

УДК 541(64+515):542.952

## 2-АРИЛАЗО-1-ВИНИЛПИРРОЛЫ: РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ<sup>1</sup>

© 2007 г. 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

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1*

Поступила в редакцию 21.02.2007 г.  
Принята в печать 28.06.2007 г.

2-Арилазо-1-винилпирролы (новая группа азокрасителей пиррольного ряда) полимеризуются при нагревании (80°C) без инициатора, а также в присутствии ДАК, образуя глубоко окрашенные парамагнитные и электропроводящие полимеры с выходом до 92%. На примере термической сополимеризации с 1-винилпирролидоном показано, что 2-арилазо-1-винилпирролы могут одновременно выступать в качестве инициаторов и сомономеров.

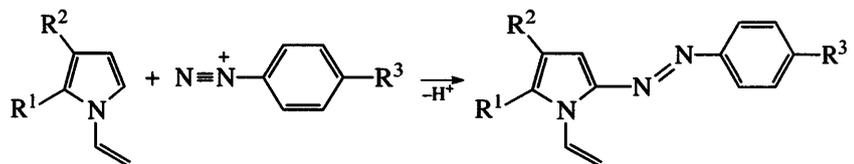
Азосоединения – самый многочисленный класс синтетических красителей [1, 2]. Они используются в нелинейно-оптических и фотоэлектронных запоминающих устройствах как аналитические сенсоры и хромогенные агенты [3–6]. В последнее время повышенное внимание уделяется полимерным азосоединениям [7–11].

Полипирролы широко изучаются как электропроводящие материалы и органические металлы в процессах преобразования солнечной энергии и записи информации [12–14]. Совмещение в макромолекуле арилазо- и пиррольных групп открывает дополнительные возможности для практического использования полимеров. Описаны электропроводящие полимеры, полученные электрополимеризацией пирролилазо-бензолных красителей [15–17].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования полимеризации серии 2-арилазо-1-винилпирролов: 1-винил-2-фенилазопиррола (ВАП), 1-винил-5-метил-2-фенилазопиррола (ВМАП), 1-винил-5-фенил-2-фенилазопиррола (ВФАП), 1-винил-4,5,6,7-тетрагидро-2-фенилазоиндола (ВАТГИ), 1-винил-4,5,6,7-тетрагидро-2-(4-этоксифенилазоиндола (ВАЭТГИ) и сополимеризации ВАП с 1-винилпирролидоном (ВП).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 1-винилпирролы получали по реакции Трофимова [18–21], ароматические амины – коммерческие продукты. 2-Арилазо-1-винилпирролы синтезировали реакцией азосочетания соответствующих 1-винилпирролов с солями арилдiazония в нейтральной среде при 0°C (выход до 84%), их константы соответствовали литературным данным [22]:



где  $R^1 = R^2 = R^3 = H$  (ВАП);  $R^1 = Me, R^2 = R^3 = (CH_2)_4, R^3 = H$  (ВАТГИ);  $R^1 - R^2 = (CH_2)_4, R^3 = OEt$  (ВАЭТГИ);  $R^1 = Ph, R^2 = R^3 = H$  (ВФАП);  $R^1 - R^2 =$

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт 02.445.11.7296) и Президиума РАН (проект № 8.20).

E-mail: morozova@iriocch.irk.ru (Морозова Людмила Васильевна).

Таблица 1. Полимеризация 2-арилазо-1-винилпирролов (80°C, 50 ч, бензол)

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Выход, %		$\sigma$ , См/см	Характеристики сигналов ЭПР			
		общий	растворимой фракции		$N \times 10^{19}$ , г <sup>-1</sup>	$\Delta H$ , мТл	$g$ -фактор	параметр асимметрии A/B
ВАП	9	78.0	13.0	$1.0 \times 10^{-14}$	1.6	0.60	2.0031	0.85
ВАП*	9	92.0	11.0					
ВАП**	9	3.0	3.0					
ВМАП	5	88.0	10.0	$1.0 \times 10^{-13}$ ( $2.5 \times 10^{-6}$ )	1.9	0.76	2.0033	0.89
					1.3	1.91	2.0062	1.00
ВФАП	5	84.5	84.5		2.6	0.67	2.0032	1.00
					0.5***	0.80	2.0030	1.00
ВАТГИ	7	88.2	56.4	$2.0 \times 10^{-13}$	1.2	0.93	2.0035	1.00
ВАЭТГИ	5	63.5	63.5	$1.3 \times 10^{-14}$ ( $5.6 \times 10^{-6}$ )	1.0	0.89	2.0033	0.88
					2.0	1.64	2.0060	0.97

Примечание.  $\sigma$  – удельная объемная проводимость. В скобках указаны удельная объемная проводимость и спектры ЭПР полимеров после допирования  $I_2$ .

\* В присутствии 2 мас. % ДАК.

\*\* 60°C, 125 ч.

\*\*\* Спектры ЭПР полимеров, растворенных в хлороформе.

Таблица 2. Сополимеризация 1-винил-2-фенилазопиррола ( $M_1$ ) с ВП ( $M_2$ ) (80°C, 45 ч, бензол, [ДАК] = 2 мас. %)

Состав исходной смеси*, мол. доли		Выход, %		Состав сополимеров, мол. доли	
$M_1$	$M_2$	общий	растворимой фракции	$m_1$	$m_2$
0.90	0.10	89	10	0.76	0.24
0.75	0.25	47	33	0.67	0.33
0.50	0.50	41	37	0.47	0.53
0.50**	0.50	24	22	0.60	0.40
0.25	0.75	18	18	0.29	0.71
0.25**	0.75	10	10	0.40	0.60
0.10	0.90	6	6	0.02	0.98
0.10**	0.90	3	3	0.20	0.80

\* В бензоле (2 : 1).

\*\* Термическая сополимеризация.

Использовали свежеперегнанный (под аргоном) ВП, его константы соответствовали литературным данным [23]; мономеры имели чистоту 99% (контроль методами ГЖХ, ИК и ЯМР-спектроскопии).

Инициатором служил ДАК, дважды перекристаллизованный из метанола. Растворители (бензол, гексан, хлороформ) очищали по методикам [24].

Изучали как термическую полимеризацию, так и инициированную ДАК. Полимеризацию

проводили в ампулах в атмосфере аргона, условия даны в табл. 1, 2. Реакционную смесь растворяли в бензоле, нерастворимые продукты отфильтровывали, промывали бензолом, растворимые выделяли переосаждением из раствора бензола в гексан. Состав сополимеров рассчитывали по ИК-спектрам по интенсивности характеристической полосы поглощения карбонильной группы ВП при  $1690 \text{ см}^{-1}$  в КВг, предварительно была доказана выполнимость закона Ламберта-Бугера-Бэра для ПВП в КВг.

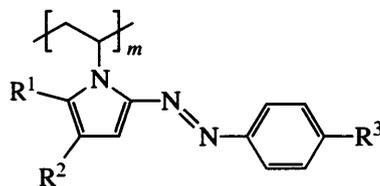
ИК-спектры полимеров записывали на спектрометре "Bruker IFS 25" в таблетках с KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе "Bruker DPX 400" (400 МГц) в растворах  $\text{CDCl}_3$  и бензола- $d_6$ , внутренний стандарт гексаметилдисилоксан. Спектры ЭПР твердых порошков снимали при комнатной температуре на радиоспектрометре "Радиопан SE/X-2547" с чувствительностью  $5 \times 10^{10}$  сп  $\text{г}^{-1}$ , оборудованном магнитометром и измерителем высокой частоты. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали по известной методике [25] с использованием калиброванных стандартов дифенилпикрилгидразила и номограммы двойного интегрирования производной линии поглощения [26].

Электрическую проводимость полимеров измеряли с использованием стандартного тераомметра Е6-13А. Исследуемые образцы готовили в виде таблеток путем прессования под давлением  $700 \text{ кг/см}^2$ . Допирование полимеров йодом проводили диффузионным способом из газовой фазы.

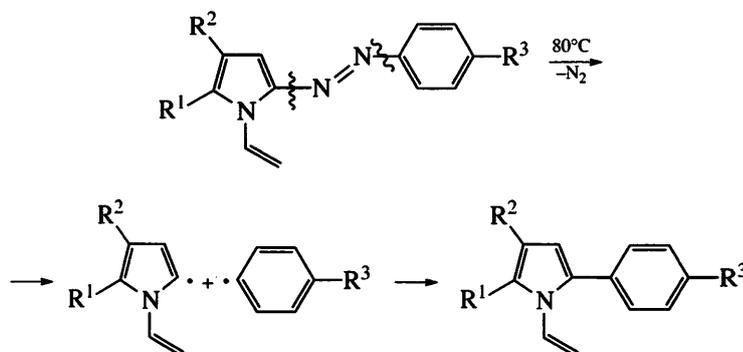
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, азосоединения, особенно алифатические, неустойчивы при нагревании и разлагаются с образованием свободных радикалов, способных инициировать полимеризацию [27].

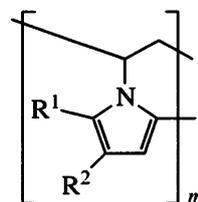
Исследования показали, что 2-арилазо-1-винилпирролы при нагревании ( $80^\circ\text{C}$ , 50 ч) образуют полимеры с выходом до 88.2% (табл. 1):



Можно было предполагать, что арилазогруппа изучаемых мономеров при нагревании в той или иной степени будет подвергаться распаду, генерируя радикалы, способные инициировать полимеризацию с образованием гомополимера. Эти радикалы могут также рекомбинировать с образованием 1-винил-2-фенилпиррола:



Действительно, мономеры оказались способными к термической полимеризации: процесс протекает гладко, без выраженных экзотермических эффектов. Полученные полимеры (порошки темно-коричневого цвета) включают растворимую в бензоле и хлороформе (13–84.5%) и нерастворимую (31.8–78.0%) фракции. Образование нерастворимых полимеров, вероятно, обусловлено возникновением по приведенной выше схеме радикальных центров в макромолекулах, последующая рекомбинация которых приводит к сшиванию цепей:



Кроме того, в этом процессе и в разветвлении полимерных цепей могут принимать участие дивинилдипирролы – продукты гоморекомбинации пиррольных радикалов.

Полимеризация ВАП, дополнительно инициированная ДАК, приводит к образованию полимера с повышенным содержанием нерастворимой

фракции (81.0%). Скорость термической полимеризации резко замедляется при снижении температуры. Так, при 60°C за 125 ч ВАП образует всего около 3% полимера.

Структура полученных полимеров подтверждена данными спектроскопии ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ . В ИК-спектрах как растворимых, так и нерастворимых фракций отсутствуют полосы поглощения винильной группы (3120, 1643, 1355, 1321, 1063, 604, 586, 559  $\text{см}^{-1}$ ). В спектрах сохраняются полосы групп  $=\text{C}-\text{H}$  бензольного и пиррольного колец (3085, 3058, 3030  $\text{см}^{-1}$ ), появляются полосы групп  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$  полимерной цепи (2967, 2927, 2867  $\text{см}^{-1}$ ), также сохраняются полосы азогруппы – 1636  $\text{см}^{-1}$ ; валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$  бензольного и пиррольного колец (1621 ср, 1595 с, 1556 ср, 1539 ср, 1518 ср, 1495 с, 1453 ср, 1420 сл, 1376 сл, 1250 сл), полоса 1392 ср (характерна только для 1-замещенных пирролов) – валентные колебания группы  $\text{C}-\text{N}$  [18], полосы слабой интенсивности 1177, 1158, 1137, 1105  $\text{см}^{-1}$  – плоскостные деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  пиррольного и 1074, 1033, 1002, 970, 877, 830  $\text{см}^{-1}$  – плоскостные деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  бензольного кольца, 752 (с), 669  $\text{см}^{-1}$  (ср) – неплоские деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  бензольного кольца, 691 (с), плечо 682  $\text{см}^{-1}$  – неплоские деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  пиррольного кольца и полоса 504 (сл)  $\text{см}^{-1}$  – деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  бензольного кольца.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  растворимых фракций полимеров сигналы уширены: 7.32–7.86 м.д. (сигналы протонов бензольного кольца); 7.11 м.д. (H-5 пиррольного кольца); 6.73 м.д. (H-3 пиррольного кольца), 6.66 м.д. (H-4 пиррольного кольца), имеются сигналы 3.80 и 2.67 м.д. ( $-\text{CH}-$  и  $-\text{CH}_2-$  полимерной цепи). Слабый сигнал в области 6.12 м.д. может быть отнесен к звеньям 1-винил-2-фенилпиррола (сигнал H-4 пиррольного кольца), который присутствует в спектре модельного поли-1-винил-2-фенилпиррола. Таким образом, подтверждается предположение об участии в полимеризации продуктов кросс-рекомбинации пиррольных и арильных радикалов, образующихся при термическом распаде изучаемых мономеров.

Полученные полимеры парамагнитны. В их спектрах ЭПР имеются интенсивные симметричные или слегка асимметричные синглеты, соответствующие концентрациям неспаренных элек-

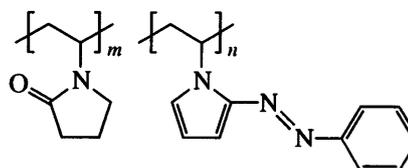
тронов порядка  $10^{19} \text{ г}^{-1}$  (табл. 1). Парамагнетизм исследованных полимеров, не имеющих развитой системы сопряженных связей, может быть обусловлен поляронами (анион- и катион-радикалами), возникающими за счет внутри- или межмолекулярного переноса электрона [28, 29] от донорного пиррольного фрагмента к акцепторной арилазогруппе.

При растворении полимера ВФАП в хлороформе парамагнетизм сохраняется (табл. 1), причем сигнал ЭПР уширяется до 0.80 мТл, концентрация неспаренных электронов уменьшается до  $0.5 \times 10^{19} \text{ г}^{-1}$ . Это может быть связано со снижением вклада в парамагнетизм межмолекулярных взаимодействий. Испарение растворителя приводит к возвращению исходных характеристик сигнала, что подтверждает наличие межмолекулярных взаимодействий в полимерах.

При исследовании электрической проводимости полимеров (табл. 1) установлено, что они являются высокоомными органическими полупроводниками, обладающими электропроводностью  $10^{-13}$ – $10^{-14} \text{ См/см}$ .

Допирование полимеров йодом способствует возрастанию электрической проводимости до  $10^{-6} \text{ См/см}$ , а также сильному уширению сигналов ЭПР и увеличению их  $g$ -факторов, что свидетельствует о взаимодействии орбиталей неспаренного электрона и атомов йода. Наблюдаемые изменения характеристик ЭПР согласуются с поляронной природой парамагнетизма полученных полимеров. Резкий рост (на семь-восемь порядков) проводимости при допировании полимеров при относительно слабом изменении концентрации парамагнитных центров можно объяснить образованием диамагнитных биполяронов, ответственных за проводимость.

На примере 1-винил-2-фенилазопиррола показано (табл. 2), что 2-арилазо-1-винилпирролы вступают в сополимеризацию с ВП, являясь одновременно инициаторами и сомономерами:



Структура сополимеров подтверждается ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрами. ИК-спектры сополимеров, полученных при термической полимеризации и в присутствии ДАК, идентичны. В них отсутствуют полосы поглощения винильных групп, появляются полосы алкильных групп (2977, 2925, 2882 и 2855  $\text{см}^{-1}$  – групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  полимерной цепи). Спектры содержат все полосы, характерные для азопиррола (1638  $\text{см}^{-1}$  – азогруппа, 1601, 1595, 1495, 1392, 752, 669  $\text{см}^{-1}$  – пиррольные и бензольные кольца), и полосу карбонильной группы ВП при 1682  $\text{см}^{-1}$ .

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сополимеров все сигналы уширены. Наблюдается резонанс протонов бензольного кольца 7.82–7.32 м.д., пиррольного кольца – 7.13, 6.76, 6.66 м.д. (H-5, H-3 и H-4), пирролидонового кольца – 3.27, 2.31, 1.96 м.д. (H-5, H-3 и H-4), полимерной цепи – 3.73, 2.63 м.д. (группы  $-\text{CH}$  и  $-\text{CH}_2$ ). Как и в спектре гомополимера ВАП, в спектрах сополимеров появляется слабый сигнал в области 6.12 м.д. – H-4 пиррольного кольца поли-1-винил-2-фенилпиррола.

Выход сополимеров зависит от способа иницирования и состава исходной реакционной смеси и резко падает с уменьшением доли ВАП в реакционной смеси (табл. 2). Полученные сополимеры – порошки темно-коричневого цвета, выход составляет 3–89%. Термическое иницирование ведет к образованию сополимеров с большим содержанием ВАП по сравнению с исходной мономерной смесью. Образцы сополимеров, полученные при эквимольном или избыточном содержании ВАП, состоят из растворимой и нерастворимой фракций, соотношение которых зависит не только от состава реакционной смеси, но и от способа иницирования.

Таким образом, впервые изучены полимеризация и сополимеризация 2-арилазо-1-винилпирролов – нового семейства полимеризующихся азокрасителей. Показано, что эти мономеры при нагревании (80°C) способны к полимеризации за счет радикалов, генерируемых при частичном распаде азогруппы, и могут выполнять роль радикальных инициаторов и сшивающих агентов. Дополнительное радикальное иницирование (ДАК) ускоряет процесс полимеризации. Полученные глубоко окрашенные полимеры обладают парамагнетизмом и электропроводностью и состоят из растворимой и нерастворимой (сши-

той) фракций. Результаты открывают новые возможности для поиска окрашенных полимеров, органических полупроводников и оптоэлектронных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Georgaidou K.L., Tsatsaroni E.G., Kehayoglou A.H.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. № 6. P. 3479.
2. *Steckelberg J., Russ W.* Pat. 6916350 USA. 2005.
3. *Katz H.E., Singer K.D., Sohn J.E., Dirk C.W., King L.A., Gordon H.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 21. P. 6561.
4. *Rainer L.* // Fresenius' J. Anal. Chem. 2000. V. 367. № 2. P. 103.
5. *Hartley J.H., James T.D., Ward C.J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 2000. № 19. P. 3155.
6. *Suksai C., Tuntulani T.* // Chem. Soc. Rev. 2003. V. 32. № 4. P. 192.
7. *Patsch M., Scholz G.* Pat. 19825202 DE. 1999.
8. *Mali N.J., Mistry B.D., Desai K.R.* // Oriental J. Chem. 2000. V. 16. № 1. P. 185.
9. *Pan J., Chen M., Warner W., He M., Dalton L., Hogen-Esch T.E.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4673.
10. *Yager K.G., Barrett C.J.* // Current Opinion in Solid State Mater. Sci. 2001. V. 5. № 6. P. 487.
11. *Zucolotto V., Strack P.J., Santos F.R., Balogh D.T., Constantino C.J.L., MendoncBea C.R., Oliveira O.N.* // Thin Solid Films. 2004. V. 453–454. № 1. P. 110.
12. *Богуславский Л.И., Ванников А.В.* Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968.
13. *Skotheim T., Lundstrom I., Prejra J.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. P. 1625.
14. *Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В.* Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. М.: Наука, 1983.
15. *Langley P.J., Davis F.J., Mitchell G.R.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1997. № 11. P. 2229.
16. *Audebert P., Sadki S., Miomandre F., Hapiot P., Chane-Ching K.* // New J. Chem. 2003. V. 27. № 5. P. 798.
17. *Audebert P., Kamada K., Matsunaga K., Ohta K.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 367. № 1–2. P. 62.
18. *Трофимов Б.А., Михалева А.И.* N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.

19. Trofimov B.A. *Advances in Heterocyclic Chemistry* / Ed. by Katritzky A.R. San Diego: Acad. Press, 1990. V. 51. P. 177.
20. Bean G.P. *Pyrroles* / Ed. by Jones R.A. New York: Wiley, 1992. Pt 1. P. 105.
21. Trofimov B.A. *Pyrroles* / Ed. by Jones R.A. New York: Wiley, 1992. Pt 1. P. 131.
22. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Mikhaleva A.I., Vasil'tsov A.M., Zaitsev A.B., Smoljanina N.S., Senotrusova E.Yu., Afonin A.V., Ushakov I.A., Petrushenko K.B., Kazheva O.N., Dyachenko O.A., Smirnov V.V., Schmidt A.F., Markova M.V., Morozova L.V. // *Eur. J. Org. Chem.* 2006. № 17. P. 4021.
23. Курш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
24. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. *Органические растворители, физические свойства и методы очистки*. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
25. Пул Ч. *Техника ЭПР-спектроскопии*. М.: Мир, 1970.
26. Молин Ю.Н., Чибрикин В.М., Шабалкин В.А., Шувалов В.Ф. // *Завод. лаб.* 1966. № 88. С. 933.
27. *Химическая энциклопедия*. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1.
28. Thakur M., Elman B.S. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 3. P. 2042.
29. Thakur M. // *J. Macromol. Sci. A.* 2001. V. 38. № 12. P. 1337.

## 2-Arylazo-1-vinylpyrroles: Free-Radical Polymerization and Copolymerization

B. A. Trofimov, M. V. Markova, L. V. Morozova, E. Yu. Shmidt,  
E. Yu. Senotrusova, G. F. Myachina, Yu. A. Myachin,  
T. I. Vakul'skaya, and A. I. Mikhaleva

*Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia  
e-mail: morozova@irioch.irk.ru*

**Abstract**—2-Arylazo-1-vinylpyrroles (a new group of azo dyes of the pyrrole series) are polymerized under heating (80°C) without initiators and in the presence of AIBN to form intensely colored paramagnetic and conducting polymers with a yield of 92%. By the example of the thermal copolymerization with 1-vinylpyrrolidone, it has been shown that 2-arylazo-1-vinylpyrroles may simultaneously play the roles of initiators and comonomers.