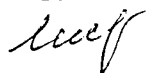


на правах рукописи



**ЛЫСКОВ Владислав Борисович**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИНОФТАЛОНИТРИЛОВ  
И ПРОДУКТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.03 – Органическая химия

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



003491606

Ярославль – 2010

Работа выполнена на кафедре «Общая и физическая химия» Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ярославский государственный технический университет».

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент **Абрамов Игорь Геннадьевич**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, **Котов Александр Дмитриевич**  
доцент  
(Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова)

доктор химических наук, **Семейкин Александр Станиславович**  
профессор  
(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Ведущая организация: **Институт элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова**

Защита состоится 4 марта 2010 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.308.01 при ГОУВПО «Ярославский государственный технический университет» по адресу: 150023, г. Ярославль, Московский пр-т 88, аудитория Г-219.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Ярославского государственного технического университета по адресу: 150023, г. Ярославль, Московский пр-т 88.

Автореферат разослан 4 февраля 2010 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета



Ильин А.А.

**Актуальность работы.** Стремительное развитие современной науки и техники определяет приоритетные направления исследований органического синтеза. Основное внимание уделяется созданию новых веществ и материалов с требуемыми комплексами свойств. В настоящее время большой интерес вызывают ароматические и гетероциклические системы, на основе которых возможно создание эффективных и относительно простых в производстве люминесцирующих, фотопроводящих, нелинейно-оптических и других материалов. К ним относятся *орто*-дикабонитрилы, конденсированные с различными гетероциклическими фрагментами. Использование реакций диазотирования и сочетания различных аминифталонитрилов с активированными ароматическими системами и C-нуклеофилами, а также конденсация синтезированных 4,5-диамино-, 4-гидрокси-5-амино- и 4-амино-5-(N-алкил-, -ариламино)фталонитрилов с различными 1,2-дикарбонильными соединениями открывают широкие возможности для получения производных азоарил- и гетероциклических *орто*-дикарбонитрилов и создания на их основе высокоэффективных флуорофоров и хромофоров, полимеров, лекарственных препаратов, а также материалов, обладающих жидкокристаллическими и нелинейно-оптическими свойствами.

**Цель работы:** Синтез на основе аминифталонитрилов новых *орто*-дикарбонитрилов и изучение их строения и свойств.

Для достижения поставленной цели:

1. Разработаны на основе 5-нитроизофталонитрила, 4-бром-, 3-, 4-нитрофталонитрилов доступные и эффективные методы получения различных замещённых и незамещённых аминифталонитрилов.
2. Изучены особенности реакции диазотирования и сочетания полученных аминифталонитрилов с субстратами различной природы.
3. Разработаны на основе аминифталонитрилов методы синтеза *орто*-дикарбонитрилов, содержащих 5- и 6-членные гетероциклические системы ряда пиразола, изоксазола, бензоксазина и хиноксалина, а также фталонитрилов, связанных азомостиком с различными ароматическими заместителями.

4. Изучены строение, оптические свойства, возможности практического использования синтезированных соединений и материалов на их основе.

#### **Научная новизна:**

Впервые изучены реакции диазотирования аминифталонитрилов и сочетания полученных солей диазония с различными активированными ароматическими и C-нуклеофильными реагентами.

Впервые изучена реакция взаимодействия синтезированных 4-амино-5-гидрокси- и 4,5-диаминофталонитрилов с различными 1,2-дикарбонильными реагентами различной природы.

Разработаны методы получения неописанных в литературе ортодикарбонитрилов, содержащие 5- и 6-членные гетероциклические системы ряда пиразола, изоксазола, бензоксазина и хиноксалина.

В ходе исследований синтезировано и идентифицировано с помощью РСА,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , NOESY, ИК спектроскопии более 60 соединений, ранее не описанных в литературе.

#### **Практическая значимость работы:**

Усовершенствованы известные способы получения 4-аминофталонитрила, 4,5-диаминофталонитрила и его N-замещённых производных. На основе 4-бромфталонитрила (БФН) впервые синтезированы 4-N-алкиламинофталонитрилы

Синтезированы новые арилазофталонитрилы, перспективные в качестве хромофоров для полимерных материалов, проявляющих нелинейно-оптические свойства, а так же гидразоны и азометины с фталонитрильным фрагментом перспективные для синтеза макрометаллокомплексных флуоресцирующих материалов.

Проведённые с рядом специализированных организаций (ИНЭОС РАН, ИВС РАН, ИГХТУ (Иваново), Санкт-Петербургский государственный технологический институт (университет)) совместные исследования и испытания синтезированных соединений позволили определить круг производных,

наиболее перспективных с точки зрения их практического использования в микроэлектронике, оптической технике, полимерной химии и т.д.

**Апробация работы.** Результаты исследований доложены на семинаре по химии порфиринов, Иваново 2006 г.; III Санкт-Петербургской конференции молодых учёных с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» – Санкт-Петербург, 2007 г.; общероссийской конференции по гетероциклическим соединениям, Сыктывкар 2007 г.; международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» «Polymer 2008», Ярославль 2008 г.; XXI международной научно-технической конференции “Реактив-2008”, Уфа 2008 г.; 62 региональная научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов ВУЗов с международным участием «Молодёжь. Наука. Инновации - 2009», Ярославль 2009 г.; международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии XXI века», Санкт-Петербург, 2009 г. и др.

**Публикации.** По теме работы опубликовано 5 статей в журналах рекомендованных ВАК и 8 тезисов докладов на международных и Всероссийских конференциях, получено 4 патента РФ.

**Вклад автора** состоит в определении целей, теоретическом обосновании, планировании и проведении экспериментов, синтезов исходных и целевых продуктов, обсуждении, интерпретации полученных результатов.

**Положения, выносимые на защиту:**

Усовершенствованные методы синтеза 4-аминофталонитрила, N-замещённых и незамещённого 4,5-диаминофталонитрилов.

Метод синтеза 4-N-алкиламинофталонитрилов на основе БФН.

Методы синтеза новых фталонитрилов, связанных азомостиком с различными алифатическими и ароматическими заместителями.

Методы получения и доказательство строения *орто*-дикарбонитрилов, содержащих 5- и 6-членные гетероциклические системы ряда пиразола, изоксазола, бензоксазина и хиноксалина.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, химической и экспериментальной частей, выводов, списка использованной литературы, приложения. Работа изложена на 121 странице, включает 5 таблиц, 12 рисунков. Список литературы включает 147 источников. Документы, подтверждающие практическую ценность разработок, приведены в приложении.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Разработка методов получения аминифталонитрилов

#### 1.1 Исследование реакции восстановления нитрофталонитрилов

Одним из наилучших восстановителей для различных нитрофталонитрилов известно применение хлорида олова (II). Установлено, что при восстановлении **1(a-d)**, в спиртовом растворе хлорида олова и соляной кислоты, можно получать целевые аминифталонитрилы **2(b-d)** с выходами около 90 %. Однако 4-нитрофталонитрил **1a** в этих условиях восстанавливается с выходом не более 70 %.

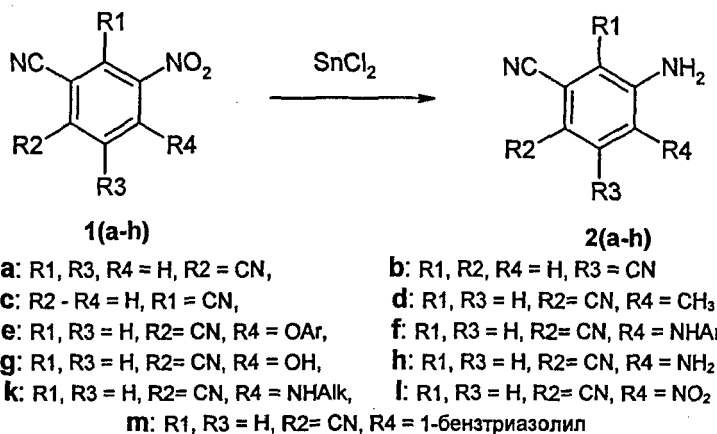


Схема 1

С целью нахождения лучших реагентов и условий для восстановления нитрофталонитрилов **1(a-b)** были исследованы следующие методы (табл. 1).

Согласно экспериментальным данным, лучшими условиями для получения **2a** является гетерофазная система **7**. При этом реакция проводилась в водной среде в отсутствии соразтворителей. Особенностью данной системы является то, что восстановитель – хлорид олова (II) – находился в растворе, а исходный субстрат **1a** присутствовал в нерастворённом виде. По мере протекания реакции происходило растворение исходного **1a**, а целевой 4-аминофталонитрил **2a** с массовой долей 99 % выпадал в осадок и без дополнительной стадии очистки был пригоден для дальнейшего использования.

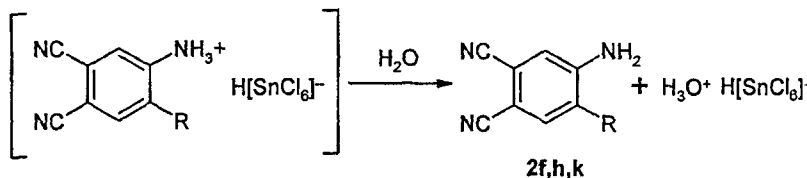
Таблица 1 - Способы получения и выход аминофталонитрилов **2**

№ сис-темы	Условия восстановления		Выход, %			
	Растворитель	Восстановитель	2a	2b	2c	2d
1	Этанол	Хлорид олова (II) + HCl	70	94	88	91
2	HCl (конц.)	Хлорид олова (II)	63	86	75	83
3	Этанол	Железо (Урушибары катализатор) + уксусная кислота	50	63	58	62
4	Этанол	Цинк + HCl	0*	0*	-	-
5	Этанол	Никель Ренея + гидразин	0*	0*	-	-
6	Вода	Гидроокись железа + аммиак	50	54	63	-
7	Вода	Хлорид олова (II) + HCl	90	96	91	90

\* смесь продуктов

Необходимо отметить, что в аналогичных условиях без соразтворителя 5-замещённые-4-нитрофталонитрилы **1(e,f)** в реакцию восстановления не вступают.

Известно, что после завершения реакции восстановления продукты в реакционной смеси находятся в виде трудноразделимых комплексных солей с оловянной кислотой. Установлено, что образовавшиеся в результате реакции соли диаминофталонитрилов **2(f,h,k)** и оловянной кислоты способны гидролизаться при разбавлении реакционной смеси водой (схема 2). На основании проведённых исследований предложено использовать этот эффект и выделять целевые аминофталонитрилы, обрабатывая реакционную смесь водой



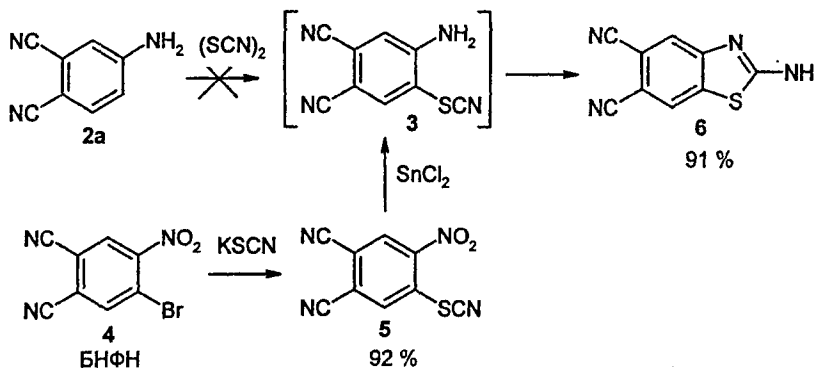
f R = NHA<sub>r</sub>, h R = NH<sub>2</sub>, k R = NHAik

Схема 2

без применения щелочных реагентов. Указанное усовершенствование позволило значительно упростить стадию выделения аминифталонитрилов и сократить общее время синтеза без снижения качества целевых продуктов.

### 1.2 Синтез 2-аминобензтиазол-5,6-дикарбонитрила

С целью получения новых производных бензотиазольного ряда разработан способ получения 2-аминобензтиазол-5,6-дикарбонитрила **6**. Установлено, что 4-аминофталонитрил **2a** в выбранных условиях синтеза в реакцию с диороданом не вступает. Это объясняется сильным электроноакцепторным влиянием двух цианогрупп. Поэтому электрофильной активности диородана недостаточно для атаки дезактивированного субстрата **2a**. Целевой продукт **6** получен на основе 4-бром-5-нитрофталонитрила (БНФН) (схема 3).





Разработан двухстадийный метод, заключающийся в нуклеофильном замещении атома брома в БФН на тиоцианатную группу и последующем восстановлении нитрогруппы **5**. При этом образующийся 4-амино-5-тиоцианатфталонитрил **3** в условиях синтеза претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием целевого 2-аминобензотриазол-5,6-дикарбонитрила **6** с выходом более 90 %, строение которого доказано с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

### 1.3 Синтез 4-(N,N-циклоалкиленамино)фталонитрилов в присутствии металлокомплексных катализаторов

Для получения труднодоступных 4-(N,N-циклоалкиленамино)фталонитрилов **8(a-g)** была впервые исследована  $S_N\text{Ar}$ -реакция замещения атома брома в 4-бромфталонитриле **7** различными вторичными аминами протекавшая в присутствии медьсодержащих комплексных катализаторов (схема 4):

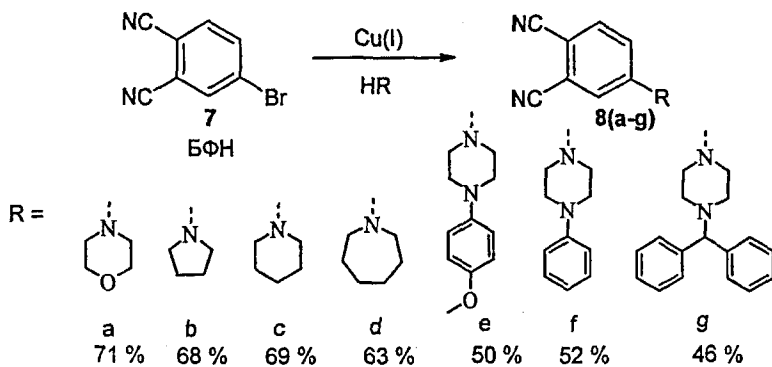


Схема 4

Установлено, что наличие двух цианогрупп в ароматическом кольце недостаточно для эффективного протекания реакции нуклеофильного замещения атома брома, даже в жёстких условиях. Поэтому для активации данной системы предложено использовать комплексы меди (I). Как показали исследования, природа лигандов в образующемся комплексе существенно влияет на протекание реакции и на выход целевых 4-(N,N-

циклоалкиленамино)фталонитрилов 8(a-g) в широком диапазоне значений. В качестве модельного реагента при проведении исследований нами был выбран морфолин.

Показано, что проведение реакции с  $\alpha, \alpha'$ -бипиридиллом даёт лучшие выходы продукта. На основании полученных данных предложен способ синтеза различных N,N-циклоалкилензамещённых 4-аминофталонитрилов 8 с выходами 46-71 %. Низкий выход некоторых продуктов объясняется протеканием побочных реакций с образованием смол, затрудняющих очистку продуктов.

Таблица 2 - Условия проведения синтеза и выход 4-(морфолин-4-ил)фталонитрила 8a

[БФН : морфолин : CuHal : лиганд : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1 : 1,2 : 0,1 : 0,1 : 1,5  
(для L-пролина молярный коэффициент 0,2)]

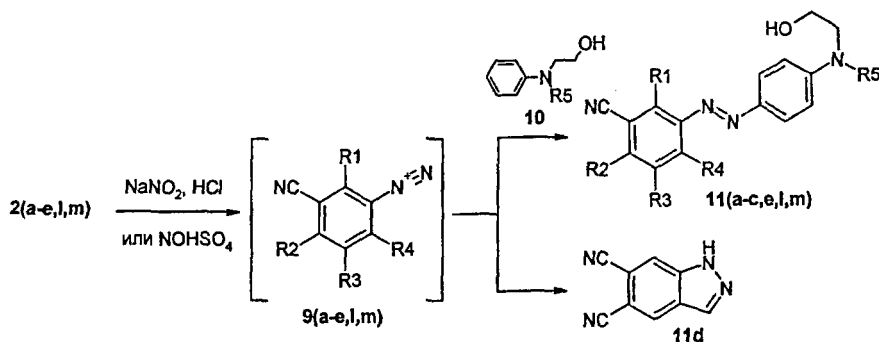
№	Лиганд	Соль меди	Время, ч	T, °C	Выход, %
1	L-пролин	CuI	24	65-70	28
2	L-пролин	CuI	24	65-70	10
3	L-пролин	CuCl	24	65-70	28
4	L-пролин	CuI	24	90-95	32
5	L-пролин	CuI	24	90-95	28**
6	[1,10]фенантролин	CuI	24	65-70	27
7	$\alpha, \alpha'$ -бипиридил	CuI	24	65-70	36
8	$\alpha, \alpha'$ -бипиридил	CuI	24	90-95	48
9	$\alpha, \alpha'$ -бипиридил	CuI	24	90-95	26**
10	$\alpha, \alpha'$ -бипиридил	CuI	12	90-95	71
11	$\alpha, \alpha'$ -бипиридил	CuI	12	90-95	55
12	$\alpha, \alpha'$ -бипиридил	CuI	7	90-95	23

\* при соотношении лиганд : CuHal = 0,1 : 0,2  
 \*\* использовался водный раствор ДМФА с массовой долей 85 %.  
 \*\*\* при соотношении лиганд : CuHal = 0,18 : 0,1

## 2 Исследование реакции азосочетания соединений, содержащих орто-дикарбонитрильный фрагмент

### 2.1 Синтез полярных азохромофоров

Синтезированные аминокфталонитрилы **2(a-e,l,m)** были использованы для дальнейшей функционализации. Установлено, что при диазотировании 4-амино-5-метилфталонитрила **2d** происходит внутримолекулярное сочетание образовавшейся диазогруппы с орто-метильной группой, завершающееся формированием пиразольного цикла и приводящее к получению неопisanного в литературе 1H-индазол-5,6-дикарбонитрила **11d** (схема 5).



- a:** R1, R3, R4 = H, R2 = CN, R5 = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (83-88 %)  
**b:** R1, R2, R4 = H, R3 = CN, R5 = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (68-71 %)  
**c:** R2 - R4 = H, R1 = CN, R5 = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (57-63 %)  
**d:** R1, R3 = H, R2 = CN, R4 = CH<sub>3</sub> (65 %)  
**e:** R1, R3 = H, R2 = CN, R4 = OAr, R5 = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (73-86 %)  
**l:** R1, R3 = H, R2 = CN, R4 = NO<sub>2</sub>, R5 = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (46 %)  
**m:** R1, R3 = H, R2 = CN, R4 = 1-бензтриазолил, R5 = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (24 %)

Схема 5

Перспективным направлением использования аминокфталонитрилов **2(a-c,e,l,m)** является их диазотирование и последующее сочетание образовавшихся солей диазония с различными ароматическими субстратами **10**. Проведённые исследования показали, что соли дцианобензолдиазония **9(a-c)**, полученные в результате диазотирования аминов **2(a-c)** в водном растворе нитрита натрия и соляной кислоты, не устойчивы и легко гидролизуются.

Для подавления гидролиза необходимо использовать сильноокислую среду и дополнительное охлаждение реакционной смеси до минус 5-15 °С. В этих условиях гидролиз не протекает и дицианобензолдиазоний **9(a,b)** может быть использован в дальнейших синтезах. 3-Аминофталонитрил **2c** в реакцию диазотирования в водной среде вступает только при рН раствора близком к единице и способен значительно гидролизоваться даже при минус 15 °С, поэтому для его диазотирования более предпочтительно использовать раствор нитрозилсерной кислоты в концентрированной серной кислоте. Последние условия являются также наилучшими для диазотирования аминов с такими акцепторными заместителями, как бензтриазолил **2m** и нитрогруппа **2l**. Установлено, что 4-амино-5-арилоксифталонитрилы **2e** в водной среде в реакцию диазотирования не вступают, и лучшей средой для проведения этой реакции является смесь ледяной уксусной и концентрированной соляной кислот.

Используя в реакциях сочетания в качестве субстратов различные N,N-алкилзамещённые анилины **10** были получены фталонитрил-хромофоры - перспективные материалы для полимеров с нелинейно-оптическими свойствами **11(a-c,e,l,m)**. Структура одного из полученных хромофоров (**11a**, R2 = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) кроме традиционных ИК и ЯМР спектральных методов анализа была подтверждена методом РСА <sup>1)</sup> (рис. 1). Молекула соединения **11a**, общий вид которой представлен на рис 1, имеет плоское строение, за исключением заместителей при атоме азота N1, несколько отклоняющихся от плоскости (вследствие разупорядоченности этой группы достоверность геометрических характеристик невысока). Связанное с донорным заместителем фенильное кольцо (C1-...-C6) имеет ярко выраженную хиноидную структуру (см. табл. 3): длины связей C2-C3 и C5-C6 заметно короче остальных, что (как и плоское строение) является следствием π-электронного сопряжения в молекуле,

---

<sup>1)</sup> Работа выполнена совместно с Центром рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН, при активном участии ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук Супоницкого К.Ю.

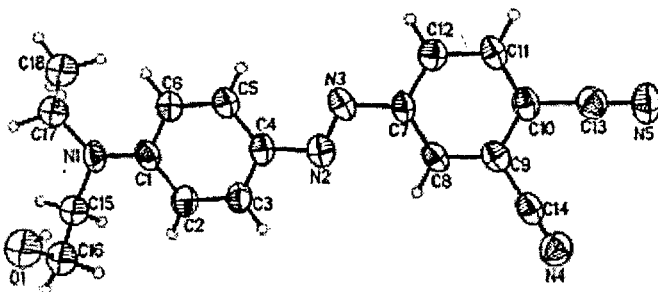


Рис. 1 Общий вид молекулы **11a** ( $R_2 = C_2H_5$ ) в представлении атомов эллипсоидами тепловых атомных смещений с 50 % вероятностью

имеющей сильные донорный и акцепторные заместители. Делокализация  $\pi$ -электронной плотности проявляется также и в распределении длин связей фрагмента  $C_4-N_2=N_3-C_7$ . Связь  $N_2-N_3$  существенно длиннее обычной двойной связи (0,1222 нм), а длины связей  $N_2-C_4$  и  $N_3-C_7$  меньше соответствующего среднестатистического значения (0,1431 нм).

Таблица 3 - Длины  $\pi$ -связей молекулы **11a**

Связь	Длина, нм	Связь	Длина, нм
C1-C2	0,1406(6)	N3-C7	0,1421(5)
C2-C3	0,1369(6)	C7-C8	0,1376(6)
C3-C4	0,1393(6)	C8-C9	0,1386(6)
C4-C5	0,1389(6)	C9-C10	0,1396(6)
C5-C6	0,1373(6)	C10-C11	0,1378(6)
C1-C6	0,1417(6)	C11-C12	0,1363(6)
N2-C4	0,1399(5)	C7-C12	0,1399(6)
N2-N3	0,1271(5)		

Установленное методом РСА значительное изменение симметрии ароматических колец, а также длин связей азогруппы свидетельствует о наличии существенного вклада хиноидной резонансной структуры в распределение электронной плотности в молекуле хромофора со значительным переносом заряда по цепи сопряжения, что объясняется сильным эффектом сопряжения акцепторного фталонитрильного фрагмента и донорного аминного.

## 2.2 Синтез гидразонов и азометинов с фталонитрильным фрагментом

При взаимодействии синтезированного 4-аминифталонитрила **2a** с различными ароматическими альдегидами, содержащими донорные заместители, и терефталевым альдегидом по известной реакции были получены азометины **12(a-c)** (схема б), которые были переданы на испытания в ИНЭОС РАН для получения флуоресцирующих гексазоцикланов.

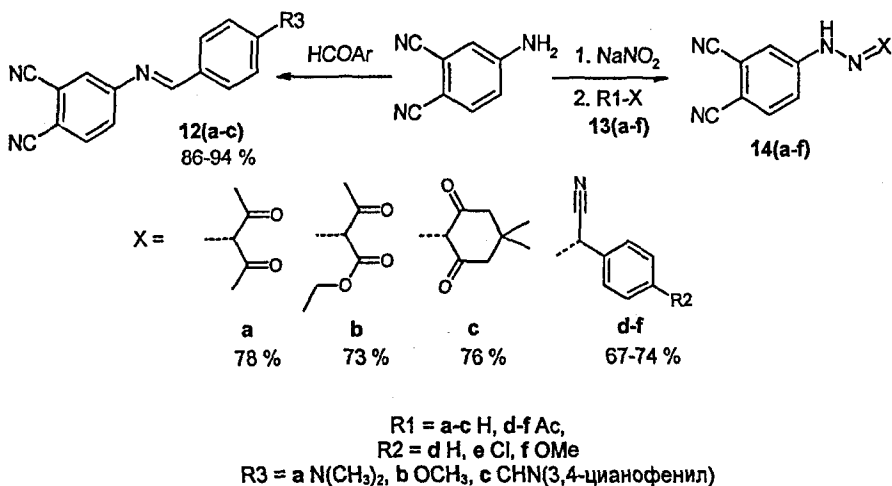


Схема б

Нами была изучена реакция взаимодействия диазотированных аминифталонитрилов с различными С-нуклеофильными реагентами **13(a-f)** в присутствии растворителей различной природы.

Проведение реакции сочетания солей диазония в водной среде в присутствии ацетатного буфера возможно только с ацетилацетоном **13a**, так как из представленных структур **13(a-f)** только он растворим в воде. Для остальных структур **13(b-f)** максимальные выходы целевых продуктов получены при проведении реакции в растворе этилового спирта или его смеси с ДМФА.

Протекание реакции с С-нуклеофилами 13(d-f) возможно по двум направлениям (схема 7). Методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии установлено, что в результате реакции из двух возможных продуктов образуется только гидразон с цианогруппой 14(d-f). Это свидетельствует о том, что после реакции сочетания в интермедиатах 15(d-f) происходит селективное отщепление ацетильного фрагмента.

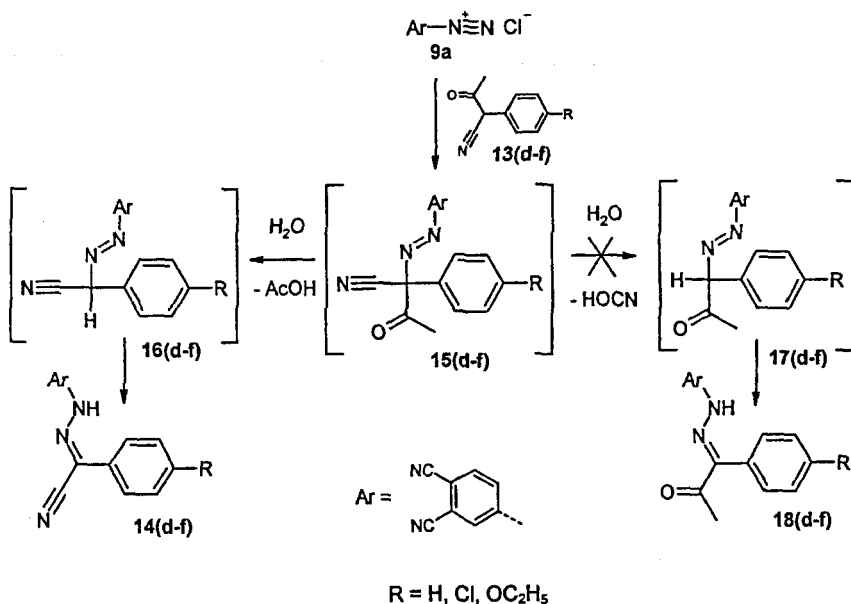


Схема 7

Синтезированные фталонитрилы с мостиковой NH-группой представляют интерес для синтеза хромофоров, обладающих сольватохромией и фталоцианинов, содержащих хелатные комплексные фрагменты на периферии макрогетероцикла.

### 2.3 Синтез гетероциклических азофталонитрилов

Соединения 14(a,b), полученные в результате реакции сочетания диазофталонитрила с 1,3-дикарбонильными соединениями были использованы

для синтеза различных пятичленных гетероциклических систем изоксазольного и пиразольного ряда **19(a-e)** (схема 8):

На основании проведённых исследований было предложено два метода получения азогетероциклических соединений **19(a-e)**. По методу А образование гетероциклов происходит при обработке соединений **14(a,b)** гидроксиламином и гидразинами в условиях кислотного катализа. Установлено, что для гидроксилamina, как для наименее активного нуклеофила, наиболее эффек-

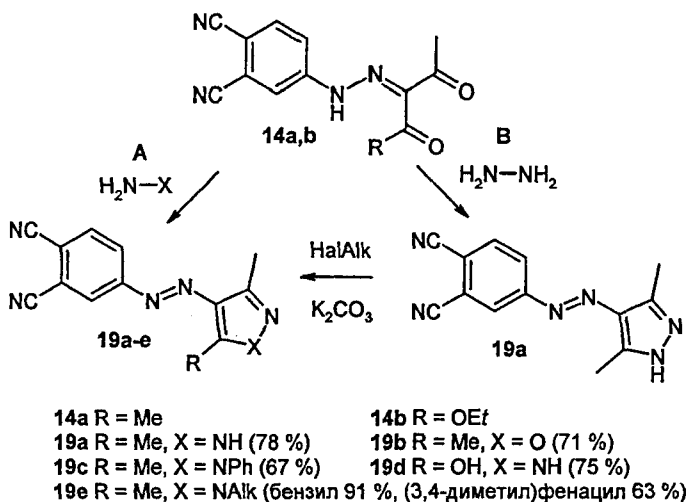


Схема 8

тивным кислотным катализатором является соляная кислота, а гидразины легко вступают в реакцию циклизации в присутствии  $CH_3COOH$ . Во всех случаях наибольший выход целевых гетероциклических азофталонитрилов **19(a-e)** был получен в растворе ДМФА при температуре 60-80 °С.

Установлено, что пиразольный цикл в структуре **19a** в присутствии акцепторного азофталонитрильного фрагмента обладает достаточно высокой кислотностью, чтобы депротонироваться в присутствии карбоната калия. На основании этого предложен способ В получения N-замещённых пиразолов **19e**,  $S_NAg$  реакцией, заключающийся в обработке субстрата **19a** галогеналканами (схема 8). Для проведения реакции алкилирования в растворе ДМФА



достаточно 1,0-1,5 часов при температуре 50-70 °С. Выход алкилпроизводных достигает 90 %.

### 3 Синтез бензо[1,4]оксазин-3-он-6,7-дикарбонитрилов

С целью получения новых гетероциклических *орто*-дикарбонитрилов разработан способ ацилирования амина **2g** приводящий к получению бензо[1,4]оксазин-3-он-6,7-дикарбонитрила **21** (схема 9).

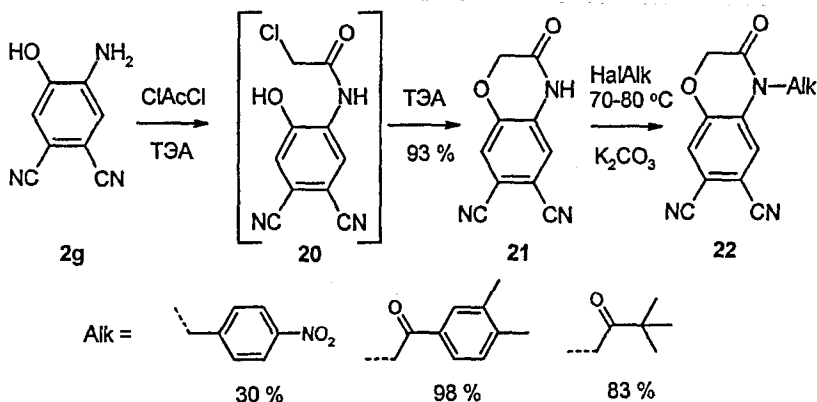


Схема 9

Особенностью предложенной методики является строго определённая последовательная загрузка реагентов, позволяющая провести реакции без выделения промежуточного продукта **20**, что сокращает время синтеза, повышает выход и качество целевого соединения. Для этого исходный 4-амино-5-гидроксифталонитрил **2g** в растворе ДМФА обрабатывается сначала эквивалентными количествами хлорацетилхлорида, затем триэтиламина при 20 °С, и затем ещё триэтиламином в количестве 1 моль при 80 °С. При этом происходит селективное ацилирование аминогруппы с образованием амида **20** и последующая внутримолекулярная циклизация в результате замещения атома хлора О-нуклеофильным центром, приводящая к образованию продукта **21**. На рис. 2 приведён <sup>1</sup>Н ЯМР спектр соединения **21**. Установлено, что в обра-

зующемся оксазиноновом фрагменте лактамная NH-группа из-за дополнительного акцепторного влияния двух цианогрупп способна депротонироваться в присутствии карбоната калия и в среде ДМФА вступать в реакцию с галогеналканами различной природы, образуя продукты N-алкилирования **22** с выходом 30-98 %.

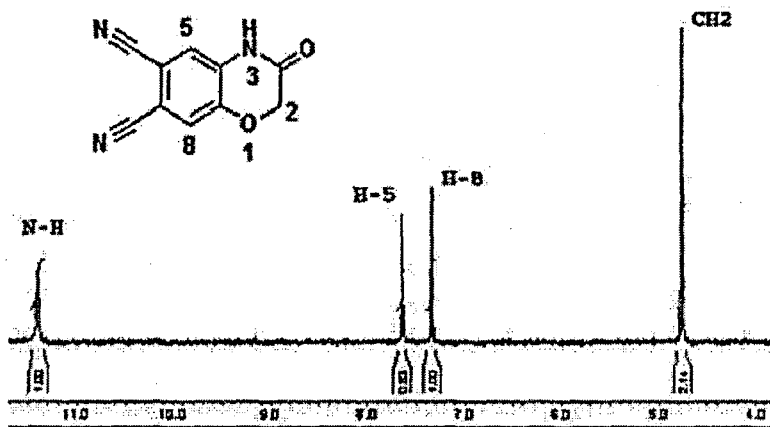
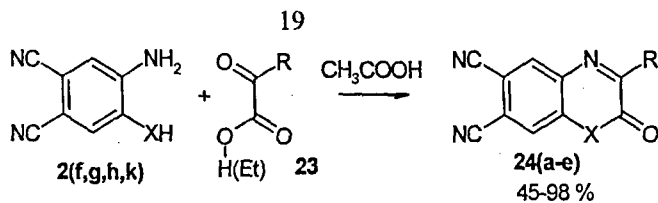


Рис. 2  $^1\text{H}$  ЯМР спектр бензо[1,4]оксазин-3-он-6,7-дикарбонитрила **21**

#### 4 Синтез 3-замещённых-1Н-2-оксохиноксалин-6,7-ортодикарбонитрилов

С целью синтеза производных хиноксалинонов были изучены особенности реакции взаимодействия полученных аминифталонитрилов **2(f,g,h,k)** с производными диоксибутановых кислот **23** (схема 10). Показано, что данная реакция протекает только в присутствии кислотных катализаторов, наилучшим из которых является ледяная уксусная кислота.

Строение полученных хиноксалинон-6,7-дикарбонитрилов **24(a-e)** доказано совокупностью ИК, ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , NOESY, HSQC и HMBC) спектроскопии.



X = NH, NAlk, NAr, O

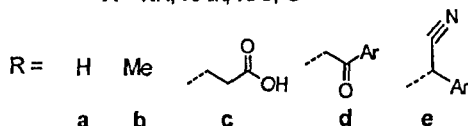


Схема 10

Полученные данные свидетельствуют о том, что в растворах ДМСО продукты **24(d)** находятся в одной из двух таутомерных форм А-В (схема 11).

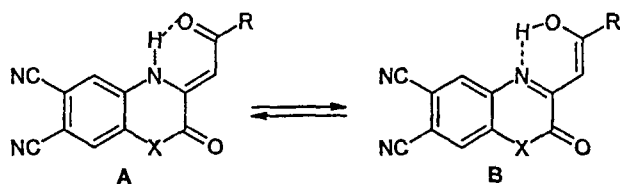


Схема 11

Двумерной спектроскопией установлено, что структуры с алифатическими и ароматическими заместителями при азоте (X) идентичны, большое различие хим. сдвигов фталонитрильных протонов связано с экранирующим влиянием ароматического заместителя. Пример NOESY спектра подтверждающего строение соединений **24(d)** приведён на рис. 3.

Методом ИК спектроскопии установлено, что в кристаллическом состоянии продукты **24(d)** находятся в форме А, а для соединений с алифатическими заместителями X = NAlk в растворах ДМСО наблюдается изомеризация с образованием формы В.

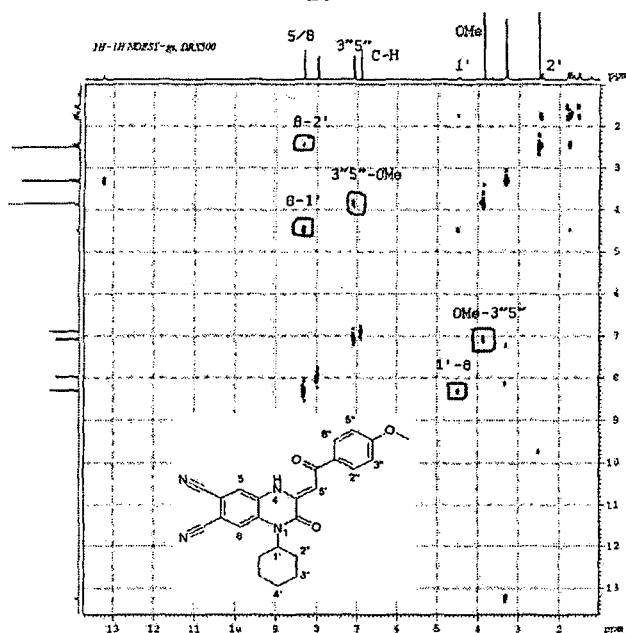


Рис. 3 NOESY-спектр 1-циклогексил-3-[2-(4-метоксифенил)-2-оксо-этилен]-2-оксо-4Н-хиноксалин-5,6-дикарбонитрила **24d**

### Практическое использование синтезированных соединений

Синтезированные соединения, содержащие азохромофорный фрагмент **11(a,c,e,l,m)** были переданы на испытания в лабораторию полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ИВС РАН. Полученные на их основе плёночные образцы полимеров были подвергнуты поляризации в поле коронного разряда при напряжении 4,0-6,5 кВ при температуре 150-190 °С на протяжении 40-60 минут. Нелинейные свойства изучались методом генерации второй гармоники с использованием импульсного лазера YAG Nd<sup>3+</sup>. Результаты проведённых исследований свидетельствуют о перспективности синтезированных хромофоров-фталонитрилов для получения полиимидов с высокой интегральной светочувствительностью, сочетающих фотопроводящие и нелинейно-оптические свойства, которые могут использоваться в качестве фоторефрактивных сред для оптоэлектроники.

Установлено, что переданные на испытания в ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова индазолы **11d**, азометины **12(a-c)**, хиноксалиноны и оксазиноны **24(d,e)** флуоресцируют под действием УФ-излучения. Длина волны флуоресцентного излучения зависит от донорно-акцепторных свойств периферийных заместителей, определённое сочетание которых позволяет добиться флуоресценции целевого соединения с заданной длиной волны в широком диапазоне значений.

## ВЫВОДЫ

1. На основании результатов исследования реакции восстановления нитрогруппы в 4-нитрофтalonитриле усовершенствован способ получения 4-аминофтalonитрила. Показано, что максимальный выход продукта достигается при применении восстановительной гетерофазной системы хлорид олова - вода. Усовершенствован способ получения 4,5-диаминофтalonитрила и его N-замещённых производных.

2. Впервые на основе БФН разработан высокоэффективный метод синтеза 2-аминобензтриазол-5,6-дикарбонитрила, позволяющий получать целевой продукт с выходом более 90 % на каждой из стадий.

3. Исследована реакция БФН с морфолином в присутствии металлокомплексных катализаторов, на основе которой разработан новый подход к синтезу широкой гаммы новых N,N-(циклоалкиленамино)фтalonитрилов.

4. По результатам изучения особенностей реакций диазотирования и сочетания различных аминофтalonитрилов с реагентами различной природы разработаны методы синтеза полярных фтalonитрил-хромофоров, позволяющие получать целевые продукты с высоким выходом.

5. Методом РСА доказано строение синтезированного азохромофора и установлено наличие сильного эффекта сопряжения со значительным переносом заряда от донорного фрагмента молекулы к акцепторному.

6. На основе 4-аминофтalonитрила синтезирован ряд новых азометин и гидразонов содержащих фтalonитрильный фрагмент. Разработан метод синтеза новых азогетероциклических *орто*-дикарбонитрилов ряда изоксазо-

ла. Предложено два способа получения N-замещённых азопиразолов.

7. Разработан одностадийный метод синтеза бензо[1,4]оксазин-3-он-6,7-дикарбонитрила, и варианты его дальнейшей функционализации.

8. Исследована реакция взаимодействия 4,5-диамино- и 4-амино-5-гидроксифталонитрилов с различными 1,2-дикарбонильными соединениями, в результате чего получены не описанные в литературе хиноксалиноны и оксазиноны, обладающие флуоресценцией в видимой области спектра.

9 Совместные исследования, проведённые с рядом специализированных организаций, позволили определить круг фталонитрильных производных, наиболее перспективных с точки зрения их практического использования в микроэлектронике, оптической технике и ряде других областей.

#### Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Хромофоры на основе замещённых 4-фенилазофталонитрилов для полимеров с нелинейными оптическими свойствами / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, О. В. Доброхотов, Г. И. Носова, А. В. Якиманский, В. В. Кудрявцев // Изв. Вузов. Сер. «Химия и хим. технология». – 2008. – Т. 51, вып. 8. – С. 86-87.

2. Конденсация ангидридов 1,4-дикарбоновых кислот с аминопиразолами / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, С. И. Филимонов, Л. П. Ватлина, С. А. Филимонова, С. И. Фирганг, Г. А. Сташина, А. С. Шашков // Изв. Вузов. Сер. «Химия и хим. технология». – 2008. – Т. 51, вып. 8. – С. 4.

3. Синтез 4-алкилфталонитрилов / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, В. С. Шарунов, А. А. Шетнев, С. И. Филимонов, В. В. Плахтинский, Г. Г. Красовская // Изв. Вузов. Сер. «Химия и хим. технология». – 2008. – Т. 51, вып. 8. – С. 3.

4. Подходы к синтезу бензо[4,5]имидазо[1,2-а]пиридин-7,8-дикарбонитрила / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, М. Н. Воронько, О. В. Маковкина, Р. С. Бегунов, Г. А. Рызванович // Изв. Вузов. Сер. «Химия и хим. технология». – 2007. – Т. 50, вып. 4. – С. 6-8.

5. Синтез азогетероциклов на основе 4-аминофталонитрила / В. Б. Лысков, О. В. Доброхотов, С. И. Филимонов, И. Г. Абрамов, Г. Г. Красов-

ская // Изв. Вузов. Сер. «Химия и хим. технология». – 2009. – Т. 52, вып. 7. – С. 27-29.

6. Пат. № 2369597 РФ. МПК C07C255/65 C08G73/10 C08F220/34. Заменённые 4-фенилазофталонитрилы и полимеры с нелинейными оптическими свойствами, содержащие эти фрагменты в боковой и основной цепи полимера / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, Г. И. Носова, А. В. Якиманский, В. В. Кудрявцев, О. В. Маковкина, Н. Б. Горбань. – Оpubл. 10.10.2009, Бюл. № 28.

7. Пат. № 2326873 РФ. МПК C07D249/18 C09B47/04. 4-(1-Бензотриазолил)-5-(нафтокси)фталодинитрилы / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, С. А. Знойко, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников. – Оpubл. 20.06.2008, Бюл. № 17.

8. Пат. № 2326884 РФ. МПК C07F1/08 C09B47/067. Тетра-4-(1-бензотриазолил)-тетра-5-(фенокси)фталоцианин меди / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, С. А. Знойко, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников. – Оpubл. 20.06.08, Бюл. № 17.

9. Пат. № 2327720 РФ. МПК C09B47/067 C07F1/08. Тетра-4-(1-бензотриазолил)-тетра-5-(нафтокси)-фталоцианин меди / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, С. А. Знойко, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников. – Оpubл. 27.06.2008, Бюл. № 18.

10. 4-(1-Бензотриазолил)-5-(*n*-алкилфенокси)фталодинитрилы и металлофталоцианины на их основе / В. Б. Лысков, С. А. Знойко, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников, И. Г. Абрамов // Тез. докл. XXIX научной сессии Российского семинара по химии порфиринов, Иваново, декабрь 2006 г. – С. 54-56.

11. Новые полиимиды и полиуретаны с нелинейными оптическими свойствами / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, О. В. Доброхотов, Г. И. Носова, Н. Н. Смирнов // Тез. докл. III Санкт-Петербургской конф. молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», г. Санкт-Петербург, апрель 2007 г. – С. 121.

12. Октагетеризамещённые фталоцианины меди / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, С. А. Знойко, Е. А. Прихожева, В. Е. Майзлиц, Г. П. Шапошников, В. В. Быкова, Н. В. Усольцева // Тез докл. Всероссийской конф. Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги, Сыктывкар, апрель 2007. – С. 56-57.

13. Синтез новых полиимидов и полиметакрилатов с нелинейными оптическими свойствами / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, В. С. Шарунов, С. И. Филимонов, А. В. Якиманский, Г. И. Носова, Н. Н. Смирнов // Тез. докл. III междунар. научно-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия» «Polymer 2008», Ярославль, май 2008 г. – С.150-151.

14. Светочувствительные полиимиды с нелинейными оптическими свойствами / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, О. В. Доброхотов, А. С. Данилова, Е. Г. Казина, Г. И. Носова, Н. А. Соловская, А. В. Якиманский // Тез. докл. междунар. научно-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия» «Polymer 2008», Ярославль, май 2008 г. – С. 149-150.

15. Синтез новых замещённых бензофуран- и бензофуоро[3,2-с]пиридин орто-дикарбонитрилов / В. Б. Лысков, И. Г. Абрамов, Ж. В. Чиркова, С. И. Филимонов // Тез. докл. XXI Междунар. научнo-технической конф. «Реактив-2008», г. Уфа, октябрь 2008 г. – С. 97-98.

16. Лысков, В. Б. / Синтез замещённых 6,7-дицианохиноксалинов и 1,4-бензоксазинов / В. Б. Лысков, С. И. Филимонов, С. В. Воронов // 62-я региональная науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов ВУЗов с международным участием «Молодёжь. Наука. Инновации – 2009», г. Ярославль, апрель 2009 г. – С. 35.

17. Синтез азогетероциклов на основе 4-аминофталонитрила / В. Б. Лысков, С. И. Филимонов, И. Г. Абрамов, В. В. Плахтинский, Г. Г. Красовская // тез. докл. междунар. конф. Основные тенденции развития химии в начале XXI века, г. Санкт-Петербург, апрель 2009 г. – С. 402.



Подписано в печать 03.02.2010 г. Бумага белая.

Печ. л. 1. Печать ризограф

Заказ 167. Тираж 100.

Отпечатано в типографии Ярославского государственного  
технического университета

г. Ярославль, ул. Советская, 14 а, тел. 30-56-63.