

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Філюка Владислава Петровича

**Синтез та вивчення властивостей метакрилату 4-[(е)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:  
д.х.н. професор Колендо О. Ю.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

**Київ-2021**

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	4
1.1 Методи синтезу діазенілових та імінометиллових метакрилових мономерів.....	4
1.2 Властивості діазенілових та імінометиллових метакрилових мономерів.....	5
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	9
2.1 Методика синтезу метакрилату 4-[(е)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу.....	9
2.2 Методика синтезу метакрилату 4-[(е)-(піридин-4-іліміно)метил]фенолу.....	13
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	16
ВИСНОВКИ.....	17
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	18

## ВСТУП

В нинішньому світі полімери відіграють важливу роль в житті людини. Без них не обходиться жоден аспект життя тому створення нових полімерів та модифікації вже існуючих відкривають нові грані перед науковцями через велике поле для роботи, зокрема створення фотоактивних полімерів є перспективною галузю досліджень полімерів.

Розробка таких полімерів відкриває нові грані досліджень в сфері нелінійно оптичних матеріалів, запису інформації, телекомунікаційних сферах.

Використання полімерів має у різних аспектах життя ряд переваг серед яких є масовість виробництва, дешевизна та різноманітність. Саме тому дослідження властивостей різноманітних полімерів та їх похідних є важливою сферою діяльності.

Серед полімерів одними із найрозповсюдженіших є похідні метакрилової кислоти і тому метакрилати є перспективними з точки зору досліджень.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Методи синтезу діазенілових та імінометиллових метакрилових мономерів

Синтез діазенілових мономерів складається із двох частин: перша це синтез відповідних діазонієвих сполук, а друга то подальша реакція із метакрилатом, зокрема хлорангідридом метакрилової кислоти. Методика діазотування це реакція із утворенням солей діазонію та подальшим утворенням діазосполук. Їх проводять в кислому середовищі, оскільки в лужному аміно група перейде в основу яка важче розчиняється у воді, а діазотуючі агенти перейдуть в нітритну кислоту та нітрит іон [1-2]

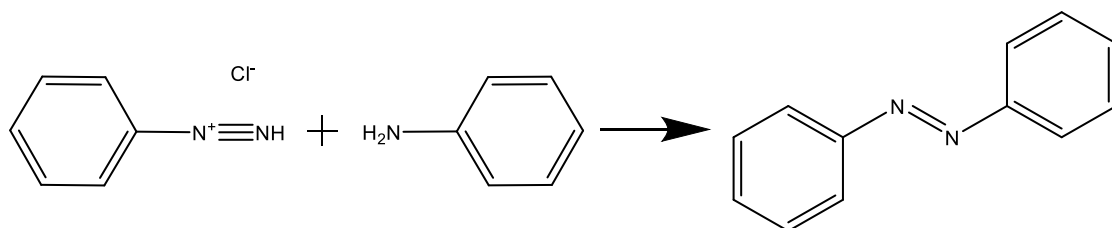


Схема 1. Утворення діазосполук

Синтез імінометиллових мономерів, або основ Шиффа, відбувається схоже до діазенілових, але відрізняється тільки першою стадією де отримують основи Шиффа. Основи Шиффа це N-заміщені іміни які утворюються в результаті реакції первинних амінів та карбонільних сполук. [3]

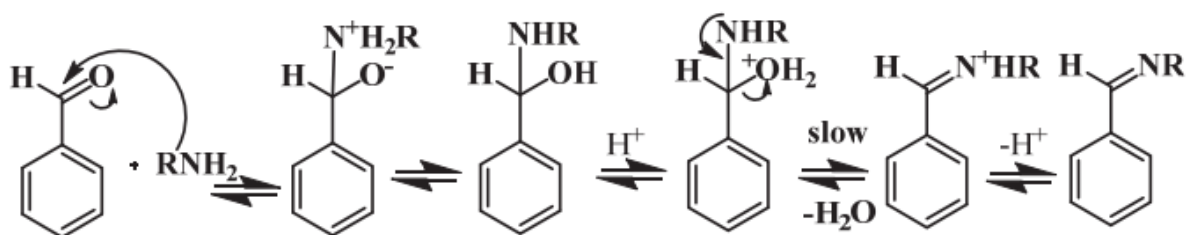


Схема 2. Утворення основ Шиффа

Утворення Основи Шиффа каталізується кислотами такими як соляна, мурашина, п-толуол-сульфонова [3]

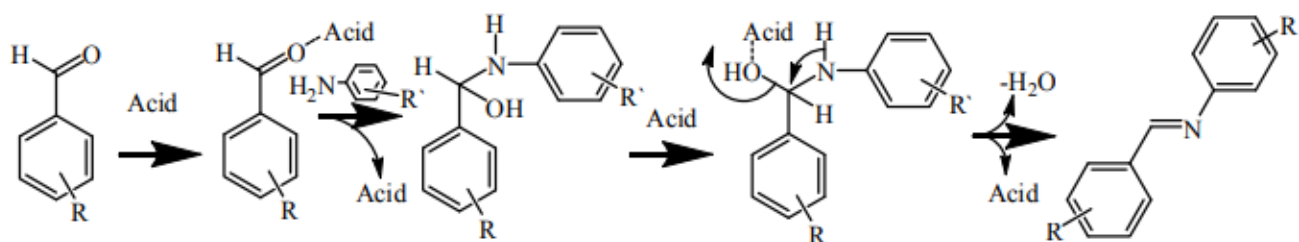


Схема 3. Кислотний каталіз утворення основ Шиффа

Синтези проводять в таких розчинниках як спирти, оцтова кислота, толуол [4-7]

Методика синтезу метакрилатів полягає в реакції хлорангідриду метакрилової кислоти із спиртами, фенолами [8] в присутності основ триетиламіну [9], диметиламінопіридину [10] в переважно хлорованих розчинниках.

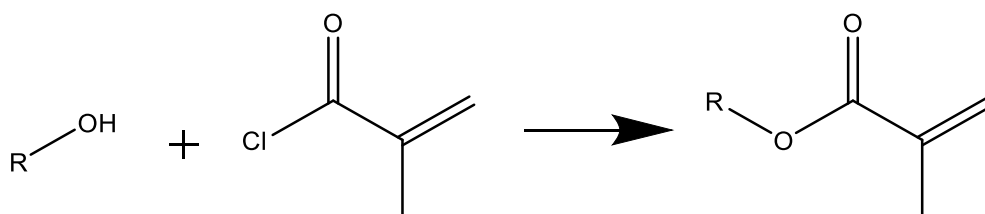


Схема 4. Синтез метакрилових мономерів

## 1.2 Властивості діазенілових та імінометиллових метакрилових мономерів

Метакрилові полімери на основі досліджуваних мономерів, зокрема метакрилату 4-[(e)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу можуть під дією ультрафіолетового випромінювання переходити із E-ізомеру в Z-ізомер [10]

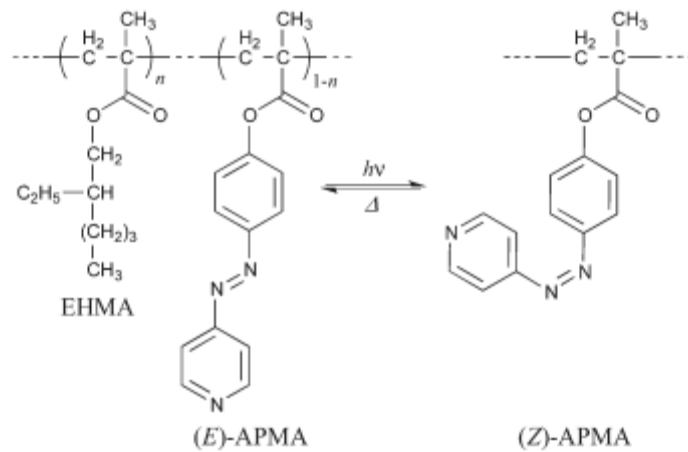


Схема 5. Хімічна структура та фотоіндукована E/Z ізомеризація

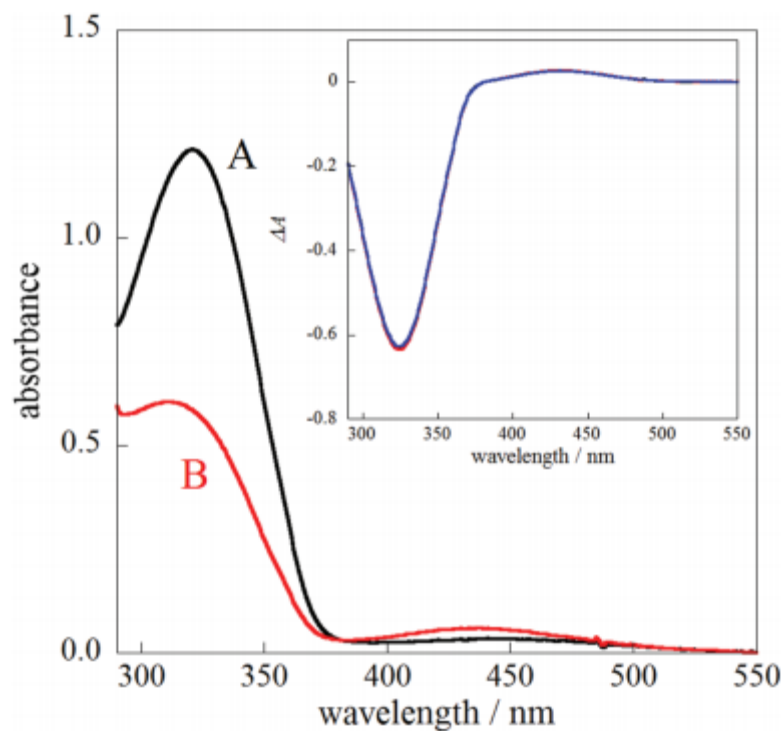


Рис. 1. Спектри абсорбції метакрилату 4-[(e)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу в толуолі в темряві (A) та фото стаціонарний стан після опромінення 320 нм. Також даний полімер при додаванні рзноманітних домішок змінює свої властивості як от змінюється поглинання спектру при додаванні CoS.

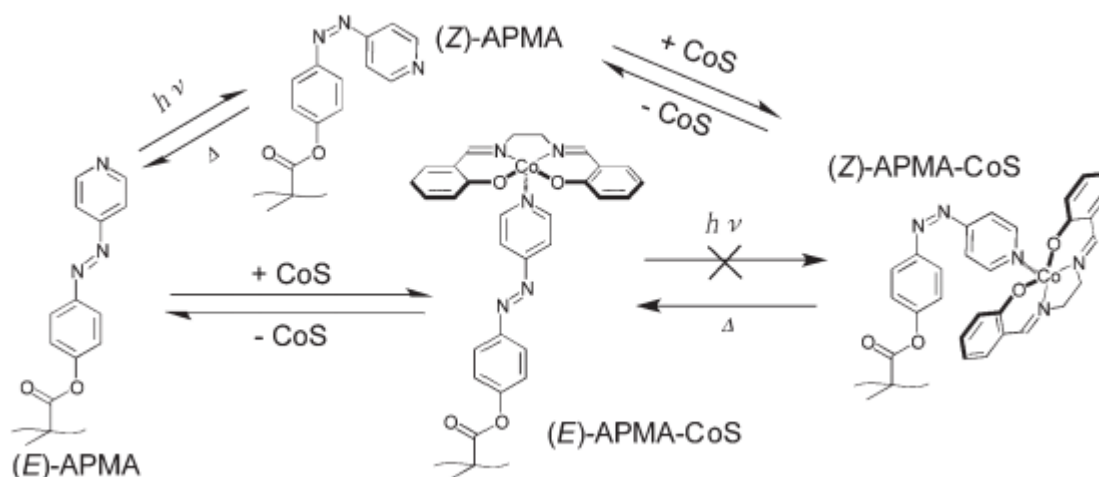


Схема 6. Координація фрагментів кополімеру до CoS та відповідна E/Z ізомеризація при дії світла

Також видно як змінюється крива нагрівання та охолодження полімеру [11], в залежності від комплексу із оцтовою, капроною та декановою кислотами. Сам по собі полімер аморфний, тільки має  $T_c$  при  $40^\circ\text{C}$ , а в комплексі із кислотами він утворює рідкокристалічну фазу. З графіку видно температуру плавлення та тверднення. Зі збільшенням довжини ланцюга кислоти видно що комплекси з ними можна нагрівати та охолоджувати полімер без зміни в поведінці фазового переходу.

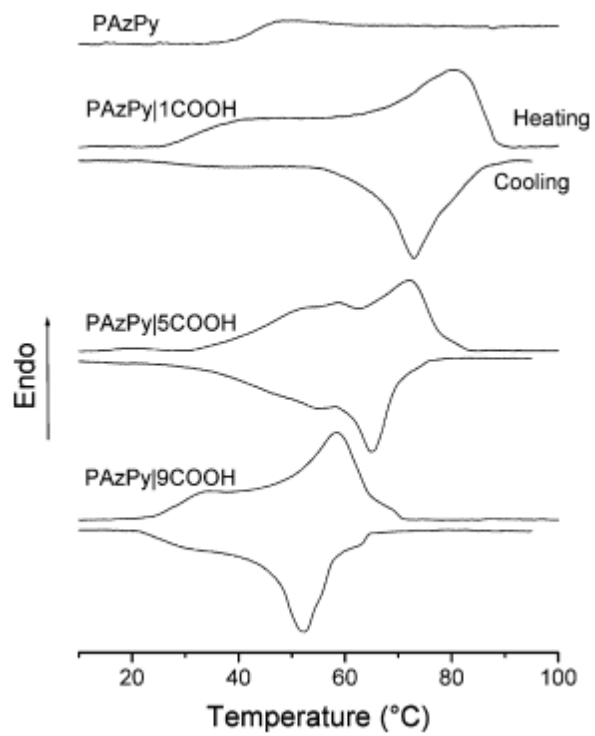


Рис. 2. Криві нагрівання та охолодження полімеру та його комплексів із трьома аліфатичними кислотами

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 2.1 Методика синтезу метакрилату 4-[(е)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу

Синтез метакрилату відповідного фенолу відбувався наступним чином: спочатку отримували діазеніл із фенолу та 4-амінопіридину реакцією діазотування (схема 1.1), а потім його ацилювали хлорангідридом метакрилової кислоти (схема 1.2).

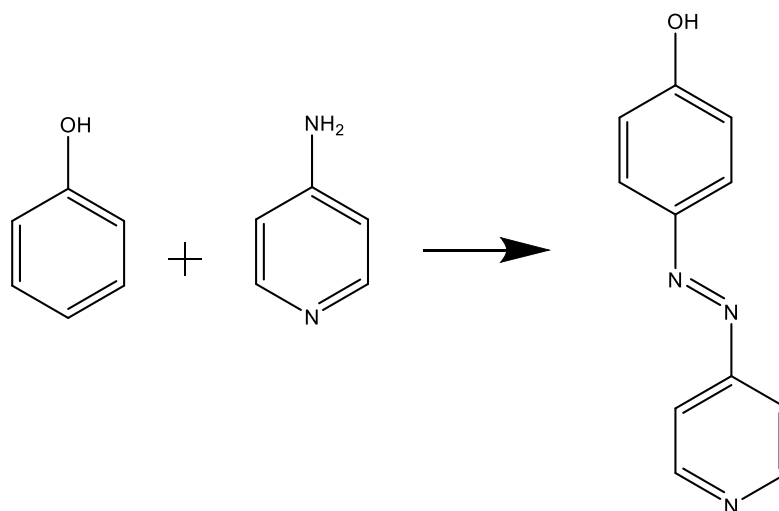


Схема 7 Синтез 4-[(е)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу

Синтез проводився із 4-амінопіридином та фенолом у присутності нітриту натрію та хлоридної кислоти реакцією діазотування. Кінцевий мономер отримали реакцією ацилювання отриманого фенолу із хлорангідридом метакрилової кислоти

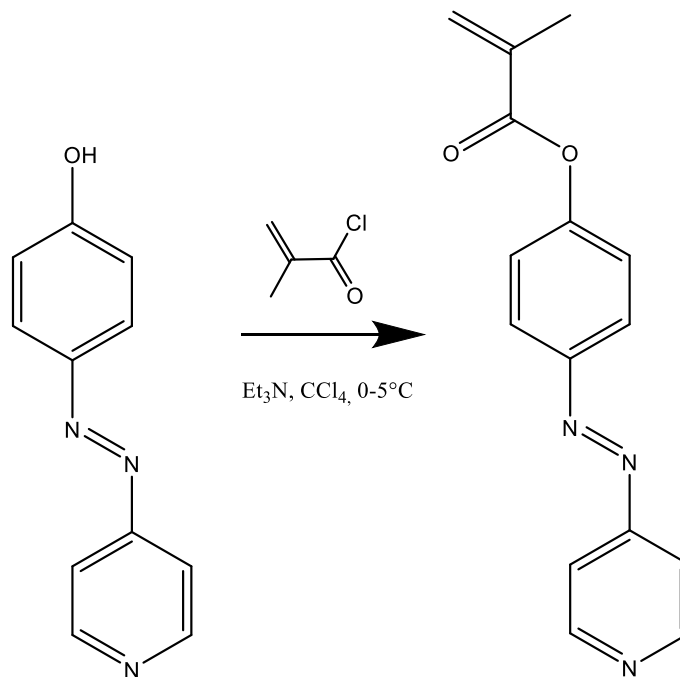


Схема 8 Синтез метакрилату 4-[(*e*)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу

*Синтез 4-[(*e*)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу*

В колбі на 100 мл розчинити 1,5 г (0,016 ммоль) 4-амінопіридину в 12 мл 7.5 молярній соляній кислоті. Окремо готують розчин 10 мл 10% NaOH, 1,25 г (0,013 ммоль) фенолу та 1 г (0,014 ммоль) NaNO<sub>2</sub> і отриману суміш при 8°C прикачують до розчину 4-амінопіридину. Отриманий продукт фільтрують після прикапування та промивають водою, а осад висушують. Отримують 0,6 г червоного осаду. Вихід 20%

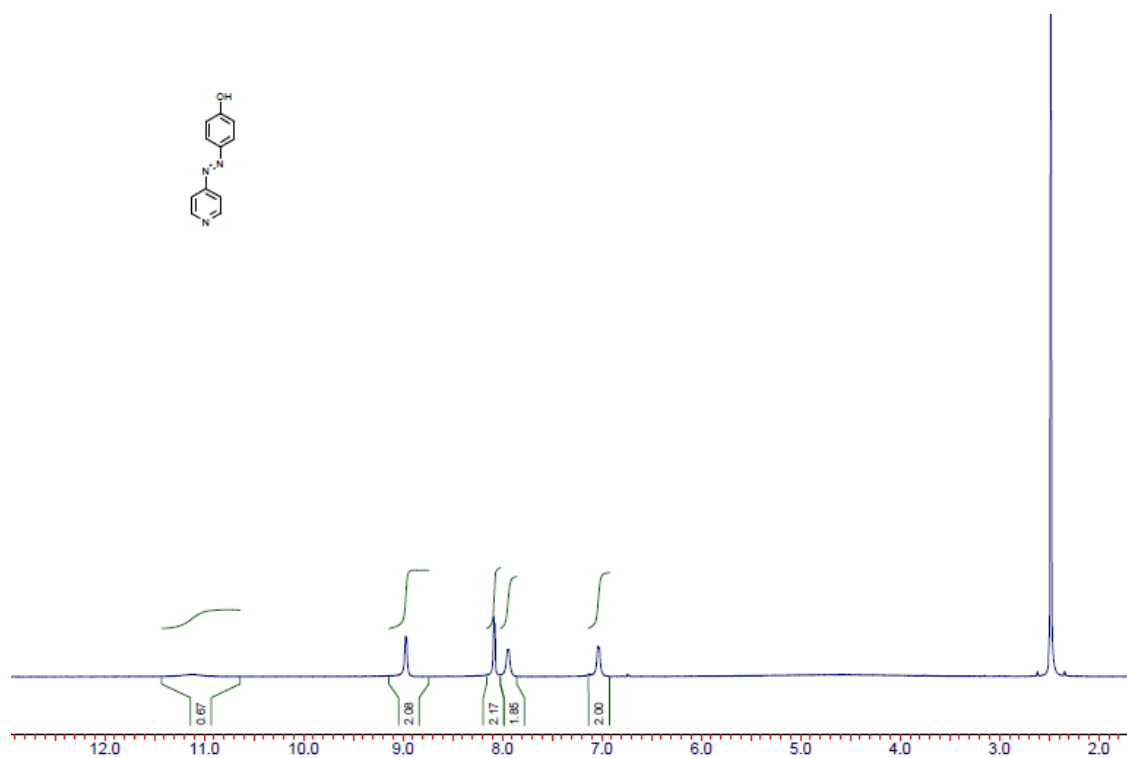


Рис 3. ПМР спектр 4-[(e)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу

#### *Синтез метакрилату 4-[(e)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу*

В колбі на 50 мл розчинити 0,6 г (3 ммоль) 4-[(e)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу в тетрахлоретані, додають 0,36 г (3,6 ммоль) триетиламіну та прикапають при охолодженні 0-5°C додають 0,4 г (3,6 ммоль) хлорангідриду метакрилової кислоти. Потім отриману суміш перемішують протягом 24 годин. Після цього реакційну суміш промивають 2Н розчином хлоридної кислоти, потім промивають насиченим розчином гідрокарбонату натрію. Далі отриманий розчин упарюють при пониженому тиску, висушують та отримують осад червоного кольору масою 0,16 г. Вихід 20%

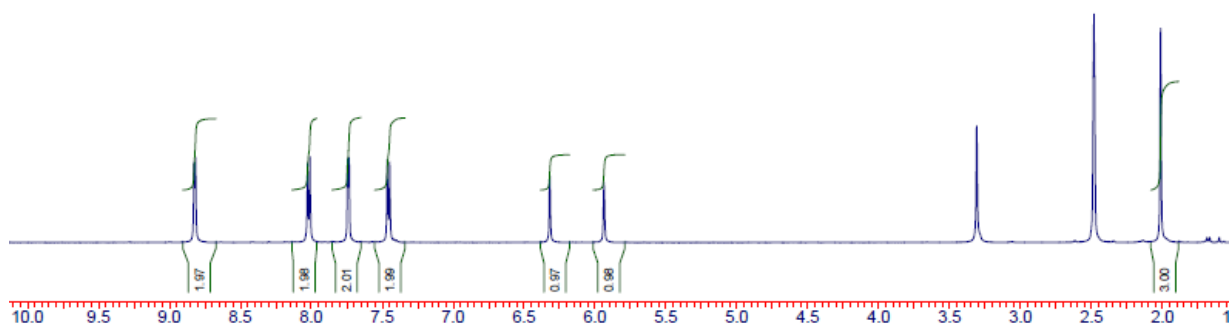
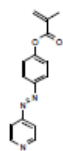


Рис 4. ПРМ спектр метакрилату 4-[(*e*)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу

## 2.2 Методика синтезу метакрилату 4-[(е)-(піридин-4-іліміно)метил]фенолу

Також були спроби синтезу метакрилату 4-[(е)-(піридин-4-іліміно)метил]фенолу (схема 2.1), але всі вони були марні так як не виходили на стадії отримання 4-[(е)-(піридин-4-іліміно)метил]фенолу (схема 2.2). Спроби синтезу даної речовини Шифа були здійснені в етиловому спирті, оцтовій кислоті, толуолі за різних умов.

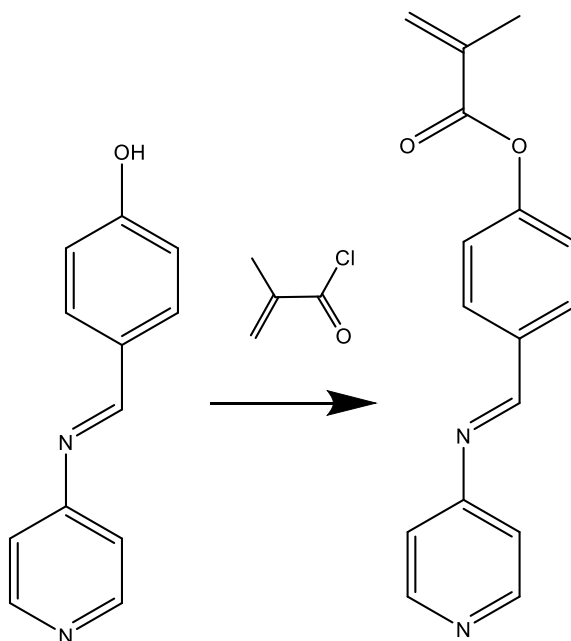


Схема 9 синтезу метакрилату 4-[(е)-(піридин-4-іліміно)метил]фенолу

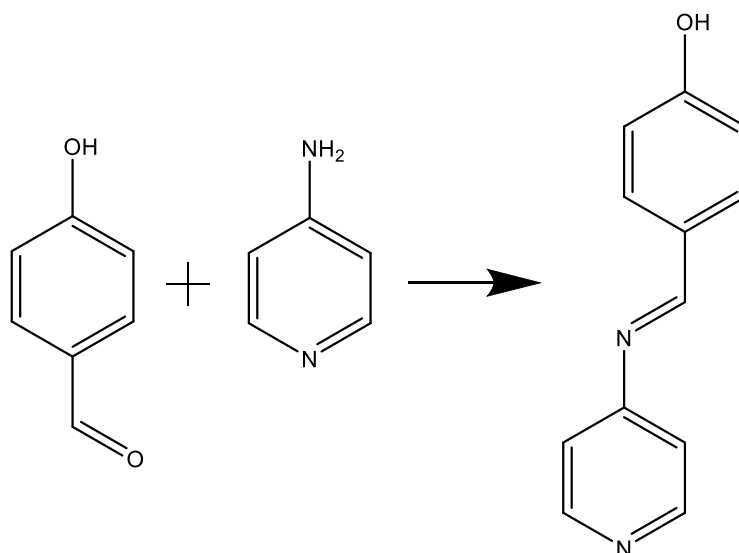


Схема синтезу 4-[(*e*)- (піридин-4-іліміно)метил]фенолу

*Синтез 4-[(*e*)- (піридин-4-іліміно)метил]фенолу*

В колбі на 100 мл зі зворотним холодильником розчинили в 50 мл оцтової кислоти [7] 1,22 г (10 ммоль) 4-гідроксибензальдегіду та 0,95 г (10 ммоль) 4-амінопіридину. Отриману суміш гріли при 117°C 15 годин. Реакційну суміш охолодили та упарили при пониженому тиску на ротаційному випаровувачі. Отримали в'язку оранжеву речовину. В ПМР спектрі бажаного продукту не було виявлено.

Також було проведено наступні спроби синтезу: 1) в етанолі, 2) в етанолі із кількома краплями оцтової кислоти для рН 4-5, 3) в толуолі, 4) в толуолі з кількома краплями оцтової кислоти і рН 4-5. Крім цього була спроба синтезу в толуолі із пара толуол сульфоновною кислотою.

1) В колбі на 100 мл зі зворотним холодильником розчинили в 50 мл етанолу [5] 1,22 г (10 ммоль) 4-гідроксибензальдегіду та 0,95 г (10 ммоль) 4-амінопіридину. Отриману суміш гріли при 78°C 15 годин. Реакційну суміш охолодили та упарили при пониженому тиску на ротаційному випаровувачі. Отримали в'язку оранжеву речовину. Також для контролю відбирали аліквоти через 4 години кип'ятіння реакційної суміші.

2) В колбі на 100 мл зі зворотним холодильником розчинили в 50 мл етанолу 1,22 г (10 ммоль) 4-гідроксибензальдегіду та 0,95 г (10 ммоль) 4-амінопіридину та додали кілька крапель оцтової кислоти [4] для рН 4-5. Отриману суміш гріли при 110°C 15 годин. Реакційну суміш охолодили та упарили при пониженому тиску на ротаційному випаровувачі. Отримали в'язку оранжеву речовину. Також для контролю відбирали аліквоти через 4 години кип'ятіння реакційної суміші.

3) В колбі на 100 мл зі зворотним холодильником розчинили в 50 мл толуолу [6] 1,22 г (10 ммоль) 4-гідроксибензальдегіду та 0,95 г (10 ммоль) 4-амінопіридину та отриману суміш гріли при 110°C 24 години. Реакційну суміш охолодили та упарили при пониженому тиску на ротаційному випаровувачі. Отримали жовтий осад. Також для контролю відбирали аліквоти через 4 години кип'ятіння реакційної суміші.

4) В колбі на 100 мл зі зворотним холодильником розчинили в 50 мл толуолу 1,46 г (12 ммоль) 4-гідроксибензальдегіду, 0,95 г (10 ммоль) 4-амінопіридину та 0,03 г (0,2 ммоль) пара толуолсульфонової кислоти [6]. Отриману суміш гріли при 110°C 24 годин із приладом Діна-Старка. Після охолодження суміші в колбі випав осад який відфільтрували, промити толуолом та висушили.

У всіх випадках здійснювався контроль проходження реакції за допомогою ПМР спектроскопії під час якого не було виявлено слідів продукту в реакції в жодному з випадків.

## РОЗДІЛ 3

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

В ході роботи було отримано метакрилат 4-[(e)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу. Будову якого довели спектроскопічно. Але виникла проблема із малими виходами реакції так як на всіх стадіях продукти добре розчинні в різних розчинниках і при очищенні частина продукту розчиняється і йде разом з домішками. Під час оформлення літературного пошуку було з'ясовано що мономер отриманий здатен до E/Z ізомеризації під дією світла, що може бути використано для подальших досліджень.

Також в спробах отримати метакрилат 4-[(e)-(піридин-4-іліміно)метил]фенолу на першій стадії отримання 4-[(e)-(піридин-4-іліміно)метил]фенолу було отримано негативний результат так як основи Шиффа не вийшли і в реакціях не було слідів продуктів.

## ВИСНОВКИ

Дана робота була присвячена отриманню та вивченню властивостей нових метакрилових мономерів як перспективних матеріалів для подальших досліджень

1. Проведено спроби синтезу 4-[(E)- (піридин-4-іліміно)метил]фенолу які не дали бажаного результату.
2. Синтезовано 4-[(E)-піридин-4-їлдіазеніл]фенол та метакрилат 4-[(E)-піридин-4-їлдіазеніл]фенолу.
3. ПМР спектроскопією доведено будову синтезованих сполук.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. - Учеб. пособие для вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1990 - 560 с., ил.
- [2] Курц А.Л., Грандберг К.И., Сагинова Л.Г. - НИТРО - И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ (Методическое пособие для студентов III курса) Москва 1998 год
- [3] ПОЛИАЗОМЕТИНЫ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР) В.Н. ОВДЕНКО, В.Г. СЫРОМЯТНИКОВ, А.Ю. КОЛЕНДО. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ Т.3 (2017), №1, 6–31
- [4] Kaur, Pardeep, Sharma, Sunita, Gaba, Jyoti - Organic Preparations and Procedures International 2021, vol. 53, N3, p240-253
- [5] Joseph, Rani, G. Ayisha Bibin – Spectroscopy Letters, 2014, vol. 47. N2, p. 86-100
- [6] Scinopharm (Changshu) Pharmaceutical, LTD; Chen, Yi-Jing; Pikul Stanislav; KUO, Shen hun; CHU, Guo-dong WO2013/131484, 2013, A1. Location in Patent: Paragraph 0050
- [7] Datta Dhurbajyoti; Debnath Joy; Franzblau Scott G; Ghoch, Kalyan Sundar; Hari Natarian; Ma Rui; Rana SHiwani; Velappan Anand Babu – Bioorganic Chemistry, 2020, vol. 103, art. No. 104170
- [8] Wu Shaopeng; Zhu Xiaouqun, Yang Jinliang; Nie Jun – Chemical Communications, 2015, vol. 51, N26, p.5649-5651
- [9] The Procter&Gamble company; Smets Johan; Fernandez Prieto, Susana Smith; Steven Daryl; Underiner; Todd Laurence; Wos; John August, Huhn, =, Wolfgang Edgar; Frederick Heth; Giamberini. Marta Tylowski, Bartosh WO2013/22949, 2013, A1/ Location in patent: Page/Page column 72

[10] Suzuki, T., Moriya, T., Endo, R., & Iwasaki, N. (2017). A photo-responsive polymeric azopyridine ligand with metal-complexation sensitivity: application to coordination equilibrium studies on the polymer complexes of a cobalt(ii) Schiff base. *Polymer Chemistry*, 8(4), 761–768.

[11] Cui, L., & Zhao, Y. (2004). Azopyridine Side Chain Polymers: An Efficient Way To Prepare Photoactive Liquid Crystalline Materials through Self-Assembly. *Chemistry of Materials*, 16(11), 2076–2082.