

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет
Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Гнатюк Анастасії Тимофіївни

**Синтез піридинвімісних азобензенів та азометинів для
одержання нових мономерів і полімерів спеціального
призначення**

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

Наукові керівники:
д.х.н., професор О.Ю. Колендо
к.х.н., м.н.с. О.Г. Харченко

Допустити до захисту
Зав. кафедри, д.х.н., професор
“ _____ ” _____ 2021 р.

І.О. Савченко

Київ-2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	
1.1 Методи синтезу основ Шиффа та їх застосування.....	4
1.2 Методи синтезу метакрилових та акрилових мономерів	13
1.3 Полімеризація метакрилових та акрилових мономерів.....	14
1.4 Методи синтезу азосполук та їх застосування.....	16
РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина.....	24
ВИСНОВКИ	29
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	30

ВСТУП

З моменту заснування азосполук та протягом останніх років азометини та азобензени є об'єктами дослідження завдяки їх цікавим властивостям.

Основи Шиффа складають важливий клас органічних сполук і знаходять широке застосування в багатьох областях. Вони використовуються в органічному синтезі для отримання гетероциклічних сполук та вторинних амінів несиметричної будови. Азосполуки та їх похідні також відомі своїм використанням як протигрибкові, протизапальні, антисептичні та інших корисні хіміотерапевтичні засоби.

Цікаво те, що навіть під час пандемії багато науковців зацікавились медичними властивостями азометинів, під час розробки антиковідного препарату та вакцини.

Основи Шиффа також використовуються як проміжні продукти та катализатори в органічному синтезі, стабілізатори полімерів і інгібітори корозії, пігменти та барвники. Їх термічна стійкість та стабільність до вологи стали гарним показником для застосування як катализаторів в реакціях, які протікають при високих температурах.

Через гарні фото- та електровластивості азобензени застосовуються в багатьох сферах. Завдяки своїй здатності до зворотної фотоізомеризації вони застосовуються у створенні наноматеріалів, молекулярних контейнерів, в смарт полімерах, фотоперемикачах та сенсорах.

Азометини та азобензени привернули увагу в широкому спектрі застосувань в нелінійній оптиці (НЛО). Останнім часом, ці сполуки викликають інтерес науковців, так як вони застосовуються в областях оптичного зв'язку, оптичної пам'яті, обробки сигналів і т.д. Це пов'язано з тим, що вони мають внутрішньомолекулярні донорно-акцепторні взаємодії, а також делокалізованні π -електронні системи.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Методи синтезу основ Шиффа та їх застосування

Азометини, або основи Шиффа - це один із найпоширеніших класів органічних сполук. Вони знайшли широке застосування в різних областях хімії: органічної та аналітичної [1].

Основи Шиффа або азометини - це продукти конденсації первинних амінів, N-заміщених імітанів, карбонільних сполук та органічних сполук загальної формули $R_1R_2C=NR_3$, азот зв'язаний з алкільною або арильною групою. Цей тип зв'язків був відкритий німецьким хіміком Хьюго Шифом в 1864 році. Продукти конденсації аніліну та його похідних з карбонільними сполуками - називаються азометинами. Це кристалічні речовини, які нерозчинні в воді та розчинні в органічних розчинниках. Механізм синтезу азометинів – двостадійний [2]:

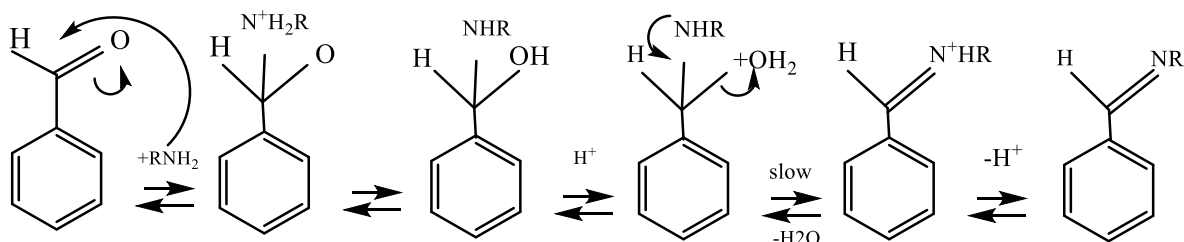


Схема 1.1

Азометини використовують в органічному синтезі для отримання гетероциклічних сполук, алкалоїдів та вторинних амінів. Основи Шиффа є важливими та найбільш доступними представниками рідинно-кристалічних сполук, що грають важливу роль у розробці передових технологій в галузі інформатики та оптоелектроніці [1].

Азометини, які отримані на основі 2-аміно-4-арилтіазолів - мають велике значення в аналітичній хімії та хіміотерапії. Їх застосовують для концентрації і фотометричного визначення роду перехідних металів [1].

Азометини, які отримані на основі 4-аміноантипірину з ароматичними альдегідами, володіють противірусною та протимікробною активністю. В останні десятиліття проводиться синтез похідних піридоксалів (вітамін В6) та вивчення їх біологічної активності. Досліджено ряд синтезованих азометинів на основі піридоксалу та первинних аліфатичних та ароматичних амінів. Оптично активні азометини, які отримані на основі піридоксалу та R-(+), S(-) - фенілетиламіну, можуть бути використані для цілеспрямованого синтезу оптично активних функціоналізованих похідних, зокрема для синтезу макроциклічних структур. Синтезовані азометини представляють собою забарвлені кристалічні речовини, які розчинні у спирті, хлороформі, та нерозчинні у воді, гексані та ефірі. В аналітичній хімії азометини застосовують для виявлення альдегідів та первинних амінів [1].

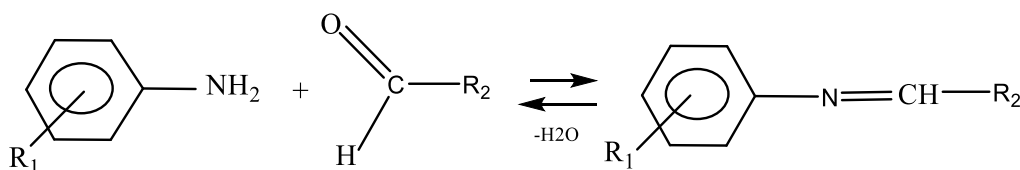
У деяких випадках основи Шиффа та їх комплекси проявляють активність проти бактерій та грибків. Хелати можуть посилювати або придушити біохімічну активність біоактивних органічних видів, що обумовлено дією іонів металів на клітинну мембрану. Хелати металів мають полярні та неполярні властивості. Що робить їх придатними для проникнення в клітини і тканини. Зміна гідрофільності та ліпофільності ймовірно, призводить до зниження розчинності та проникності через бар'єр клітини, що в свою чергу підвищує біодоступність хіміотерапевтичних засобів [3].

Основи Шиффа мають важливе значення в медичних та фармацевтичних областях. Широкий спектр біологічної активності дає змогу використовувати їх як: протизапальні, знеболюючі, протимікробні, протисудомні, протитуберкульозні, протипухлинні, антиоксидантні, глістогонні та інші засоби [4].

Окрім біологічної активності, основи Шиффа також використовуються як каталізатори, проміжні продукти в органічному синтезі, барвники, пігменти, стабілізатори полімерів та інгібітори корозії. Дослідження показали, що комплекси металів виявляють більшу біологічну активність,

ніж вільні органічні сполуки. Було доведено біологічну активність, яка підвищується шляхом введення перехідних металів в основи Шиффа. Основи Шиффа використовувались як синтони при отриманні ряду промислових та біологічно активних сполук, таких як формазани, 4-тіазолідинони, бензоксазини, за допомогою реакцій замикання кільця, циклічного приєднання та заміщення [4].

Одним з найбільш поширених і простих на практиці методів синтезу азометинів - є конденсація карбонільних сполук з первинними амінами, яка каталізується кислотами (схема 1.2):



Де: R₁-2-NH₂, 3-NH₂, 4-NH₂, 2-OH, 3-OH, 4-OH, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 3-Br, 4-Br, 2-COOH, 3-COOH, 4-COOH, 2-SO₃H;

R₂- C₂H₅, -C₆H₁₃, -CH(C₂H₅)₂, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH(CH₃)C₃H₇.

Схема 1.2

У загальній методиці синтез основ Шиффа проводиться в плоскодонній колбі. Беруть 0,50 г (0,53ммоль) аміну, 2,56 ммоль відповідного альдегіду, 20 мл хлористого метилену та перемішують в присутності молекулярних сит 3 Å в атмосфері аргону протягом 24 годин. Відфільтровують сита, розчинник видаляють при пониженому тиску, а залишок перекристалізують з етанолу. Теоретичне вивчення цієї реакції показало, що конденсація протікає за участю ВЗМО молекули аміну і НВМО альдегіду, та є орбітально-контрольованою. Орбітальна складова в зміні енергії взаємодії молекул виявилася на порядок вище, і використовувалася для прогнозування реакційної здатності амінів в створенні азометинів. Згідно з результатами дослідження анілін характеризується найбільшою енергією взаємодії серед заміщених аналогів, а значить, є найбільш реакційноздатним. Отримані результати підтверджуються даними, в яких був досліджений перенос заряду

з ВЗМО аміну на НВМО карбонільної групи, що є ключовим моментом при утворенні зв'язку C = N [5].

Ще один метод базується на тому що, суміш ароматичного аміну (1 ммоль), $\text{BF}_3 \cdot 50\% \text{ MeOH}$ (10 крапель) та відповідного ароматичного альдегіду (1 ммоль) у толуолі (30 мл) нагрівають при 110°C із насадкою Діна – Старка протягом 3 годин. Потім додають оцтову кислоту (1 ммоль) і суміш нагрівають до завершення реакції; за конверсією реакції слідкують за допомогою ТШХ (близько 16 год). Органічний шар промивають насиченим розчином NaHCO_3 (3 x 30 мл), сушать над MgSO_4 і концентрують, отримуючи продукти. При необхідності - сполуки промивають гарячим розчином гексан: етилацетат (9: 1) для отримання чистих продуктів [6].

В іншій методиці синтезу основ Шиффа беруть каталітичну кількість кислоти, змішують її з еквівалентною кількістю відповідного альдегіду в 25 мл етанолу. Далі, отриману суміш залишають зі зворотнім холодильником на 2 години, після чого утворюється твердий продукт, який відокремлюють фільтруванням, та очищають перекристалізацією з етанолу, промиваючи етанолом, а потім піддають сушці [7].

Ліганди основ Шиффа були синтезовані шляхом конденсації пара-хлорбензальдегіду з різними амінокислотами використовуючи мікрохвильову піч. У цьому методі реакційну суміш поміщають в мікрохвильову піч, Sanyo Em-G8586 V, і піддають дії мікрохвиль протягом оптимального часу (2-3 хв MW, low 27W). Ця реакція протікає без розчинника. У цього методу є багато переваг, наприклад, проведення синтезу в короткі терміни, очистка і проведення простої перекристалізації з використанням CCl_4 [8].

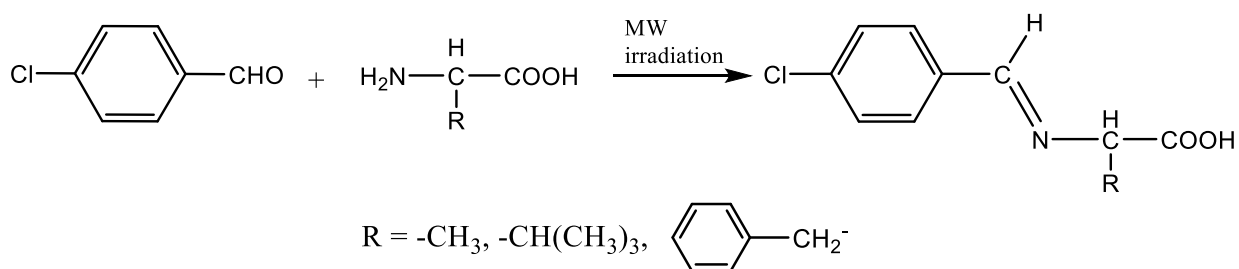


Схема 1.3

Також для отримання азометинового фрагменту ароматичний або аліфатичний амін розчиняють в метанолі, додають до розчину: або заміщених бензальдегідів, або нафталальдегідів в еквімолярних співвідношеннях. Вміст кип'ять зі зворотним холодильником протягом 2 годин. Летючі речовини видаляють при зниженому тиску, залишки промивають з пентаном і сушать [9].

Ще одним доказом отримання азометинів саме цим методом є синтез 2-аміно-5-арил-1,3,4-оксадіазолу. Розчин аміну (0,01 М) готують в 20 мл спирту в круглодонній колбі. Потрібний альдегід (0,01 М) розчиняють у 15 мл спирту, потім додають до розчину аміну. Суміш кип'ять із зворотним холодильником протягом 5–6 год. Об'єм спирту зменшують до половини дистиляцією при зниженому тиску. Отриманий розчин виливають на подрібнений лід. Осад, який відокремився - сушать і одержану речовину перекристалізують зі спирту [10].

Загальна схема утворення основ Шиффа:

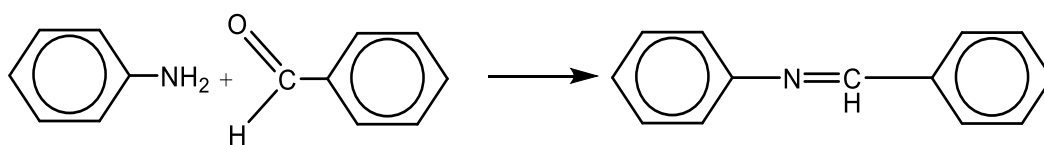


Схема 1.4

У круглодонну колбу на 100 мл, забезпечену механічною мішалкою, наливають 10 мл бензойного альдегіду, а потім, при енергійному перемішуванні, додають 9,2 мл аніліну. Через декілька секунд розпочинається реакція, що протікає з виділенням теплоти. Реакційній масі дають відстоятися протягом 15 хвилин і при хорошому перемішуванні виливають у склянку з 25 мл 95%-го етилового спирту. Розчин залишають на 10 хвилин за кімнатної температури, після чого протягом 30 хвилин охолоджують крижаною водою. Одержану кристалічну масу фільтрують на лійці Бюхнера і сушать на повітрі. Бензальанілін перекристалізують із 85 %-го спирту. Вихід 15 г (83% від теоретичного). $T_{пл} = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$. $T_{кип} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [11].

Три нові серії біологічно активних амінозаміщених основ Шиффа із загальною формулою, $R_1N=CHR_2$, де R_1 - 2-аміно-бензтіазол, 4-аміно-саліцилова кислота та 4-амінофенол. R_2 - 4-хлор-бензальдегід, 2-хлор-бензальдегід, саліцилальдегід, ванілін та бензальдегід, які були синтезовані в результаті реакції трьох різних амінозаміщених сполук та заміщених альдегідів у етанолі. Такі сполуки були охарактеризовані різними фізико-хімічними методами: елементний аналіз, ЯМР (1H , ^{13}C), спектроскопія. Ліганди на основі азометинів та їх комплекси з металами перевірені на біологічну активність проти бактерій, грибків та дріжджів. Комплекси металів демонструють більшу активність у порівнянні з лігандами основ Шиффа [7].

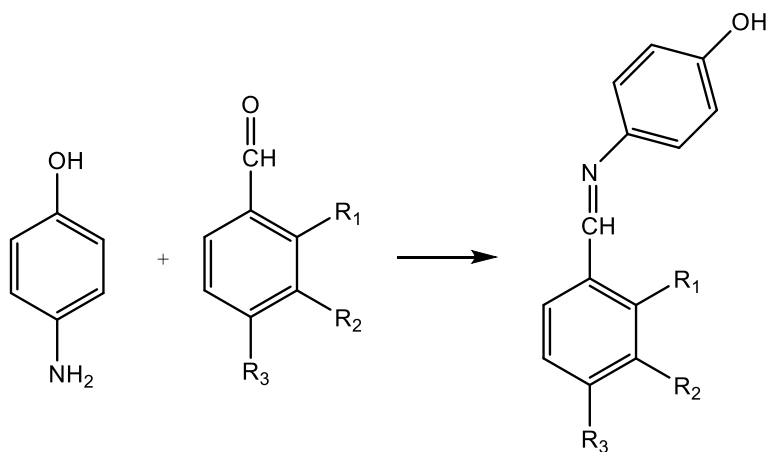


Схема 1.5

Для синтезу основ Шиффа на основі 4-амінофенолу: беруть 2 г 4-амінофенолу та змішують з еквівалентною кількістю відповідних альдегідів у 25 мл етанолу. Отриману суміш залишають при кипінні з холодильником протягом 2 годин. Отриманий твердий продукт - фільтрують, потім очищують перекристалізацією з етанолу, промиваючи етанолом і сушать. Для синтезованих основ Шиффа була досліджена антибактеріальна та протигрибкова активність [7, 12].

Сантош Кумар і його колеги синтезували основи Шиффа з 4-амінобензолсульфонамідом і заміщених ароматичних альдегідів. Вони повідомили про серію основ Шиффа з 2-аміно-бензтіазолом, 4-аміно-

саліцилової кислоти і 4-амінофенолом, які проявляють антимікробні властивості. Синтезували основи Шиффа шляхом змішування амінофенолу з 4-хлорацетофеноном або 4-гідроксиацетофеноном, і реакційну суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником протягом 3 годин перемішуючи при 70°C, після додавання 3-4 крапель концентрованої H₂SO₄. 4-хлор-2-оксо-2Н-хром-3-карбальдегід взаємодіяв з аніліном в спирті з утворенням ряду основ Шиффа типу 4-хлор-3- (заміщений-фенілімінометил) -2Н-хром-2-ону [13].

Відомо ще кілька способів отримання основ Шиффа:

1) Конденсація 2-гідроксибензальдегіду з 2-амінофенолом: 2-гідроксибензальдегід (1,7 г; 0,014 моль) в абсолютному етанолі (20 мл) додають до 2-амінофенолу (1,5 г; 0,014 моль) етанольного розчину (30 мл). Суміш нагрівають до зменшення обсягу до 25 мл, а потім охолоджують на льодяній бані. Чорний кристалічний продукт виділяють і промивають гарячим етанолом [14].

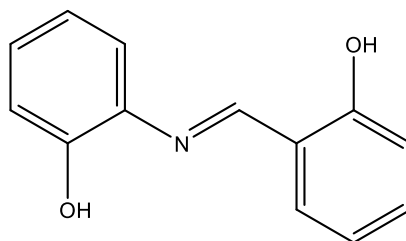


Схема 1.6

2) Етанольний розчин 2-амінофенолу (1,09 г; 0,01 моль, 20 мл) додають до етанольного розчину 3-(фенілазо)ацетилацетону (2,04 г, 0,01 моль, 20 мл). Суміш кип'ятять на водяній бані \approx 5 годин і залишають на ніч. Потім розчин виливають в гарячу воду (\approx 70°C) при інтенсивному перемішуванні. Осаджену сполуку фільтрують, промивають гарячою водою і двічі перекристалізовують з гарячого метанолу з отриманням хроматографічно чистої сполуки [15].

3) Етанольний розчин 2-амінофенолу (1,25 г, 0,01 моль, 20 мл) додають до етанольного розчину 3-(фенілазо)ацетилацетону (2,04 г, 0,01 моль, 20 мл). Суміш кип'ятять на водяній бані \approx 4 ч. Після охолодження до кімнатної

температури фільтрують, і промивають надлишком води, після чого перекристалізують з гарячого метанолу з отриманням хроматографічно чистої сполуки [15].

4) До етанолу додають етанольний розчин 2-амінофенолу (1,09 г, 0,01 моль, 20 мл) розчин 3- (2-тіазолілазо) ацетилацетону (2,11 г, 0,01 моль, 20 мл) і кип'ятять із зворотним холодильником на киплячій водяній бані протягом 8 годин. Об'єм зменшують і суміш виливають на подрібнений лід, помішуючи. Отриманий осад фільтрують і двічі перекристалізують з гарячого метанолу з отриманням хроматографічної чистої сполуки [15].

5) Куркумін (0,005 моль, 1,8445 г) розчиняють в 20 мл метанолу і добре перемішують при кімнатній температурі. Потім метанольний розчин 2-амінофенолу (0,005 моль, 0,5456 г) додають до приготовленого розчину куркуміну. Отриману помаранчеву суміш - перемішують і кип'ятять зі зворотнім холодильником при 60°C в присутності каталітичної кількості крижаної оцтової кислоти (1-2 краплі) приблизно 6 годин. Після охолодження утворюється помаранчевий осад, який відфільтровують і добре промивають етанолом кілька разів, щоб видалити будь-які зайві хімічні речовини. Отримані помаранчеві кристали потім сушать при кімнатній температурі [16].

6) 2-амінофенол, розчиняють в метанолі та додають до розчину бензальдегід в еквімолярному співвідношенні. Вміст кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 2 год, охолоджують, додають KCN_4 (2 екв.), і реакційну суміш нагрівають при 80°C протягом 3 годин. Вміст охолоджують, летючі речовини видаляють при зниженому тиску. Залишок поміщають у воду (3x70 мл), рН повинен становити приблизно 1,0 і надалі екстрагують CH_2Cl_2 (3 рази по 70 мл). Органічний екстракт відкидають, тоді рН водного екстракту повинен становити 8,5 і повторно екстрагують CH_2Cl_2 (3 рази по 70 мл), об'єднують, сушать над безводним Na_2SO_4 , фільтрують і упарюють при зниженому тиску [9].

7) 2-амінофенол (0,01 моль у 50 мл EtOH) змішують з 4-хлорацетофеноном (0,01 моль у 50 мл EtOH). Реакційну суміш кип'ятять із зворотним холодильником протягом 3 год при перемішуванні при 70 °С після додавання 3-4 крапель концентрованого H₂SO₄. Потім надлишок розчинника випарюють для зменшення його обсягу до однієї третини. Тверді продукти отримують при температурі навколишнього середовища. Їх промивають охолодженим метанолом після фільтрування і перекристалізують з абсолютним метанолом після висушування. Для сушіння використовують безводний гідроксид кальцію при зниженому тиску. Завершення реакції контролювали ТШХ через певні проміжки часу [17].

8) Етанольний розчин основи Шиффа готують шляхом змішування етанольного розчину (100 мл) хіноксалін-2-карбок-альдегіду (0,01 моль, 1,58 г) та 2-амінофенолу (0,01 моль, 1,09 г) в етанолі (100 мл). Суміш кип'ятять із зворотним холодильником протягом 1 год. Утворений осад фільтрують і сушать у вакуумі над безводним хлоридом кальцію [18].

9) Me₃SiCl (0,325 г, 3 ммоль) додають до 15-мл ємності, що містить розчин аміну (1 ммоль) та альдегіду (1 ммоль) у сухому піридині (2 мл). Закритий флакон нагрівають при 90°C на водяній бані протягом 4 год. Після охолодження до температури навколишнього середовища синтез обережно відкривають і додають Et₃N (0,305 г, 3 ммоль) 2–3 порції до розчину. Воду (8 мл) додають до розчину і утворену суспензію обробляють ультразвуком при 20°C протягом 2 год. Далі додають CH₂Cl₂ (3 мл) і після екстракції верхній шар видаляють піпеткою або шприцом. Реакційну суміш промивають водою (3 × 8 мл). Кожного разу водний шар обережно видаляють піпеткою або шприцом [19]. Реакція проходить за такою схемою:

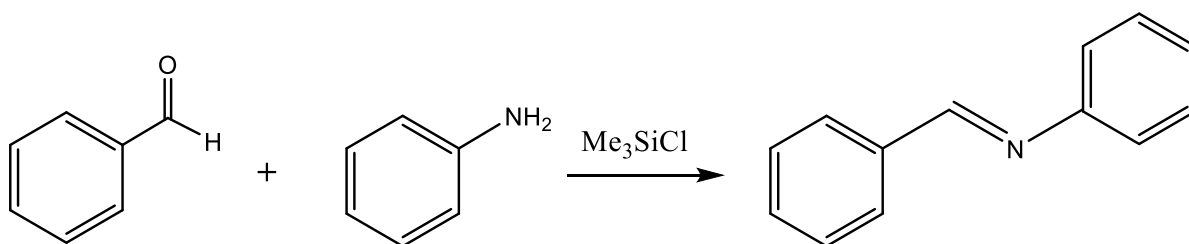


Схема 1.7

1.2 Методи синтезу метакрилових та акрилових мономерів на основі амінів та спиртів

Одним з методів отримання метакрилових мономерів є ацилювання спиртів або амінів хлорангідридом метакрилової кислоти в присутності триетиламіну. У роботі [20] було описано синтез метакрильних похідних стирилхінолінвмісних сполук ацилюванням гідроксильної групи хлористим ангідридом метакрилової кислоти (ХМАК). Як розчинник використовували тетрагідрофуран або диметилформаїд, як акцептор хлороводню використовували триетиламін. Перекристалізацію синтезованих сполук здійснювали з бензолу, толуолу, гексану або їх суміші у присутності силікагелю.

Іншим методом отримання метакрилових мономерів є реакція Шотен-Баумана, яка проводиться за такою методикою: до розчину, який складається з: D-проліну (50,0 г, 434 ммоль) у 2,0 М водному NaOH (240 мл) та ацетону (240 мл), додають розчин метакрилоїлхлориду (32 мл, 443 ммоль) в ацетоні (240 мл) по краплях при 0° С. Під час додавання реактивів рН реакції контролюють і одночасно підтримують в межах $10,3 \pm 0,3$ додаючи по краплях 2,0 М водного NaOH. Після додавання хлорангідриду реакційну суміш залишають перемішуватись 4 год при кімнатній температурі. Після випаровування ацетону суміш підкислюють до рН 2 концентрованою HCl і додають NaCl. Отриманий розчин екстрагують етилацетатом (750 мл) і об'єднаний органічний екстракт, сушать над MgSO₄. Після випаровування розчинника продукт очищають кристалізацією (етилацетат / гексан) і отримують білу тверду речовину [21].

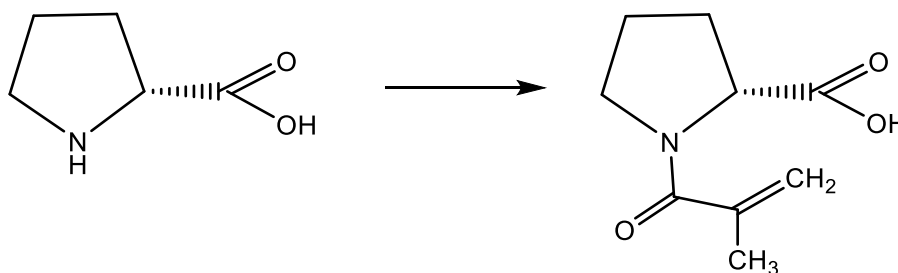


Схема 1.8

1.3 Полімеризація метакрилових та акрилових мономерів

Полімеризація - це процес, при якому мономерні ланки завдяки хімічній реакції зв'язуються, утворюючи довгі ланцюги. Ці довгі ланцюги виділяють полімери серед інших хімічних сполук і надають їм їх унікальні характерні властивості. Полімерні ланцюги можуть бути лінійними, розгалуженими або зшитими. Реакції поліконденсації вимагають двофункціональних або поліфункціональних мономерів, тоді як ланцюгові реакції вимагають присутності ініціатора [22].

Коли метакрилові мономери піддаються полімеризації, це передбачає перетворення подвійних зв'язків $C = C$ до $C - C$. Полімеризація як метакрилату, так і акрилату відбувається за механізмом вільних радикалів. У диметакрилаті є два $C = C$ зв'язки, в яких полімеризуються групи на кожному кінці молекули. Статистично обидві групи $C = C$ реагують в більшості випадків, що створюють тісно зшити молекулу [23].

Схема гомополізації 2-стирилхінолінвісних мономерів:

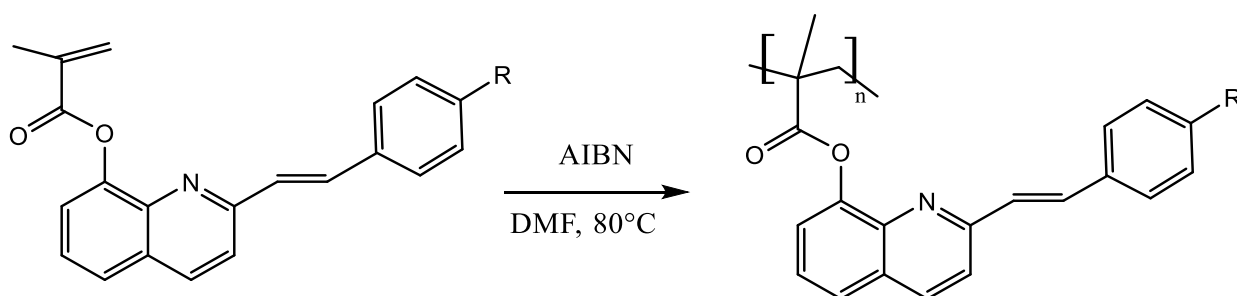


Схема 1.9

При дослідженні полімеризаційної здатності мономерів, які одержали у радикальній полімеризації – дослідили кінетику їх термоініційованої гомополімеризації та кополімеризації з метилметакрилатом. Полімеризацію проводили в розчині 10% диметилформаміду при температурі 80°C в атмосфері аргону з 1% азо-біс-ізобутиронітрилу [24]. При вивченні термічно ініційованої кополімеризації нових мономерів з метилметакрилату молярне співвідношення мономерів становило 1:3. Для вимірювання контракції використовувався кетометр КМ-6. Полімер висаджували в етанол, очищався

шляхом багаторазового переосадження в етанол з ДМФА. Полімер сушили під вакуумом при 30°C впродовж 10 годин. Склад отриманого кополімеру підтверджено спектроскопічними даними ПМР [25].

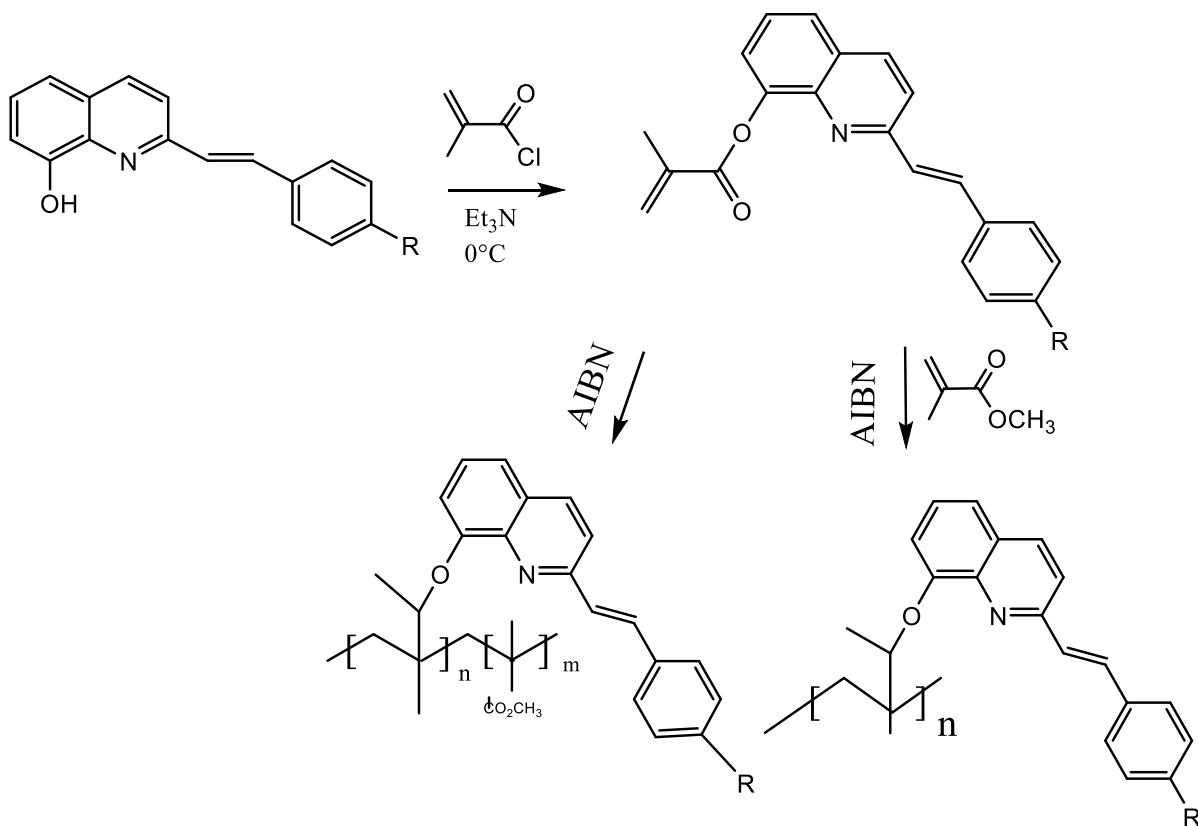


Схема 1.10

Полімери, що містять азометинові фрагменти в основному або бічному ланцюзі - це важливі компоненти для нових розробок і вдосконалення цілого ряду технічних пристроїв. Такі властивості, як термостійкість, нелінійно-оптичні ефекти і рідкокристалічні властивості уможливорює створення матеріалів, в яких один полімер зможе замінити собою багатоконпонентні системи. Отже, варіюючи вибір полімеру – оскільки лінійні, зігнуті і гребенеподібні (з азометиновими фрагментами в бічному ланцюзі) поліоснови Шиффа відрізняються за комплексом властивостей [2].

1.4 Методи синтезу азосполук та їх застосування

У наш час барвники, азобарвники та основи Шиффа широко застосовуються в напівпровідникових приладах завдяки їх стійкості, та багатій р-електронами супряженій структурі.

З різних класів барвників - азобарвники складають один із найважливіших класів синтетичних органічних сполук, що містять азогрупу $N=N$ групу, в основному з'єднану з ароматичними кільцями. Загалом, синтез азосполук включає діазотування заміщених первинних ароматичних амінів з наступним з'єднанням з нуклеофілами. Вони не виникають природним шляхом, а тільки синтезуються і широко використовуються для забарвлення різноманітних матеріалів, у біомедичних дослідженнях а також виявляють відмінні антибактеріальні та пестицидні властивості. Азосполуки та їх похідні також відомі своїм використанням в протигрибкових, протидіабетичних, протипухлинних, протизапальних, антисептичних та інших засобах, корисні як хіміотерапевтичні засоби. Часто повідомляється про ряд азосполук, особливо синтезованих з β -нафтолу, м-крезолу, резорцину, тирозину, аспіріну, парацетамолу, які виявляють біоцидні ефекти. Сполуки з 4-гідроксикумариновим фрагментом широко використовуються як барвники [26].

Азосполуки сполуки характеризуються функціональною групи (-N=N-), що об'єднує два симетричних або асиметричних, однакових арильних радикали.

Азобарвники можна синтезувати відновленням нітроароматичних похідних у лужному середовищі, відновленням нітрозосполук $AlLiH_4$, окисненням первинних амінів перманганатом калію або тетраацетатом свинцю, конденсацією гідразинів та хінонів, конденсацією первинних амінів з нітрузо похідними тощо. Азогрупа може бути приєднана до бензольних кілець, нафталінів, ароматичних гетероциклів або до аліфатичних груп. Колір азобарвників визначається азозв'язками та пов'язаними з ними хромофорами і ауксохромами [27].

Структурним аналогом найпростішої основи Шиффа N-бензиліденаніліну, можна вважати азобензол. Хромофорна система основи Шиффа схожа на азобензолу, але з поглинанням зміщеним в короткохвильову область спектру. Було виявлено зменшення розчинності при переході від азометинів до азобензолу при порівнянні розчинності ариліденових полімерів, де в основному ланцюзі були присутні азометини або азобензол –було показано зменшення розчинності при переході від азометинів до азобензолу [2].

Синтез похідних азобензену

Діазотування, яке широко використовується для здійснення синтезу азобензолів різноманітного застосування, передбачає двоступеневий процес: 1) утворення солі діазонію, починаючи з похідного аніліну з або без виділення солі; 2) утворення цільового азобензолу шляхом зв'язування солі діазонію та збагаченого електронами ароматичного ядра, такого як фенол або похідні аніліну [39].

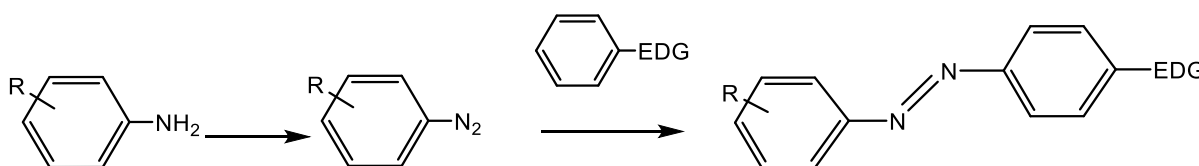


Схема 1.11

Для утворення азобензолів добре описані реакції окиснення первинних ароматичних амінів або відновлення нітроарильних сполук [39].

Також більшість азобензолів отримують наступною реакцією: методологія базується на початковому діазотуванні ароматичного первинного аміну при низькій температурі, який потім реагує з багатим електронами ароматичним нуклеофілом. Реакція за часом, як правило, коротка, а вихід високий. Наприклад, цей метод дозволяє синтезувати азосполуку із виходом 92% реакцією між діазонієвою сіллю і фенолом при 0°C з використанням K_2CO_3 як основи [40].

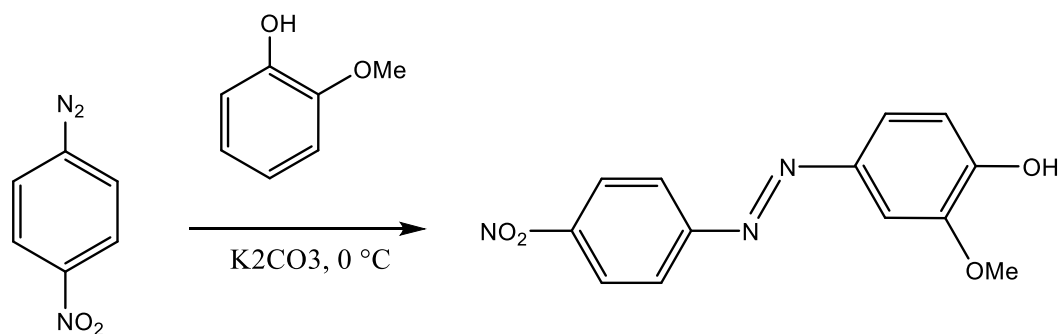


Схема 1.12

Відомий ще один метод синтезу: у 250-мл колбі із зворотним холодильником, поміщають 6,2 г, (5,2 мл.) нітробензолу, 110 мл абсолютного метанолу та невеликий кристал йоду. Додають 6,0 г магнієвих ошурків двома порціями. Коли велика частина магнію прореагувала, нагрівають на паровій бані протягом 30 хвилин. Охолоджену реакційну суміш заливають 200 мл холодної води. Додають крижану оцтову кислоту обережно, при перемішуванні до кислого середовища і охолоджують на крижаній бані. Збирають азобензол фільтруванням та перекристалізують з 90% етанолу. Вихід азобензолу 3,1 г [41, 42].

При великій інтенсивності світла змінюються вихідні властивості речовини. Характеристики речовини стають змінними величинами, залежними від інтенсивності падаючого світла, тобто середовище стає нелінійним. В результаті виникає залежність характеру оптичних явищ від величини інтенсивності світла, на відміну від лінійного характеру взаємодії, яка властива при малій інтенсивності, при великій інтенсивності взаємодія носить нелінійний характер.

Таким чином, нелінійна оптика - це розділ фізичної оптики, що вивчає поширення інтенсивних світлових хвиль і взаємодію їх з речовиною, при якій характер оптичних явищ залежить від інтенсивності випромінювання [28].

Більшість нелінійно-оптичних матеріалів були засновані на основі неорганічних кристалах, але в останні три десятиліття акцент змістився на органічні сполуки через їх багатообіцяюче потенційне застосування в

обробці оптичних сигналів. Деякі з переваг - це високі значення електронної сприйнятливості, швидкість і набагато більша універсальність в молекулярному дизайні в порівнянні з їх неорганічними аналогами. Крім цих переваг, перенесення протона, що відбувається в кислотно-основних реакціях, часто використовуваних для синтезу цих гібридних матеріалів, може збільшуватись гіперполяризація хромофорів [29].

Нелінійно-оптичні матеріали дуже популярні завдяки своїм потенційним застосуванням у розробці фотонних пристроїв, таких як оптичне зберігання даних.

Серед НЛО матеріалів основи Шиффа можуть представляти інтерес. Багато основ Шиффа використовувались як каталізатори, компоненти органічних світлодіодів та тонкоплівкових органічних сонячних елементів. Слід зазначити, що їх флуоресцентні властивості є відмінними. Крім того, похідні основ Шиффа є флуоресцентними хромофорами і можуть використовуватися як оптичні датчики іонів металів [30].

Відомо, що органічні барвники (хромофори) мають нелінійно-оптичні характеристики. Як хромофор зазвичай використовують молекули бензолу або стильбену, що містять систему ароматичних π -електронів з електроннодонорними і електроноакцепторними замісниками, такими, як аміногрупи і нітрогрупи [31].

До теперішнього часу синтезованими нелінійно-оптичними полімерами, що містять хромофор в бічному ланцюзі, вважаються: поліметилметакрилати, поліалкілвінілові ефіри, полістироли, полііміди і поліакриламіді. Оскільки електрооптичні пристрої повинні працювати тривалий час при підвищених температурах, проблемі термостабільності полімерних нелінійно-оптичних матеріалів приділяється особлива увага. Для того щоб запобігти зменшенню дезорієнтації хромофорів в полімерних системах з часом, можна після поляризації в зовнішньому полі проводити зшивання полімерних ланцюгів або використовувати полімери з високою

температурою склування. Обидва методи дають хороші результати і покращують тимчасову стабільність нелінійно-оптичних властивостей [31].

Оптична нелінійність мономерів і полімерів, що містять азометинові фрагменти в своєму складі, пов'язана з великою гіперполяризацією в зв'язку з делокалізацією хмари електронів. Такі полімери, що містять кон'юговані ланцюги, можуть бути використані як електронні, оптично-електронні (оптичні перемикачі) та фотонні матеріали. Також азометинові полімери можуть бути ефективними матеріалами з НЛО властивостями третього порядку [2].

Бажані властивості цих матеріалів відносять до вискоефективної фотоіндукованої транс-цис-транс ізомеризації азобензенів. Це перетворення пов'язане зі зміною об'єму молекул з подальшим збільшенням їх обертової рухливості. Процес транс-цис ізомеризації використовується також у всіх оптичних полімерах і відіграє важливу роль в оптичному деполінгу. Як правило, ці явища індують світлом з частотами, що відповідають однофотонному поглинанню. Вони можливі також завдяки багатифотонному поглинанню. Реверсивна зміна поглинання тонкої плівки спостерігається при освітленні її монохроматичним лінійно поляризованим світлом під прикладеним зовнішнім постійним полем. Величина змін залежить від кута між поляризацією світла та напрямком електричного поля постійного струму [32].

Нелінійно-оптичні властивості другого та третього порядку широко досліджені для хромофорів в розчині або в полімерних матрицях, таких як поліметилметакрилат та поліфеніленвініленові матриці. Оптичні властивості залежать від зв'язку між хромофором і матрицею. Більше того, довжини хвиль лазера, які використовувались у дослідженнях, завжди стоять в області резонансної або близько резонансної довжини хвилі близько 500 нм, використовуючи сильний резонансний ефект під час транс-цис фотоізомеризації азобарвників [33].

Найчастіше, як рідкокристалічні і нелінійно оптичні матеріали на основі азометинів використовують мономери або полімери, в яких зв'язок $-C=N-$ знаходиться між двома ароматичними системами. Але, в той же час, це причина головного з можливих недоліків азометинових полімерів - погана розчинність. Через сильні взаємодії, що виникають через полярність $-C=N-$ зв'язку, значна кількість полімерних основ Шиффа нерозчинні або малорозчинні в багатьох органічних розчинниках, а відсутність гнучкості в макромолекулі ще більше сприяє цьому [2].

Азобензоли є найбільш широко використовуваним класом хромофорів. Нещодавно в каталізі було розроблено використання похідних азобензолу [34].

Азобензол - це прототипова фотохромна молекула, що існує у двох ізомерних формах і має численні фотохімічні програми, які покладаються на точне знання коефіцієнтів молярного поглинання [31]. Це ароматична молекула, де азозв'язок ($-N=N-$) з'єднаний з двома фенільними кільцями. Для того, щоб змінилась геометрія та характер віддачі / виведення електрона, різні замісники можуть бути пов'язані з ароматичними фрагменти, що дають початок великому класу сполук. Завдяки своїй жорсткості та анізотропності молекулярне ядро азобензолу є ідеальним рідкокристалічним мезогеном, як у високомолекулярних сполуках і окремо [35].

Фотоізомеризація - найцікавіша властивість азобензолу та сполук на основі азобензолу. Цис- і транс-ізомери можуть реверсивно перемикатися один з одним під дією світла певної довжини хвилі. Ультрафіолетове світло довжиною хвилі > 400 нм може бути використано для перемикання цис-форми на транс-; використовуючи УФ-світло між довжиною хвилі 300–400 нм, ми можемо повернутися до цис-форми. Ця фотохімічна властивість цих сполук є причиною їхньої фотореактивної поведінки, і це робить їх придатними для використання в різних додатках, наприклад, при розробці різних сенсорів.

Сполуки на основі азобензолу можна класифікувати на три типи, а саме: молекули азобензолу, молекули аміноазобензолу та псевдостильбени з яскраво вираженим жовтим, оранжевим та червоним кольорами в спектрах поглинання. Спектри цис- і транс-поглинання молекул типу азобензолу та молекул аміноазобензолу не перекриваються, а це означає, що для перемикання молекул із цис-стану в транс-стан необхідні дві різні довжини хвиль і навпаки [36].

Фотоізомеризація азобензолу повністю оборотна і не має побічних реакцій. Транс-ізомер є більш стабільним приблизно на 50–100 кДж / моль, а енергетичний бар'єр до фотозбудженого стану (бар'єр до ізомеризації) становить близько 200 кДж / моль. У темряві молекули азобензолу спочатку будуть знаходитись у транс-формі. При поглинанні фотона (з довжиною хвилі в зоні транс-поглинання) азобензол з високою ефективністю перетворюється в цис-ізомер. Друга довжина хвилі світла (що відповідає діапазону поглинання цис) може спричинити зворотне перетворення, причому як ці прямі, так і зворотні фотоізомеризації, як правило, демонструють пікосекундні часові шкали до годин або навіть днів, залежно від схеми заміщення та середовища. Більш конкретно, тривалість життя азобензолів, аміноазобензолів та псевдостильбенів зазвичай становить відповідно години, хвилини та секунди. Енергетичний бар'єр для теплової ізомеризації становить близько 100–150 кДж / моль [37].

Азобензоли було використано для отримання фотоперемикаючих матеріалів, де за допомогою відповідного опромінення можуть бути створені два різні стани або фази (із помітно різними властивостями матеріалу). Азобензольна одиниця є жорсткою та анізотропною, і, отже, виявляє рідкокристалічну фазу у багатьох системах. Упорядкування рідкокристалічної фази може зворотньо перемикає світло, оскільки цис-форма азобензолу є поганим мезогеном. Опромінення транс-азобензолу порушить порядок і спричинить фазовий перехід із упорядкованого стану в ізотропну фазу. Цей ефект забезпечує швидкий ізотермічний контроль

фазових переходів, навіть коли азохромофор включений лише незначною мірою. Ця повністю оптична реакція матеріалу, очевидно, приваблива для різних застосувань, особливо для пристроїв відображення, оптичної пам'яті та електрооптики [38].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез 3-{[(E)-піридин-4-ілметиліден]аміно}фенолу (Схема 2.1) за методикою [7]

У колбі на 50 мл змішували м-амінофенол (1 екв) у етанолі з піридин-4-карбальдегідом (1 екв) у тому ж розчиннику. Суміш залишали при постійному перемішуванні та при кипінні з зворотнім холодильником. Через 20 хв випав осад, який відфільтрували та висушили. Результати ПМР-спектроскопії були не інформативні (Рис. 2.1).

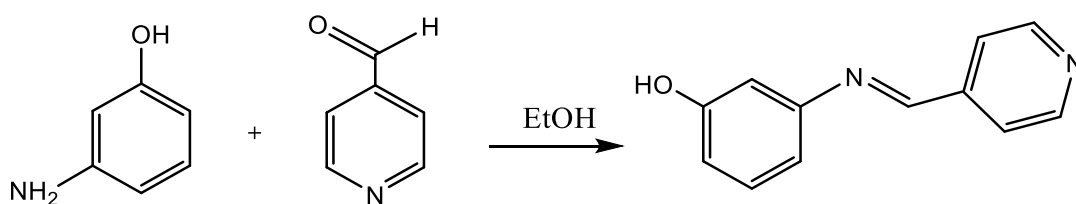


Схема 2.1

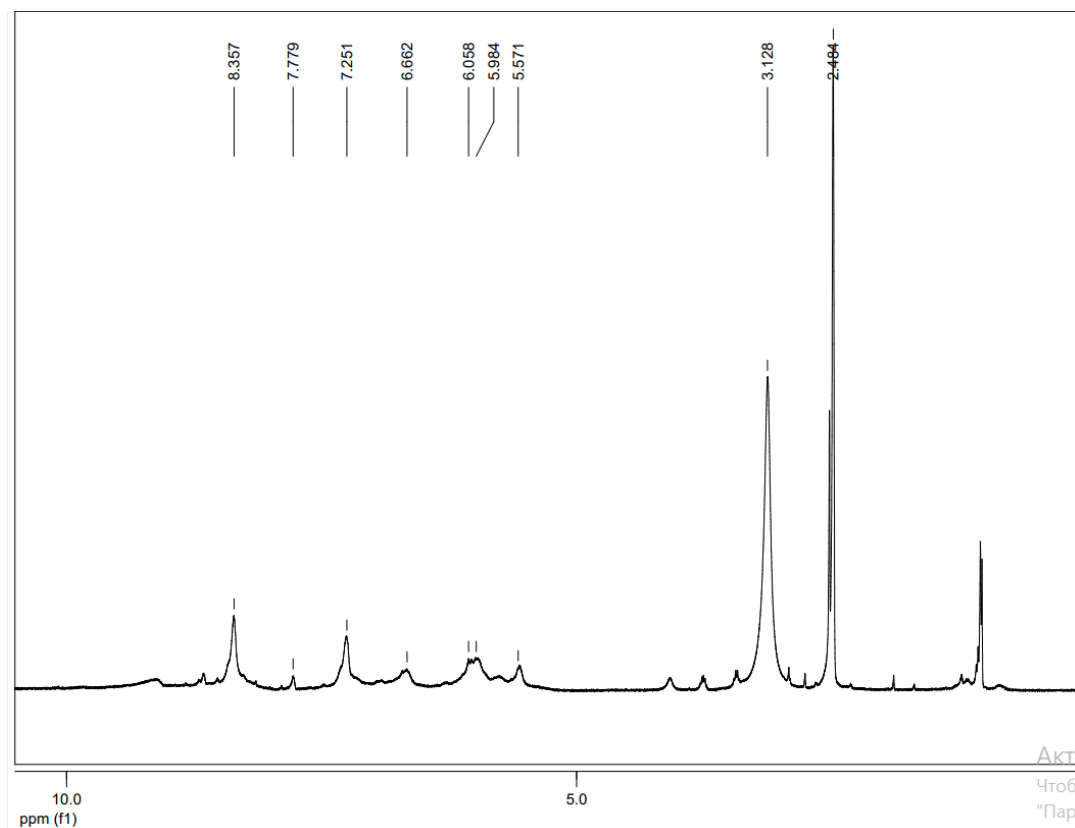


Рис.2.1. ПМР спектр 3-{[(E)-піридин-4-ілметиліден]аміно}фенолу

Синтез 3-[[*(E)*-піридин-4-ілметиліден]аміно}фенолу (Схема 2.2)) за методикою [19]

Змішували піридин-4-карбальдегід (1 екв) з м-амінофенолом (1 екв) в 50 мл колбі, додавали свіжоперегнаний піридин (15 мл). До цієї суміші додавали Me_3SiCl (3 екв) та залишали перемішуватись при температурі 80°C протягом 4 год. Потім додавали 2 мл Et_3N і 19 мл H_2O . Завершення реакції контролювали методом ТШХ в системі: елюент етилацетат-гексан (1:1). Через деякий час утворився осад темно-вишневого кольору, який відфільтували та висушили у вакуумній шафі. Результати ПМР-спектроскопії були не інформативні (Рис. 2.2), можливо, через нерозчинність сполуки у дейтерованому розчиннику.

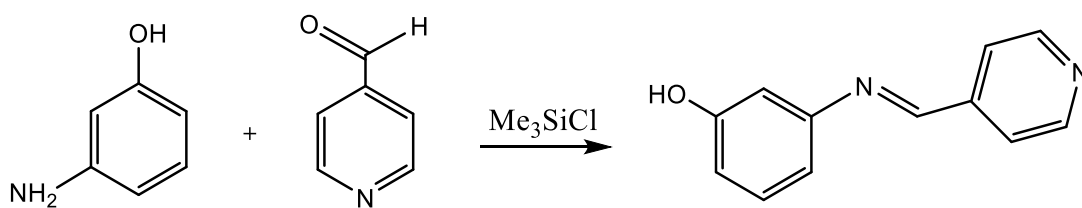


Схема 2.2

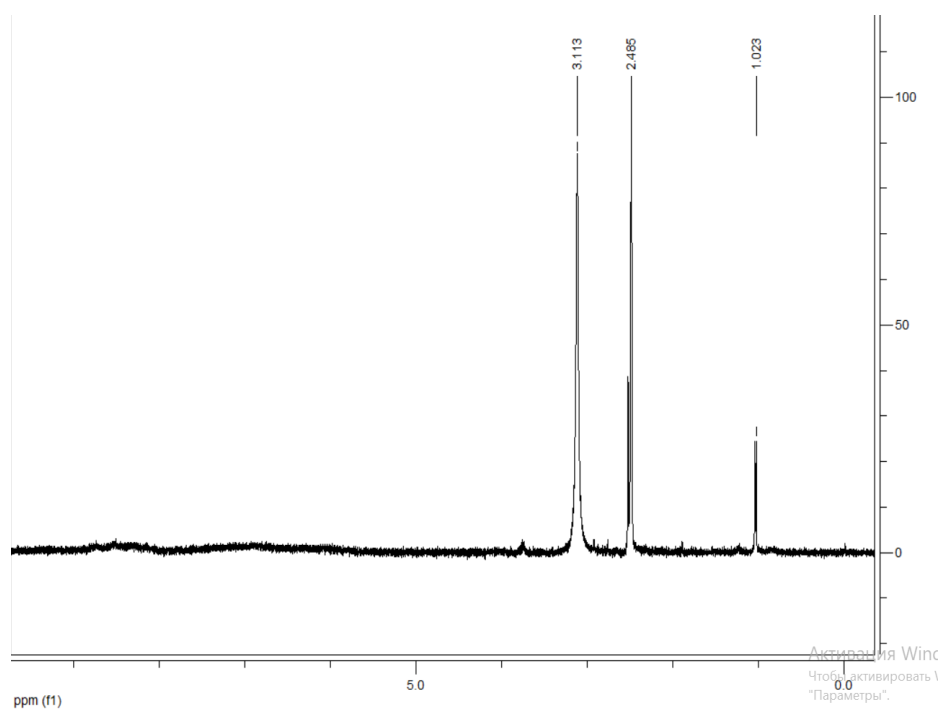


Рис.2.1. ПМР-спектр 3-[[*(E)*-піридин-4-ілметиліден]аміно}фенолу

Синтез 3-{{(E)-піридин-4-ілметиліден}аміно}фенолу (Схема 2.3) за методикою [6]

У круглодонній колбі змішували 1 екв піридин-4-карбальдегіду з 1 екв м-амінофенолу, додавали 6 мл оцтової кислоти та каталітичну кількість ацетату натрію. Після конденсації осад не утворився, не вдалось виділити продукт реакції, хоча за методом ТШХ спостерігалася поява нової плями, що свідчить про утворення продукту реакції. Результати ПМР-спектроскопії відсутні.

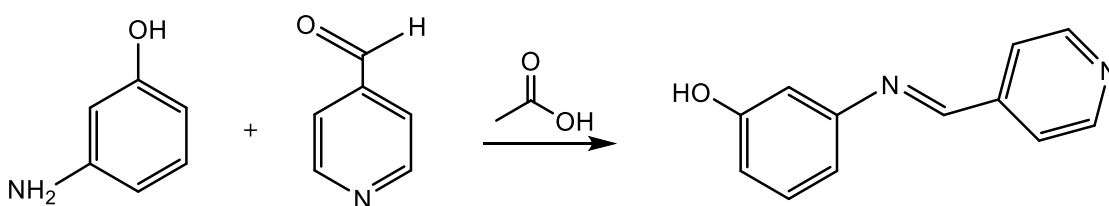


Схема 2.3

Синтез 3-{{(E)-піридин-3-ілметиліден}аміно}фенолу (Схема 2.4) за методикою [6]

У круглодонній колбі змішували 1 екв піридин-3-карбальдегіду з 1 екв м-амінофенолу, додавали 6 мл оцтової кислоти та каталітичну кількість ацетату натрію. Після конденсації осад не утворився, не вдалось виділити продукт реакції, хоча за методом ТШХ спостерігалася поява нової плями, що свідчить про утворення продукту реакції. Результати ПМР-спектроскопії відсутні.

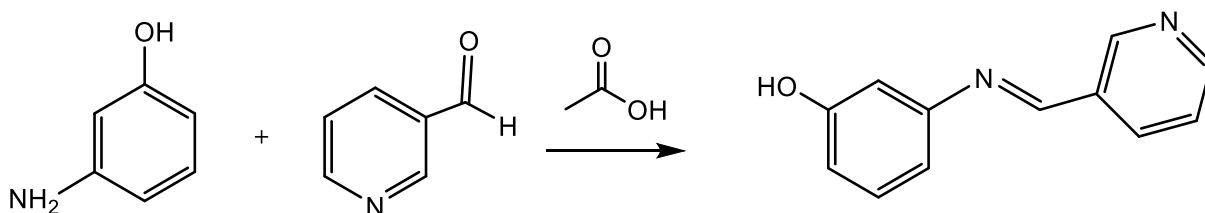


Схема 2.4

Синтез 4-[(E)-піридин-3-ілдіазеніл]нафтален-1-олу (Схема 2.5) за методикою [42]

3-амінопіридин (0,94 г, 0,0099 моль) розчинили в 40 мл дистильованої води. До розчину 3-амінопіридину додавали 5 мл концентрованої соляної кислоти, потім розчин охолоджували при 0 °С. 5 мл водного розчину нітриту натрію (0,683 г, 0,0099 моль) охолоджували до 0°С. Холодний водний розчин нітриту натрію поступово додавали до холодного кислого розчину 3-амінопіридину з утворенням діазонієвої солі піридину. Діазонієву сіль піридину витримували протягом 30 хв при 0°С та постійному перемішуванні. Ацетат натрію (2 г, 0,02 моль) розчили у 8 мл дистильованої води, потім розчин ацетату натрію додавали до 30 мл розчину 1-нафтолу (1,427 г, 0,0099 моль) в етанолі. Основний розчин 1-нафтолу охолоджували до 0°С. Розчин діазонієвої солі поступово додавали до основного розчину 1-нафтолу при охолодженні та перемішуванні. Розчин з утвореним азобарвником був червоним, залишили перемішуватися на ніч. Наступного дня розчин фільтрували і промивали водою для видалення солей.

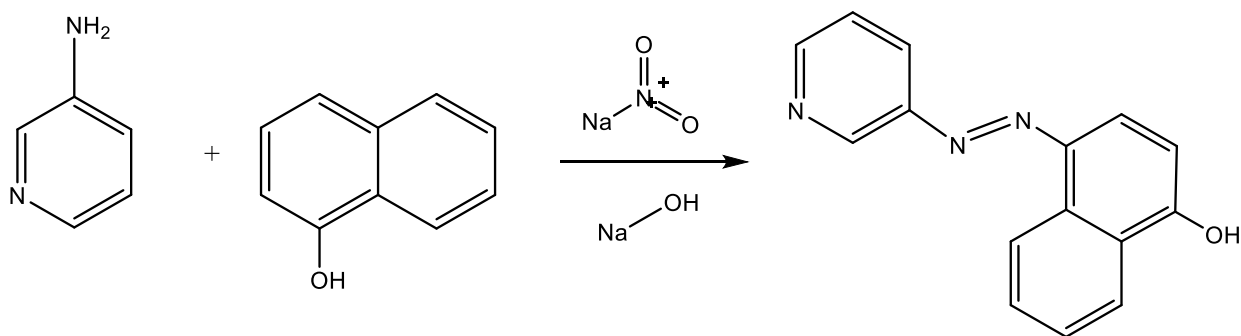


Схема 2.5

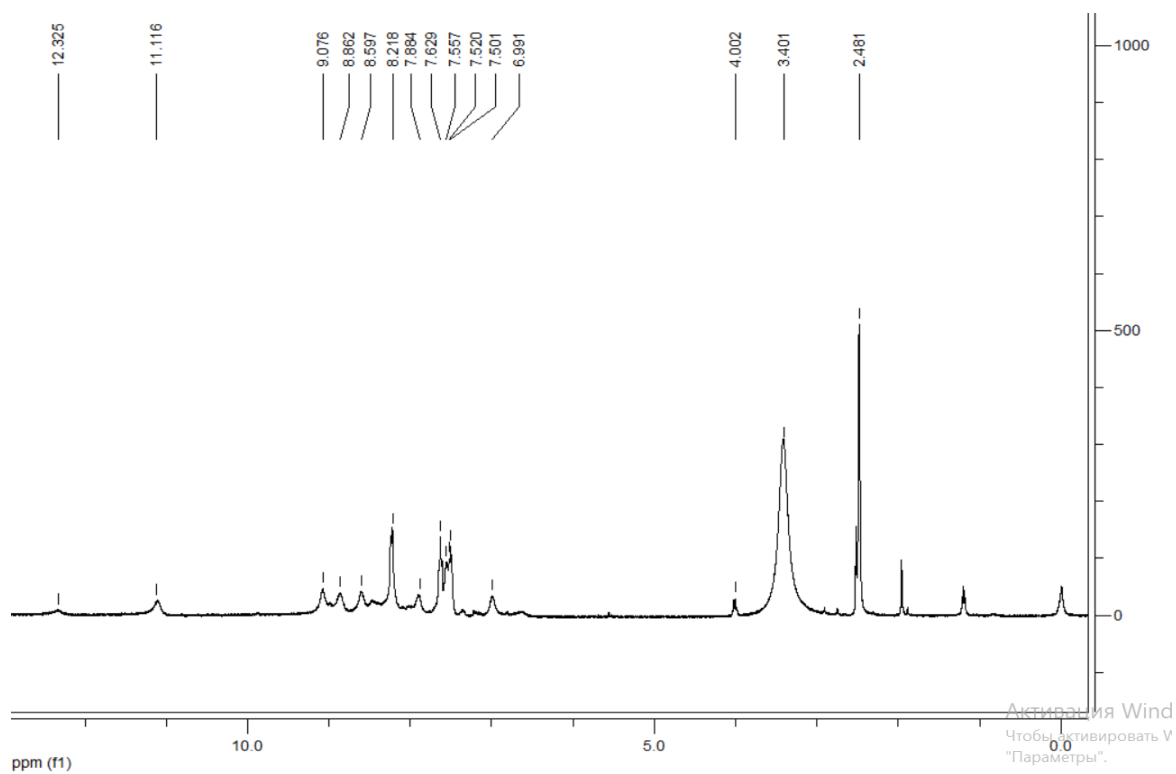


Рис.2.2. ПМР-спектр 4-[(E)-піридин-3-ілдіазеніл]нафтален-1-олу

ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний пошук методів синтезу азометинів та азобензенів, на основі цього підібрані оптимальні умови синтезу відповідних сполук. Також описано застосування сполук з азометиновими фрагментами і їх актуальність.
2. Проведено 4 спроби синтезу азометинів на основі м-амінофенолу та пара(мета)-піридинкарбальдегіду за різними методиками і показано, що за обраних умов бажані продукти не утворюються.
3. Проведено синтез азобензену на основі 3-амінопіридину та α -нафтолу та його будову доведено методом ПМР-спектроскопії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Керемов А.Ф. Азометины на основе пикраминовой кислоты и замещенных бензальдегидов. Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. 2017. Том 32. Вып. 4. 84с.
2. В.Н. Овденко, В.Г. Сыромятников, А.Ю. Колендо. Полиазометины. Синтез, свойства и применение (обзор). Полимерные материалы и технологии Т.3 (2017), №1, 6–31. 6-7 с., 14 с., 25 с.
3. A. P. Mishra, Monika Soni. Synthesis, Structural, and Biological Studies of Some Schiff Bases and Their Metal Complexes. Metal-Based Drugs, 2008. P. 6.
4. Anu Kajal, Suman Bala, Sunil Kamboj, Neha Sharma, and Vipin Saini. Review Article Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore. Journal of Catalysts. Vol. 2013. P. 1.
5. Волкова Т.Г., Ключев М.В. Структура и свойства ароматических и жирноароматических азометинов. 2011. С. 16.
6. Daniela P. Gouvêa, Valéria D.O. Vareño, Juliano Bosenbecker, Bruna B. Drawanz, Patrícia D. Neuenfeldt, Geonir M. Siqueira, Wilson Cunico. Ultrasonics promoted synthesis of thiazolidinones from 2-aminopyridine and 2-picolilamine. Ultrasonics Sonochemistry 19, 2012. P. 1128.
7. Muhammad Aqeel Ashraf, Karamat Mahmood, Abdul Wajid. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases. 2011. P 3-4
8. Bushra K.Al-Salami, Raghed A.Gata, Kahtan A.Asker. Synthesis Spectral, Thermal Stability and Bacterial Activity of Schiff Bases Derived From Selective Amino Acid and Their Complexes. Advances in Applied Science Research, 2017, 8(3). P. 5.
9. Scott E. Harpstrite, Silvia D. Collins, Ana Oksman, Daniel E. Goldberg, Vijay Sharma. Synthesis, Characterization, and Antimalarial Activity of Novel SchiffBase-Phenol and Naphthalene-Amine Ligands. Medicinal Chemistry. 2008. P. 392-393.
10. Pradeep Mishra, Harish Rajak, Archana Mehta. Synthesis of Schiff bases of 2-amino-5-aryl-1,3,4-oxadiazoles and their evaluation for antimicrobial activities. J. Gen. Appl. Microbiol. 2005. P. 134.
11. Шкумат А. П. Основи синтезу органічних речовин і створення матеріалів: навч. посіб. Харків 2008. С. 194
12. Muhammad Aqeel Ashraf, Abdul Wajid, Karamat Mahmood, Mohd. Jamil Maah, Ismail Yusoff. Spectral Investigation of the Activities of Amino Substituted Bases. ASHRAF et al., Orient. J. Chem., Vol. 27(2), 363-372 2011. P. 365
13. Alka Pradhan and Anil Kumar. A Review: An Overview on Synthesis of Some Schiff bases and there Metal Complexes with Anti-Microbial Activity. Vol.35, 2015. P. 84

14. M. M. Haque, Md. Kudrat – E - Zahan, Laila Arjuman Banu, Md. Shariful Islam, M. S. Islam. Synthesis and Characterization with Antineoplastic, Biochemical, Cytotoxic, and Antimicrobial Studies of Schiff Base Cu (II) Ion Complexes. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. Vol. 2015. P. 2-4.
15. K. Krishnankutty¹, P. Sayudevi, Muhammed Basheer Ummathur. Metal complexes of Schiff's bases derived from 3-(aryloxy)-2,4-pentanediones with 2-aminophenol and 2-aminothiophenol. *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (11). 2007. P. 1076
16. Saritha.T.J, P.Metilda. Synthesis, Characterization and Biological Activity of a Schiff Base Derived From Curcumin and 2-Aminophenol and Its Transition Metal Complexes. *International Journal of Engineering Trends and Applications (IJETA)* – Vol. 5 Issue 5, Sep-Oct 2018. P. 1
17. Muhammad Aslam, Itrat Anis, Nighat Afza, Ajaz Hussain, Lubna Iqba, Jamshed Iqbal, Zaitoon Ilyas, Samina Iqbal, Asif Hanif Chaudhry, Muhammad Niaz. Structure-activity relationship study: synthesis, characterization and biological investigation of schiff bases derived from 2-aminophenol and 4-haloacetophenones. 2012. . P. 43
18. S. Mayadevi, K. K. Mohammed Yusuff. Synthesis and characterization of some new transition metal complexes of tee schiff base defuved from quinoxaline-2-carboxaldehyde and 2-aminopeenol. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 27(2). 1997. P. 327
19. Sergey V. Ryabukhin, Dmitriy M. Panov , Andrey S. Plaskon, Alexander Chuprina, Sergey E. Pipko, Andrey A. Tolmachev, Alexander N. Shivanyuk. Combinatorial synthesis of chemical building blocks 1. *Azomethines*. 2012. P. 10.
20. В.О.Смокал, О.Г.Харченко, О.М.Крупка, О.Ю.Колендо. Синтез та дослідження фотохімічних характеристик нових стирилхінолінвмісних полімерів. *Український хімічний журнал* № 86 Т. 84 2018. 98 с.
21. Prostate cancer PET bioprobes: Synthesis of [18F]-radiolabeled hydroxyflutamide derivatives. P. 6197, 6202.
22. Sec. R7.1 Polymerization. P. 354.
23. Watts, D. C. *Adhesives and Sealants*. Biomaterials Science. 2013. P. 897.
24. О.Г.Харченко, В.О.Смокал, О.М.Крупка, О.Ю.Колендо. Кінетичні дослідження метакрилових мономерів на основі 2-стирилхіноліну. *Вісник київського національного університету імені Тараса Шевченка хімія випуск 1(56)*. 2019. 40 с.
25. О.Г.Харченко, В.О.Смокал, О.М.Крупка, О.Ю.Колендо. Полімери з хіноліновими фрагментами. *Вісник київського національного університету імені Тараса Шевченка хімія Випуск 1(52)*. 2016. С. 81-82

26. Malaz Albasha. Synthesis, Characterization of New Azo Compounds and Their Biological Evaluation. Vol. 6, Issue 4 (November - December 2018). P. 16
27. Said Benkhaya, Souad M'rabet, Ahmed El Harf. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. 2020. P. 1
28. В.Г. Беспрозванных, В.П. Первадчук. Нелинейные эффекты в волоконной оптике. 2011. 6с.
29. Pedro S. Pereira Silva, Hasnaa El Ouazzani, Mindaugas Pranaitis, Manuela Ramos Silva, Cláudia T. Arranja, Abilio J.F.N. Sobral, Bouchta Sahraoui, José A. Paixão. Experimental and Theoretical Studies of the Second and Third-Order NLO Properties of a semi-organic compound: 6-Aminoquinolinium Iodide Monohydrate. 2014. P. 2.
30. Beata Derkowska-Zielinska, Magdalena Barwiolek, Christophe Cassagne, Georges Boudebs. Nonlinear optical study of Schiff bases using Z-scan technique. Optics and Laser Technology. 2019. P. 1
31. В. Л. Фурер. Полимеры с нелинейно-оптическими свойствами. 2004. С 39-41.
32. О. Krupka, В. Derkowska, F. Kajzar, V. Smokal, S. Studzinsky, N. Davidenko. Electro-optic properties of novel azobenzene polymers. P. 2.
33. Jiangtian Li, Peng Jiang, Chenyang Wei, Jianlin Shi. Linear and nonlinear optical properties of covalently bound C.I. Disperse Red 1 chromophore/silica hybrid film. 2007. P. 229-230.
34. Léonard, E., Mangin, F., Villette, C., Billamboz, M., & Len, C. Azobenzenes and catalysis. Catalysis Science & Technology. 2016. P. 1., P. 3-4.
35. Marturano, V., Ambrogio, V., Bandeira, N. A. G., Tylkowski, B., Giamberini, M., & Cerruti, P. Modeling of Azobenzene-Based Compounds. Physical Sciences Reviews, 2(11). 2017. P. 1
36. Purkait, M. K., Sinha, M. K., Mondal, P., & Singh, R. Photoresponsive Membranes. Stimuli Responsive Polymeric Membranes - Smart Polymeric Membranes. 2018. P. 115-116
37. Mahimwalla, Z., Yager, K. G., Mamiya, J., Shishido, A., Priimagi, A., Barrett, C. J. Azobenzene photomechanics: prospects and potential applications. Polymer Bulletin, 69(8). 2012. P. 5-6.
38. Kevin G. Yager, Christopher J. Barrett. Azobenzene Polymers as Photomechanical and Multifunctional Smart Materials. Chapter 17. 2013. P. 430-431.
39. Léonard, E., Mangin, F., Villette, C., Billamboz, M., & Len, C. Azobenzenes and catalysis. Catalysis Science & Technology. 2016. P. 1., P. 3-4.
40. Merino, E. Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials. 2011. P. 3836

41. Vogel, A. I., Watling, A., & Watling, J. The small scale preparation of azobenzene and of hydrazobenzene. *Journal of Chemical Education*, 35(1). 1958. P. 40
42. Smyth R. B., McKeown G. G. Paper partition chromatography of alkyl-substituted 1-phenylazo-2-naphthols. *Journal of Chromatography A* 5. 1961. P. 397-398.