

УДК 541.64:547.571

**РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП
В ПОЛИ(2-АЛКИЛ)ХИНАЗОЛОНАХ
АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ**

© 2002 г. И. И. Пономарев, М. А. Баранова, А. С. Перегудов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 05.07.2001 г.
Принята в печать 27.09.2001 г.

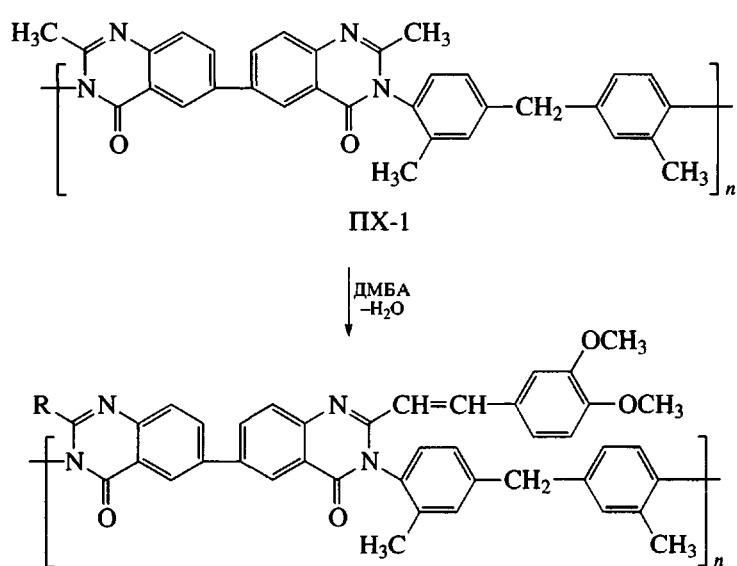
Получен ряд новых поли(2-алкил)хиназолонов и их ариленвиниленовых производных в среде пентафторфенола. Впервые установлена возможность конформационно регулируемого замещения метильных групп в поли(2-метил)хиназолонах, что приводит к образованию как *транс*-, так и *цикло*-гетероариленвиниленов. Предложен механизм гелеобразования при получении и полимераналогичных превращениях поли(2-алкил)хиназолонов. На основе синтезированных полихиназолонов с боковыми ариленвиниленовыми заместителями получены пленки, обладающие яркой желто-оранжевой флуоресценцией.

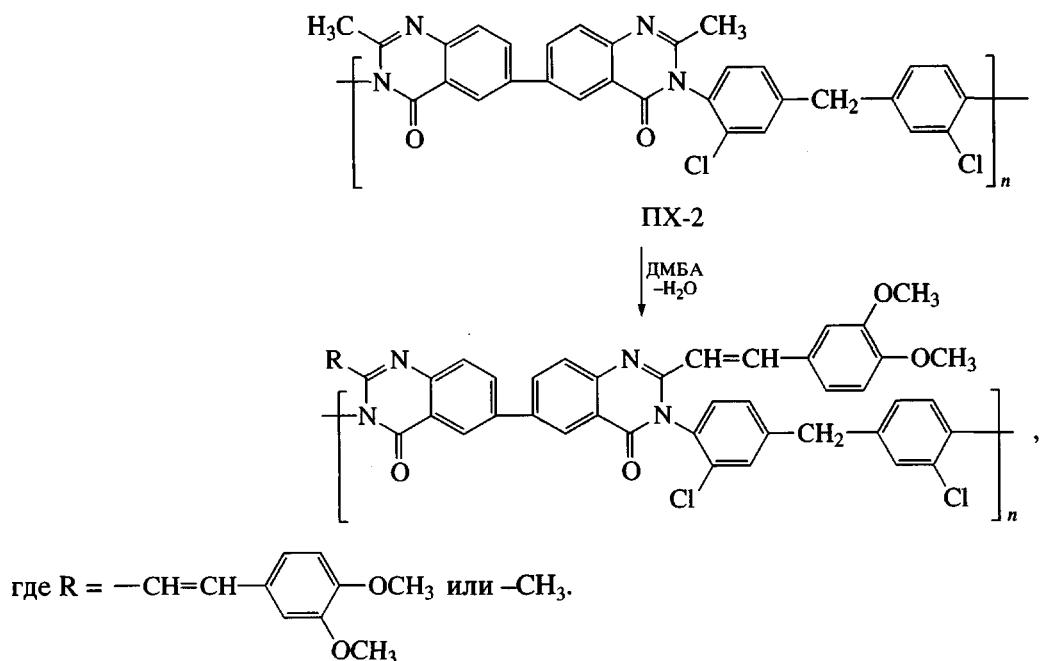
Полигетероариленвинилены представляют большой интерес в связи с потенциальной возможностью их использования в качестве нелинейно-оптических и фоторефракционных материалов [1–3]. К этому классу соединений могут быть отнесены и представленные в данной работе полихиназолоны (**ПХ**) с боковыми ариленвиниленовыми фрагментами.

Ранее нами была показана принципиальная возможность получения таких соединений в среде

пентафторфенола на примере модельных реакций и реакций полимераналогичных превращений поли(2-алкил)хиназолонов [4, 5].

В ходе дальнейшей работы был синтезирован ряд **ПХ** с различной степенью замещения метильных групп 3,4-диметоксибензальдегидом (**ДМБА**) в положении 2-хиназолонового цикла: **ПХ-1-50** и **ПХ-1-75** с замещением метильных групп 50 и 75%; **ПХ-2-30**, **ПХ-2-50** и **ПХ-2-70** с замещением метильных групп 30, 50 и 70%.





Исходные ПХ были получены из 6,6-бис-[(2-метил)бензоксазин-4-она] (ББО) и соответствующих диаминов в среде пентафторфенола при 120–150°C. Реакции полимераналогичных превращений исходных ПХ проводили с участием 3,4-диметоксибензалдегида в среде пентафторфенола при 150°C.

Строение полученных полимеров и степень замещения метильных групп в них оценивали с помощью метода спектроскопии ЯМР ^1H . Глубина замещения может быть также оценена методом УФ-спектроскопии по изменению интенсивностей полос поглощения растворов ПХ в N-метил-2-пирролидоне (рис. 1).

В предыдущих работах [4, 5] методами спектроскопии ЯМР ^1H и РСА было показано, что при реакциях 2-метилхиназолонов и полигиазолонов с *n*-нитробензалдегидом (*n*-НБА) образуются исключительно *транс*-замещенные ариленвиниленовые фрагменты.

В ходе настоящей работы впервые установлено, что в зависимости от равновесной гибкости полимера, степени заторможенности вращения хиназолоновых фрагментов полимерной цепи, за счет наличия и объема *ортого*-заместителей в диаминном фрагменте полимера, а также количества и объема заместителей ароматического альдегида наряду с образованием *транс*-замещенных ариленвиниленовых фрагментов возможно образование и *цикло*-изомеров.

Так, компьютерное моделирование (рис. 2) конформационных особенностей строения поли-

меров, содержащих простую σ -связь между хиназолоновыми циклами и метиленовую мостиковую группу в диаминном фрагменте цепи, позво-

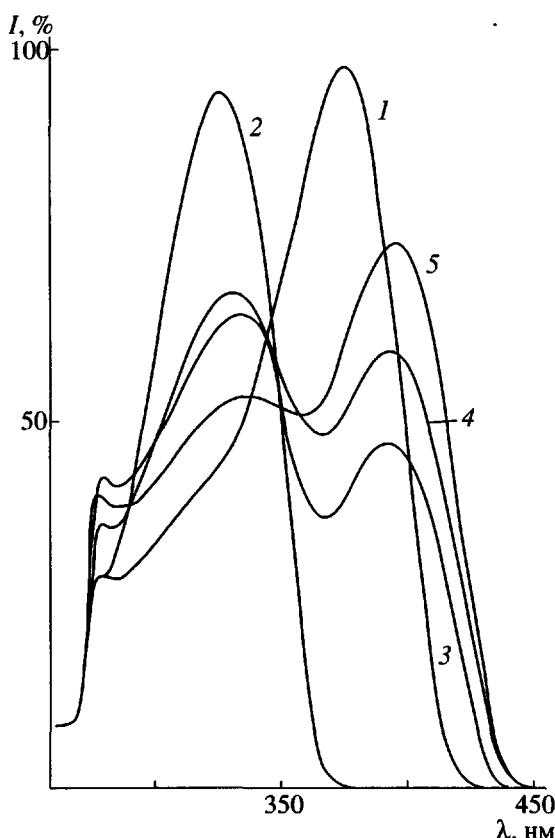


Рис. 1. УФ-спектры растворов ДМБА (1), ПХ-2 (2), ПХ-2-30 (3), ПХ-2-50 (4), ПХ-2-70 (5) в N-метил-2-пирролидоне.

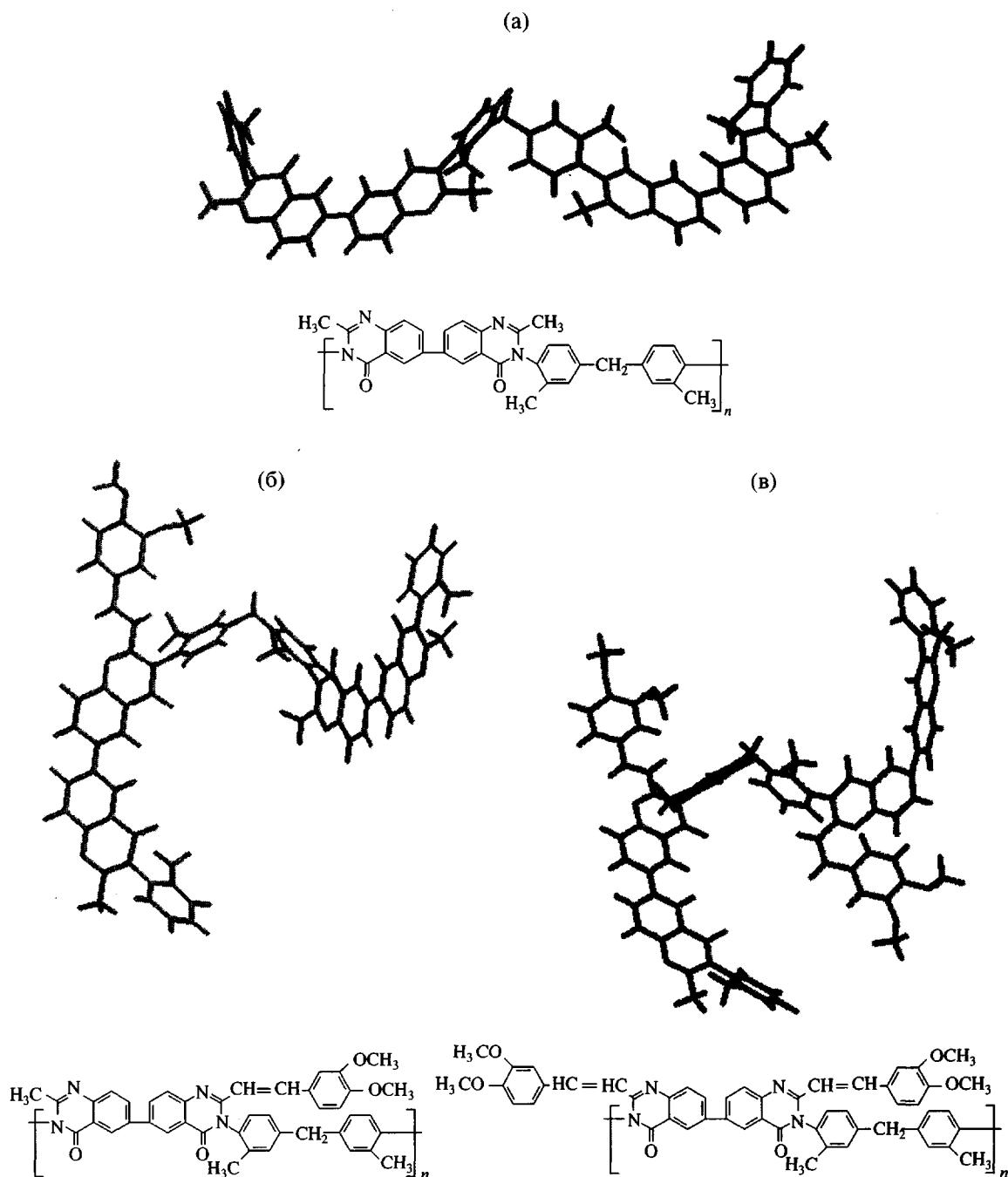


Рис. 2. Результаты компьютерного моделирования конформационных особенностей ПХ: а – незамещенный полимер; б, в – полимер с замещением метильных групп 50% (б) и больше 50% (в).

ляет утверждать, что при замещении не более 50% метильных групп образуются *транс*-виниленовые заместители. При дальнейшем замещении метильных групп конформационные и стерические ограничения, имеющиеся в таком полимере, определяют возможность образования только *цикло*-изомера.

Это хорошо видно из спектров ЯМР ^1H полихиназолонов с различной степенью замещения (рис. 3). У ПХ-1-50 наблюдаются сигналы протонов винилиденовой группы при 6.23 и 7.99 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия ~ 14 Гц, что свидетельствует о *транс*-расположении атомов водорода. У ПХ-1-75 помимо сигналов протонов ви-

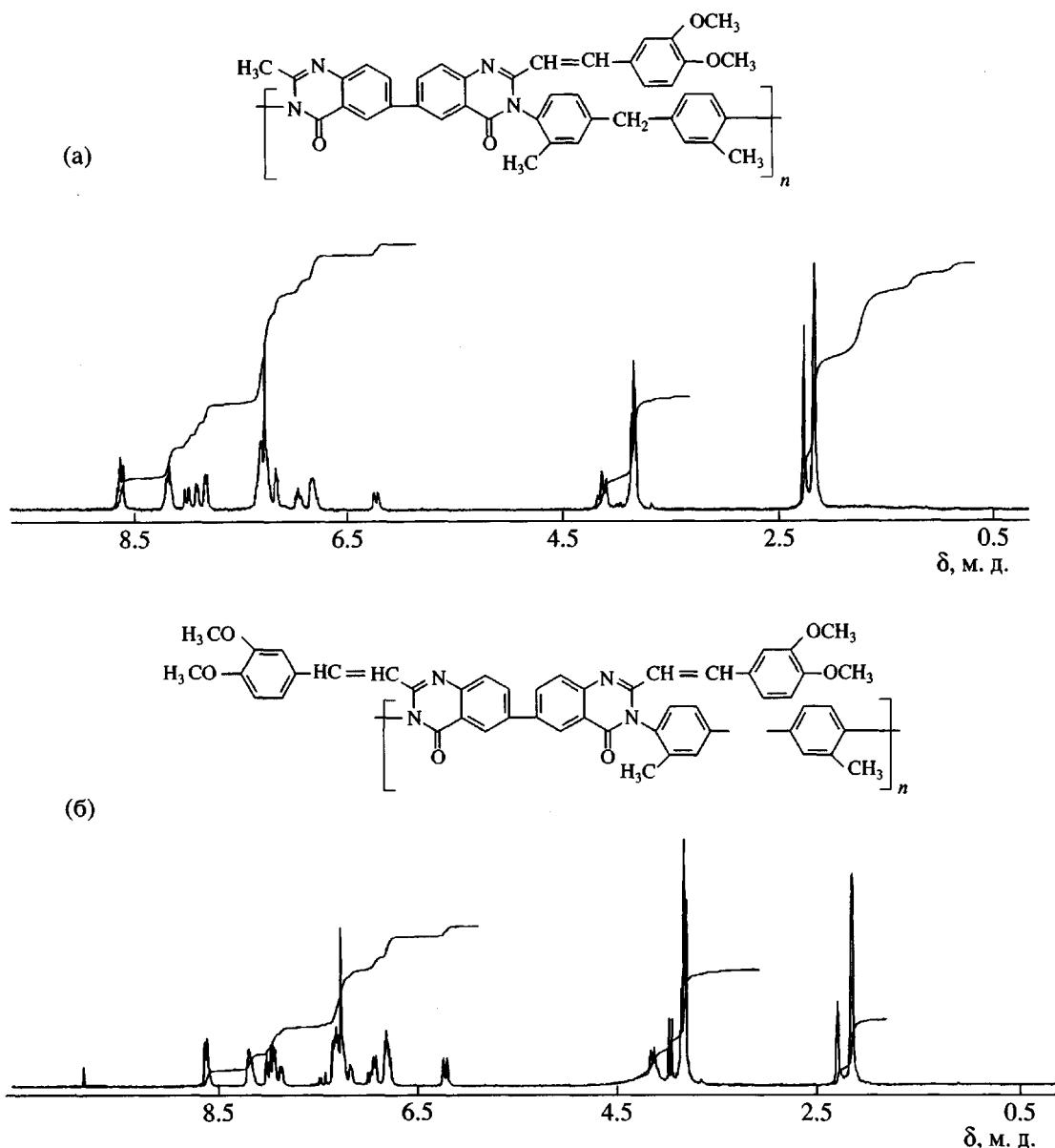


Рис. 3. ЯМР ^1H -спектры ПХ со степенью замещения метильных групп 50% (ПХ-1-50) (а) и 75% (ПХ-1-75) (б).

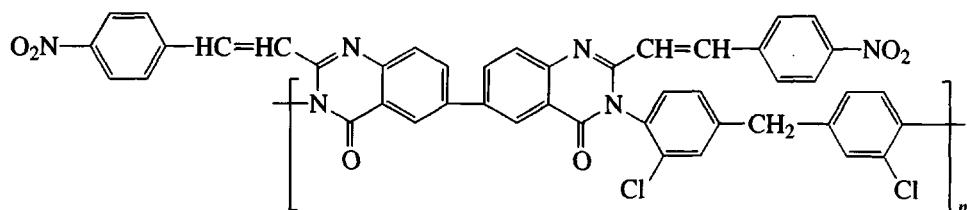
нилиденовой группы с такими же хим. сдвигами и той же константой спин-спинового взаимодействия появляются сигналы протонов винилиденовой группы при 3.96 и 7.33 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия ~ 10 Гц, что свидетельствует о *цис*-расположении атомов водорода в этом фрагменте.

Однако при замене метильной группы на хлор в *ортого*-положении диаминного фрагмента полимера, появления *цис*-изомеров не наблюдается. Скорее всего, это связано с меньшим ван-дер-ваальсовым радиусом хлора по сравнению с метильной группой, за счет чего появляется возможность более свободного вращения диаминно-

го фрагмента полимерной цепи. При этом образуются более энергетически выгодные *транс*-виниловые фрагменты.

Следует отметить, что в реакциях полимераналогичных превращений с участием ДМБА нам не удалось достичь полного замещения метильных групп в ПХ на основе ББО даже при широком варьировании концентрации ДМБА и температуры реакции.

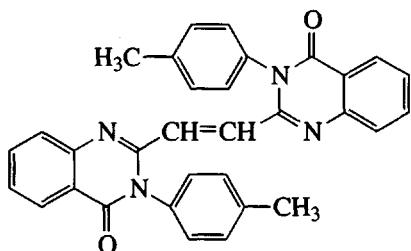
При использовании же *n*-НБА был получен поли(2-стирил)хиназолон с замещением метильных групп 100% (ПХ-2-100)



С помощью метода спектроскопии ЯМР ^1H была оценена степень замещения метильных групп и подтверждено образование *транс*-виниленовых заместителей. Как мы полагаем, полного замещения в данном случае удается достичь за счет большей реакционной способности и меньшего объема заместителя в бензольном кольце *n*-НБА по сравнению с ДМБА.

Кроме того, при проведении полимераналогичных превращений с *n*-НБА мы не наблюдали процессов гелеобразования, чего нельзя сказать о получении исходных и замещенных полимеров с участием ДМБА. Гелеобразование может быть следствием ряда побочных реакций в исследованных процессах, одной из которых является *транс*-дегидроконденсация активированной метильной группы хиназолонового цикла. Подобные реакции известны в литературе и используются для получения стильтенов [6].

Для этого была проведена модельная реакция: длительное нагревание (~30 ч) 2-метил-3-(*n*-толил)-4-(3H)хиназолона при 140–150°C в среде пентафторфенола. При этом был получен следующий продукт:



Его строение подтверждено методами масс-спектроскопии (наличие молекулярного иона $M^+ \cdot 496$) и спектроскопии ЯМР ^1H .

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что при продолжительном нагревании и относительно высокой температуре в реакциях поликонденсации и полимераналогичных превращений ПХ происходит частичное химическое структурирование полимеров. Однако использование в реакциях полимераналогичных превращений достаточно активного и не содержащего объемистых заместителей в бензольном

кольце альдегида (например, *n*-НБА) позволяет избежать протекания этой крайне нежелательной побочной реакции.

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружено явление конформационно регулируемого замещения метильных групп в поли(2-метил)хиназолонах в зависимости от химического строения основной и боковых цепей. Это открывает широчайшие возможности химического дизайна подобных систем и получения как *транс*-, так и *цикло*-гетероариленвиниленов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 МГц. УФ-спектры регистрировали с помощью УФ-спектрометра “Specord M 40”. Масс-спектры снимали на масс-спектрометре MS 890.

Поли(2-метил)хиназолон (ПХ-1)

Смесь 6,6-бис-[(2-метил)бензоксазин-4-она] 0.641 г (0.002 моля) и 3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметана 0.452 г (0.002 моля) в 1.15 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 100–120°C в течение 4 ч и при 150°C в течение 12 ч. Полученный полимер осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом и высушивали в вакууме при 80°C в течение 6 ч. Выход полимера 80%, $\eta_{\text{пп}} = 0.57$ дL/g (CHCl_3 , 0.5%, 20°C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 2.15 (с, 6H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$); 2.25 (с, 6H, $\text{C}-\text{CH}_3$); 4.09 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 7.14 – 7.30 (м, 6H, Ar); 7.80 (д, 2H, Ar); 8.14 (д, 2H, Ar); 8.58 (с, 2H, Ar).

Поли(2-стирил)хиназолон (ПХ-1-50)

Смесь ПХ-1 0.255 г (0.0005 моля) и 3,4-диметоксибензальдегида 0.25 г (0.0015 моля) в 1 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 120°C в течение 10 ч и при 150°C в течение 5 ч. Продукт осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 6 ч. Выход полимера 70%,

$\eta_{\text{пп}} = 0.64$ дL/g (CHCl_3 , 0.5%, 20°C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) – см. рис. 3.

Поли(2-стирил)хиназолон (ПХ-1-75)

Смесь ПХ-1-50 0.28 г (0.000425 моля) и 3,4-диметоксибензальдегида 0.14 г (0.00085 моля) в 1 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 150°C в течение 10 ч. Продукт осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 6 ч. Выход полимера 70%, $\eta_{\text{пп}} = 0.85$ дL/g (CHCl_3 , 0.5%, 20°C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) – см. рис. 3.

Поли(2-метил)хиназолон (ПХ-2)

Полимер синтезировали из 6,6-бис-[(2-метил)бензоксазин-4-она] и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана по методике, аналогичной синтезу ПХ-1. Выход полимера 80%, $\eta_{\text{пп}} = 0.56$ дL/g (CHCl_3 , 0.5%, 20°C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ, м. д.): 2.29 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 4.13 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 7.27 – 8.14 (м, 10H, Ar); 8.57 (с, 2H, Ar).

Поли(2-стирил)хиназолон (ПХ-2-30)

Смесь ПХ-2 0.13 г (0.00024 моля) и 3,4-диметоксибензальдегида 0.24 г (0.00144 моля) в 0.74 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 120°C в течение 4 ч. Продукт осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 6 ч. Выход полимера 55%, $\eta_{\text{пп}} = 0.44$ дL/g (CHCl_3 , 0.5%, 20°C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): уменьшение интенсивности сигналов протонов группы CH_3 (2.29 м.д.); появление сигналов протонов группы OCH_3 (3.85 м.д.); появление сигналов протонов винилиденовой группы (6.19 и 8.00 м.д., $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14.2$ Гц).

Поли(2-стирил)хиназолон (ПХ-2-50)

Смесь ПХ-2 0.13 г (0.00024 моля) и 3,4-диметоксибензальдегида 0.12 г (0.00072 моля) в 0.50 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 140°C в течение 4 ч. Продукт осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 6 ч. Выход полимера 80%, $\eta_{\text{пп}} = 0.50$ дL/g (CHCl_3 , 0.5%, 20°C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): уменьшение интенсивности сигналов протонов группы CH_3 (2.29 м.д.); увеличение интенсивности сигналов протонов группы OCH_3 (3.83 м.д.); увеличение интенсивности сигналов протонов винилиденовой группы (6.18 и 8.00 м.д., $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14.4$ Гц).

Поли(2-стирил)хиназолон (ПХ-2-70)

Смесь ПХ-2 0.13 г (0.00024 моля) и 3,4-диметоксибензальдегида 0.24 г (0.00144 моля) в 0.74 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 140°C в течение 4 ч. Продукт осаждали метанолом, отфильтровывали, экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 6 ч. Выход полимера 70%, $\eta_{\text{пп}} = 0.41$ дL/g (CHCl_3 , 0.5%, 20°C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3): уменьшение интенсивности сигналов протонов группы CH_3 (2.29 м.д.); увеличение интенсивности сигналов протонов группы OCH_3 (3.84 м.д.); увеличение интенсивности сигналов протонов винилиденовой группы (6.19 и 8.00 м.д., $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14.8$ Гц).

Поли(2-стирил)хиназолон (ПХ-2-100)

Смесь ПХ-2 0.55 г (0.001 моля) и *n*-нитробензальдегида 0.91 г (0.006 моля) в 2.92 г пентафторфенола перемешивали в токе аргона при 120°C в течение 6 ч. Продукт осаждали ацетоном, отфильтровывали, экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 6 ч. Выход полимера 90%, $\eta_{\text{пп}} = 0.45$ дL/g (H_2SO_4 , 0.5%, 25°C). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ, м. д.): 4.25 (с, 2H, $-\text{CH}_2-$); 6.53(д) и 7.96(д, АХ-система, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 15.7$ Гц); 7.44–7.57 (м, 10H, Ar); 8.03 – 8.34 (м, 8H, Ar); 8.70 (с, 2H, Ar).

α, β -Бис-{2-[3-(*n*-толил)-4-(3Н)хиназолонил]}этilen

Раствор 2-метил-3-(*n*-толил)-4-(3Н)хиназолона 0.25 г (0.001 моля) в 0.50 г пентафторфенола нагревали в закрытой пробирке при 140–150°C в течение 30 ч. Продукт осаждали серным эфиrom, отфильтровывали, промывали серным эфиrom и сушили в вакууме при 180°C в течение 6 ч. Выход продукта 30%, $T_{\text{пл}} > 360$ °C. Масс-спектр: $M^+ - 496$ (55%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ, м. д.): 2.49 (с, 6H, $-\text{CH}_3$); 7.15–7.76 (м, 16H, Ar и $-\text{CH}=\text{CH}-$); 8.27 (д, 2H, Ar).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bubeck C., Neher D., Kaltbeitzel A., Duda G., Arndt T., Sauer T., Wegner G. // Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers / Ed. by Messier J. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1989.
2. Dalton L.R., Sapochak L.S., LuPing Yu // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 12. P. 2871.
3. 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.

4. Баранова М.А., Пономарев И.И., Волкова Ю.А. // Тез. докл. Второго Всероссийского Каргинского симпозиума "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 2000. С. 1-37.
5. Пономарев И.И., Баранова М.А., Волкова Ю.А., Перегудов А.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2081.
6. Becker K.B. // Synthesis. 1983. № 5. P. 341.

Substitution of Methyl Groups in Poly[(2-alkyl)quinazolones] by Aromatic Aldehydes

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

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—A number of new poly[(2-alkyl)quinazolones] and their arylenevinylene derivatives in penttafluorophenol were prepared. It was shown that the conformationally controlled substitution of methyl groups in poly[(2-methyl)quinazolones] can proceed to yield both *trans* and *cis* heteroarylenevinylenes. A mechanism was advanced to describe gelation occurring during the synthesis and polymer-analogous transformations of poly[(2-alkyl)quinazolones]. Based on the synthesized poly(quinazolones) with side arylenevinylene substituents, films exhibiting a brightly yellow-orange fluorescence were prepared.