

0-782919

На правах рукописи



Бушуева Анастасия Юрьевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ТИОФЕНОВЫЕ, ПИРРОЛЬНЫЕ И
ПИРИМИДИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Пермь – 2010

Работа выполнена в Институте технической химии Уральского отделения Российской Академии Наук.

Научный руководитель: Абашев Георгий Георгиевич
доктор химических наук
(Институт технической химии УрО РАН)

Официальные оппоненты: Глушков Владимир Александрович
доктор химических наук, доцент
(Институт технической химии УрО РАН)

Машевская Ирина Владимировна
доктор химических наук, профессор
(ФГОУ ВПО «Пермская государственная
сельскохозяйственная академия» им.
Д.Н. Прянишникова)

Ведущая организация: Институт органического синтеза им. И.Я.
Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится «27» мая 2010 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 004.016.01 в Институте технической химии УрО РАН по адресу: 614013, г. Пермь, ул. Академика Королёва, 3.

Факс (342) 237-82-72, e-mail: cheminst@mpm.ru
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИТХ УрО РАН.

Автореферат разослан «20» апреля 2010 г.
Автореферат размещён на сайте ИТХ УрО РАН <http://itch.perm.ru> «20» апреля 2010 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

рбунов А.А.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000720544

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние несколько десятилетий сопряжённые полимеры привлекают значительное внимание в качестве нового класса органических полупроводников, прежде всего из-за широкой области их применения, особенно в качестве материалов для создания органических светоизлучающих диодов, полевых транзисторов, электрохромных устройств, сенсоров и солнечных батарей. Среди электропроводящих полимеров важную роль играют полимеры, содержащие в основной цепи одновременно различные ароматические карбо- и гетероциклические фрагменты, что позволяет в широких пределах варьировать их электрофизические, оптические и другие свойства. Введение гетероароматических фрагментов в сопряжённые π -системы приводит к появлению новых интересных свойств, важных с точки зрения фотоники. Высокое сродство к электрону, свойственное некоторым гетероциклам, широко применяется в конструировании материалов с электронным (n) типом проводимости. Разнообразные замещённые пиридины, триазины, 1,3,4-оксадиазолы, хинолины и хиноксалины интенсивно используются для этих целей, тогда как пиримидиновые фрагменты пока ещё редко встречаются в подобных сопряжённых структурах. Важную роль в органической электронике играют материалы, которые могут иметь как дырочную, так и электронную проводимость. К таким материалам относятся сопряжённые полимеры, содержащие одновременно электронодефицитные и электроноизбыточные гетероциклы. Мономеры, включающие электронодефицитные гетероциклы, такие как пиримидины, пиридины, расположенные между фрагментами электроноизбыточных гетероциклов (например, тиофен, пиррол) дают возможность регулировать свойства будущих полимеров: введение в структуру мономера таких внешних π -насыщенных гетероциклических фрагментов, приводит к тому, что получаемый полимер, может быть как p - и n -допированным. Такие полимеры представляют особый интерес, так как светоизлучающие устройства, построенные на их основе, требуют использования меньшего количества слоёв, чем обычные, что сказывается на увеличении эффективности работы устройства. Важной задачей в этой связи является синтез новых соединений, включающих в сопряжённую полимерную цепочку одновременно фрагменты, обладающие как донорными, так и акцепторными свойствами.

Цель работы. Синтез новых мономеров для получения электропроводящих полимеров, содержащих в своём составе 2,5-ди(2-тиенил)пиррольный и пиримидиновый фрагменты в основной цепи. Исследование электрохимического поведения полученных соединений методом циклической вольтамперометрии. Электрохимический и химический синтез новых электропроводящих полимеров.

Научная новизна. Синтезирован ряд не описанных в литературе соединений, содержащих в своём составе 2,5-ди(2-тиенил)пиррольный и пиримидиновый фрагменты в основной цепи. Получены новые 1,3-замещённые проп-2-ен-1-оны. Исследовано электрохимическое поведение полученных соединений методом циклической вольтамперометрии. На основе 2,5-ди(2-

тиенил)пирролсодержащих соединений и 2-(пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-ферроценилпиримидина электрохимически получены полимеры в виде плёнок на рабочем электроде. Исследована электрохимическая устойчивость полученных полимеров. На примере некоторых поли{N-замещённых 2,5-ди(2-тиенил)пирролов} рассмотрена морфология поверхности полученных полимерных плёнок. Химическим окислением получен новый полимер - поли{1-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он}.

Практическая ценность. Синтезировано большой ряд новых N-замещённых 2,5-ди(2-тиенил)пирролов и 2,4,6-тризамещённых пиримидинов, которые могут быть использованы как мономеры для получения электропроводящих и светоизлучающих полимеров. Исследована устойчивость полученных полимеров. Все синтезированные полимеры могут найти применение в качестве материалов для создания электронных устройств, используемых в различных отраслях современной молекулярной электроники.

Публикации. По материалу диссертационной работы опубликована 1 статья (из списка ВАК), 5 статей в сборниках материалов конференций, 3 тезисов докладов конференций.

Апробация. Результаты работы доложены на IV Всероссийской конференции «Енамины в органическом синтезе», посвящённой 90-летию со дня рождения В.С. Шкляева (Пермь, 2007), Международных конференциях «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2008), «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (Кисловодск, 2009), XI и XII молодёжных научных школах-конференциях по органической химии (Екатеринбург, 2008; Суздаль, 2009), Всероссийской конференции по органической химии, посвящённой 75-летию со дня основания Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва, 2009), Всероссийской молодёжной школе-конференции «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века», посвящённой 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского (Санкт-Петербург, 2010).

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа общим числом 118 страниц машинописного текста состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, приложения, иллюстрирована 94 рисунками, 19 таблицами и 62 схемами реакций. Библиография насчитывает 136 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Благодарность. Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Горбунову Алексею Аркадьевичу (Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь) за проведение хроматомасс-спектрометрических исследований, к.х.н. Слепухину Павлу Александровичу (Институт органической синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург) за выполнение рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-96023-урал_a), а также Российского Агентства по



ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Синтез N-замещённых 2,5-ди(2-тиенил)пирролов и азотсодержащих гетероциклов, сопряжённых с электронодонорными фрагментами и их использование в органической электронике (обзор литературы).

В первой главе описан синтез N-замещённых 2,5-ди(2-тиенил)пирролов и азотсодержащих гетероциклов, сопряжённых с электронодонорными фрагментами, рассмотрены различные аспекты их использования. Основной акцент сделан на оптических свойствах, электрохимическом поведении этих соединений, возможности их электрохимической полимеризации, применения в качестве мономеров для получения проводящих полимеров — компонентов для использования в создании электронных устройств для молекулярной электроники.

Глава 2. Обсуждение и результаты.

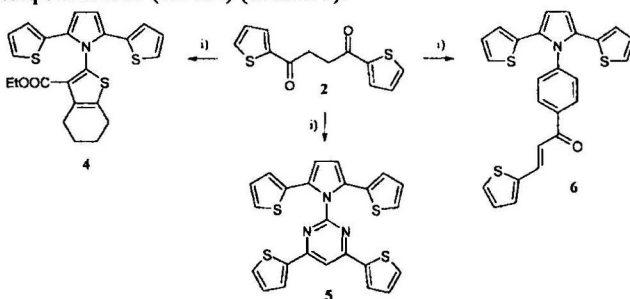
Во второй главе описаны результаты проведённых исследований.

2.1. N-Замещённые 2,5-ди(2-тиенил)пирролы

2.1.1. Синтез мономеров

Присущие проводящим органическим соединениям электрохимические и оптические свойства позволяют использовать их в разных современных областях науки и техники. Перспективным направлением развития области проводящих органических полимеров является синтез и изучение свойств замещённого и незамещённого 2,5-ди(2-тиенил)пиррола.

Синтез N-замещённых 2,5-ди(2-тиенил)пирролов **4-6** из 1,4-ди(2-тиенил)бутан-1,4-диона **2** был осуществлён через использование реакции Паала-Кнорра в среде толуола в присутствии катализатора — *para*-толуолсульфокислоты (ПТСК) (Схема 1).



i) ПТСК, толуол, t, 24 ч, NH₂-R; **4**: NH₂-R = этиловый эфир 2-аминотетрагидробензо-[b]-тиофен-3-карбоновой кислоты; **5**: NH₂-R = 2-амино-4,6-ди(2-тиенил)пиримидия; **6**: NH₂-R = 1-(4-аминофенил)-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-ол.

Схема 1

Нам удалось получить мономер **5** (Схема 1), в котором электронодефицитное пиримидиновое ядро окружено пятью π-насыщенными

гетероциклами – четырьмя тиофеновыми и одним пиррольным. Молекулярная структура соединения **5** была подтверждена РСА. Кристаллическая упаковка соединения **5** показана на Рис. 2. Из Рис. 1 видно, что молекула этого соединения не является плоской и обладает формой искривлённого пропеллера. Данные РСА для соединения **5**: моноклинная сингония, пространственная группа симметрии $C2/c$, параметры элементарной ячейки: $a = 29.969(3) \text{ \AA}$, $b = 11.7252(15) \text{ \AA}$, $c = 12.4358(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.09^\circ$, $\beta = 100.685^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, объём элементарной ячейки $V = 4294.0 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, R -фактор (%) 4.31, общее число отражений 4340.

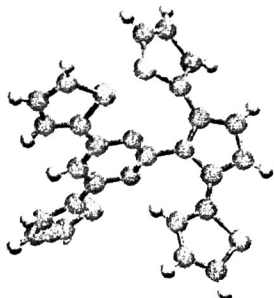


Рис. 1 Молекулярная структура соединения **5**.



Рис. 2 Кристаллическая упаковка соединения **5**. Вид вдоль оси c .

Неописанный в литературе халкон **8**, содержащий в своём составе дитиенилпиррольный фрагмент, в отличие от халкона **6** (Схема 1), был получен альтернативным методом, а именно, взаимодействием 1-(4-ацетилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1*H*-пиррола **7** и 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида в спиртовом растворе гидроксида калия (Схема 2).

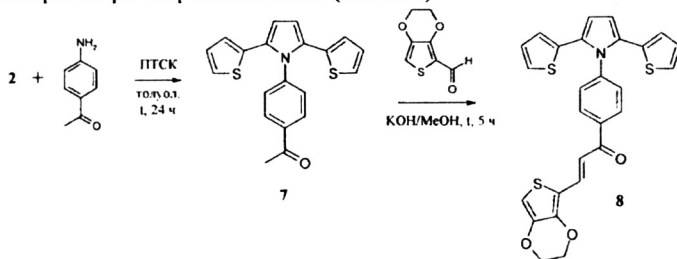


Схема 2

Атом йода, находящийся в бензольном ядре, позволяет соединение **9** использовать в реакциях сшивания (например, Сузуки) с другими ароматическими фрагментами, тем самым удлиняя цепь сопряжения. 2,5-Ди(2-тиенил)-1-(4-йодфенил)-1*H*-пиррол **9** был использован для синтеза нового дитиенилпиррола **10**, содержащего у атома азота пиррольного цикла

бифенильный фрагмент (Схема 3). Метод получения **10** состоял во взаимодействии гетероцикла **9** с *para*-толилборной кислотой по методу Сузуки.

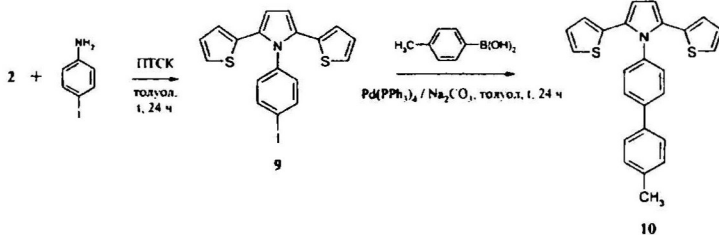


Схема 3

Большой интерес представляет получение гетероциклических систем, включающих в свой состав разные по химической природе гетероциклические фрагменты, способные к полимеризации, например тиофен – карбазол. С целью получения такой системы 1-(4-бромфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1*H*-пиррол **11** был использован в реакции Ульмана с карбазолом в присутствии поташа и порошкообразной меди в среде нитробензола (Схема 4). В результате был получен новый гетероцикл **12**, содержащий в своём составе, подобно соединению **5**, два фрагмента, способных к полимеризации.

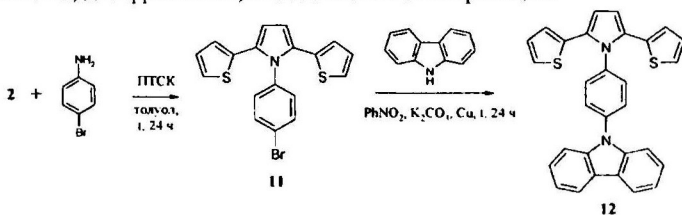


Схема 4

Попытки провести бромирование дитиенилпиррола **13** с помощью бромсукцинимид в присутствии перекиси бензоила приводили к получению смеси соединения **14** и исходного гетероцикла **13** (Схема 5), которую не удалось разделить колоночной хроматографией.

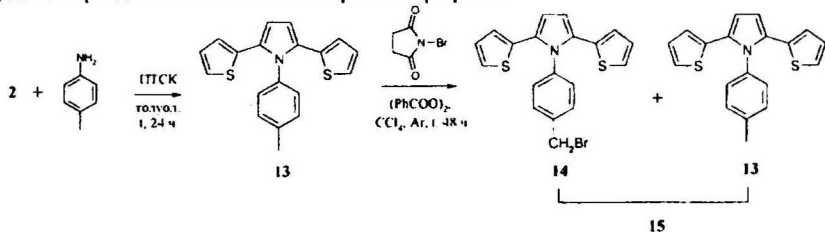
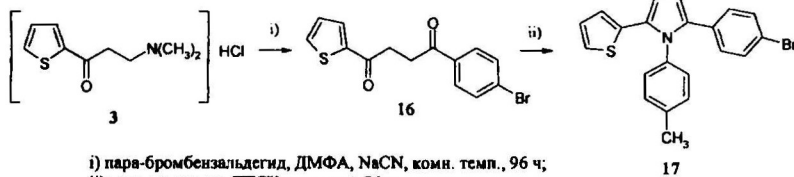


Схема 5

Используя реакцию Паая-Кнорра, нами был получен неописанный в литературе 2-(4-бромфенил)-5-(2-тиенил)-1-(4-толил)-1*H*-пиррол **17**, в процессе

участвовал *para*-толуидин и 1-(4-бромфенил)-4-(2-тиенил)бутан-1,4-дион **16**, для получения которого был применен метод Штеттера (Схема 6).



- i) *para*-бромбензальдегид, ДМФА, NaCN, комн. темп., 96 ч;
 ii) *para*-толуидин, ПТСК, ксилол, t, 24 ч.

Схема 6

Все синтезированные дитиенипирролы представляют собой устойчивые твёрдые соединения, легко растворимы в обычных органических растворителях, таких как ТГФ, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , MeCN, Me_2CO и охарактеризованы методами ^1H ЯМР и масс-спектрометрии.

2.1.2. Электрохимическое поведение N-замещённых 2,5-ди(2-тиенил)пирролов и их оптические свойства

Для полимеризации мономеров можно использовать как химические, так и электрохимические методы. Электрохимические методы в ряде случаев более предпочтительны для получения органических полимеров, в первую очередь, потому что они позволяют получать полимер как в допированном, так и в нейтральном состоянии и контролировать его свойства. Для гетероциклов **4-6**, **8**, **10**, **12**, **15**, **17** были проведены электрохимические исследования методом цикловольтамперометрии (Табл. 1); для соединений **4-6**, **8**, **10**, **12**, **15** показана возможность электрохимической полимеризации. На Рис. 3-6 приведены цикловольтамперограммы, полученные при электрохимическом синтезе полимерных соединений поли(**5'**), поли(**8'**), поли(**12'**) и поли(**15'**).

Таблица 1. Значения потенциалов окисления $E_{p,a}$ и восстановления $E_{p,c}$ для N-замещённых 2,5-ди(2-тиенил)пирролов **4-6**, **8**, **10**, **12**, **15**, **17**.

№ соединения	$E_{p,a}$, В	$E_{p,c}$, В	№ соединения	$E_{p,a}^1$, В	$E_{p,a}^2$, В	$E_{p,c}$, В
4	0.83	0.60	10	0.80	-	0.57
5	0.88	-	12	0.81	1.01	-
6	0.82	0.60	15	0.82	0.98	0.59
8	0.82	0.61	17	0.90	1.15	0.75

Растворитель – CH_3CN , фоновый электролит – Et_4NClO_4 ($C = 0.1$ моль/л), мономер ($C = 10^{-3}$ моль/л), $V_{\text{скан}} = 100$ мВ/с, рабочий электрод – стеклоуглерод, вспомогательный – платиновый электрод, электрод сравнения – Ag/AgCl , комнатная температура.

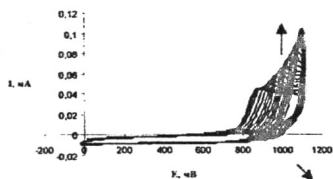


Рис. 3 Образование полимера поли(5').

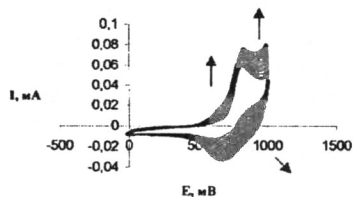


Рис. 4 Образование полимера поли(8').

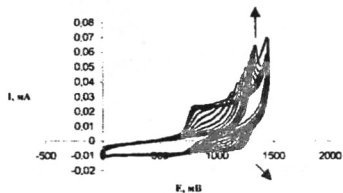


Рис. 5 Образование полимера поли(12').

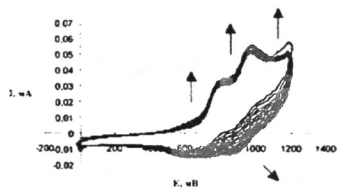


Рис. 6 Образование полимера поли(15').

N-замещённые 2,5-ди(2-тиенил)пирролы **4**, **6**, **8**, **10** претерпевают обратимое одноэлектронное окисление. Величины потенциалов начала окисления $E_{p,a}$ для соединений **4-6**, **8**, **10** имеют достаточно невысокие значения и находятся в пределах 0.80-0.88 В. Соединение **17** демонстрирует присутствие двух пиков окисления и один пик восстановления (Табл. 1), а гетероцикл **5** необратимо окисляется при 0.88 В. При совместной электрохимической полимеризации 1-(4-бромметилфенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1*H*-пиррола **14** и 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1*H*-пиррола **13** (полученной нами смеси **15**) был получен сополимер поли(**15'**). Циклическая вольтамперограмма (Рис. 6) зафиксировала образование сополимера поли(**15'**), для которого $E_{p,a}^1 = 0.82$ В, $E_{p,a}^2 = 0.98$ В, а $E_{p,c} = 0.59$ В, тогда как для исходного мономера **13** эти величины составляют $E_{p,a} = 0.77$ В и $E_{p,c} = 0.55$ В. Для 2,5-ди(2-тиенил)пиррола **12**, содержащего фрагмент карбазола, наблюдается второй пик анодного окисления ($E_{p,a}^2 = 1.01$ В), соответствующий образованию катион-радикала за счет окисления карбазольного фрагмента, присутствующего в структуре соединения. Наблюдаемый рост тока в области более 1 В позволяет предположить, что полимеризация протекает не по дитиенилпиррольному (как в остальных случаях), а по карбазольному фрагменту молекулы. Соединение **5** демонстрирует одну необратимую волну окисления с $E_{p,a} = 0.88$ В. Надо отметить, что мономер **5** содержит в себе, подобно соединению **12**, несколько фрагментов, способных к полимеризации. Однако присутствует только одного пика окисления в интервале 0.8-0.9 В позволяет нам предположить, что полимеризация протекает только по дитиенилпиррольному фрагменту молекулы. Кроме того, полученные на электроде полимерные плёнки были исследованы на редокс-устойчивость в среде ацетонитрила, содержащем

фоновый электролит в условиях циклической вольтамперометрии. Исследования показали, что полученные полимерные плёнки в этих условиях являются не устойчивыми, о чём свидетельствует постепенное падение тока с каждым последующим циклом сканирования. Большую устойчивость проявила плёнка полимера **поли(6')** (Рис. 7), содержащего тиюфеновый, а не этилендиокситиюфеновый фрагмент (Рис. 8).

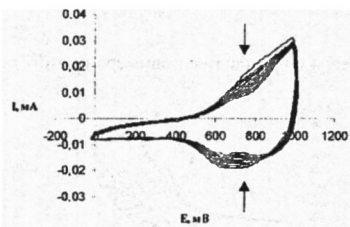


Рис. 7 Устойчивость плёнки полимера **поли(6')**.

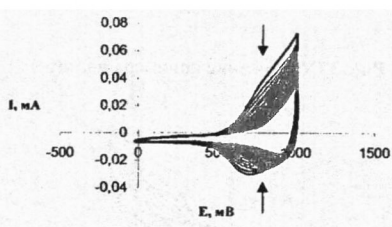


Рис. 8 Устойчивость плёнки полимера **поли(8')**.

Все синтезированные полимеры представляют собой жёлто-зелёные плёнки на поверхности рабочего электрода нерастворимые в обычных органических растворителях (ТГФ, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , MeCN, Me_2CO) и демонстрируют электрохромные свойства (меняют окраску с изменением приложенного напряжения: от светло-жёлтой в восстановленном состоянии до тёмно-жёлтой (зелёной) в окисленном состоянии). На Рис. 9, 10 показан электрод ИТО с полимером **поли(8')** в восстановленном и окисленном состоянии, соответственно.

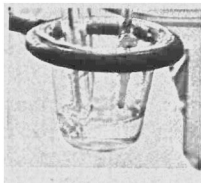


Рис. 9 Электрод ИТО с полимером **поли(8')** в восстановленном состоянии.

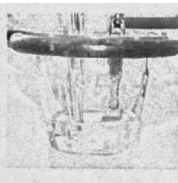


Рис. 10 Электрод ИТО с полимером **поли(8')** в окисленном состоянии.

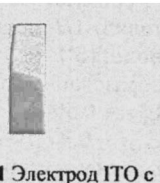


Рис. 11 Электрод ИТО с электрохимически нанесённой полимерной плёнкой **поли(8')**.

Некоторые плёнки были исследованы методом УФ-спектроскопии; полимерный характер плёнки, образующейся на поверхности ИТО, подтверждается наличием батохромного сдвига в спектре поглощения (Табл. 2).

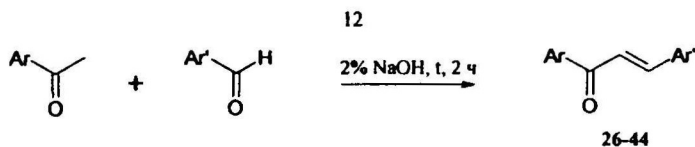
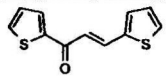
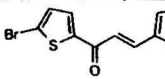
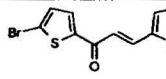
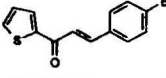
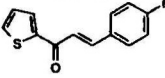
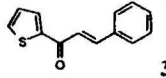
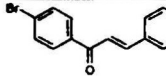
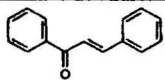
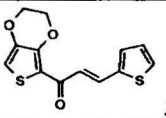
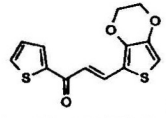
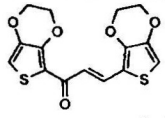
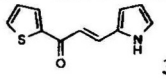
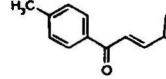
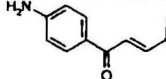
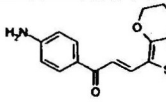
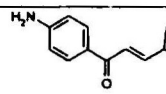
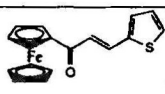
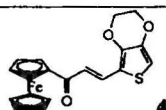
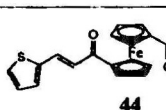


Схема 7

Таблица 3. Структуры полученных халконов 26-44.

Структура халкона	Структура халкона	Структура халкона
 26	 27	 28
 29	 30	 31
 32	 33	 34
 35	 36	 37
 38	 39	 40
 41	 42	 43
 44	Халконы 39, 40 взаимодействием с 2,5-диметокситетрагидрофураном (ДМТТФ) в уксусной кислоте были переведены в N-пирролил производные 45 и 46, соответственно (Схема 8).	

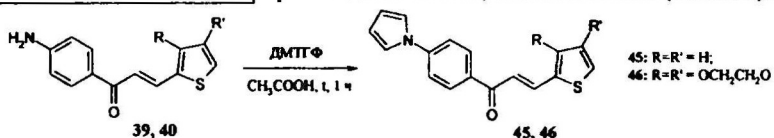


Схема 8

Ввиду ацидофобности пиррола получить халкон 47 в этих условиях нам не удалось. Поэтому он был получен альтернативным методом, который состоял во взаимодействии 4-(пиррол-1-ил)ацетофенона с пиррол-2-карбальдегидом в спиртовом растворе гидроксида калия (Схема 9).

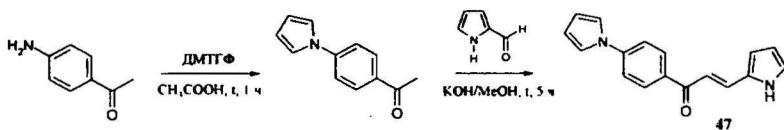


Схема 9

Структуры всех полученных в ходе работы халконов были подтверждены данными ИК и ^1H ЯМР спектроскопии.

2.2.2. Электрохимическое поведение халконов и их оптические свойства

Электрохимическое поведение синтезированных нами халконов было изучено методом циклической вольтамперометрии (Табл. 4). Халконы 34-36 и 42-47 были подвергнуты электрохимической полимеризации в разных условиях: 1) растворитель - CH_3CN , фоновый электролит - Et_4NClO_4 ($C = 0.1$ моль/л); 2) растворитель - пропиленкарбонат, фоновый электролит - Et_4NClO_4 ($C = 0.1$ моль/л). Однако, несмотря на использование различных условий электрополимеризации нам не удалось наблюдать образование полимерных плёнок на рабочем электроде, халконы необратимо окислялись в анодной области. Как видно из Табл. 4, окисление халконов, то есть образование катион-радикала, наблюдается при значениях потенциала 1.50-1.80 В.

Таблица 4. Значения потенциалов окисления $E_{p,a}$ и восстановления $E_{p,c}$ для халконов 34-36, 42-47.

№ соединения	$E_{p,a}$, В	$E_{p,c}$, В	№ соединения	$E_{p,a}^1$, В	$E_{p,a}^2$, В	$E_{p,c}$, В
34	1.80	-	43	0.71	1.84	0.64
35	1.55	-	45	1.51	1.79	-
36	1.54	-	46	1.62	-	-
42	0.71	0.63	47	1.51	-	-
44	1.01	0.86				

Растворитель - CH_3CN , фоновый электролит - Et_4NClO_4 ($C = 0.1$ моль/л), мономер ($C = 10^{-3}$ моль/л), $V_{\text{scan}} = 100$ мВ/с, рабочий электрод - стеклоуглерод, вспомогательный - платиновый электрод, электрод сравнения - Ag/AgCl , комнатная температура.

Циклические вольтамперограммы для халконов 42-44 показали, что во всех соединениях наблюдается обратимое окисление ферроценового фрагмента из-за окисления Fe(II) до Fe(III) , а для халкона 43 наблюдается второй пик анодного окисления ($E_{p,a}^2$), соответствующий образованию катион-радикала за счет окисления присутствующего в структуре соединения этилендиокситиофенового фрагмента (Табл. 4).

Тот факт, что нам не удалось получить полимерные плёнки халконов можно объяснить двумя причинами: 1) высокое значение потенциала, при котором начинается полимеризация этих соединений; 2) высокой устойчивостью получающегося катион-радикала, который не вступает в дальнейшую реакцию с нейтральной молекулой или с другим катион-радикалом.

Для характеристики системы сопряжения в синтезированных нами халконах были изучены их спектры поглощения в растворе дихлорметана. Как и следовало ожидать, пики поглощения в спектре УФ халкона **44** относительно халкона **42** сдвигаются в красную область с увеличением длины сопряжения основной цепи. Введение в молекулу халкона более электронодонорного заместителя (3,4-этилендиокситиофен-2-ил- вместо 2-тиенил-) также приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения.

2.2.3. Химическая полимеризация

Наличие окислительно-восстановительных пиков в циклических вольтамперограммах халконов свидетельствует об их способности к окислительному сшиванию, поэтому они могут быть полимеризованы химически, например, под действием FeCl_3 . В качестве примера нами был выбран халкон **45** на основе которого был получен соответствующий полимер **поли(45')** действием хлорида железа (III) в хлороформе, реакцию проводили при комнатной температуре в течение 40 часов (Схема 10).

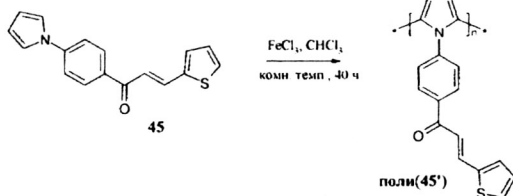


Схема 10

Полученный полимер **поли(45')** представляет собой жёлтое аморфное вещество хорошо растворимое в MeOH и диоксане, плохо растворимое в таких органических растворителях, как CH_2Cl_2 , этилацетат, ацетонитрил.

2.3. 4,6-Дизамещённые пиримидины

2.3.1. Синтез мономеров

Халконы, описанные в предыдущей главе служили промежуточными продуктами в синтезе 2-амино-4,6-дизамещённых пиримидинов **48-63**, которые получали кипячением смеси соответствующего халкона и сернокислого гуанидина в этаноле в течение часа в присутствии 50%-ного водного раствора KOH с последующим окислением промежуточного гетероцикла (*in situ*) 33%-ной перекисью водорода (Схема 11). Значения радикалов для всех полученных 2-амино-4,6-дизамещённых пиримидинов приведены в Табл. 5.

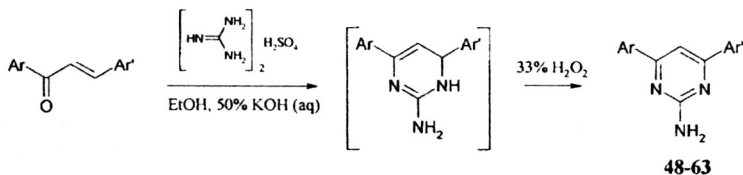




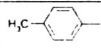





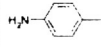





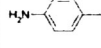















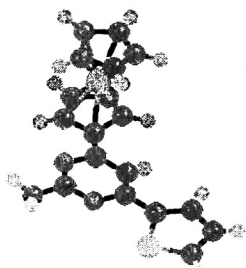
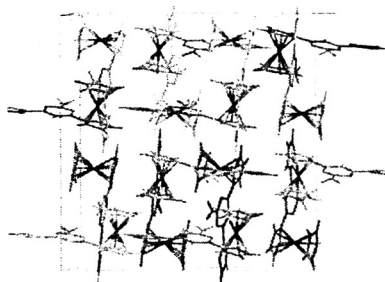


Схема 11

Таблица 5. Значения радикалов для соединений 48-63.

№	Ar	Ar'	№	Ar	Ar'	№	Ar	Ar'
48			54			59		
49			55			60		
50			56			61		
51			57			62		
52			58			63		
53			Молекулярная структура гетероцикла 63 подтверждена РСА (Рис. 13). Кристаллическая			63		

упаковка соединения **63** показана на Рис. 14. В структуре присутствуют укороченные S...S контакты. Входящие в структуру молекулы тиофеновое, пиримидиновое и циклопентадиеновое кольца лежат в одной плоскости. Данные РСА для соединения **63**: тетрагональная сингония, пространственная группа симметрии $I4_1$, параметры элементарной ячейки: $a = 21.5709(3) \text{ \AA}$, $b = 21.5709(15) \text{ \AA}$, $c = 13.4184(14) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$, объём элементарной ячейки $V = 6243.6 \text{ \AA}^3$.

Рис. 13 Молекулярная структура соединения **63**.Рис. 14 Кристаллическая упаковка соединения **63**. Вид вдоль оси c .

Первичная амино-группа была использована для введения в структуру мономера пиррольного цикла. Одночасовое кипячение полученных 2-амино-4,6-дизамещённых пиримидинов с 2,5-диметокситетрагидрофураном (ДМТГФ) в минимальном количестве уксусной кислоты привело к получению производных 2-(пиррол-1-ил)пиримидина **64-76** (Схема 12, Табл. 6).

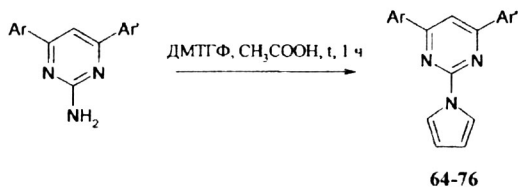


Схема 12

Таблица 6. Значения радикалов для соединений 64-76.

№	Ar	Ar'	№	Ar	Ar'	№	Ar	Ar'
64			69			73		
65			70			74		
66			71			75		
67			72			76		
68			Все синтезированные 2-амино-4,6-дизамещённые пириимидины 48-63 и 4,6-дизамещённые-2-(пиррол-1-ил)пириимидины 64-76 хорошо растворяются в обычных органических растворителях (ацетон, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , CH ₃ CN, ТГФ).					

Структуры всех полученных в ходе работы 4,6-дизамещённых пириимидинов были подтверждены данными ¹H ЯМР и масс-спектрометрии.

2.3.2. Электрохимическое поведение 4,6-дизамещённых пириимидинов и их оптические свойства

Все полученные соединения были исследованы в условиях циклической вольтамперометрии (Табл. 7). Условия проведения электрохимических измерений были во всех случаях идентичными: Et₄NClO₄ - фоновый электролит, C = 0.1 моль/л, C_{мономера} = 10⁻³ моль/л, V_{scan} = 100 мВ/с, растворитель – CH₃CN. Было показано, что в этих условиях для соединений 63, 76 наблюдается устойчивое обратимое окисление ферроценового фрагмента из-за окисления Fe(II) до Fe(III) (Табл. 7). Полимеризация полученных в работе пириимидинов 48, 53, 55-58, 62-76 в указанных выше условиях не наблюдалась, однако при замене ацетонитрила на смесь эфира трёхфтористого бора и хлористого метилена (3:2) удалось показать, что соединение 76, содержащее одновременно ферроценовый, пириимидиновый, пиррольный и тиофеновый циклы, способно к электрохимической полимеризации (Рис. 15).

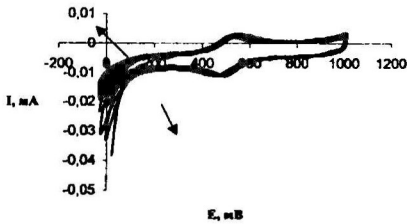


Рис. 15 Образование плёнки полимера поли(76').

Р-ль – $\text{Et}_2\text{OxBF}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 3:2$; 40 циклов, фоновый электролит – Et_4NClO_4 , $E_{pa} = 0.55$ В, $E_{pc} = 0.47$ В.

Из Табл. 7 видно, что все изученные 4,6-дизамещённые пиримидины окисляются при значениях потенциала $E_{pa} > 1.30$ В.

Таблица 7. Значения потенциалов окисления E_{pa}^1 и восстановления E_{pc}^1 для 4,6-дизамещённых пиримидинов 48, 53, 55-58, 62-76.

№ соединения	E_{pa}^1 , В	E_{pa}^2 , В	E_{pc}^1 , В	E_{pc}^2 , В
48	1.43	-	-	-
53	1.49	-	-	-
55	2.04	-	-	-
56	1.36	1.82	-	-
57	1.29	1.85	-	-
58	1.24	-	-	-
62	1.35	1.62	-	-
63	0.61	1.35	0.73	0.53
64	1.42	-	-	-
65	1.52	-	-	-
66	1.43	-	-	-
67	1.42	-	-	-
68	1.50	-	-	-
69	1.43	-	-	-
70	1.39	-	-	-
71	1.19	-	-	-
72	1.31	1.65	-	-
73	1.28	1.58	-	-
74	1.24	1.48	-	-
75	1.24	1.68	-	-
76	0.64	1.28	0.56	-

Растворитель – CH_3CN , фоновый электролит – Et_4NClO_4 ($C = 0.1$ моль/л), мономер ($C = 10^{-3}$ моль/л), $V_{scan} = 100$ мВ/с, рабочий электрод – стеклоуглерод, вспомогательный – платиновый электрод, электрод сравнения – Ag/AgCl , комнатная температура.

Также нами были изучены спектры поглощения полученных 4,6-дизамещённых пиримидинов, исследования проводились в растворе дихлорметана. 2-Амино-4,6-дизамещённые пиримидины **48-63** демонстрировали пики поглощения в области 232-247, 251-302 и 331-417 нм, а пиримидин **63**, содержащий ферроценовый фрагмент показывал дополнительный максимум поглощения при 460 нм. 2-(Пиррол-1-ил)-4,6-дизамещённые пиримидины **64-75** проявляли максимумы поглощения в областях 227-240, 255-276 и 321-368 нм.

2.4. Пиримидины, сопряжённые с арилвиниленовыми фрагментами

2.4.1. Реакция Кневенагеля в синтезе пиримидинов, сопряжённых с арилвиниленовыми фрагментами

Для того, чтобы увеличить длину сопряжения основной цепи в пиримидинах и синтезировать полимеры электрохимическим окислением, нами в структуру пиримидина были введены виниленовые цепочки, сопряжённые с другими ароматическими фрагментами. Для получения пиримидинов, содержащих арилвиниленовые фрагменты, была использована реакция Кневенагеля. В качестве условий проведения конденсации нами было выбрано кипячение исходных соединений в среде этилового спирта в присутствии соляной кислоты.

Взаимодействием солянокислого 2-гидрокси-4,6-диметилпиримидина **77** в этаноле с тиофен-2-карбальдегидом или 4-бромбензальдегидом в присутствии соляной кислоты и последующей обработкой полученной солянокислой соли насыщенным водным раствором Na_2CO_3 нами была получена серия пиримидинов, содержащих в своём составе арилвиниленовые фрагменты **78-81** (Схема 13). Полученные симметричные и несимметричные арилвинилены **78-81** хорошо растворимы в ДМФА и ДМСО и плохо растворимы в таких органических растворителях, как ацетон, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN , ТГФ, этилацетат.

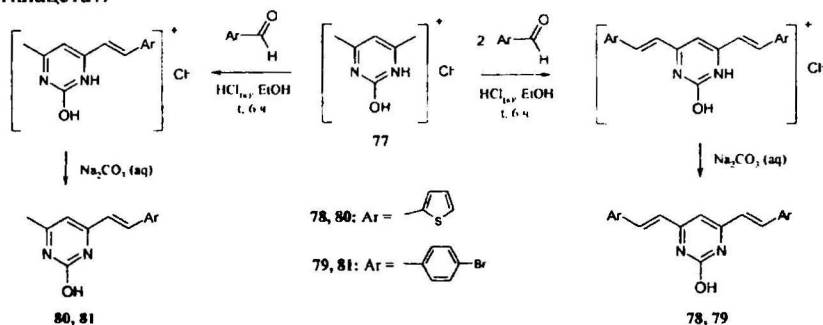


Схема 13

Для увеличения растворимости мономеров, а также полимеров получаемых на основе синтезированных арилвиниленов, действием соответствующего алкилгалогенида на 2-гидрокси-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидины **78** и **79** в щелочной среде (K_2CO_3), были получены их

алкоксипроизводные (*n*-бутокси-, *n*-октилокси-, *n*-додецилокси-) **82-87** (Схема 14).

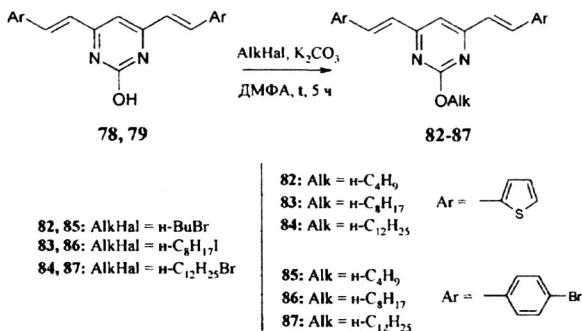


Схема 14

Арилвинилены **82-87** легко растворяются в таких органических растворителях, как ацетон, CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃CN, ТГФ. Структуры всех полученных в ходе работы пиримидинов были подтверждены данными ¹H ЯМР и масс-спектрометрии, а также методом ИК спектроскопии.

2.4.2. Электрохимическое поведение пиримидинов, сопряжённых с арилвиниленовыми фрагментами и их оптические свойства

Электрохимическое поведение синтезированных нами пиримидинов было изучено методом циклической вольтамперометрии (Табл. 8).

Таблица 8. Значения потенциалов окисления E_{р,а} для пиримидинов **78, 82-84**.

№ соединения	E _{р,а} ¹ , В	E _{р,а} ² , В	№ соединения	E _{р,а} ¹ , В	E _{р,а} ² , В
78	1.54	2.02	83	1.34	-
82	1.33	1.94	84	1.41	-

Растворитель – CH₃CN, фоновый электролит – Et₄NClO₄ (C = 0.1 моль/л), мономер (C = 10⁻³ моль/л), V_{сweep} = 100 мВ/с, рабочий электрод – стеклоуглерод, вспомогательный – платиновый электрод, электрод сравнения – Ag/AgCl, комнатная температура.

Полимеризация полученных в работе пиримидинов **78, 82-84**, несмотря на присутствие более длинной системы сопряжения, в указанных в таблице условиях не наблюдалась.

Спектры поглощения пиримидинов **78-87** исследованы в растворе дихлорметана при комнатной температуре. Длина алкильной цепочки в 2-алкилокси-4,6-ди(2-арилвинил)пиримидинах **82, 84** и **86, 87** не оказывает влияния на значения максимумов поглощения в УФ спектрах этих соединений. Введение менее донорной буюкси-группы в 4,6-ди(4-бромстирил)пиримидин **85** приводит к bathochromному сдвигу пиков поглощения относительно пиримидинов **86, 87**, в которых присутствуют более донорные октилокси- и додецилокси-группы.

Глава 3. Экспериментальная часть.

В третьей главе приведены методики синтеза и физико-химические характеристики полученных соединений.

Приложение 1. Список условных обозначений.

Выводы

1. Синтезирован ряд новых сопряжённых мономеров, содержащих в своём составе 2,5-ди(2-тиенил)пиррольный фрагмент, а также мономеры, включающие в цепь сопряжения одновременно электронодонорные и электроноакцепторные фрагменты со структурой Д-А-Д, Д-π-А-π-Д (Д-донор, А-акцептор, π-система сопряжения).
2. Полученные соединения исследованы методом циклической вольтамперометрии. Показано, что пиримидины, сопряжённые с электронодонорными гетероциклами имеют значение потенциала окисления выше 1.30 В.
3. Показано, что N-замещённые 2,5-ди(2-тиенил)пирролы и 2-(пиррол-1-ил)-4-(2-тиенил)-6-ферроценилпиримидин электрохимически полимеризуются.
4. Исследована редокс устойчивость синтезированных полимеров в условиях циклической вольтамперометрии. Показано, что полученные полимерные плёнки в условиях цикловольтамперометрии не устойчивы.
5. Химическим окислением получен поли{1-[4-(пиррол-1-ил)фенил]-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он}.
6. Исследована морфология поверхности полимеров на примере поли{2,5-ди(2-тиенил)-1-[4,6-ди(2-тиенил)пиримидин-2-ил]-1*H*-пиррола}, поли{1-[4-[2,5-ди(2-тиенил)пиррол-1-ил]фенил]-3-(2-тиенил)проп-2-ен-1-он} и сополимера - 1-(4-бромметил)фенил)-2,5-ди(2-тиенил)-1*H*-пиррола с 2,5-ди(2-тиенил)-1-(4-толил)-1*H*-пирролом. Установлено, что поверхность исследованных полимеров представляет собой однородную структуру глобулярной формы.
7. Структура 2,5-ди(2-тиенил)-1-[4,6-ди(2-тиенил)пиримидин-2-ил]-1*H*-пиррола и 2-амино-4-(2-тиенил)-6-ферроценилпиримидина доказана рентгеноструктурным анализом. Установлено, что молекула 2,5-ди(2-тиенил)-1-[4,6-ди(2-тиенил)пиримидин-2-ил]-1*H*-пиррола не является плоской и имеет форму искривлённого пропеллера. Показано, что входящие в структуру молекулы 2-амино-4-(2-тиенил)-6-ферроценилпиримидина тиофеновое, пиримидиновое и циклопентадиеновое кольца лежат в одной плоскости.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Г.Г. Абашев, А.Ю. Бушуева, П.Т. Павлов, В.А. Романова, Е.В. Шкляева. Новые N-замещённые 2,5-ди(2'-тиенил)пирролы: получение, электрохимическая полимеризация. // Материалы IV Всероссийской

конференции «Енамины в органическом синтезе», посвящённой 90-летию со дня рождения В.С. Шкляева. - г. Пермь. – 2007. – С. 28-33.

2. Г.Г. Абашев, А.Ю. Бушуева, Е.В. Шкляева. Новые сопряжённые мономеры, содержащие тиофеновые, пиррольные и пиримидиновые фрагменты. // Материалы международной конференции «Техническая химия. От теории к практике». – г. Пермь. – 2008. – С. 107-112.

3. Г.Г. Абашев, А.Ю. Бушуева, П.Г. Кудрявцев, О.А. Майорова, А.Н. Недугов, Р.В. Сюткин, Е.В. Шкляева. Синтез тиофен- и карбазол-содержащих ферроценов и исследование их электрохимического поведения. // Материалы международной конференции «Техническая химия. От теории к практике». - г. Пермь. – 2008. – С. 72-77.

4. А.Ю. Бушуева, Г.Г. Абашев, Е.В. Шкляева. Изучение электрохимического поведения 4-(R₁)-6-(R₂)-2-(пиррол-1-ил)пиримидинов. // Материалы XI молодёжной конференции по органической химии, посвящённой 110-летию со дня рождения И.Я. Постовского. – г. Екатеринбург. – 2008. - С. 268-270.

5. A.Yu. Bushueva, E.V. Shklyayeva, G.G. Abashev. New pyrimidines incorporating thiophene and pyrrole moieties: synthesis and electrochemical polymerization. // Mendeleev Commun. – 2009. – Vol. 19, №6. – P. 329-331.

6. А.Ю. Бушуева, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. Синтез новых производных 3,4-этилендиокситиофена и их использование для создания электропроводящих олигомеров и полимеров. // Сб. тезисов докладов международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений». – г. Кисловодск. – 2009. - С. 281.

7. А.Ю. Бушуева, Т.В. Усталова, Г.Г. Абашев, Е.В. Шкляева. Синтез и электрохимическое поведение симметричных арилвиниленов, содержащих пиримидиновый фрагмент в основной цепи. // Материалы XII молодёжной конференции по органической химии. – г. Суздаль. – 2009. – С. 213-214.

8. Е.В. Шкляева, А.Ю. Бушуева, Р.В. Сюткин, Г.Г. Абашев. Синтез новых сопряжённых мономеров и полимеров, содержащих пиримидиновые фрагменты, для создания органических светодиодов. // Сб. тезисов докладов Всероссийской конференции по органической химии, посвящённой 75-летию со дня основания Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. - г. Москва. – 2009. – С. 470.

9. А.Ю. Бушуева, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. Новые сопряжённые мономеры и полимеры на основе халконов, содержащих тиофеновые, пиррольные и пиримидиновые фрагменты. // Сб. тезисов докладов Всероссийской молодёжной конференции «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXI века», посвящённой 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского. - г. Санкт-Петербург. – 2010. – С. 52.

Подписано в печать 17 марта 2010 г. Формат 60×84/16
Усл. печ. л. 1,39. Тираж 105 экз. Заказ 131.

Типография Пермского государственного университета
614990. г. Пермь, ул. Букирева, 15.

102