

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Явича Богдана Миколайовича

Синтез та дослідження азо-сполук на основі амінотіазолу як прекурсорів для одержання фотоактивних метакрилових мономерів.

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
к.х.н., асистент Валерія ОВДЕНКО

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Ірина САВЧЕНКО

“ _____ ” _____ 2023 р.

Київ – 2023

Анотація

Синтез та дослідження азо-сполук на основі амінотіазолу як прекурсорів для одержання фотоактивних метакрилових мономерів

Дипломна робота присвячена синтезу та дослідженню азо-сполук на основі амінотіазолу як прекурсорів для одержання фотоактивних метакрилових мономерів. Основною метою дослідження є розробка нових сполук, що можуть бути використані в полімерній хімії та фотоніці для створення матеріалів з фотоактивними властивостями.

У роботі проведено аналіз сучасних досліджень у галузі азо-сполук та їхнього застосування в полімерних матеріалах. Було виявлено потенціал амінотіазолу як прекурсора для синтезу фотоактивних метакрилових мономерів.

На основі проведеного аналізу були розроблені методи синтезу азо-сполук на основі амінотіазолу. Етапи синтезу були детально описані та оптимізовані з метою отримання високоякісних продуктів. Крім того, були проведені фізико-хімічні характеристики отриманих сполук.

Ключові слова: азо-сполуки, амінотіазол, ізомеризація, метакрилові мономери.

Annotation

Synthesis and investigation of azo compounds based on aminothiazole as precursors for obtaining photoactive methacrylic monomers

The diploma thesis is devoted to the synthesis and investigation of aminothiazole-based azo compounds as precursors for obtaining photoactive methacrylic monomers. The main goal of the research is to develop new compounds that can be used in polymer chemistry and photonics to create materials with photoactive properties.

The work includes an analysis of recent research in the field of azo compounds and their applications in polymer materials. The potential of aminothiazole as a precursor for synthesizing photoactive methacrylic monomers has been identified. Based on the analysis, methods for synthesizing aminothiazole-based azo compounds have been developed. The synthesis steps have been described in detail and optimized to obtain

high-quality products. Additionally, physicochemical characterizations of the synthesized compounds have been carried out.

Key words: azo compounds, aminothiazole, isomerization, methacrylic monomers.

Анотація	1
Зміст	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
1. Літературний огляд	6
1.1 Шляхи синтезу амінотіазолів	6
1.2 Фотохімічні дослідження азо-тіазолів.	9
1.3 Квантово-хімічні розрахунки НЛО сприйнятливості азо-тіазолів	11
1.4 Нелінійно оптичні властивості азо-тіазолів	19
1.5 Полімери на основі азо-тіазольні фрагменти	20
2. Експериментальна частина	24
2.1 Синтез вихідних сполук	24
3. Обговорення експериментальної частини	34
ВИСНОВКИ	36
Список використаних джерел	37

Перелік умовних скорочень

AcOH – оцтова кислота

EtOAc - етилацетат

DMF – N,N-диметилформамід

DMSO - диметилсульфоксид

LUMO - lowest unoccupied molecular orbital(нижня незайнята молекулярна орбіталь)

HOMO - highest occupied molecular orbital(найвища незайнята молекулярна орбіталь)

NLO - Nonlinear Optical Property(Нелінійні оптичні властивості)

EFISH – Electric field induced second harmonic generation(Генерація другої гармоніки, викликана електричним полем)

DSC - Differential scanning calorimetry(Диференціальна скануюча калориметрія)

TGA - Thermogravimetric analysis(Термогравіметричний аналіз)

Вступ

В даний час існує великий інтерес до розробки нових матеріалів для застосування в різних галузях науки і техніки. Фотоактивні матеріали є одним з найбільш перспективних об'єктів дослідження, оскільки вони можуть використовуватися в різних сферах, включаючи оптичні покриття, 3D-друк та інші технології. У цьому контексті, азосполуки на основі амініотіазолу є перспективним класом сполук, які можуть бути використані для отримання фотоактивних метакрилових мономерів.

В рамках даного дослідження буде проведено синтез азосполуків на основі амініотіазолу з використанням різних методів реакції. Після цього отримані сполуки будуть аналізуватись за допомогою сучасних методів аналізу, таких як спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), інфрачервона (ІЧ) спектроскопія, мас-спектрометрія та ін. Наступним кроком досліджень буде встановлення впливу структури азосполук на їх властивості, такі як фотохімічні та фотофізичні, перспективи синтезу мономерів та вивчення їх полімеризаційної активності.

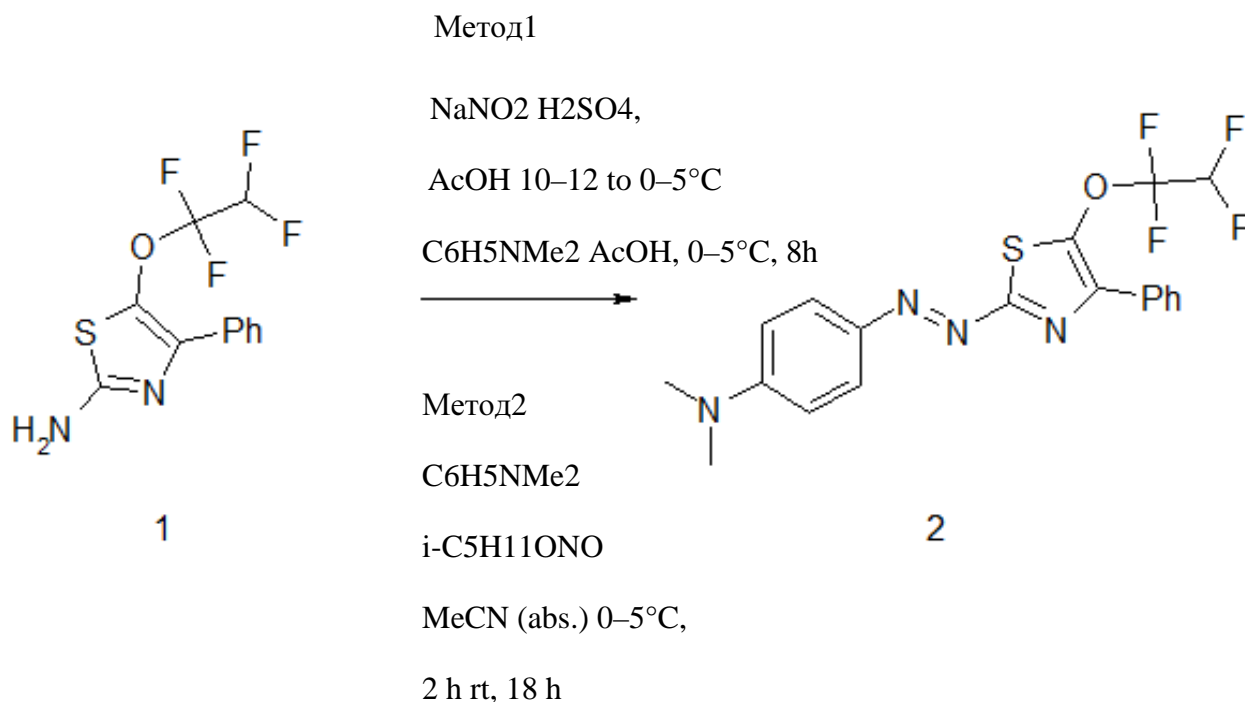
Мета даного дослідження полягає у синтезі та дослідженні нових азосполук на основі амініотіазолу як потенційних прекурсорів для отримання фотоактивних метакрилових мономерів. У ході дослідження буде вивчено структуру та властивості синтезованих сполук, а також визначено умови їх отримання з високим ступенем чистоти. Результати дослідження можуть бути використані для розробки нових фотоактивних матеріалів із покращеними властивостями. В цілому, дане дослідження має велику наукову та практичну цінність, і може бути корисним для різних галузей науки та техніки.

Розділ 1. Літературний огляд

1.1. Шляхи синтезу аміно-тіазолів

Для ефективного синтезу гетероциклічних азо-сполук з високими виходами не завжди підходять класичні методики, що гарно застосовуються для анілінів. Вплив гетероциклічного фрагменту накладає свій відбиток на шляхи проходження реакцій діазотування та азо-сполучення та часто сильно знижує вихід реакції. Саме тому перед початком синтезу необхідно досконало ознайомитись з можливими підходами до синтезу такого класу сполук.

При діазотуванні 2-амінотіазолу **1** з ізоамілітритом і подальшій реакції з *N,N*-диметиланіліном утворилася складна суміш продуктів, а вихід азо-сполуки **2** склав 11% (Схема 1, Метод I). При проведенні реакції з нітрозилсірчаною кислотою сполуку **2** отримали з виходом 36%, і бажаний продукт зручно виділили з реакційної суміші (Схема 1, Метод II). Цікаво, що у ^{19}F ЯМР-спектрах реакційних сумішей не спостерігалось розкладання флуоралкокси-замісника, незважаючи на помітне утворення смол у реакційній суміші.



Для одержання азо-тіазолів з кількома фотоактивними елементами (наприклад, азо- та азометиновим), слід використати інший підхід. Так, автор Reda M. El-Shishtawy та ін. ^[1] запропонували такий спосіб, як на Схемі 2:

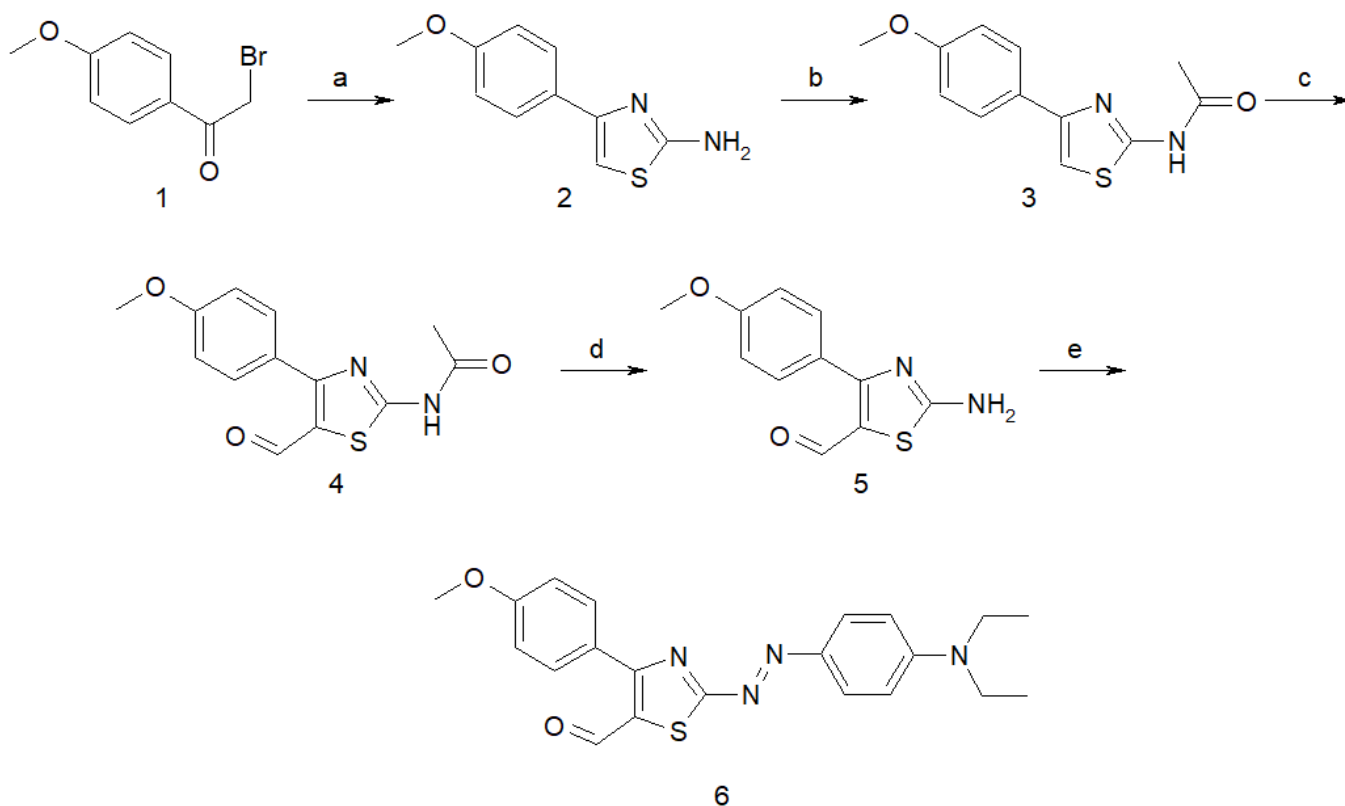


Схема 2. Синтез 2-((4-(діетиламіно)феніл)діазеніл)-4-(4-метоксифеніл)тіазол-5-карбальдегід. Реагенти та умови. (а) тіосечовина, ацетон, кімнатна температура, 5% розчин амоніаку; (b) Ac_2O , кип'ятіння; (c) DMF-POCl_3 , 0-80 °C; (d) 25% HCl/MeOH , кип'ятіння; (e) H_2SO_4 , NaNO_2 , AcOH , -5-5 °C, N,N-діетиламінін, H_2SO_4 , H_2O , вигрівають до кімнатної температури

Подальше модифікування сполуки 6 може дати можливість одержати молекули з кількома фотоактивними групами, як запропоновано на Схемі 3.

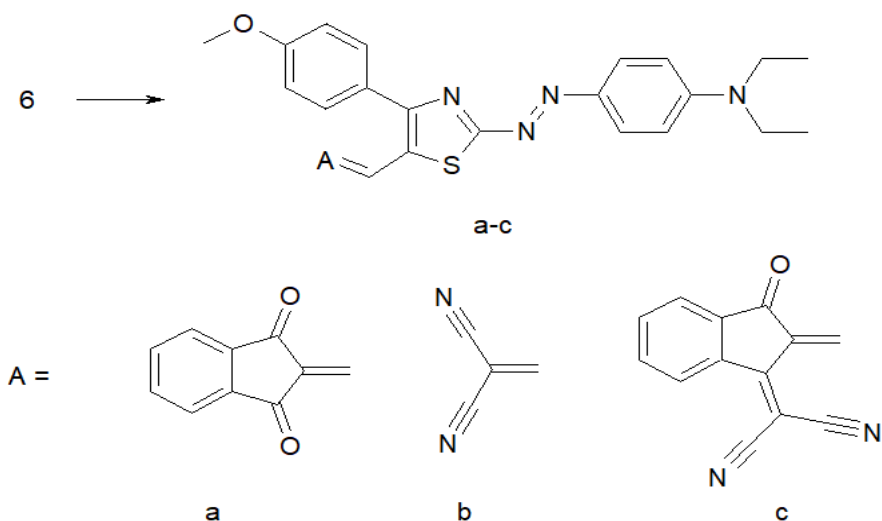
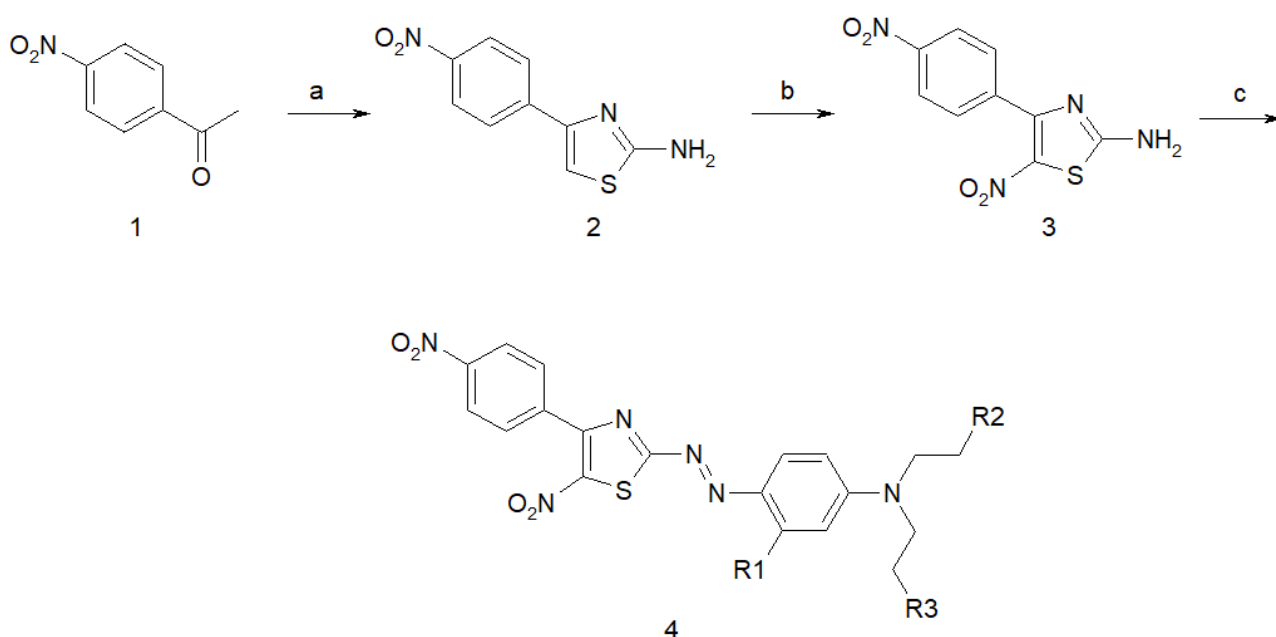


Схема 3. Синтез нелінійно-оптичних барвників а-с. Реагенти і умови. (барвник **a**) 1H-інден -1,3(2H)-діон, піперідин, крижана оцтова кислота, абсолютний етанол, кімнатна температура; (барвник **b**) малонітрил і такі ж умови, як і для барвника **a**; (барвник **c**) 2-(3-оксо -2,3-дигідро -1H-інден -1- іліден)малонітрил і такі ж самі умови як і для барвника **a**.

В свою чергу Hari Raghav Maradiya і Vithal Soma Patel ^[2] представили синтез нітропохідної амінотіазолу:

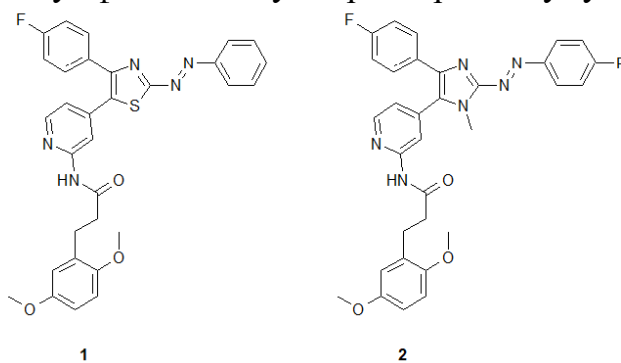


Синтез амінотіазола **2** відбувався з вихідного ацетофенону **1** за участю еквімолярної кількості тіосечовини та 1 еквіваленту Br₂. Нітрування сполуки **2**

проводили 2 еквівалентами азотної кислоти. Діазотування проводилось через приготування нітрососірчаної кислоти, її розбавляли сумішшю оцтової та пропіонової кислот і при охолодженні додавали сполуку **3**. Реакційну суміш перемішували 2 години, залишок азотистої кислоти нейтралізували сечовиною. В цей же час готувався розчин відповідного аміну та ацетату натрію в оцтовій кислоті з водою, охолоджувався на льодяній бані і при сильному перемішуванні додавався розчин діазонієвої солі. рН розчину утримували на рівні 4-5 додавання 10% розчину ацетату натрію. Суміш перемішували при кімнатній температурі ще 2 години, продукт відфільтровували і промивали холодною водою. Перекристалізація з етилового спирту давала чистий барвник.

1.2. Фотохімічні дослідження азо-тіазолів

Раніше було досліджено фотохімічні властивості ключових сполук **1** і **2** за допомогою УФ і ¹H ЯМР спектроскопії. Зважаючи на погану розчинність у воді, сполуки **1** і **2** показали дуже погані фотохімічні властивості у водному середовищі. Був проведений фотохімічний аналіз у розчині ДМСО, оскільки отримати інформативну фотохімічну характеристику у водному розчині було неможливо.^[3]



Сполука	Ізомер: PSS (λ)	PSS (525 nm)	t _{1/2}
1	Z: 29% (435 nm)	E: 81%	13 хв
2	Z: 85% (420 nm)	E: 88%	2.4 год.

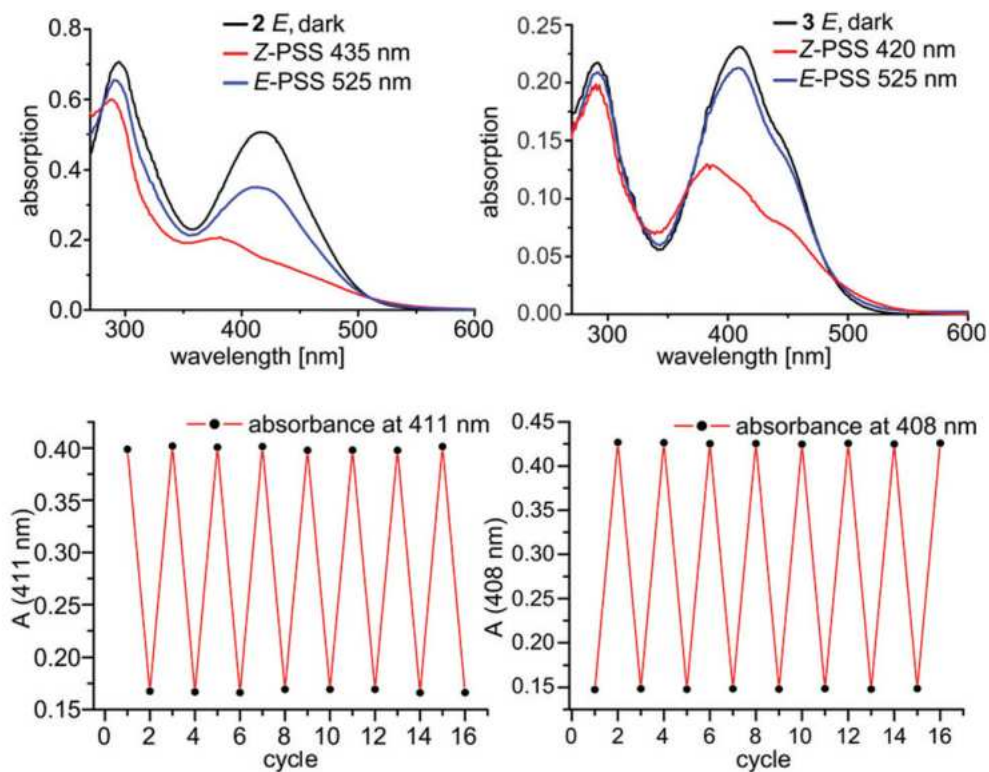
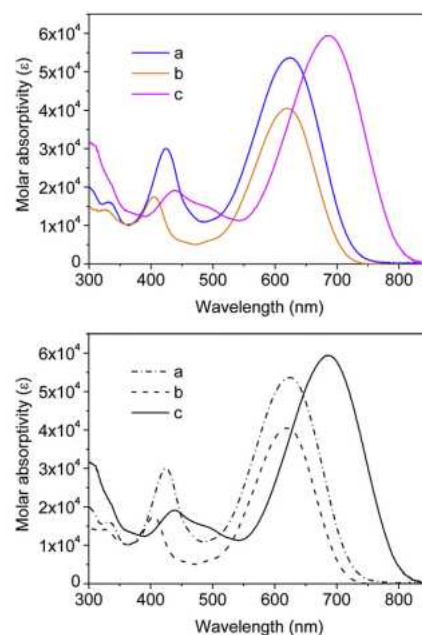


Рис. 1. Верх: УФ-спектри сполук 2-азотіазолу **1** (50 мкм, DMSO, ліворуч) та 2-азоїмідазолу **2** (10 мкм, DMSO, праворуч). Спектри Е-ізомерів показані чорним кольором, а спектри після індукції PSS за допомогою 435/420 нм показані червоним. PSS зворотної ізомеризації з 525 нм показані синім кольором. Низ: Поглинання 2-азотіазолу **1** (DMSO, 411 нм, ліворуч) та 2-азоїмідазолу **2** (DMSO, 408 нм, праворуч) після індукції з 435/420 нм та 525 нм в альтернативній послідовності.

На Рис. 1 представлені УФ спектри 2-азотіазолу **1** та -імідазолу **2**, з максимумами поглинання при $\lambda_{\text{max}} = 294$ нм і $\lambda_{\text{max}} = 417$ нм для 2-азотіазолу **1** в Е-конфігурації (чорна лінія). Після опромінення 435 нм, смуга $\pi\pi^*$ значно зменшується до фотостаціонарного стану (PSS) між Е- і Z-ізомером (червона лінія), досягаючи максимумів поглинання при 289 нм і 376 нм відповідно. Зворотна ізомеризація (Z до Е) може бути викликана опроміненням використовуваної смуги $\pi\pi^*$ Z-ізомера при 525 нм (рис. 3, вгорі ліворуч, синя лінія), але через перекриття смуги $\pi\pi^*$ Е-ізомера і смуги $\pi\pi^*$ Z-ізомеру зворотної ізомеризації досягти кількісно не вдалось (рис. 3, синя лінія), хоча сполуки **1** і **2** показали чудову фотостабільність в DMSO при багаторазовому переході між Е- та Z-конфігураціями відповідно.

На Рис. 2 показані спектри електронних поглинань NLO хромофорів в розчині хлороформу. В області UV-відбуваються інтенсивні поглинання пов'язані з переносом заряду. Коефіцієнт поглинання, а також положення цих смуг поглинання залежать від сили акцепторної групи. Цей ефект проілюстровано порівнянням максимумів поглинання та коефіцієнту поглинання барвників **a** та **c**, в яких індандіон менш електронакцепторний за дициановінілові фрагменти відповідно. Барвник **b**, з іншого боку, має схожу з барвником **a** смугу поглинання, пов'язану з переносом заряду. Крім того, характеристики поглинання такого типу барвників можуть бути визначені на основі того факту, що електронне поглинання азобензенового похідного відображає дві смуги: слабку в області видимої та сильну в області УФ, відповідаючи $p \rightarrow p^*$ та $n \rightarrow p^*$ відповідно. Присутність сильних донорів та акцепторів, як у випадку барвників **a** та **c**, зменшує енергію заряду переходу $p \rightarrow p^*$ переходу, і в результаті, чим сильніший акцептор, тим вище стабілізація LUMO енергії та більша довжина хвилі поглинання, яка перекриває слабку смугу $n \rightarrow p^*$.



1.3 Квантово-хімічні розрахунки НЛО сприйнятливості азо-тіазолів

Обчислювальні методи ДПФ (дискретного перетворення Фур'є) завжди надають відтворювані результати для розуміння оптичних властивостей матеріалів. Як зазвичай використовується в літературі, обчислені фізико-хімічні властивості виражаються у вигляді дипольного моменту (μ), середньої поляризованості (α) та гіперполяризованості першого порядку (β).^[4]

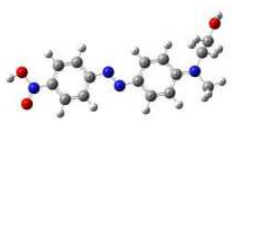

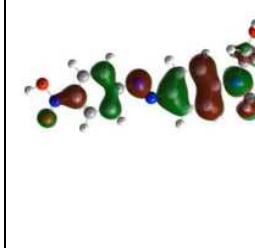
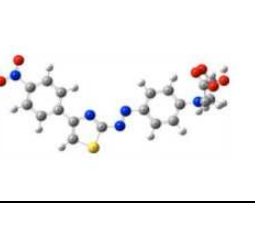
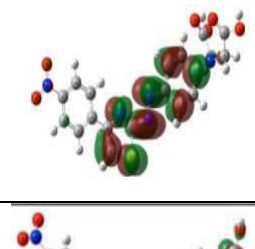
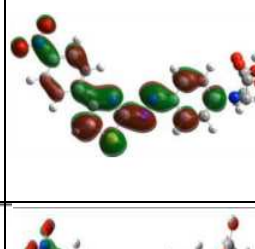
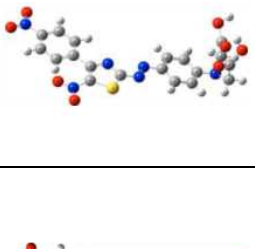
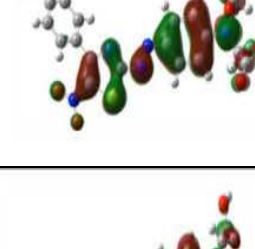
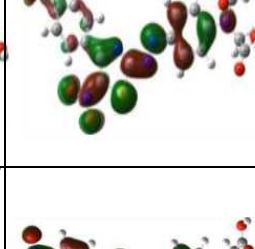
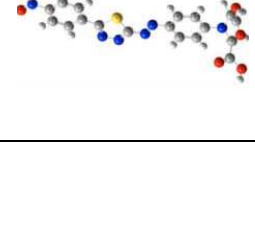
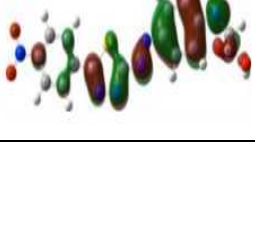
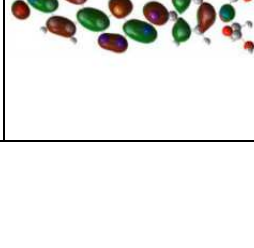
$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$$

$$\beta_{tot} = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{zzy})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2}$$

Таблиця 2 підсумовує значення, отримані з вищенаведених рівнянь, і знаходяться в діапазоні 9,4321-15,3354 Д, $53,40 - 64,80 \times 10^{-24}$ esu та $3703,35 - 5254,90 \times 10^{-32}$ esu відповідно. Порядок виявився наступним: Сполука **4** > Сполука **6** > Сполука **2**. З цього порядку можна зробити висновок, що сполука **4** виявила найвищий порядок завдяки наявності двох нітрогруп та тіазольного кільця порівняно з однією нітрогрупою та тіадіазольним кільцем у випадку сполуки **6** та однією нітрогрупою та тіазольним кільцем у випадку сполуки **2**. Це має бути через додаткову акцепторну здатність нітрогруп. Аналогічно, атом азоту, що містить електронні пари, зменшивши ароматичність та іонізаційний потенціал гетероароматичного тіазольного кільця.

Таблиця 2. Дипольний момент, середня поляризованість та гіперполяризованість першого порядку^[5]

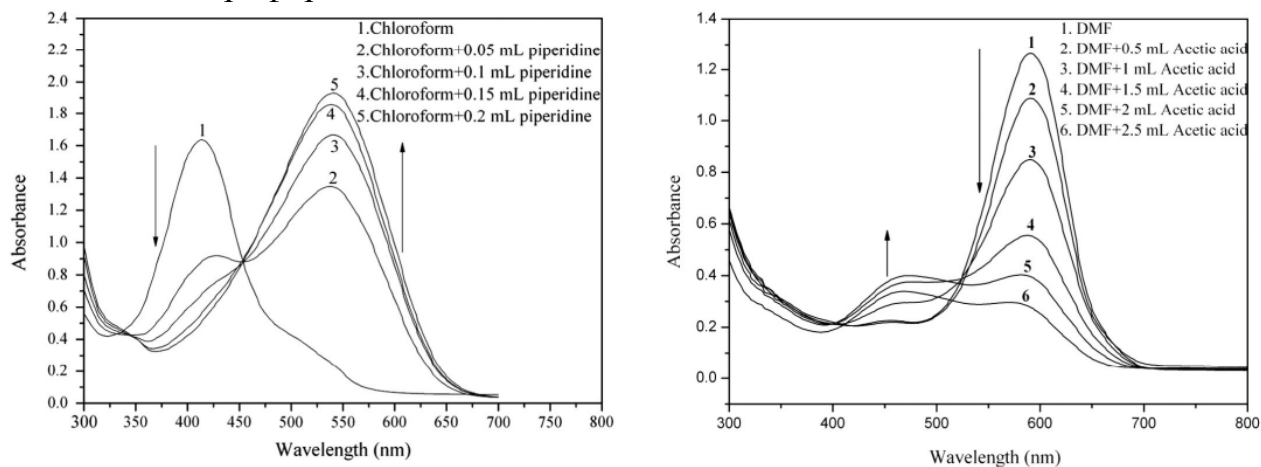
Оптимізовані структури сполук	Молекулярні орбіталі поверхні HOMO	Молекулярні орбіталі поверхні LUMO	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Заборонена зона
DR1 			-2.8125	-1.0730	1.7395
2 			-3.0344	-1.6198	1.4146
4 			-3.2191	-1.8482	1.3709
6 			-3.1117	-1.7014	1.4103

Таблиця 3. Вплив кислоти та основи на максимуми поглинання
гетероарилазо-8-гідроксихінолінів

Dye no.	Q	DMSO	DMSO + piperidine	DMF	DMF + piperidine	Methanol	Methanol + KOH	Methanol + HCl	Chloroform	Chloroform + piperidine
II-1	Thiazole	443	562	445s, 556	556	434, 517s	542	423, 548	428	535
II-2	5-Methylthiazole	448,563	564	444,557	560	439	544	434, 564s	436	446s, 535
II-3	5-(4-Nitrophenyl sulfonyl)thiaz	593	592	591	589	581	581	430	491,589 s	594
II-4	4-Ethylthiazolacetate	432s, 565	565	434s, 562	562	444, 544	547	431,557s	438	540
II-5	4-Phenylthiazole	570, 732	574, 722	565,721	570, 727	539	547	431,540s	516	534,695
II-6	4-(4-chlorophenyl)thiazole	569, 737	571	566,731	567, 735	550	553	469	456	540
II-7	4-(4-Bromophenyl)thiazole	570, 739	572	567, 740	567, 736	552, 741	553	458	462	547
II-8	Benzothiazole	489,572s	566	562	561	444s, 552	561	538	442	552
II-9	6-Chlorobenzothiazole	461s, 564	566	564	563	464, 568s	564	444, 525	450	563
II-10	6-Methoxybenzothiazole	506	573	570	569	518	563	472	461	557
II-11	5,6-Dimethylbenzothiazole	570	572	569	568	492	563	455, 551	456	557
II-12	Benzimidazole	430s, 558	559	427s, 555	556	430s, 526	532	462, 552	437	528

Також досліджено вплив кислоти та основи на максимуми поглинання гетероарилазо-8-гідроксихінолінів, результати яких показані в Таблиці 3. Виявлено значні зміни в спектрах барвників II-1, II-2, II-4, II 8–10 та II-12, коли до їх розчинів у DMSO додавалася невелика кількість піперидину. Абсорбційні спектри інших барвників не проявляли значних змін. Схожі ефекти спостерігалися при додаванні піперидину до їх розчинів у DMF, за винятком барвників II-1, II-2, II-4, II 8–10 та II-12, що свідчить про те, що деякі гетероарилазо-8-гідроксихіноліни існують у частково дисоційованому або повністю дисоційованому стані у DMSO та DMF. Наприклад, абсорбційний спектр одного з барвників не змінювався при додаванні піперидину до його розчинів у DMSO та DMF, тому йому було присвоєно аніонну форму в DMSO та DMF. Крім того, абсорбційна смуга цього барвника зміщувалася гіпсохромно, а з додаванням оцтової кислоти до його розчину в DMF з'являлися дві абсорбційні смуги. Ця крива абсорбції схожа на ті, які спостерігаються в оцтовій кислоті. Ці результати показують, що барвник існує у аніонній формі в DMF ($\lambda_{\max} = 591$ нм) та в обох таутомерних формах в оцтовій кислоті ($\lambda_{\max} = 457, 542$ нм). Абсорбційні смуги гетероарилазо-барвників, приготованих у хлороформі, чутливі до додавання піперидину. Ці результати свідчать про те, що барвники гетероарилазо-8-гідроксихіноліни можуть існувати у вигляді однієї таутомерної форми або суміші двох таутомерних форм у кислому метанолічному розчині. Також зникла зарядовий переносний діапазон барвника II-7 з додаванням HCl до метанолічного розчину барвника. У той же час максимальна поглинна здатність

цього барвника при 552 нм зміщується до 458 нм. Спектри поглинання П-7 в метанолічному розчині HCl майже такі ж, як ті, які спостерігаються в оцтовій кислоті та хлороформі.



На малюнку зліва показаний спектр поглинання в хлороформі з додаванням основи. На малюнку справа зображено спектр поглинання в оцтовій кислоті.

Можна припустити, що гетероарилазо-8-гідроксихінолінові барвники можуть існувати в частково чи повністю дисоційованому стані у DMSO та DMF. Наприклад, спектр поглинання одного з барвників не змінився при додаванні піперидину до його розчину в DMSO та DMF, тому його було призначено до аніонної форми в DMSO та DMF. Крім того, з додаванням оцтової кислоти до його розчину в DMF спостерігали зміщення поглинання у бік коротших хвиль, а також з'явилися дві максимальні точки поглинання. Ці результати свідчать про те, що барвник існує у аніонній формі в DMF ($\lambda_{\max} = 591$ нм) та в обох таутомерних формах в оцтовій кислоті ($\lambda_{\max} = 457, 542$ нм). Абсорбційні смуги гетероарилазо-8-гідроксихінолінових барвників, отриманих у хлороформі, є чутливими до додавання піперидину, і максимуми поглинання барвників зміщуються в батохромну сторону. З додаванням піперидину до розчинів барвників у хлороформі з'являється один максимум поглинання з плечем (для барвника П-2) або один максимум поглинання (для барвників П-1, П-3, 4 та П 6–12). Максимум поглинання найбільшої довжини хвилі приписують аніонній формі. Подібні ефекти спостерігалися, коли до метанольних розчинів барвників додавалося невелика кількість 0,1 М КОН. У випадку барвників П-1 і П-4

додавання 0,1 М КОН до їх метанольного розчину призвело до зникнення максимуму (барвників II-1 і II-4) при меншій довжині хвилі. Значення λ_{\max} найбільшої довжини хвилі не змінювалося значно для барвника II-4. Але максимум поглинання барвника II-1 при більшій довжині хвилі зміщується в батохромну сторону. Інші барвники показували один максимум поглинання при довгій довжині хвилі в основному метанольному розчині. Коли до метанольних розчинів барвників додавалося 0,1 М НСІ, λ_{\max} значення барвників зміщувалися в гіпсохромну сторону, крім II-1, II-9, II-11 та II-12. Барвники II-9, II-11 та II-12 мають два максимуми поглинання при додаванні НСІ до метанольного розчину. У разі додавання 0,1 М НСІ до метанольних розчинів барвників, значення λ_{\max} барвників показали гіпсохромні зсуви, крім II 1, II-9, II-11 та II-12. Для барвників II-9, II-11 та II-12 з'явилися дві максимуми поглинання з додаванням НСІ до метанольного розчину. Можна припустити, що ці барвники існують у суміші форм азо- та гідразону в кислому метанольному розчині. З іншого боку, зарядний перенос діапазону барвника II-7 зник з додаванням НСІ до метанольного розчину барвника. Тимчасово значення λ_{\max} цього барвника при 552 нм зсувалося до 458 нм. Спектри поглинання II-7 в метанольному розчині НСІ практично не відрізняються від спостережуваних у оцтовій кислоті та хлороформі. Результати свідчать про те, що барвники гетероарилазо-8-гідроксихіноліни можуть існувати у вигляді однієї таутомерної форми або суміші двох таутомерних форм у кислому метанольному розчині.

У серії гетероциклів введення 4-нітрофенілсульфонільної групи в тіазольний кільцевий фрагмент в позицію 5 надає найбільший батохромний зсув порівняно з іншими гетероарилазо-8-гідроксихіноліновими барвниками в усіх використаних розчинниках (для барвника II-3 $\Delta\lambda_{\max} = 150$ нм у DMSO, $\Delta\lambda_{\max} = 63$ нм у хлороформі, $\Delta\lambda_{\max} = 34$ нм в ацетонітрилі порівняно з барвником II-1; $\Delta\lambda_{\max} = 23$ нм у DMSO, $\Delta\lambda_{\max} = 26$ нм у DMF, $\Delta\lambda_{\max} = 42$ нм в метанолі порівняно з барвником II-5). З іншого боку, присутність фенілзаміщення в позиції 4 тіазольного кільця викликає батохромний зсув порівняно з тіазолом (II-1) та 4-етилтіазолацетатом (II-4) в усіх використаних розчинниках (для барвника II-5

$\Delta\lambda_{\max} = 127$ нм у DMSO, $\Delta\lambda_{\max} = 88$ нм у хлороформі, $\Delta\lambda_{\max} = 66$ нм в оцтовій кислоті порівняно з барвником II-1; $\Delta\lambda_{\max} = 5$ нм у DMSO, $\Delta\lambda_{\max} = 60$ нм в оцтовій кислоті, $\Delta\lambda_{\max} = 78$ нм у хлороформі порівняно з барвником II-4). Крім того, барвники II 5-7 показали інтрамолекулярний СТ-полосу в ближньому інфрачервоному діапазоні (для барвника II-7 $\lambda_{\max} = 741$ нм в метанолі, 733 нм в ацетонітрилі, 740 нм в DMF і 739 нм в DMSO) в метанолі, ацетонітрилі, DMSO та DMF завдяки π -донорним властивостям фенільного замісника. Введення електродонорних та електроакцепторних замісників у бензотіазольне кільце призводить до батохромного зсуву максимуму поглинання в хлороформі та оцтовій кислоті, але у інших розчинах зміни не є значущими (для барвника II-9 $\Delta\lambda_{\max} = 2$ нм у DMF, $\Delta\lambda_{\max} = 8$ нм у хлороформі, $\Delta\lambda_{\max} = 8$ нм в оцтовій кислоті порівняно з барвником II-8, для барвника II-10 $\Delta\lambda_{\max} = 8$ нм у DMF, $\Delta\lambda_{\max} = 19$ нм у хлороформі, $\Delta\lambda_{\max} = 25$ нм в оцтовій кислоті порівняно з барвником II-8).

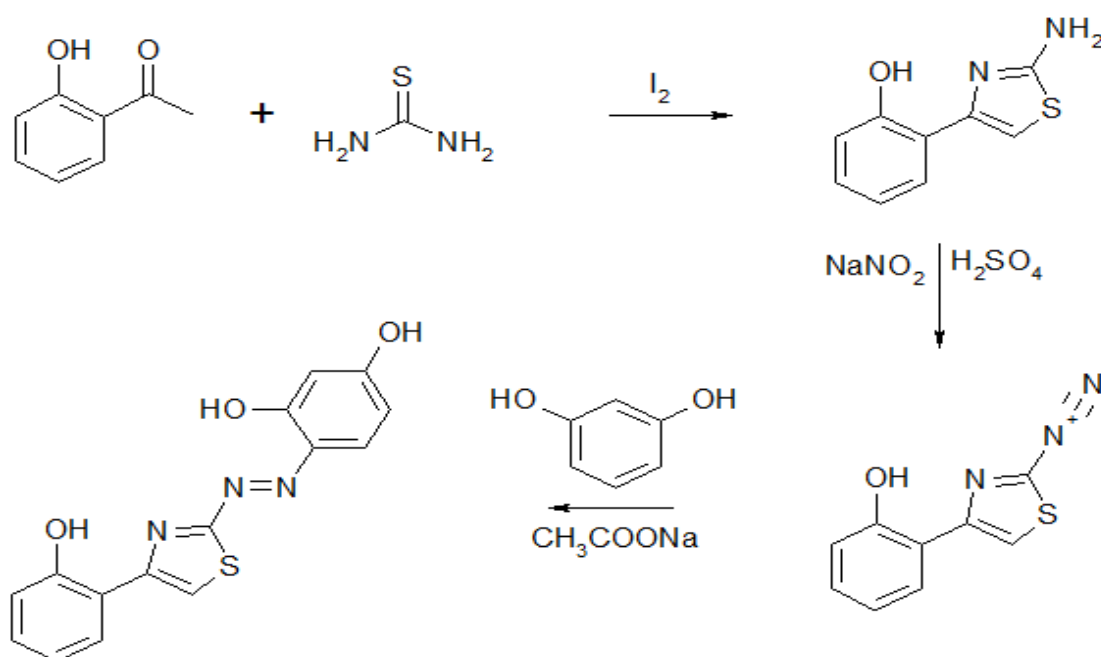


Схема синтезу сполуки L1

Фотофізична поведінка L1 була досліджена з використанням UV-Vis спектроскопії з декількома металевими катіонами, включаючи Na^+ , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} і Pb^{2+} у формі перхлоратних солей в CH_3CN . Спектр поглинання L1 відокремлено має максимуми поглинання при 350

та 465 нм. Поглинання при 465 нм приписують $n-\pi^*$ переходу азобензольного хромофора за їх сильним push-pull ефектом ^{[5][6]}, а поглинання при 350 нм приписують $\pi-\pi^*$ переходу тiazольного кільця. Рис. 3 показує зміни спектрів поглинання L1 в CH_3CN при додаванні різних конкуруючих металевих іонів. З UV-Vis спектрів L1 можна чітко спостерігати нову смугу поглинання, що зосереджена на 490 нм в присутності 5 екв. іонів Hg^{2+} з яскравою зміною кольору з помаранчевого на темно-фіолетовий. Однак, не було помічено значних спектральних змін при додаванні конкуруючих металевих катіонів, що свідчить про високу чутливість L1 до іону Hg^{2+} порівняно з іншими конкуруючими катіонами у водному середовищі.

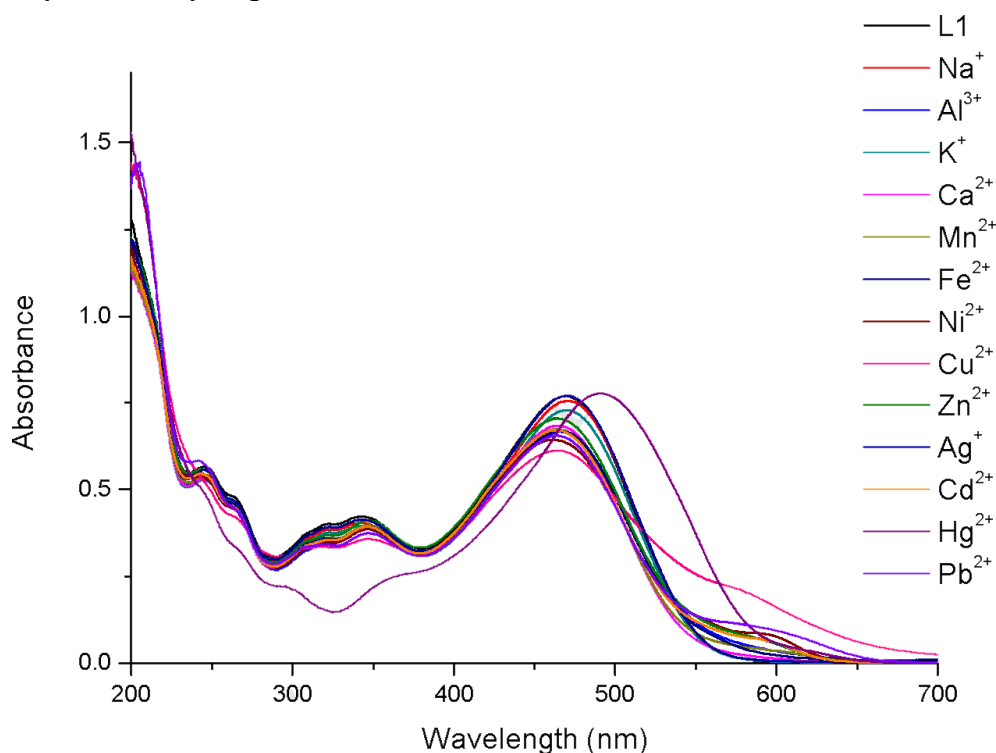


Рис. 3. UV-Vis спектри поглинання речовини L1 в ацетонітрилі в присутності різних катіонів(5 еквівалентів).

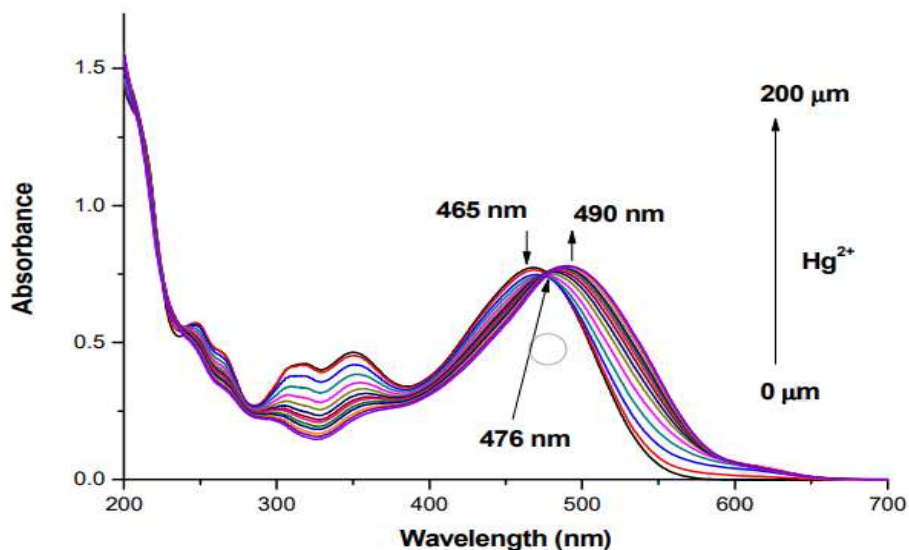
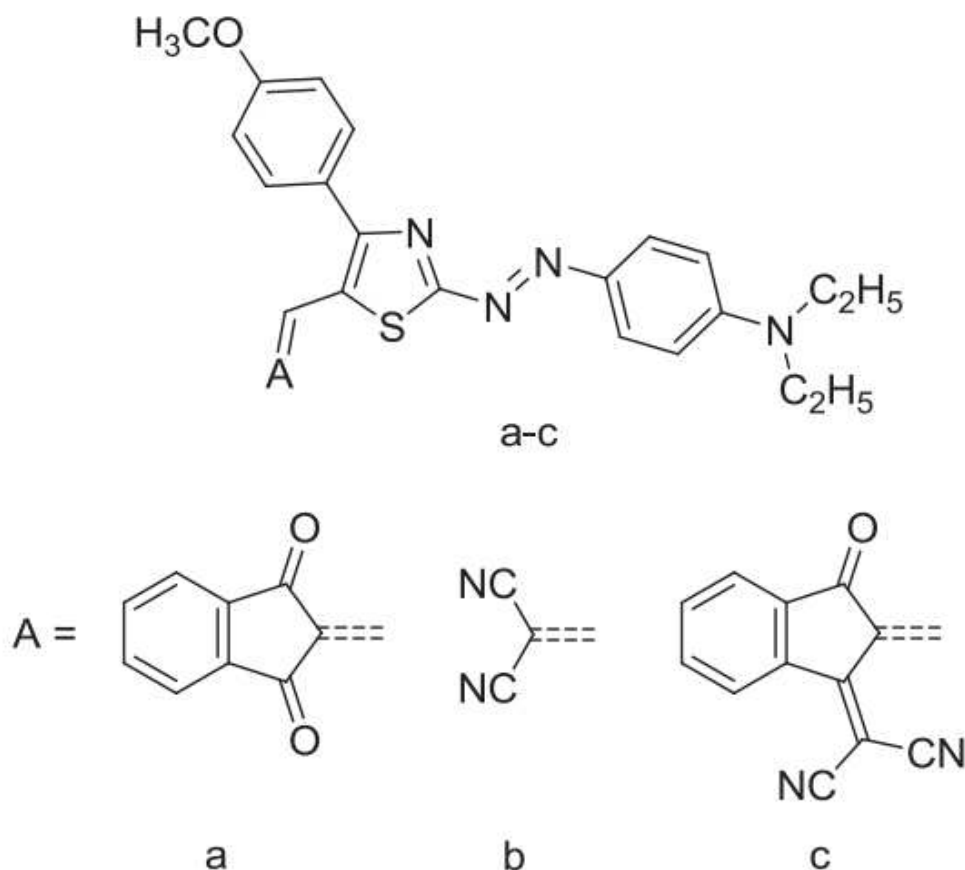


Рис. 4. UV-Vis спектри поглинання сполуки L1 з підвищення концентрації катіонів Hg^{2+} в ацетонітрилі

Під час титрування зі збільшенням концентрації Hg^{2+} пікова поглинна спроможність L1 при 465 нм зменшувалась, тоді як нова червона зсунута поглинна смуга при 490 нм поступово з'являлась, при цьому чітко спостерігався ізобестична точка при 476 нм. Ця спостереження свідчить про те, що відбувається комплексоутворення між L1 та Hg^{2+} (Рис. 4). Максимальна спроможність поглинання досягала насичення при 490 нм з додаванням 5 екв. Hg^{2+} , а поступове зменшення смуги поглинання при 465 нм свідчить про те, що азобензол бере участь у координації. Стехіометричний аналіз комплексу між L1 та Hg^{2+} проведено за допомогою методу постійної зміни з використанням методу Джобса, де поглинання комплексу при 490 нм було побудовано проти мольної частки L1 за умови постійної загальної концентрації. Графік Джобса зображає максимальне центроване поглинання при 0,5 мольній частці Hg^{2+} , що підтримує утворення комплексу 1:1 між L1 та Hg^{2+} (рис. 3) з константою зв'язування в $2,1 \times 10^5$ моль $^{-1}$ дм 3 . Межа виявлення L1 з Hg^{2+} була розрахована як $1,2 \times 10^{-5}$ М.

1.4 Нелінійно оптичні властивості азо-тіазолів



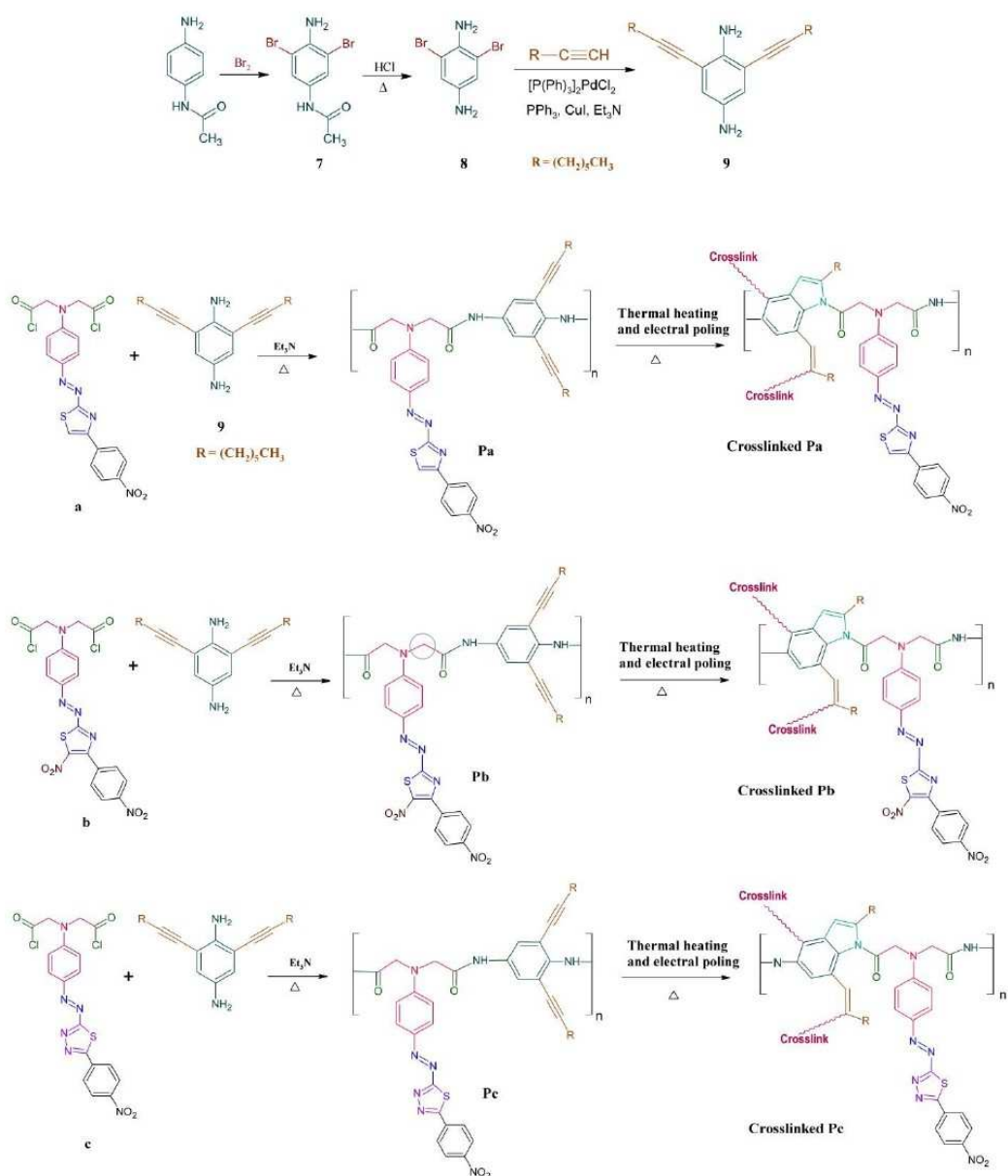
Нелінійно-оптична сприйнятливість синтезованих барвників була оцінена шляхом вимірювання коефіцієнтів mb за допомогою техніки індукованого електричним полем з другої гармоніки (EFISH) при фундаментальній довжині хвилі 1907 нм. Отримані значення звітувалися в Таблиці 1 і можуть вважатися не піддаються впливу резонансних ефектів, оскільки сигнал другої гармоніки генерується з розчинів цих барвників у хлороформі (953,5 нм), далеко за межами діапазону лінійної поглинання, як це виявлено на УФ-відбивній спектрі. Результати показують, що **a** та **b** мають подібні коефіцієнти нелінійності, різниця між якими менша, ніж експериментальна похибка вимірювання. Однак більш очевидна різниця виникає між двома молекулами, що стосується значень їх фігур мериту, обчислених як співвідношення mb_0 / MW . Ці свідчення свідчать про те, що група діціановініл має сильніший електрон-відбивний ефект, який відповідає за вищу нелінійний відгук молекули **b**. Очікувано, що барвник **c** показує найбільше значення mb , яке виявляється значно вищим, порівняно з барвниками **a** та **b**. Ця продуктивність може бути пов'язана з більшою розширеністю

кон'югованої системи, а також зі збільшеною електрон-донорною силою групи, яка виникає в результаті поєднання молекул діціановінілу та індандіону. Це помітне зростання відбувається в результаті вираженого батохромного зміщення поглинання, тому частково зменшується при корекції через ефект дисперсії, що призводить до меншого збільшення статичного коефіцієнта m_{b0} для **c** порівняно з **a** та **b**. Барвник **c** може бути порівняний з барвником **c** який базується на 4-хлоротіазолі, де єдину відмінність в кон'югованій структурі становить хлорований атом, зв'язаний у четвертій позиції тіазолу замість 4-метоксифеніл групи. Вища активність, продемонстрована барвником **c**, свідчить про те, що метоксифенільне кільце значно впливає на електронні властивості молекули, навіть якщо воно стерично затруднене акцептором у кристалічній структурі та частково повернене відносно сполученої спинки через дію допоміжної донорної метокси-групи, вставленої в середину молекули, та/або відповідної бічної розширеності π -сполученої структури, що робить цю молекулу незвичайним прикладом асиметричного 2D хромофору з переносом заряду.

1.5 Полімери на основі азо-тіазольних фрагментів

Синтезовані хромофори NLO **a**, **b** та **c** були сконденсовані з синтезованим мономером **9**, щоб отримати полімери з хрестовинними групами. Для підготовки мономера використали реакцію ацетиленового Сонагаширі, каталізовану паладієвим каталізатором (див. Схему 2) в інертній атмосфері. Полімеризація проводилася в дихлороетані (див. Схему 3). Дані про внутрішню в'язкість полімерів, визначені в DMSO, були в діапазоні від 0.2453 до 0.2860 дл/г. ІК-спектри всіх отриманих полімерів показали сильну смугу $-C=O$ на нижніх частотах між 1644 та 1685 cm^{-1} . Ці частоти були значно нижчими, ніж зазвичай отримувані для смуги $-C=O$ (близько 1715 - 1730 cm^{-1}). Це головним чином пов'язано з утворенням амідних зв'язків. Крім того, етинілові групи в полімерному глибині пройшли термічну інтрамолекулярну реакцію з амідними групами, щоб утворити гетероциклічну структуру та/або міжмолекулярну реакцію з амідними групами на інших полімерних ланцюгах, щоб утворити хрестовинні зв'язки. Отримані полімери розчинні в багатьох поширених органічних

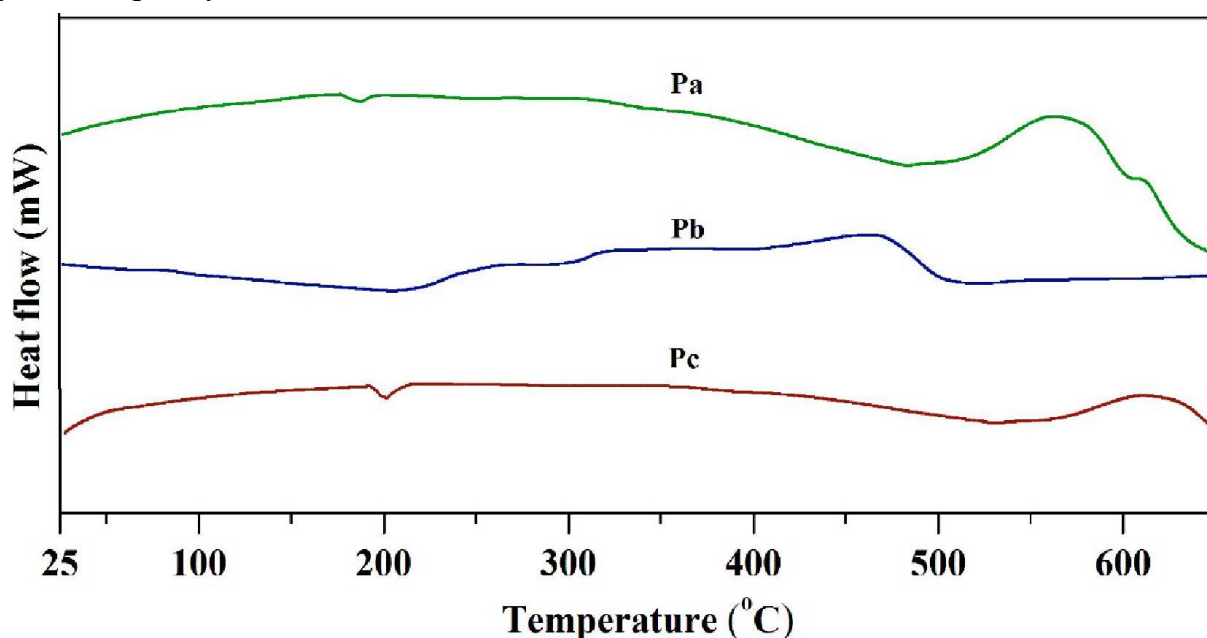
розчинниках, таких як ТГФ, ацетон, діоксан, ДМФ, циклогексанон, DMSO та NMP.^[5]



Compound	Dipole Moment, μ (Debye)	Polarizability, a (10^{24} esu)	Hyperpolarizability, P (10^{32} esu)
DR1	5.5004	49.90	1679.31
2	9.4321	53.40	3703.35
4	15.3354	64.80	5254.90
6	12.7467	62.95	4251.55

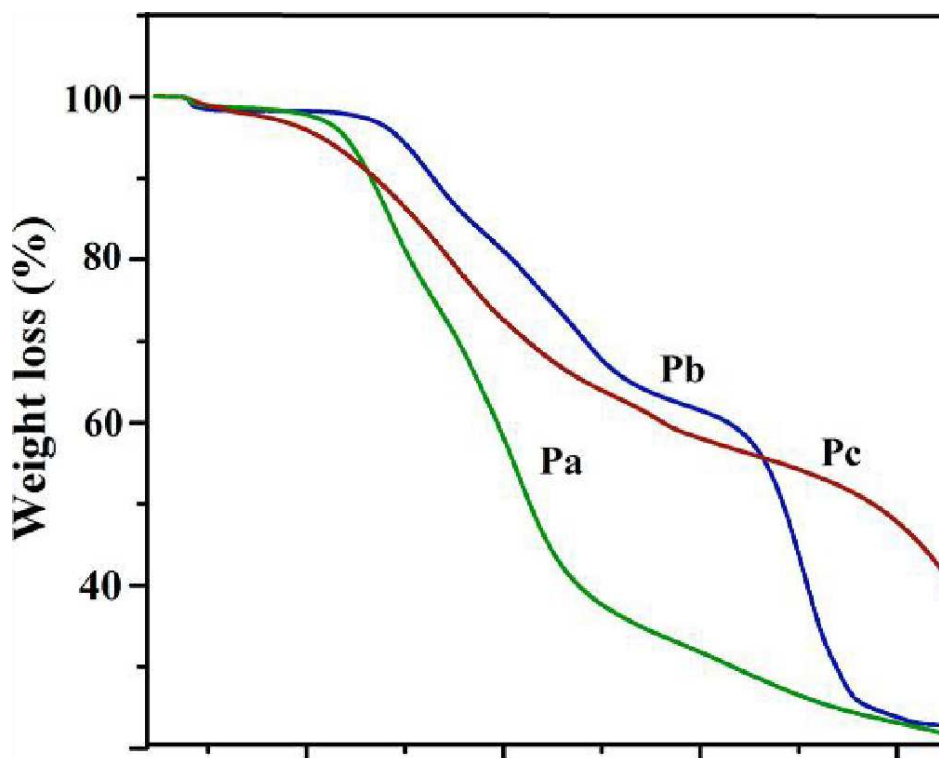
Термічні властивості полімерів були оцінені за допомогою DSC та TGA, а отримані

термограми DSC показані на рисунку нижче. Температури склування полімерів коливалися від 190 до 218 °С, а термограми показували широкі екзотермічні піки. Цю поведінку можна пояснити термічними інтра- та міжмолекулярними реакціями. Етинілові групи в полімерному скелеті претерпіли термічні інтрамолекулярні реакції з амідними групами і утворили гетероциклічні структури. Аналогічно, етинілові групи претерпіли міжмолекулярну реакцію з амідними групами на інших полімерних ланцюгах та утворили зв'язки між ланцюгами. Це призвело до утворення жорстких полімерних мереж і тим самим орієнтація наведених диполів була зупинена, щоб отримати найвищі коефіцієнти другого порядку.



Криві ТГА полімерів показані на рисунку нижче. Як випливає з даних, було помічено, що розроблені тут полімери проявляють хорошу термічну стійкість. При 10% гравіметричної втрати всі полімери показали початкову температуру розкладу (T_d) між 265 і 330 °С. Це чітко свідчить про те, що як внутрішньомолекулярні, так і міжмолекулярні реакції великим чином сприяли покращенню термічної стійкості полімерів. Крім термічної стійкості, яка була пов'язана з жорсткими полімерними мережевими структурами, слід також враховувати роль хромофорів з гетероциклічними кільцями. З серед розроблених полімерів полімер, що містить хромофор b, проявив найвище значення T_g порівняно з полімерами, які мають хромофори a і c. Це означає, що чим вище

заміщення нітрогруп, тим краща термічна стійкість. Крім того, полімер, що містить тіадіазоль, (Pc) проявив відносно вищу термічну стійкість порівняно з полімером, що містить тіазольні фрагменти. Це може бути пов'язано з наявністю одного додаткового атома азоту в кільці тіадіазолу. ^{[1][8][9]}

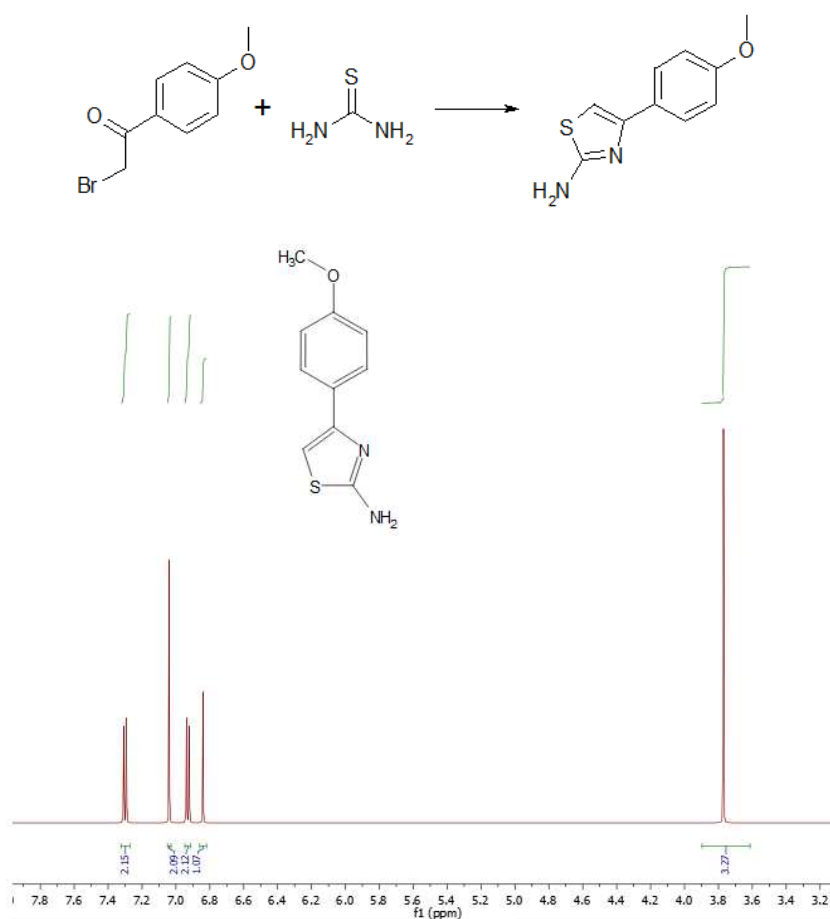


Розділ 2. Експериментальна частина

• 2.1. Синтез вихідних сполук.

Синтез 4-(4-метоксифеніл)тіазол-2-аміну

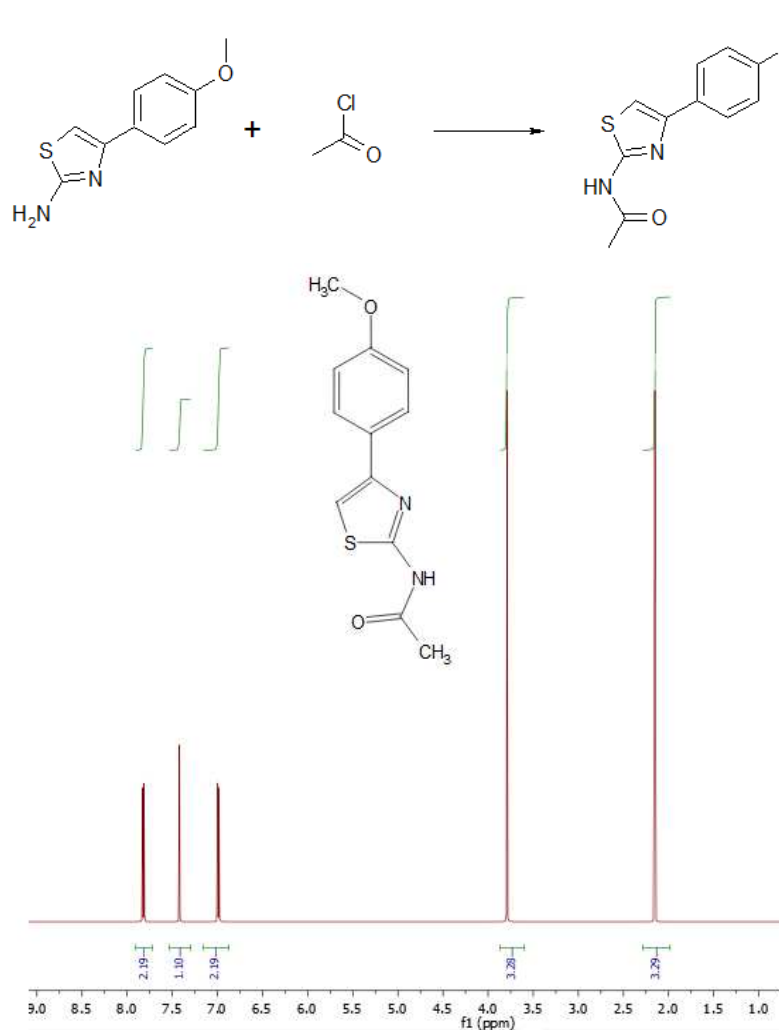
До розчину 0.1 молю(24.5 г) **1** в ацетоні(500 мл) додали 0.1 моль тіосечовини. Розчин перемішувався ніч, спостерігалось випадіння білого осаду. Далі додавався концентрований розчин аміаку(200 мл) і перемішувався ще одну ніч. Далі ацетон випаровували, випадав білий осад, який далі фільтрували і промивали тричі водою. Осад перенесли на чашу Петрі і дали висохнути від води. Вихід 94%, 20.8г.



$t_{\text{плав}}=205-206\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) d 3.77 (s, 3H, OCH₃), 6.84 (s, 1H, 5-H), 6.93 (d, 2H, J ¼ 4.8 Hz, Ar-H), 7.04 (s, 2H, NH₂), 7.3 (d, 2H, J ¼ 4.8 Hz, Ar-H).
13C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) d 55.02, 99.28, 113.76, 126.78, 127.77, 149.59, 158.45, 168

Синтез N-(4-(4-метоксифеніл)тіазол-2-іл)ацетаміду

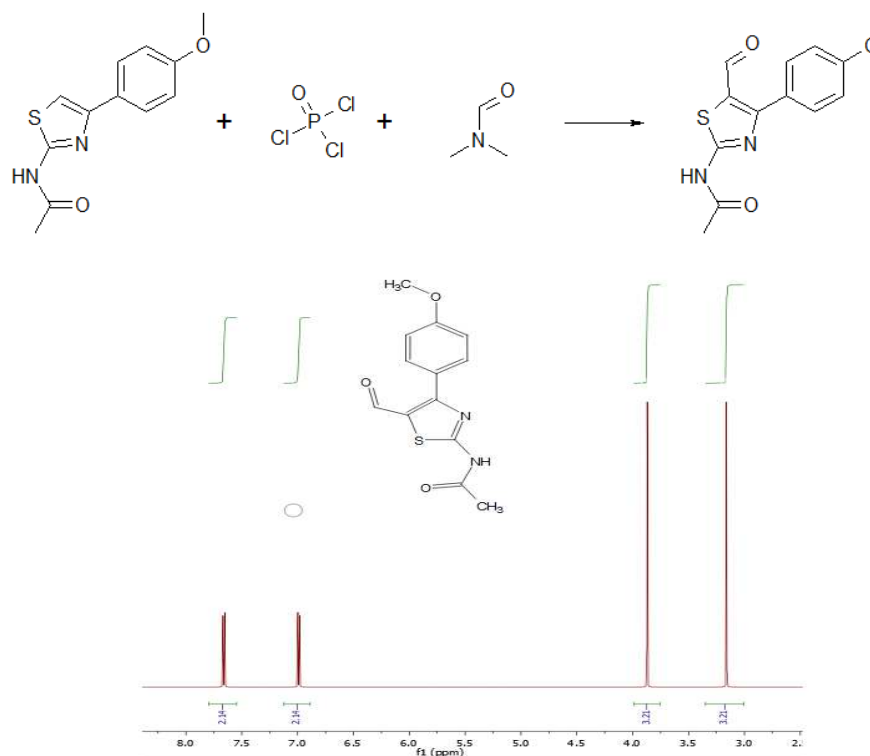
До розчину 0.1 моль (20.8 г) **2** в CH₂Cl₂ (200 мл) додали 0.2 моль піридину (15.82 г, 16.17 мл). Розчин 5 хвилин перемішували і охолодили до 0 °С на льодяній бані. Далі 0.3 моль ацетил хлориду (23.55 г, 21.4 мл) додали по краплям на протязі 10 хвилин, так що б температура не піднімалась вище 5 °С. Далі реакційну суміш вигріли до кімнатної температури і залишили на ніч. Далі реакційну суміш розбавили вдвічі CH₂Cl₂, промили водою, содою та брайном, пропустили через Na₂SO₄ і випарували CH₂Cl₂. Вихід 90%, 22.34 г. Очищення: перекристалізація з ізо-пропанола.



$t_{\text{плав}}=189-190$ ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ 2.16 (s, 3H, COCH₃), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 6.99 (d, 2H, J ¼ 7.14 Hz, Ar-H), 7.42 (s, 1H, 5-H), 7.82 (d, 2H, J ¼ 7.08 Hz, Ar-H), 12.2 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ 22.63, 55.27, 105.96, 114.22, 127.12, 127.27, 148.72, 157.94, 159.08, 168.8

Синтез N-(5-форміл-4-(4-метоксифеніл)тіазол-2-іл)ацетаміду

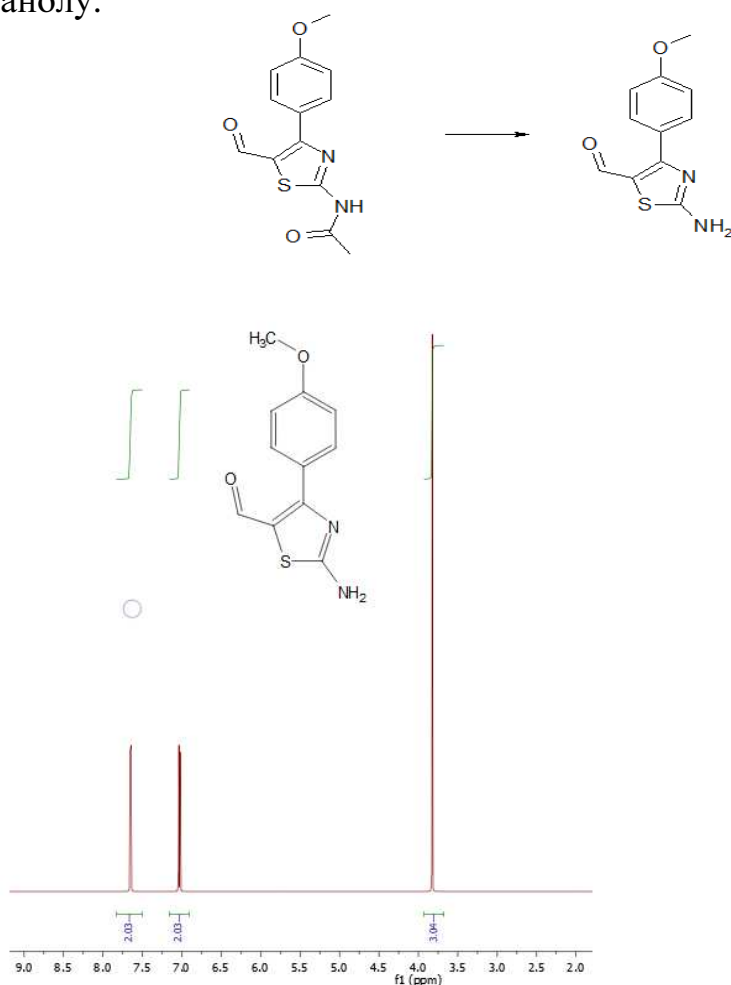
До колби яка містить 200 мл DMF при охолодженні на льодо-метанольній бані по краплям додавали POCl_3 (124г, 75.7 мл). Далі баню прибирали і реакційна суміш перемішувалась 2 години при кімнатній температурі. Далі реакційну суміш знову поміщали в масляну баню і додавали речовину **3** (0.09 моль, 22.34г) порціями. Далі реакційну суміш поступово нагрівали до 80°C і залишали так на ніч. Далі нагрівання виключали, охолоджену реакційну суміш виливали на лід з хлороформом, підлужували сухим поташем до $\text{pH}=10$, заливали в ділильну воронку, встрюшували поки не перестане шипіти, відділяли органічний шар і ще 3 рази екстрагували хлороформом. Далі хлороформ промивали розчином соди, брайном, пропускали через Na_2SO_4 , хлороформ випаровували. Вихід: 86%, 21.37г. Для наступної стадії можна використовувати без очистки, а для аналітичних даних було перекристалізовано з ізо-пропанолу.



$t_{\text{плав}}=124\text{-}126^\circ\text{C}$. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) d 3.16 (s, 3H, COCH_3), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 6.99 (d, 2H, $J \approx 4.8$ Hz, Ar-H), 7.66 (d, 2H, $J \approx 4.8$ Hz, Ar-H), 8.41 (s, 1H, NH), 9.80 (s, 1H, CHO). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) d 35.41, 55.42, 114.02, 126.32, 126.89, 131.21, 156.94, 160.90, 162.99, 179.29, 183.65.

Синтез 2-аміно-4-(4-метоксифеніл)тіазол-5-карбальдегіду

До суміші 1:4 HCl:MeOH(250 мл) додали 21.37г сполуки **4**. Реакційну суміш поставили на масляну баню і нагріли до температури кипіння метанолу. Суміш гріли 2 години, далі суміш охолоджували, відганяли метанол, наливали EtOAc і залужували до pH=10 сухим поташем, заливали в ділильну воронку, вструшували поки не перестане шипіти, далі відділяли органічний шар і ще 3 рази екстрагували воду з допомогою EtOAc. Далі EtOAc промивали розчином соди, брайном, пропускали через Na₂SO₄, EtOAc випаровували. Вихід 95%, 17.22г. Перекристалізація з етанолу.

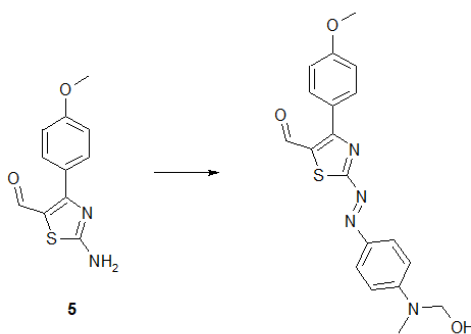


$t_{\text{плав}}=227-229\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) d 3.8 (s, 3H, OCH₃), 7.03 (d, 2H, J ¼ 4.8 Hz, Ar-H), 7.66 (d, 2H, J ¼ 4.8 Hz, Ar-H), 8.35 (s, 2H, NH₂), 9.56 (s, 1H, CHO).
13C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) d 55.35, 114.08, 121.63, 125.87, 131.05, 160.62, 163.31, 172.55, 181.41

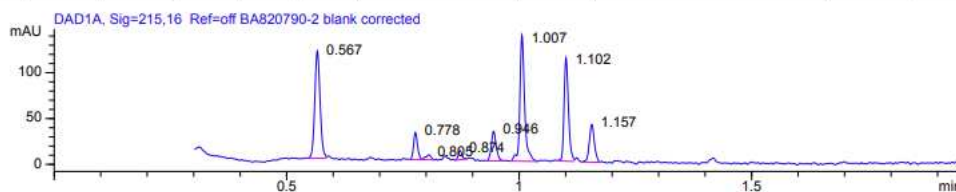
Синтез 2-((4-(діетиламіно)феніл)діазеніл)-4-(4-метоксифеніл)тіазол-5-карбальдегіду

До 95-98% H₂SO₄ (5,6 мл) додали NaNO₂ (516 мг, 7,48 ммоль) та суміш нагрівали при 65 °С до повного розчинення. Після охолодження у льодовій бані (0-5 °С) розчин нітрозилсульфатної кислоти розбавили оцтовою кислотою (3,2 мл) протягом 3 хвилин, після чого залишили на 10 хвилин. Після охолодження до 5 °С порційно додавали сполуку **5** (1,0 г, 6,15 ммоль), після закінчення додавання (15 хвилин) реакційну суміш перемішували протягом 2 годин при 5 °С. Отриману діазонієву сіль потім додали поступово (10 хвилин) до суміші N-метил,N-метаноланіліну (1,0 мл, 6,29 ммоль) у воді (62 мл) та 95-98% H₂SO₄ (1,2 мл) водночасно перемішуючи при 0 °С, після чого реакційну суміш залишали на ніч. Далі фільтрували осад, додавали Na₂CO₃ і екстрагували суміш хлороформом. Далі проводилась флеш хроматографія на сілікагелі, використовуючи чистий хлороформ як елюент.

На виході маємо лише сліди продукту.

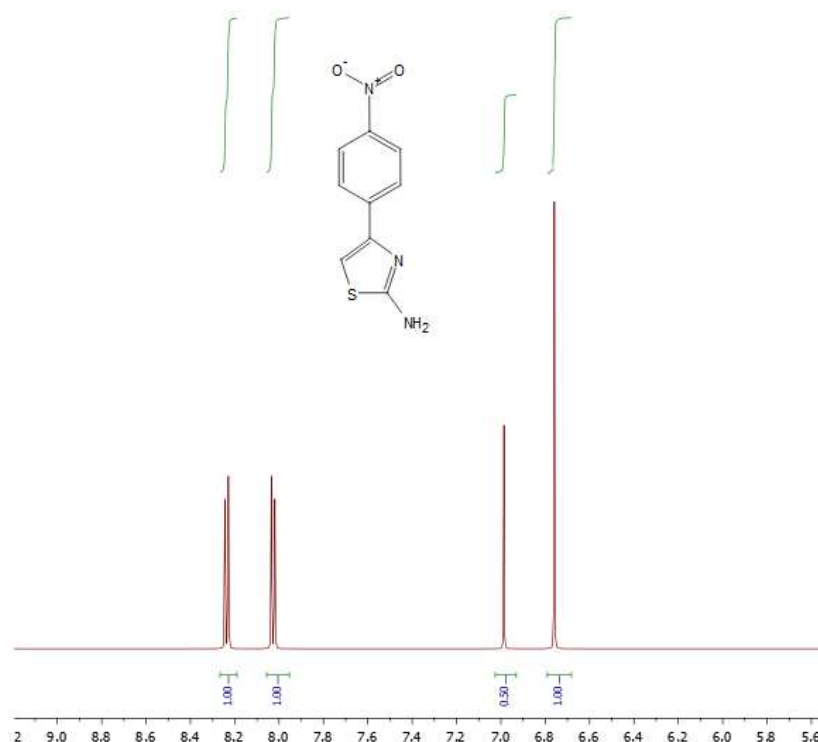
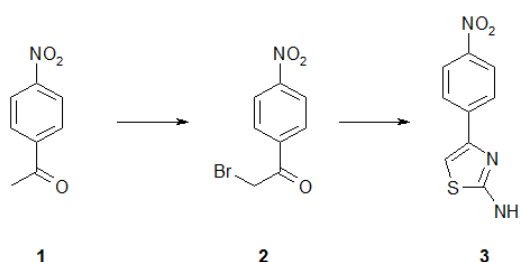


#	RT	DAD1A	DAD1B	MSD1	MSD2	ELSD	MSD1 ions	MSD1 rt	MSD2 ions	MSD2 rt	Info
1	0.146	---	---	---	64.2%	86.5%	---	---	97.0(95),99.0(5)	0.151	
2	0.567	26.8%	14.1%	34.7%	---	---	181.2(94),150.2(6)	0.572	---	---	
3	0.778	5.0%	7.6%	1.0%	---	---	152.2(100)	0.782	---	---	
4	0.805	1.2%	1.2%	1.2%	---	---	284.0(100)	0.812	---	---	
5	0.874	1.6%	0.8%	4.1%	---	---	301.2(100)	0.880	---	---	
6	0.946	6.7%	10.1%	1.9%	---	---	339.2(100)	0.951	---	---	
7	0.996	---	---	1.2%	---	---	383.2(100)	1.002	---	---	P+H+
8	1.007	28.3%	33.3%	25.8%	---	---	235.0(100)	1.013	---	---	
9	1.012	---	---	---	---	7.6%	---	---	---	---	
10	1.102	21.4%	25.9%	5.9%	35.8%	5.9%	263.0(100)	1.107	261.0(88),306.2(7),544.8(5)	1.108	
11	1.157	9.0%	7.1%	24.4%	---	---	290.2(97),312.0(3)	1.164	---	---	



Синтез 4-(4-нітрофеніл)тіазол-2-аміну

До розчину 0.12 моль (20 г) **1** в метанолі (150 мл) додали 0.1 моль Br_2 . Розчин перемішувався ніч, далі розчин випаровували і перерозчиняли в ацетоні (400 мл) і додали 0.12 моль тіосечовини і знову залишили на ніч перемішуватись. Далі додавався концентрований розчин аміаку (200 мл) і перемішувався ще одну ніч. Далі ацетон випаровували, випадав жовтий осад, який далі фільтрували і промивали тричі водою. Осад перенесли на чашу Петрі і дали висохнути від води. Вихід 82%, 22г.

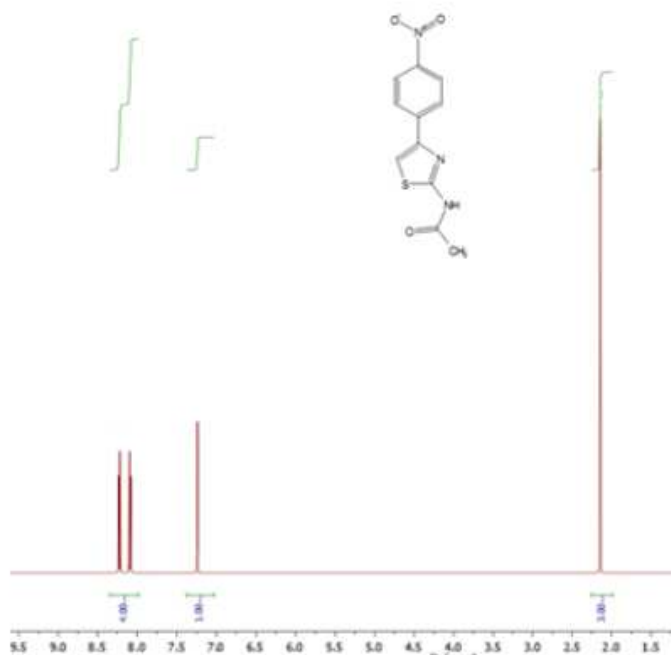


$t_{\text{плав}}=150(?)$ °C розкладається. ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) 6.99 (s, 1H, 5-H), 8.03 (d, 2H, J $\frac{1}{4}$ 4.8 Hz, Ar-H), 6.76 (s, 2H, NH_2), 8.24 (d, 2H, J $\frac{1}{4}$ 4.8 Hz, Ar-H). ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) d 124.7 127.5 138.8 127.5 124.7 149.5 152.1 108.2 168.3

Синтез N-(4-(4-нітрофеніл)тіазол-2-іл)ацетаміду

Синтез відбувається подібно до N-(4-(4-метоксифеніл)тіазол-2-іл)ацетаміду.

Вихід склав 22.25 грам (85%)

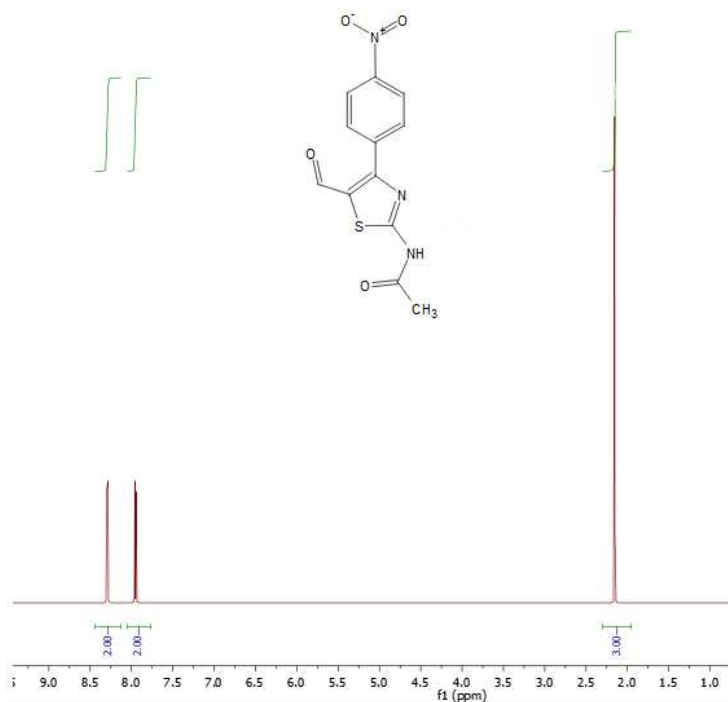


$t_{\text{плав}}=180$ ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) d 2.15 (s, 3H, COCH₃), 8.09 (d, 2H, J ¼ 7.14 Hz, Ar-H), 7.24 (s, 1H, 5-H), 8.23 (d, 2H, J ¼ 7.08 Hz, Ar-H), 12.13 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) d 124.7 127.5 138.8 127.5 124.7 149.5 152.1 109.5 165.2 171.4 20.4

Синтез N-(5-форміл-4-(4-нітрофеніл)тіазол-2-іл)ацетаміду

Синтез відбувався подібно N-(5-форміл-4-(4-метоксифеніл)тіазол-2-іл)ацетаміду

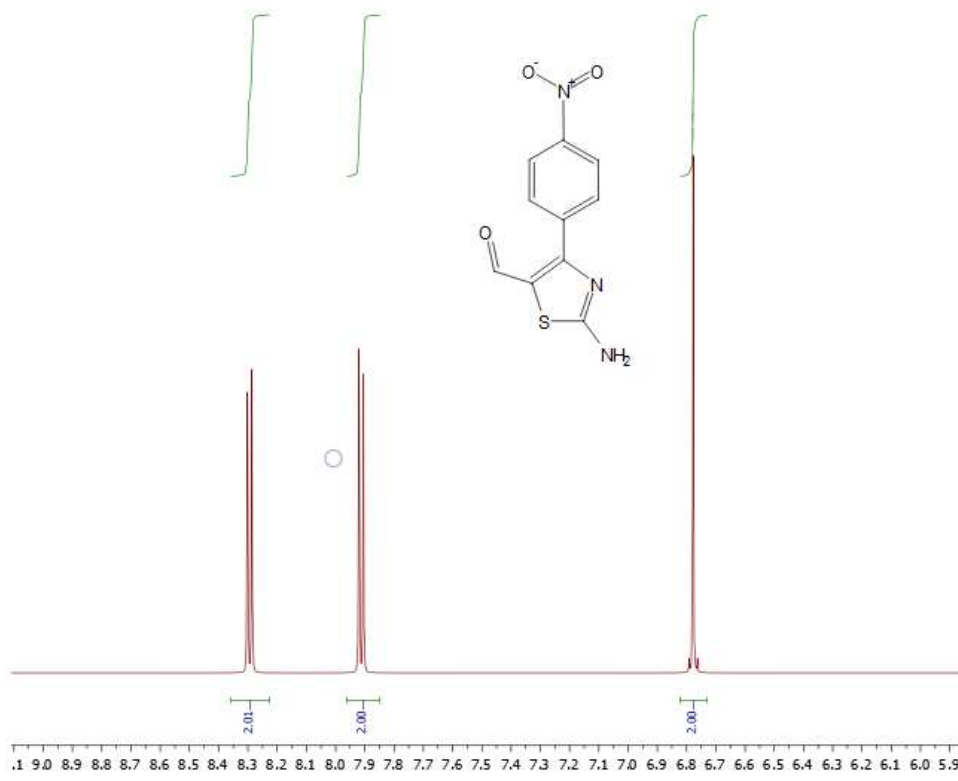
Вихід 19 грам (77%)



$t_{\text{плав}}=110^{\circ}\text{C}$ розкладається. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) d 2.15 (s, 3H, COCH₃), 8.29 (d, 2H, J ¼ 4.8 Hz, Ar-H), 7.95 (d, 2H, J ¼ 4.8 Hz, Ar-H), water exchange (s, 1H, NH), (s, 1H, CHO). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) d 124.4 127.7 131.6 127.7 124.4 149.4 144.0 129.4 160.5 169.8 16.6 180.0

Синтез 2-аміно-4-(4-нітрофеніл)тіазол-5-карбальдегіду

Синтез відбувався подібно 2-аміно-4-(4-метоксифеніл)тіазол-5-карбальдегіду

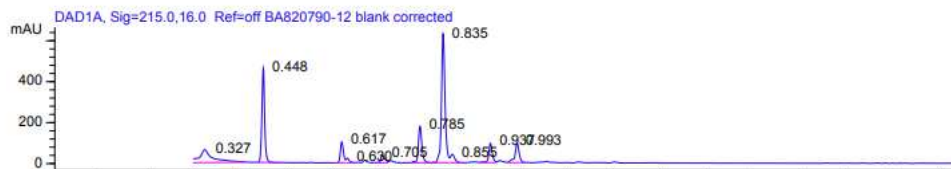


$t_{\text{плав}}=113\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) d 8.29 (d, 2H, J ¼ 4.8 Hz, Ar-H), 7.91 (d, 2H, J ¼ 4.8 Hz, Ar-H), (s, 2H, NH₂), (s, 1H, CHO). ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-d₆) d 124.4 127.7 131.6 127.7 124.4 149.4 145.4 127.2 164.3 185.8

Синтез 2-((4-(діетиламіно)феніл)діазеніл)-4-(4-метоксифеніл)тіазол-5-карбальдегіду

Синтез відбувався подібно до 2-((4-(діетиламіно)феніл)діазеніл)-4-(4-метоксифеніл)тіазол-5-карбальдегіду. Методом LC\MS було встановлено, що конверсія відбулась на 100 відсотків, але цільового продукту знайдено не було.

#	RT	DAD1A	DAD1B	MSD1	MSD2	ELSD	MSD1 ions	MSD1 rt	MSD2 ions	MSD2 rt	Info
1	0.327	13.1%	---	---	---	---	---	---	---	---	
2	0.448	19.6%	10.5%	24.1%	7.8%	34.6%	181.0(100)	0.455	215.0(65),225.0(35)	0.460	
3	0.617	4.8%	8.9%	1.0%	---	---	152.0(100)	0.628	---	---	
4	0.630	1.1%	---	2.1%	---	---	284.0(100)	0.640	---	---	
5	0.705	2.3%	1.4%	5.0%	---	---	301.2(100)	0.712	---	---	
6	0.785	9.9%	16.8%	8.1%	---	0.8%	223.0(100)	0.792	---	---	
7	0.835	34.7%	42.2%	30.7%	23.0%	62.3%	235.0(97),344.2(3)	0.842	233.0(100)	0.843	
8	0.855	2.8%	4.8%	3.2%	12.3%	---	197.0(68),280.0(32)	0.864	277.8(100)	0.860	
9	0.937	5.4%	7.0%	2.6%	56.9%	---	263.0(100)	0.943	261.0(90),305.8(10)	0.947	
10	0.993	6.2%	5.9%	23.2%	---	2.2%	290.0(100)	1.002	---	---	
11	1.053	---	1.4%	---	---	---	---	---	---	---	
12	1.138	---	1.2%	---	---	---	---	---	---	---	



Розділ 3. Обговорення експериментальних даних

Одержані сполуки характеризуються яскравим кольором для нітро-похідної переважно жовтий, для метокси похідної переважно білий. При вимірюванні температур плавлення декілька разів спостерігалось розкладання сполуки (частіше для нітропохідної). Діапазон температур плавлення варіювався від 110 до 229 °C.

Методики на основних стадіях давали достатньо високий вихід з достатньою чистотою для наступної стадії. Методики також підходять для більших масштабів цих синтезів.

Аналітичні зразки для ^1H ЯМР спектроскопії додатково очищались до чистоти >95%.

Основною проблемою цієї роботи стала неможливість реакції діазосполучення з (метил(феніл)аміно)метанолом. Існує декілька припущень чому реакція не пройшла. Першою здогадкою була недостатня чистота вихідної сполуки або самих реагентів чи розчинників. Перевіривши чистоту, було вирішено змінити умови проведення реакції та час її протікання. Було поставлено декілька пробних реакцій:

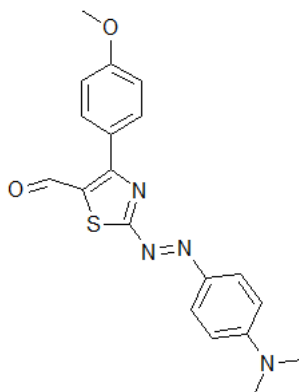
- 1) З більшим і меншим розбавленням
- 2) З більшою кількістю NaNO_2
- 3) Змінив порядок змішування реагентів

Виділяв аліквоту через 15хв, 30хв, 60хв, через ніч.

Додатково була думка про неправильну стадію виділення сполуки з розчину. Фільтрування через фільтр Шота давало негативний результат в вигляді суміші невідомих речовин і смоли. Пряма екстракція реакційної суміші нічого не давала, а екстракція після залуження кальцинованою содою дала слід на LC\MS спектрі.

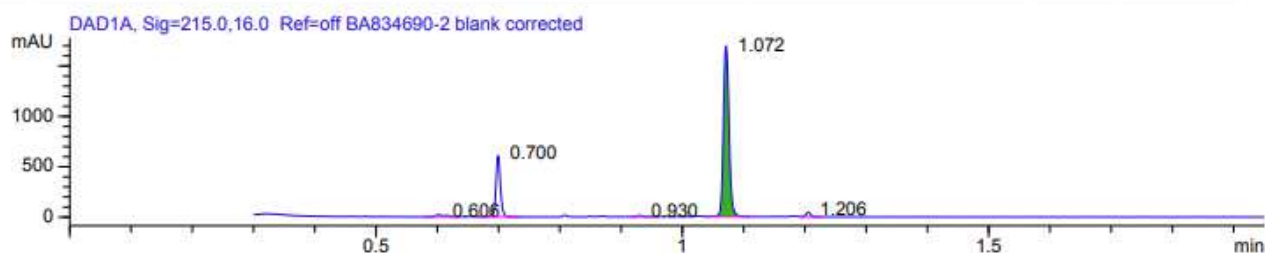
Також можливою проблемою може бути нестабільність діазонієвої солі або неповна конверсія аміну в діазонієву сіль. Імовірно ще одним варіантом є світлочутливість діазосполуки до світла або недостатня стабільність продукта.

В рамках експерименту було проведено реакцію з N,N-диметиланіліном при тих же умовах.



Молярна маса = 366.4

#	RT	DAD1A	DAD1B	MSD1	MSD2	ELSD	MSD1 ions	MSD1 rt	MSD2 ions	MSD2 rt	Info
1	0.606	1.7%	---	68.7%	5.9%	---	306.0(47),304.0(40),324.0(7)	0.623	349.6(29),287.8(27),364.8(22)	0.617	
2	0.688	---	---	23.3%	---	---	242.0(100)	0.699	---	---	
3	0.700	21.6%	22.7%	2.8%	65.1%	2.0%	181.8(100)	0.709	180.0(88),216.0(8),217.8(3)	0.708	
4	0.930	0.6%	1.3%	---	---	---	---	---	---	---	
5	1.072	74.5%	74.6%	5.3%	17.4%	98.0%	364.0(65),366.0(35)	1.084	405.2(35),241.8(21),486.8(19)	1.079	P +H+,P NEG
6	1.206	1.7%	1.5%	---	11.6%	---	---	---	322.0(34),319.8(30),323.8(22)	1.216	



Відповідно приходимо до думки, що проблема в самому (метил(феніл)аміно)метанолі.

Спектри ПМР були записані на спектрометрі Bruker 170 Avance 500 (500 МГц) та спектрометрі Varian Unity Plus 400 (400 МГц) Розчинники – ДМСО-d₆, CDCl₃. Внутрішній стандарт – TMS

Масс-спектри були записані на системі Agilent 1200 LC/MSD SL. Колона - Rapid Resolutionn HT Cartige 4.6x50mm, 1.8-Micron, Zorbx SB-C18. 254 nm – детектор. Розчинники – ацетонітрил, вода - мурашина кислота.

Висновки

Була проведена експериментальна робота з пошуку та оптимізації методики синтезу прекурсорів фотоактивних мономерів з тiazольним фрагментом. Як цільову проміжну сполуку було обрано заміщені 2-аміно-4-(феніл)тіазол-5-карбальдегіди, здатні як до утворення солі діазонію з подальшим сполученням та утворенням азо-сполук, так і альдегідну групу, здатну до конденсації.

1. Синтезовано та проаналізовано методами ^1H ^{13}C ЯМР та LC\MS спектрометрії два вихідних аміни (4-(4-метоксифеніл)тіазол-2-амін та 4-(4-нітрофеніл)тіазол-2-амін).
2. Через трьохстадійний синтез з постановкою та зняттям синтезу одержано їх формільовані похідні (2-аміно-4-(4-метоксифеніл)тіазол-5-карбальдегід та 2-аміно-4-(4-нітрофеніл)тіазол-5-карбальдегід).
3. Показано, що вищезазначені амініотіазол-5-карбальдегіди не вступають у реакцію азо-сполучення при використанні класичних підходів до діазотування.

Список використаних джерел

1. 2-Azo-, 2-diazocine-thiazols and 2-azo-imidazoles as photoswitchable kinase inhibitors: limitations and pitfalls of the photoswitchable inhibitor approach / M. Schehr et al. *Photochemical & photobiological sciences*. 2019. Vol. 18, no. 6. P. 1398–1407. URL: <https://doi.org/10.1039/c9pp00010k>
2. 2-Azo-, 2-diazocine-thiazols and 2-azo-imidazoles as photoswitchable kinase inhibitors: limitations and pitfalls of the photoswitchable inhibitor approach / M. Schehr et al. *Photochemical & photobiological sciences*. 2019. Vol. 18, no. 6. P. 1398–1407. URL: <https://doi.org/10.1039/c9pp00010k>
3. Chemical properties of 5-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)-4-phenylthiazole derivatives / Y. A. Davydova et al. *Chemistry of heterocyclic compounds*. 2015. Vol. 51, no. 1. P. 80–87. URL: <https://doi.org/10.1007/s10593-015-1663-z>
4. Maradiya H. R., Patel V. S. Synthesis and application of disperse dyes based on 2-aminothiazole derivatives. *ChemInform*. 2003. Vol. 34, no. 45. URL: <https://doi.org/10.1002/chin.200345160>
5. Saylam A., Seferoğlu Z., Ertan N. Azo-8-hydroxyquinoline dyes: the synthesis, characterizations and determination of tautomeric properties of some new phenyl- and heteroarylazo-8-hydroxyquinolines. *Journal of molecular liquids*. 2014. Vol. 195. P. 267–276. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.02.027>
6. Synthesis and salient chemosensing properties of a new thiazole-azo derivative / G.-Y. Yeap et al. *Tetrahedron*. 2017. Vol. 73, no. 37. P. 5517–5521. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.07.050>
7. Synthesis, structural characterization and computational study of NLO-responsive chromophores and second-order coefficients of thermally crosslinked polymers / R. V. Doddamani et al. *New journal of chemistry*. 2019. Vol. 43, no. 39. P. 15723–15735. URL: <https://doi.org/10.1039/c9nj03389k>
8. Tasaganva R. G., Tambe S. M., Kariduraganavar M. Y. Synthesis and characterization of thermally stable second-order nonlinear optical side-chain polyurethanes containing nitro-substituted oxadiazole and thiazole

- chromophores. *Journal of molecular structure*. 2011. Vol. 1000, no. 1-3. P. 10–23. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.04.032>
9. Thiazole azo dyes with lateral donor branch: Synthesis, structure and second order NLO properties / R. M. El-Shishtawy et al. *Dyes and pigments*. 2013. Vol. 96, no. 1. P. 45–51. URL: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.08.002>
10. Yu X., Hartmann H. Formation of azolo[1,2,4]triazinium salts by reaction of heterocyclicsubstituted 1-azo-naphthalen-2-ols with strong acids. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2014. Vol. 69, no. 5. P. 501–508. URL: <https://doi.org/10.5560/znb.2014-4001>