

УДК 541.64:542.954

КОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИ(2-АЛКИЛ)ХИНАЗОЛОНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ. НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНВИНИЛЕНОВ

© 2001 г. И. И. Пономарев, М. А. Баранова, Ю. А. Волкова, А. С. Перегудов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

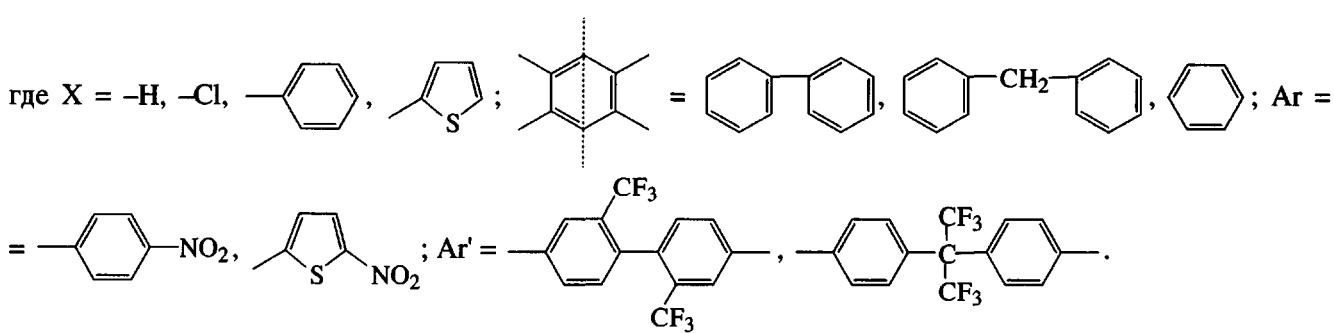
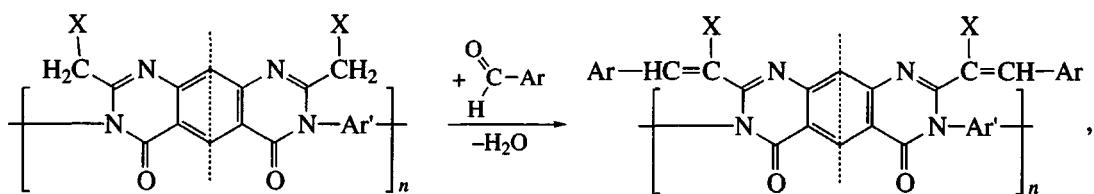
Поступила в редакцию 19.12.2000 г.
Принята в печать 14.05.2001 г.

Установлена принципиальная возможность получения полихиназолонов с боковыми ариленвиниленовыми фрагментами и проведено исследование основных закономерностей их синтеза как на модельных реакциях, так и полимераналогичными превращениями. Обнаружено, что в подобных реакциях в качестве растворителя (в том числе и для полихиназолонов) и одновременно конденсирующего агента может служить пентафторфенол, позволяющий проводить все реакции без выделения промежуточных продуктов.

В настоящее время ведется интенсивный поиск новых полисопряженных, в том числе гетероциклических, полимеров со специфическими электрооптическими свойствами [1, 2]. Значительный интерес в этом смысле представляют поликацетилены, полифениленвинилиены, политиофены, полипирролы [3–6], а также различные полигетероарилены (ПГА), которые могут быть использованы в качестве нелинейнооптических и фоторефракционных материалов [7–9].

В настоящей работе исследована возможность синтеза полихиназолонов, содержащих в боковой

цепи ариленвиниленовые фрагменты. Полихиназолоны сравнительно хорошо изученный класс полимеров [10]. Молекулярный дизайн применительно к полихиназолонам имеет широчайшие возможности, а использование в качестве полимерной матрицы поли(2-алкил)хиназолонов может приводить к образованию полихиназолонов с боковыми ариленвиниленовыми заместителями. При этом происходит конденсация активированной метиленовой группы в положении 2-хиназолонового цикла с карбонильной группой ароматического альдегида.



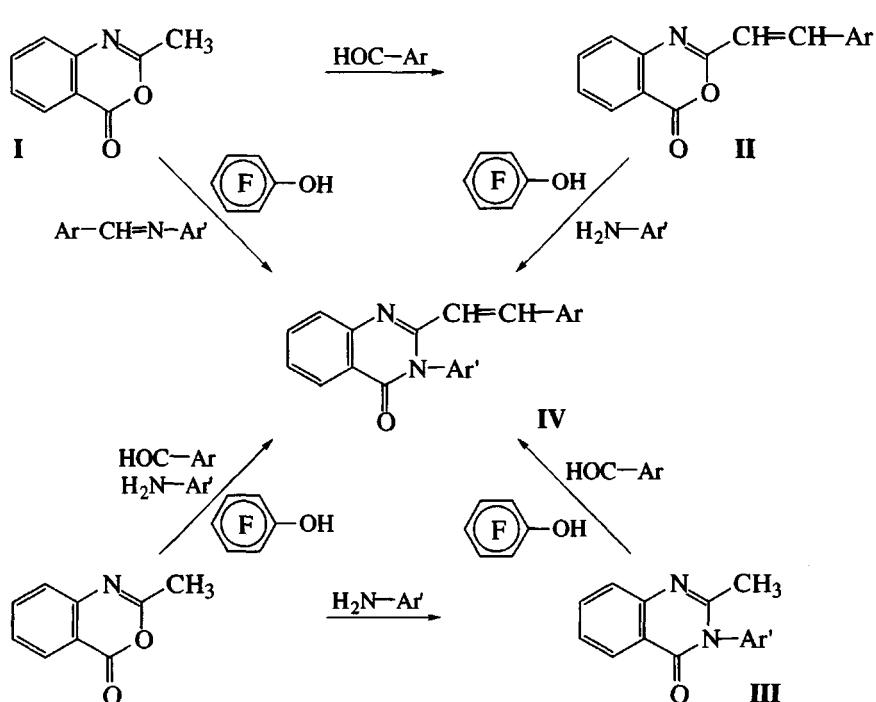
E-mail: gagapon@ineos.ac.ru (Пономарев Игорь Игоревич).

Следует отметить, что реакция 2-алкилхиназолонов с ароматическими альдегидами лишь фрагментарно описана в химии гетероциклических соединений [11]. Известные условия такой конденсации весьма жестки и приводят к сравнительно невысоким выходам целевого продукта [12], вследствие чего применительно к полимерным объектам ее использование невозможно.

В связи с этим цель настоящей работы – установление принципиальной возможности получения полимерных структур такого типа, не описанных в литературе, и исследование основных законо-

мерностей их синтеза как на модельных реакциях, так и полимераналогичными превращениями поли-алкилхиназолонов.

Исследование модельной реакции в растворе проводили на примере 2-метилбензоксазиона, 4-нитробензальдегида и *n*-толуидина. В результате многочисленных экспериментов впервые было установлено, что универсальным растворителем (в том числе и для полихиназолонов) и одновременно конденсирующим агентом может служить пентафторфенол.



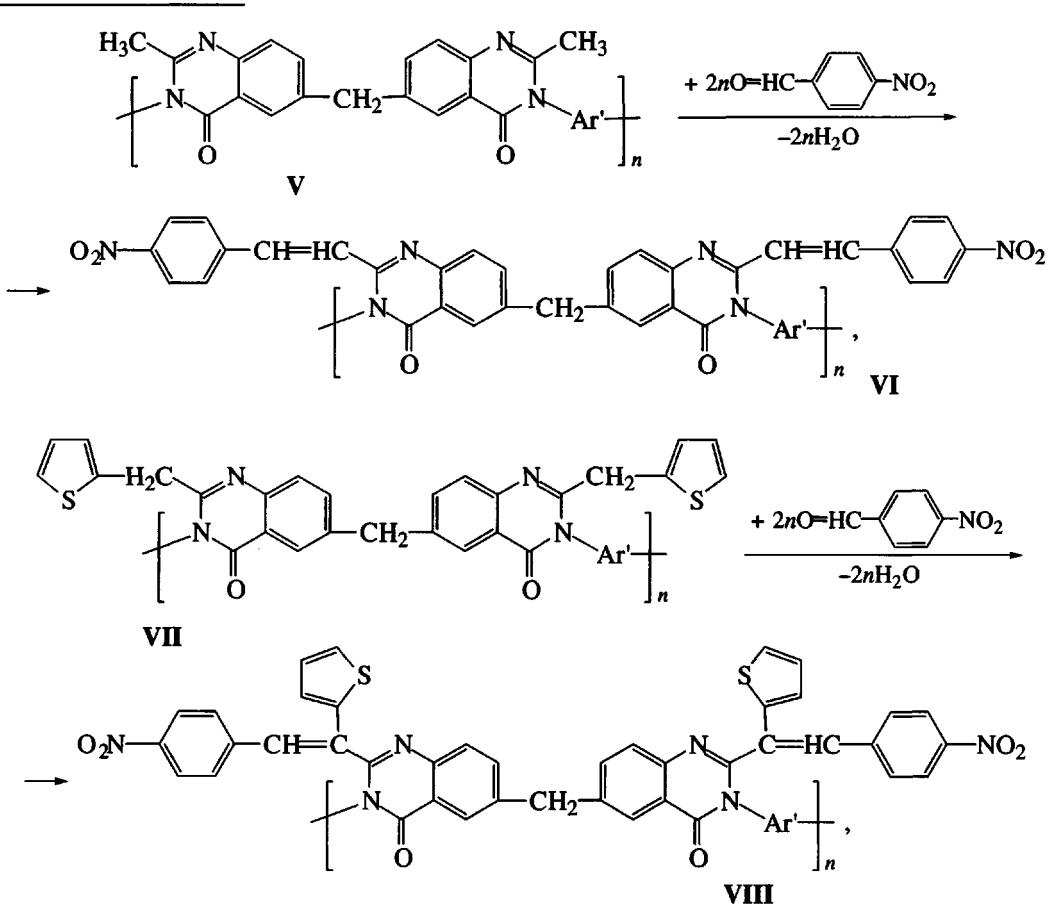
Здесь приведены все возможные варианты реакции перечисленных выше реагентов, приводящие к одному и тому же конечному продукту IV. Реакцию можно вести без конденсирующих и водоотнимающих агентов, таких как пятиокись фосфора, уксусный ангидрид и другие. Наилучшие результаты были достигнуты, когда в качестве исходных веществ использовали заранее синтезированный 2-метил-3-(4-метилфенил)-4-(3Н)-хиназолон (III) и 4-нитробензальдегид. При этом выход конечного продукта IV составил 94%. Несколько неожиданным оказался тот факт, что желаемый продукт IV может быть образован в среде пентафторфенола не только из смеси 2-метил-4Н-3,1-бензоксазин-4-она (I), 4-нитробензальдегида и *n*-толуидина (выход 83%), но и из 2-метил-4Н-3,1-бензоксазин-4-она и предварительно полученного азометина на основе 4-нитробензальдегида и *n*-то-

луидина. Правда, выход продукта IV в этом случае несколько ниже (73%). Как правило, все приведенные выше реакции заканчиваются за 10 ч.

Строение соединения IV подтверждено данными ИК-спектроскопии (в ИК-спектре присутствует лишь одна полоса поглощения C=O хиназолона при 1700 cm^{-1} и полностью отсутствуют полосы поглощения промежуточных и побочных структур в области 3100–3600 cm^{-1}), а также ПМР-спектроскопии. Так, в ПМР-спектре исходного 2-метил-3-(4-метилфенил)-4-(3Н)-хиназолона наблюдается сигнал протонов метильной группы в положении 2-хиназолонового цикла (2.13 м. д.). В то же время в ПМР-спектре замещенного 2-метил-3-(4-метилфенил)-4-(3Н)-хиназолона этот сигнал отсутствует и появляются сигналы протонов винилиденовой группы с химическими сдвигами 6.58 и 8.03 м. д.

в виде AX-системы с величиной константы спин-спинового взаимодействия ~16 Гц, что свидетельствует о транс-расположении атомов водорода в молекуле IV.

На следующем этапе работы была исследована реакция полимераналогичного превращения двух поли(2-алкил)хиназолонов с 4-нитробензальдегидом.



где $Ar' = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3-$.

Поли(2-алкил)хиназолоны были предварительно получены по оригинальной методике на основе бис-бензоксазинонов и ароматических аминов в среде пентафторфенола. При этом ариленвинилевые группировки формируются на матрице высокомолекулярных исходных поли(2-алкил)хиназолонов **V**, **VII**. Реакции проводили в растворе пентафторфенола при 150°C в течение 23 ч.

В ПМР-спектрах полимеров также можно видеть полное исчерпание сигналов протонов алкильной группы. Так, в ПМР-спектре исходного полимера **V** этот сигнал есть (2.32 м. д.), а у замещенного полимера **VI** отсутствует, но появляются сигналы винилиденовой группы с химическими сдвигами 6.36 и 7.91 м. д. в виде AX-системы.

Таким образом, в настоящей работе разработан новый подход к получению ариленвиниленхиназолонов, позволяющий получать широкий спектр соединений этого типа с высоким выходом. Использование пентафторфенола позволяет проводить все реакции без выделения промежуточных продуктов и в отсутствие водоотнимающих и конденсирующих агентов как на модельных соединениях, так и на полимерах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записывали на спектрометре "Bruker AMX-400" с рабочей частотой 400.13 МГц. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра "Specord UR-20". ТСХ проводили на пла-

стинах "Silufol UV 254"; хроматограммы проявляли в УФ-свете с длиной волны 254 нм.

2-Метил-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (I)

8 г (0.06 моля) антракарбоновой кислоты кипятили с обратным холодильником в 20 мл уксусного ангидрида в течение 2–3 ч. Раствор упаривали до сухого остатка, который затем сублимировали при 100°C. Выход продукта 90%, $T_{пл} = 74\text{--}76°C$ (по лит. данным [13] $T_{пл} = 78\text{--}80°C$).

*2-α-(*n*-нитrostирил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он (II)*

Смесь 0.48 г (0.003 моля) соединения I и 0.45 г (0.003 моля) 4-нитробензальдегида кипятили с обратным холодильником в 2 мл уксусного ангидрида в течение 9 ч. Кристаллизующийся при охлаждении продукт отфильтровывали, промывали серным эфиром и сублимировали при 250°C. Выход продукта 85%, $T_{пл} = 237\text{--}239°C$ (по лит. данным [14] $T_{пл} = 230°C$).

*2-Метил-3-(*n*-метилфенил)-4-(3Н)хиназолон (III)*

Данное соединение получали в соответствии с методикой [15]. Выход продукта 70%, $T_{пл} = 149\text{--}151°C$ (по лит. данным [16] $T_{пл} = 151\text{--}152°C$). Спектр ПМР ($\text{DMSO}-d_6$, δ, м. д.): 2.13 (с, 3Н, $C_6H_4CH_3$); 2.40 (с, 3Н, $C-CH_3$); 7.33 (AB-система, 4Н, C_6H_4); 7.49 (т, 1Н, $CH(4)$); 7.65 (д, 1Н, $CH(3)$); 7.82 (т, 1Н, $CH(2)$); 8.09 (д, 1Н, $CH(1)$).

*2-α-(*n*-нитrostирил)-3-(4-метилфенил)-4-(3Н)хиназолон (IV) на основе соединения II и *n*-толуидина*

Смесь 0.29 г (0.001 моля) соединения II и 0.11 г (0.001 моля) *n*-толуидина в 0.4 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 120°C в течение 10 ч. Продукт осаждали серным эфиром, отфильтровывали, промывали серным эфиром и сублимировали при 250°C. Выход продукта 90%, $T_{пл} = 213\text{--}215°C$.

Продукт IV на основе соединения III и 4-нитробензальдегида

Смесь 0.45 г (0.0018 моля) соединения III и 0.29 г (0.00189 моля) 4-нитробензальдегида в 0.74 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 120°C в течение 10 ч. Продукт обрабатывали аналогично описанной выше методике; выход 94%, $T_{пл} = 213\text{--}215°C$. Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 2.50 (с, 3Н, $C_6H_4CH_3$); 6.58 (д) и 8.03 (д, AB-система, 2Н, $-CH=CH-$, $^3J(^1H, ^1H) = 15.6$ Гц); 7.21 (д) и 7.41 (д, AA'BB'-система, 4Н, $-N-C_6H_4-CH_3$); 7.46 (д) и

8.17 (д, AA'BB'-система, 4Н, $=HC-C_6H_4-NO_2$); 7.52 (м, 1Н, $-CH(3)$); 7.81 (м, 2Н, $-CH(4)$ и $-CH(2)$); 8.32 (д, 1Н, $-CH(1)$).

*Продукт IV на основе соединения I, 4-нитробензальдегида и *n*-толуидина*

Растворяли 0.48 г (0.003 моля) соединения I и 0.32 г (0.003 моля) *n*-толуидина в 1.3 г пентафторфенола, затем добавляли 0.5 г (0.0033 моля) 4-нитробензальдегида. Смесь перемешивали в токе аргона при 100°C в течение 10 ч. Продукт обрабатывали аналогично описанной выше методике; выход 83%, $T_{пл} = 214\text{--}215°C$.

*Продукт IV на основе соединения I и азометина, синтезированного из 4-нитробензальдегида и *n*-толуидина*

Растворяли 0.15 г (0.001 моля) 4-нитробензальдегида и 0.11 г (0.001 моля) *n*-толуидина в 0.25 г пентафторфенола. Смесь перемешивали в токе аргона при 100°C в течение 30 мин. Состав реакционной массы контролировали с помощью ТСХ. После полного исчерпания исходных веществ добавляли 0.16 г (0.001 моля) соединения I и 0.3 г пентафторфенола. Температуру поднимали до 150°C и перемешивали еще в течение 10 ч. Продукт обрабатывали аналогично описанной выше методике; выход 73%, $T_{пл} = 212\text{--}214°C$.

Поли-бис-(2-метил)хиназолон (V)

Смесь 3.343 г (0.01 моля) бис-бензоксазинона на основе 5,5'-метилендиантракарбоновой кислоты и 3.343 г (0.01 моля) 2,2-бис-(*n*-аминофенил)гексафторпропана в 8 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 100°C в течение 15 ч. Полученный полимер осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом и высушивали в вакууме при 80°C в течение 6 ч. Выход полимера 87%, $\eta_{np} = 0.088$ дL/g ($CHCl_3$, 0.5%, 20°C), 0.450 дL/g ($HCOOH$, 0.5%, 20°C). Спектр ПМР ($CDCl_3$, δ, м. д.): 2.32 (с, 6Н, CH_3); 4.31 (с, 2Н, CH_2); 7.39 (д, 2Н, часть AB-системы, $-C_6H_4-$); 7.69 (м, 4Н, часть AB-системы, $-C_6H_4-$, $-CH(1)$ и $-CH(2)$); 8.12 (с, 1Н, $-CH(3)$).

*Поли-бис-[2-α-(*n*-нитrostирил)]хиназолон (VI)*

Смесь 0.63 г (0.001 моля) полимера V и 0.45 г (0.003 моля) 4-нитробензальдегида в 1.08 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 150°C в течение 23 ч. Продукт осаждали метанолом, отфильтровывали, переосаждали метанолом из хлороформа и сушили в вакууме при 100°C в течение 6 ч. Выход полимера 88%, $\eta_{np} = 0.156$ дL/g

(CHCl₃, 0.5%, 20°C). Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м. д.): 4.28 (с, 2H, CH₂); 7.34, 7.67, 7.71, 8.11 (набор мультиплетов, 22H); 6.36 (д) и 7.92(д, AB-система, 4H, -CH=CH-, ³J(¹H, ¹H) = 14.3 Гц).

Поли-бис-(2-метилтиенил)хиназолон (VII)

Методика синтеза полимера VII аналогична методике синтеза полимера V. Выход полимера 91%, η_{пр} = 0.065 дL/g (CHCl₃, 0.5%, 20°C), 0.139 дL/g (HCOOH, 0.5%, 20°C).

Поли-бис-[2-[β-тиенил-α(p-нитростриполи)]хиназолон (VIII)

Методика синтеза этого полимера аналогична методике синтеза полимера VI. Выход полимера 46%, η_{пр} = 0.074 дL/g (CHCl₃, 0.5%, 20°C), 0.604 дL/g (HCOOH, 0.5%, 20°C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nonlinear Optical and Electrooptical Polymers / Ed. by Prasad P.N., Ulrich D.R. New York: Plenum Press, 1988.
2. Prasad P.N., Orczyk M.E., Zieba J., Burzynski R., Zhang Y. // Frontiers of Polymers and Advanced Materials / Ed. by Prasad P.N. New York: Plenum Press, 1994.
3. Karihara T., Kaino T. // Frontiers of Polymer Research / Ed. by Prasad P.N., Nigam J.K. New York: Plenum Press, 1991.
4. Kowal S.T., Ye L., Zhang Y., Hayden L.M. // Opt. Eng. 1987. V. 26. № 2. P. 107.
5. Marder S.R., Perry J.W. // Science. 1994. V. 263. P. 1706.
6. Neher D., Kaltbeitzel A., Wolf A., Bubeck C., Wegner G. // Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics, and Molecular Electronics / Ed. by Bredas J.L., Chance R.R. Deventer: Kluwer Acad. Publ., 1990.
7. Bubeck C., Neher D., Kaltbeitzel A., Duda G., Arndt T., Sauer T., Wegner G. // Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers / Ed. by Messier J. Deventer: Kluwer Acad. Publ., 1989.
8. Dalton L.R., Sapochak L.S., LuPing Yu // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 12. P. 2871.
9. Shilov V.V., Bliznyuk V.N., Ponomarev I.I., Rusanov A.L., Nedbaev N.Ya., Krupa N.N., Gorbach V.V. // Ukrainian. Polym. J. 1994. V. 3. № 11.
10. Одноралова В.Н., Васильева-Соколова Е.А. // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1978. Т. 12. С. 47.
11. Гетероциклические соединения / Под ред. Эльдер-филда Р. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
12. Misra R.S., Dwivedi C., Parmar S.S. // J. Heterocyclic Chem. 1980. V. 17. P. 1337.
13. Dyall L.K. // Aust. J. Chem. 1989. V. 42. P. 1813.
14. Awad W.I. // J. Prakt. Chem. 1973. V. 315. № 6. P. 1152.
15. Errede L.A. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 10. P. 1763.
16. Errede L.A., McBrady J.J., Oien H.T. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 4. P. 656.

Condensation of Poly[(2-alkyl)quinazolones] with Aromatic Aldehydes. A New Approach to the Synthesis of Poly(heteroarylenevinylenes)

I. I. Ponomarev, M. A. Baranova, Yu. A. Volkova, and A. S. Peregudov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The possibility of preparing poly(quinazolones) with side arylenevinylene groups was shown, and the general regularities of their synthesis were studied using model reactions and polymer-analogous transformations. It was demonstrated that pentafluorophenol may function both as a solvent (including poly(quinazolones)) and as a condensing agent, thereby allowing the above reactions to be carried out *in situ*.