3. Двугранный угол между азогруппой и плоскостью пиррольного цикла составляет  $24^\circ$ . Азогруппа чуть выведена из плоскости фенильного цикла (двугранный угол равен  $75^\circ$ ), винильная группа имеет, в отличие от **3а**, *син*-ориентацию относительно азогруппы. Двугранный угол между плоскостями винильной группы и пиррольного цикла в молекуле **3ж** увеличивается до  $206^\circ$ . Таким образом, азокпиррол **3ж** имеет заметно менее плоское строение, чем молекула **3а**.

### 3.4. Изучение конформационного строения 2-арилазо-1-винилпирролов методами ЯМР и квантовой химии

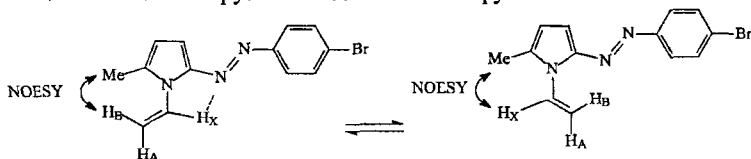
Рассмотрение наиболее стабильных конфигураций и конформаций синтезированных азокпиррольных красителей, необходимо для дальнейшего исследования обратимых конфигурационных и конформационных превращений этих молекул под влиянием электромагнитных и тепловых полей или химических воздействий, что особенно важно при создании новых молекулярных переключателей, запоминающих и записывающих устройств.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  1-винил-2-фенилазокпиррола **3а** обнаруживается сильный слабopольный сдвиг сигнала протона винильной группы  $\text{H}_\text{X}$  (7.87 м.д.), в то время как для 2-замещенных 1-винилпирролов ХС этого протона мало зависит от электронных эффектов заместителя и находится в пределах от 6.6-6.9 м.д. Такое слабopольное смещение согласуется с выводом о наличии слабой внутримолекулярной водородной связи C- $\text{H}_\text{X}$ ...N-2.



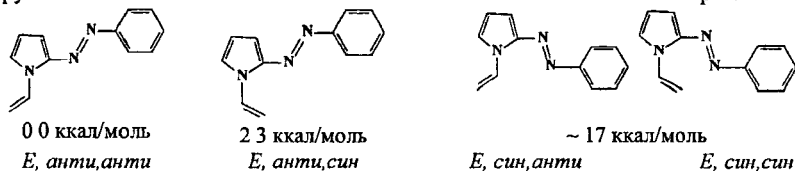
В спектре 2D NOESY **3а** имеется кросс-пик сигналов протона  $\text{H}_\text{B}$  винильной группы и протона H-5 пиррольного цикла, свидетельствующий об *анти*-ориентации винильной группы относительно азогруппы. Таким образом, *анти*-ориентация винильной группы относительно азогруппы, наблюдаемая в кристаллическом состоянии, сохраняется и в растворе, что, очевидно, связано с наличием слабой внутримолекулярной водородной связи C- $\text{H}_\text{X}$ ...N-2.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  2-(4-бромфенилазо)-1-винил-5-метилпиррола **3ж** сигнал протона  $\text{H}_\text{X}$  винильной группы также смещается в слабое поле (7.31 м.д.). В спектре 2D NOESY **3ж** обнаружены кросс-пики между сигналами как Me и  $\text{H}_\text{B}$ , так и Me и  $\text{H}_\text{X}$ . Это означает, что азокпиррол **3ж** в растворе существует в виде смеси конформеров с *анти*- и *син*-ориентацией винильной группы относительно азогруппы.



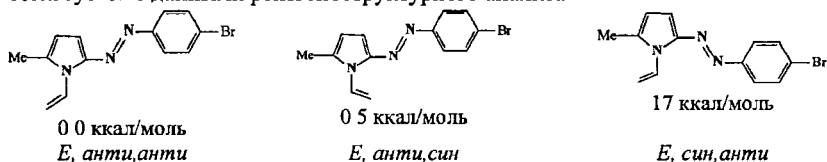
Квантово-химический расчет (DFT-B3LYP/6-311G\*) **3а** показал, что глобальный энергетический минимум отвечает конформации с *анти*-ориентацией винильной группы относительно азогруппы и *анти*-ориентацией азогруппы относительно атомов

N-1 и N-3 Конформация с *син*-ориентацией винильной группы относительно азогруппы на 23 ккал/моль выше по энергии Конформации с *син*-ориентацией азогруппы относительно атомов N-1 и N-3 на 17 ккал/моль выше по энергии



Наиболее предпочтительная *анти-анти* конформация пиррола **3а** имеет плоское строение, что соответствует данным рентгеноструктурного анализа

Однако, расчет возможных конформеров **3ж** показывает, что разница энергий между наиболее стабильной *анти, анти*- и *анти, син*-конформациями составляет 0 5 ккал/моль, что соответствует соотношению этих конформеров при комнатной температуре ~ 62 38 и не согласуется с данными рентгеноструктурного анализа



Расчитанная разница энергий между наиболее стабильной *анти, анти*- и *син, анти*-конформациями, составляет, как и в случае азопиррола **3а**, ~ 17 ккал/моль В менее стабильном *анти, син*-конформере по расчету винильная группа выходит из плоскости пиррольного кольца (двугранный угол составляет ~ 20°), что находится в хорошем соответствии с данными рентгеноструктурного анализа для азопиррола **3ж** (20 6°)

Таким образом, 2-(4-бромфенилазо)-1-винил-5-метилпиррол **3ж** является примером полизамещенного пиррола, который в кристаллическом состоянии существует в виде менее стабильного конформера, что, вероятно, является результатом специфических межмолекулярных взаимодействий в кристалле

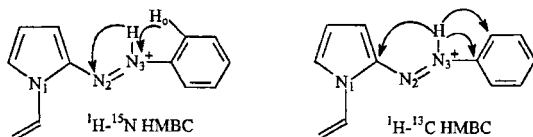
#### 4. Реакционная способность 2-арилазо-1-винилпирролов

##### 4.1. Протонирование

При добавлении трифторуксусной или трифторометансульфоновой кислот к растворам 2-арилазо-1-винилпирролов в органических растворителях (хлористый метилен, бензол) оранжевая окраска растворов мгновенно переходит в ярко-красную

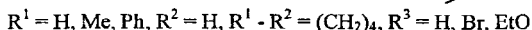
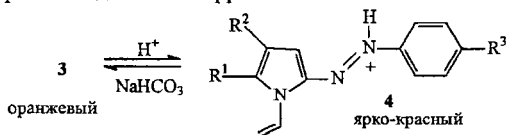
В спектре ЯМР <sup>1</sup>H протонированной формы 2-(4-бромфенилазо)-1-винил-5-метилпиррола **3ж** наблюдается увеличение ХС пиррольных протонов Н-3 ( $\Delta\delta = +2$  12 мд) и Н-4 ( $\Delta\delta = +0$  73 мд) ХС протонов винильной группы Н<sub>А</sub> и Н<sub>В</sub> также значительно смещены в сторону слабого поля ( $\Delta\delta = +0$  66 и +0 28 мд, соответственно), при этом происходит инверсия сигналов по сравнению со спектром исходного пиррола Сигнал протона Н<sub>Х</sub> смещен в сторону сильного поля ( $\Delta\delta = -0$  31 мд) В слабой части спектра (13 2 мд) наблюдается сильно уширенный (~ 300 Гц) сигнал NH Очевидно, местом протонирования в данном случае является азогруппа, а указанные спектральные проявления – сильный электроакцепторный эффект протонированной азогруппы, передающийся на двойную связь через пиррольное кольцо

Анализ 2D спектров  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  gHMBC позволил провести отнесение ЯМР сигналов атомов азота  $^{15}\text{N}$  и определить точное положение протонирования резонансу N-3 (-161 8 мд) соответствует прямая КССВ  $^1J_{\text{NH}} \sim 90$  Гц и кросс-пик от *орто*-протонов фенильного кольца, резонанс N-2 (-197 5 мд) имеет корреляцию только с NH протоном



Сравнение данных ЯМР  $^{15}\text{N}$  исходных и протонированных форм азопирролов 4 обнаруживает сильнополюное изменение ХС N-3 на  $\sim 240$  мд и N-2 на  $\sim 100$  мд при протонировании. Наблюдение КССВ  $^1J_{\text{NH}}$  (90 Гц) позволяет заключить, что происходит селективное протонирование атома азота N-3. Подтверждением этого факта являются обнаруженные корреляции для NH протона в 2D спектрах  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  gHMBC. Сигнал протона NH имеет кросс-пики с сигналами атомов углерода C-2, C<sub>n</sub> и C<sub>o</sub>.

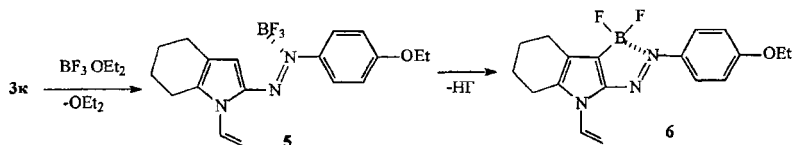
Нейтрализация растворов протонированных форм арилазопирролов восстанавливает их начальную окраску, а спектры ЯМР  $^1\text{H}$  нейтрализованных растворов полностью соответствуют спектрам исходных азопирролов 3.



Таким образом, проиллюстрирована способность 2-арилазо-1-винилпирролов выступать в качестве pH индикаторов или сенсоров по отношению к кислотам.

## 4.2. Комплексообразование с $\text{BF}_3$

При взаимодействии 1-винил-2-(4-этоксифенилазо)-4,5,6,7-тетрагидроиндола с эфиром трехфтористого бора 3к в бензоле или хлороформе образуется фиолетовый раствор комплекса 5 ( $\lambda_{\text{max}} = 537,8$  нм,  $\log \epsilon = 4,60$ , в бензоле). Судя по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ , координация  $\text{BF}_3$  в 5 происходит по атому азота N-3 азогруппы, как и при протонировании, и сопровождается аналогичными по направлению сдвигами сигналов протонов Н-3 ( $\Delta\delta = +0,91$  мд), Н<sub>X</sub> ( $\Delta\delta = -0,32$  мд), Н<sub>A</sub> ( $\Delta\delta = +0,42$  мд) и Н<sub>B</sub> ( $\Delta\delta = +0,20$  мд). Через несколько часов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  исчезает сигнал протона Н-3, что указывает на дальнейшую трансформацию комплекса с участием пиррольного кольца. Можно предположить, что образуется циклический комплекс 6, который в растворах без доступа влаги устойчив в течение нескольких суток.



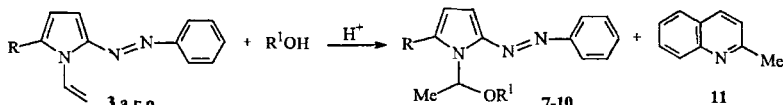
2-(4-Бромфенилазо)-1-винил-5-метилпиррол 3ж, в отличие от 3к, в присутствии эфира трехфтористого бора быстро полимеризуется. Вероятно, это связано с

меньшим электронодонорным характером метильной группы (по сравнению с 4,5-конденсированным циклогексаповым фрагментом), снижающим реакционную способность пиррольного кольца по сравнению с винильной группой, делая возможной протекание полимеризации с участием последней

### 4.3. Электрофильное присоединение спиртов

Исследованы закономерности и особенности электрофильного присоединения спиртов к 1-винил-2-фенилазопирролам

Так, 1-винил-2-фенилазопирролы **3а**, **3г** и **3о** в присутствии трифторуксусной кислоты (ТФУК) присоединяют спирты к 1-винильной группе с образованием ожидаемых 1-(1-алкоксиэтил)-2-фенилазопирролов **7-10** с препаративным выходом ~ 50%



R = H, R<sup>1</sup> = Me (**7**), R = H, R<sup>1</sup> = Et (**8**), R = H, R<sup>1</sup> = *i*-Pr (**9**), R = H, R<sup>1</sup> = *t*-Bu (**10**)

Реакция проводилась в избытке спирта (65-83 °С). Селективное образование аддукта **7** наблюдалось лишь в реакции незамещенного 1-винил-2-фенилазопиррола **3а** с метанолом. В случае использования других спиртов (табл. 3) в качестве побочного продукта был неожиданно выделен 2-метилхинолин **11**.

Наряду с аддуктами **7-10** и 2-метилхинолином **11**, практически в каждом случае фиксируются продукты алкоголиза – 2-фенилазопирролы **12**, содержание которых в реакционных смесях в некоторых случаях достигает 7%.

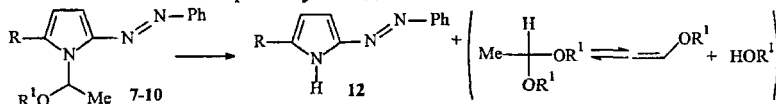


Таблица 3

**Реакция 1-винил-2-фенилазопирролов **3а, г, о** со спиртами**  
 [мольное соотношение спирт:пиррол = 100 · 1, концентрация кислоты ~ 3-6% от массы **3**]

R	R <sup>1</sup>	T, °C	Время реакции, ч	Состав сырого продукта, % (ГЖХ)			Конверсия азопиррола, %
				аддукт	2-метилхинолин	2-фенилазопиррол	
H	Me	65	3.5	97 (49 <sup>а</sup> )	-	3	100
H	Et	78	3.5	73 (33 <sup>а</sup> )	20 (10 <sup>а</sup> )	5	98
H	<i>i</i> -Pr	82	3.5	50 (20 <sup>а</sup> )	25 (12 <sup>а</sup> )	2	77
H	<i>t</i> -Bu	83	3.5	31 (12 <sup>а</sup> )	36 (16 <sup>а</sup> )	5	72
Me	Me	65	3.5	21	74	3	98
Me	Et	78	3.5	-	88	4	92
Me	<i>i</i> -Pr	82	3.5	-	83	7	90
Me	<i>t</i> -Bu	83	3.5	-	79	2	81
Ph	Me	65	6	-	30	2	32
Ph	Et	78	6	-	29	2	31
Ph	<i>i</i> -Pr	82	6	-	14	1	15
Ph	<i>t</i> -Bu	83	6	-	8	1	9

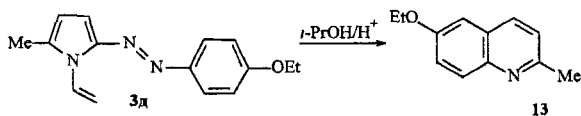
<sup>а</sup>Препаративные выходы

Выход аддуктов (табл 3), падает с понижением кислотности спирта (увеличением донорной силы радикала  $R^1$ ), что согласуется с электрофильным характером реакции, а также соответствует ожидаемому стерическому эффекту этих заместителей В той же последовательности ( $Me \rightarrow t-Bu$ ) возрастает легкость образования 2-метилхинолина **11**

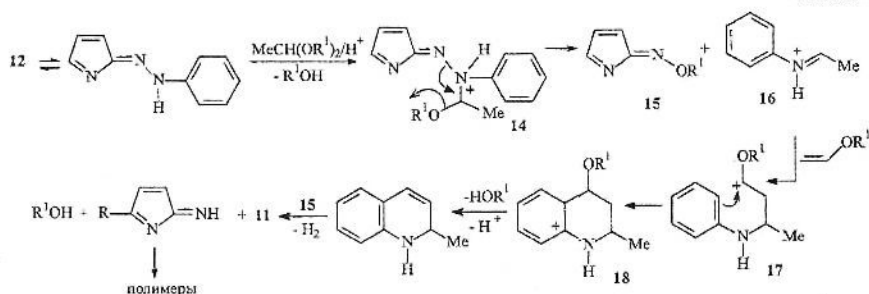
Возможными причинами более низкой реакционной способности 1-винил-2-фенилазопирролов по сравнению с 1-винилпирролами являются частичное связывание катализирующего протона неподеленной электронной парой одного из атомов азота азогруппы и электроноакцепторный эффект азозаместителя, снижающий нуклеофильность двойной связи На примере реакции 1-винил-2-фенилазопиррола **3a** были найдены условия, позволяющие добиться более высоких выходов аддуктов **7-10** Это достигается за счет дробного добавления ТФУК (~ 1% от массы **3a** каждый час в течение всего времени реакции) В противном случае [однократное добавление кислоты (1% от массы **3a**)], реакция останавливается уже через час Это хорошо согласуется с параллельным образованием 2-метилхинолина **11**, нейтрализующего кислотный катализатор При однократном добавлении ТФУК в эквимольном количестве по отношению к азопирролам **3**, реакция полностью смещается в сторону образования **11** (содержание в сыром продукте до 88%, ГЖХ)

Введение метильного заместителя в положение 2 пиррольного кольца приводит к увеличению содержания 2-метилхинолина в реакционной смеси, при этом образование аддуктов фиксируется только методом ГЖХ Фенильный заместитель в соответствии с его электроноакцепторным характером еще более снижает реакционную способность винильной группы по отношению к атаке протоном Это подтверждается тем фактом, что даже за 6 часов конверсия исходного азопиррола не превышает 32% (табл 3), и основным продуктом реакции является 2-метилхинолин

Специальными опытами показано, что 2-метилхинолин **11** не образуется ни из 1-винил-2-фенилпиррола, ни из 2-фенилазопиррола Это означает, во-первых, что для его образования необходимо наличие в пиррольном кольце как 1-винильной группы, так и 2-фенилазозаместителя и, во-вторых, что молекула 2-метилхинолина формируется с участием фенилазозаместителя Последний вывод однозначно подтверждается выделением в тех же условиях из продуктов реакции 1-винил-5-метил-2-(4-этоксифенилазо)пиррола **3d** и *изо*-пропанола 2-метил-6-этоксихинолина **13** с выходом 26%



Образование 2-метилхинолинов (схема 1), по-видимому, включает следующие стадии 1 Пиррол **12** (продукт алкоголиза) в таутомерной форме реагирует с ацеталем (второй продукт алкоголиза) в присутствии кислоты, образуя катион **14**, который распадается на 2-(алкоксиимино)-2*H*-пиррол **15** и иминиевый катион **16**, 2 Катион **16** присоединяется к виниловому эфиру (продукт кислотно-каталитического распада ацетала) и далее полученный таким образом катион **17** замыкается в тетрагидрохинолиновый катион **18**, 3 Ароматизация **18** с отщеплением спирта и окислением под действием алкоксиимина **15** дает хинолин **11**, нестойкий 2-имино-2*H*-пиррол превращается в полимерные продукты



Кинетический мониторинг (ГЖХ) реакции прямо свидетельствует, что аддукты 7-10 являются прекурсорами хинолина 11. Типичные кинетические кривые (рис.) показывают, что по мере расходования исходного пиррола 3а концентрация аддукта 7 растет, проходит через максимум и начинает падать, в то время как концентрация 2-метилхинолина 11 плавно увеличивается.

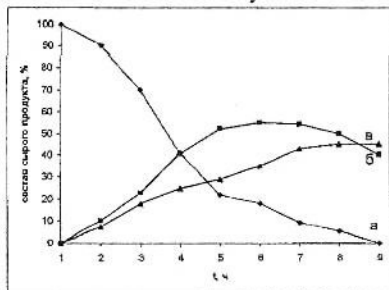
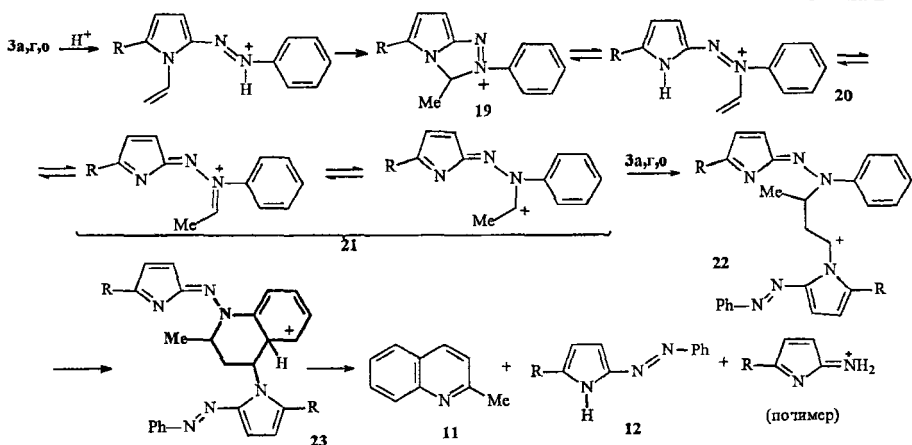


Рис. Изменение концентрации пиррола 3а (а), аддукта 7 (б) и 2-метилхинолина 11 (в) в ходе реакции пиррола 3а с *изо*-пропанолом [мольное соотношение 3а:спирт = 1:100, кипячение, 8 масс. % ТФУК по отношению к 3а].

Связывание катализатора (ТФУК) образующимся 2-метилхинолином в каталитически неактивную соль объясняет необходимость дробного добавления кислоты для достижения максимального выхода аддукта. Становится понятным, почему при однократном введении эквивального количества ТФУК по отношению к азопирролу в реакционную смесь, выход 2-метилхинолина наибольший: все стадии его образования — кислотно-каталитические и, следовательно, ускоряются при повышенной концентрации кислоты.

Альтернативная схема образования 2-метилхинолина 11 (схема 2) включает протонирование азогруппы, образование циклического катиона 19, перенос винильной группы на "анилиновый" атом азота, прототропное превращение катиона 20 в иминиевый катион 21, его присоединение к 1-винильной группе второй молекулы азопиррола и, наконец, замыкание катиона 22 в тетрагидрохинолиновый катион 23. Ароматизация последнего с отщеплением 2-фенилазопиррола и протонированного 2-имино-2Н-пиррола приводит к 11.



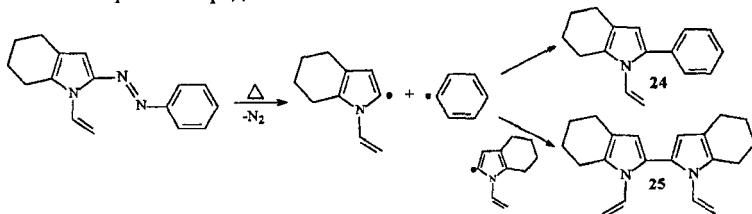
Показано, что при кипячении азопиррола **3a** в течение 2 часов в бензоле с эквимольным количеством ТФУК 2-метилхиолин действительно образуется (содержание в реакционной смеси 36%), однако, в спиртовой среде, по-видимому, предпочтительно реализуется схема 1

#### 4.4. Свободнорадикальная полимеризация и сополимеризация

Полипирролы в настоящее время широко изучаются как электропроводящие материалы и органические металлы в процессах преобразования солнечной энергии и записи информации. Совмещение в макромолекуле арилазо- и пиррольных групп открывает дополнительные возможности для их практического использования.

Специфика строения 2-арилазо-1-винилпирролов предполагает возможность их полимеризации, инициируемой радикалами, образующимися при частичном гомолитическом распаде азогруппы (при нагревании или при УФ облучении).

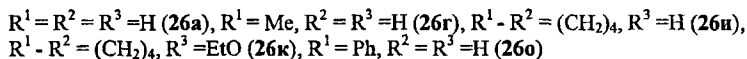
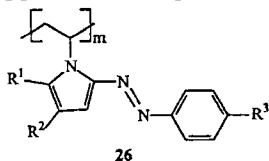
Действительно, при нагревании азопиррола **3и** (70-75°C, 6 ч) в растворах четыреххлористого углерода или бензола в реакционной смеси фиксируются (ЯМР  $^1H$ ) сигналы 1-винил-2-фенил-4,5,6,7-тетрагидроиндола **24** и сигналы, которые можно отнести к 1,1'-дивинил-2,2'-дипирролу **25** – продуктам кросс- и гомо-рекомбинации пиррольных и арильных радикалов.



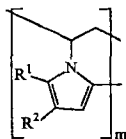
Спектры также содержат широкие сигналы (7.8-6.8 мд), что свидетельствует о протекании ожидаемых полимеризационных процессов. Таким образом, появляется возможность автоиницирования радикальных реакций присоединения и полимеризации с участием N-винильной группы.



В самом деле, изучаемые мономеры оказались способными к термической (неиницируемой) полимеризации (80°C, 50 ч) процесс протекал гладко, без выраженных экзотермических эффектов, полимеры **26** выделены с выходом до 88%



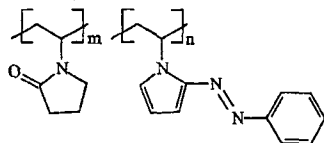
Образующиеся полимеры включали растворимую в бензоле и хлороформе (13–85%) и штистую, нерастворимую (32–78%) фракции, образование которой, вероятно, обусловлено генерированием пиррольных радикалов в макромолекулах, рекомбинация которых приводит к сшивке полимерных цепей



Полимеризация 1-винил-2-фенилазопиррола **3a**, дополнительно инициированная ДАК, приводит к образованию полимера с повышенным содержанием нерастворимой фракции (81%) Участие в полимеризации продуктов кросс-рекомбинации пиррольных и арильных радикалов подтверждается сравнительным анализом спектров ЯМР  $^1H$  полученных полимеров и модельного поли(1-винил-2-фенилпиррола)

Полученные полимеры парамагнитны (концентрация неспаренных электронов  $\sim 10^{19}$  см $^3$ ), а также являются высокоомными органическими полупроводниками ( $\sigma = 10^{13}$ - $10^{14}$  См/см)

Показано, что 1-винил-2-фенилазопиррол **3a** вступает в сополимеризацию с 1-винилпирролидоном, являясь одновременно инициатором и сомономером



Выход сополимеров (3-89%) зависит от способа инициирования и состава исходной реакционной смеси и резко падает с уменьшением доли **3a** в реакционной смеси

Таким образом, обнаружена способность 2-арилазо-1-винилпирролов к автоиницированию реакций радикальной полимеризации и сополимеризации за счет радикалов, генерируемых при частичном распаде азогруппы, которые могут выполнять роль радикальных инициаторов, сшивающих агентов и ингибиторов полимеризации

#### 4 5. 2-Арилазо-1-винилпирролы как лиганды для катализа комплексами Pd

Известно, что азосоединения используются в дизайне палладиевых катализаторов реакции сочетания стирола с арилгалогенидами (реакция Хека)

Проведена оценка активности комплекса Pd, полученного *in situ* из PdCl<sub>2</sub> и 1-винил-5-метил-2-фенилазопиррола **3г**, в реакции арилирования стирола арилбромидами (ДМФА, AcONa, HCOONa, Me<sub>4</sub>NBr, 140 °С, 1 ч) В ходе реакции кроме образования основного продукта (*E*-стильбены **27**) наблюдалось образование минорного 1,1-региоизомера **28** (выход до 5%)

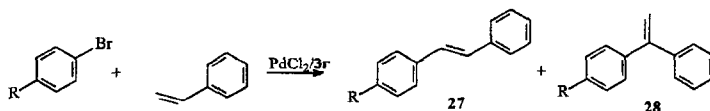


Таблица 4

Реакция арилбромидов со стиролом в присутствии каталитической системы PdCl<sub>2</sub>/3г

R	Конверсия арилбромида, %	Выход стильбена 27, %
H	25	23 <sup>a</sup>
H	100	95
CH <sub>3</sub>	90	85
OCH <sub>3</sub>	90	85
COCH <sub>3</sub>	100	90

<sup>a</sup> В отсутствие 3г

Показано (табл 4), что каталитическая система PdCl<sub>2</sub>/3г обеспечивает практически количественную конверсию (90-100%) не только активированных арилбромидов (R = COCH<sub>3</sub>), но и обычно менее активных в реакции Хека (R = Me, OMe), а также позволяет добиться высоких выходов стильбенов **27** (85-95%) Следует отметить, что без участия лиганда **3г** конверсия и выходы почти в четыре раза меньше

Кроме того, в отличие от органических третичных фосфинов, широко используемых в качестве лигандов для стабилизации комплексов Pd, арилазопирролы стабильны под действием воздуха и влаги, что позволяет проводить арилирование в аэробных условиях

Таким образом, экспериментально проиллюстрирована перспективность использования 2-арилазо-1-винилпирролов в качестве лигандов для активных палладиевых катализаторов реакции Хека

#### Выводы

1 Разработан и экспериментально проиллюстрирован универсальный высокoeffективный подход к синтезу 2-арилазо-1-винилпирролов – нового перспективного семейства реакционноспособных азопиррольных красителей, основанный на азосочетании 1-винилпирролов с солями арилдiazония

2 Изучено электронное и конформационное строение 2-арилазо-1-винилпирролов и показано, что синтезированные красители вследствие эффективного сопряжения и легкой электронной коммуникации внутри всей молекулы обладают сильным оптическим откликом на структурные эффекты, что делает их перспективными строительными блоками в дизайне новых молекулярных переключателей, настраиваемых хромофоров и нелинейно-оптических материалов

