

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Кабиша Артема Ростиславовича

**Синтез та дослідження нових метакрилових мономерів на основі  
піридинвмісних азометинів**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:  
д.х.н., проф. О.Ю. Колендо  
к.х.н., м.н.с. О.Г. Харченко

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 основ Шиффа.....	5
1.2. Біологічна активність основ Шиффа.....	10
1.3. Методи синтезу метакрилових мономерів (на основі фенолів).....	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
2.1. Очистка вихідних речовин і розчинників.....	18
2.2. Загальна схема синтезу.....	19
2.3. Синтез Синтез 4-[(Е)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (А <sub>1</sub> ).....	20
2.4. Синтез Синтез 3-[(Е)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (А <sub>2</sub> ).....	21
2.5. Синтез Синтез 4-[(Е)-(піридин-3-іліміно)метил]феніл 2-метилпроп-2 еноату (М <sub>1</sub> ).....	23
2.6. Синтез Синтез 3-[(Е)-(піридин-3-іліміно)метил]феніл 2-метилпроп-2- еноату (М <sub>2</sub> ).....	24
2.7.Спектральні дослідження синтезованих сполук.....	25
РОЗДІЛ 3. Обговорення результатів	
3.1 Дослідження кінетики гомополімеризації отриманих мономерів.....	28
3.2 Оцінка нелінійно-оптичних властивостей одержаних сполук .....	29
ВИСНОВКИ.....	33
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	34
ДОДАТКИ.....	36

## ВСТУП

Основи Шиффа, отримані з ароматичних амінів та ароматичних альдегідів, мають найрізноманітніші застосування у багатьох галузях, наприклад, біологічна, неорганічна та аналітична хімія. Застосування багатьох нових аналітичних приладів вимагає наявності органічних реагентів як незамінні сполуки вимірювальної системи. Вони використовуються, наприклад, в оптичних та електрохімічних датчиках, а також у різних хроматографічних методах, що дозволяють виявляти посилення вибіркості та чутливості. Серед органічних реагентів основи Шиффа мають чудові характеристики: структурна схожість з природними біологічними речовинами, відносно проста підготовка процедур та синтетичної гнучкості, що дозволяє проектувати відповідні структурні властивості. Основи Шиффа широко застосовуються для аналітичного визначення, використовуючи реакції конденсація первинних амінів та карбонільних сполук, в яких знаходиться азометиновий зв'язок (для визначення сполук з аміно- або карбонільною групою); з використанням комплексу реакції утворення (визначення амінів, карбонільних сполук та іонів металів); або використовуючи зміну їх спектроскопічних характеристик після зміни рН та розчинника (рН показників полярності розчинника). На жаль, більшість основ Шиффа є хімічно нестабільними, можуть бути в декількох таутомерних формах, гідролізувати або утворювати іонізовані види. Тому успішне застосування основ Шиффа вимагає ретельного вивчення їх характеристик.

## РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Основи Шиффа – важливий клас органічних сполук, який застосовують у медичній і фармацевтичній галузях. Це альдегідо- або кетоподібні сполуки, в яких карбонільна група замінена іміно- або азометиновою групою. Вони демонструють широкий спектр біологічної дії включаючи протигрибкову, антибактеріальну, протималарійну, антипроліферативну, протизапальну, протівірусні та жарознижуючі властивості. Багато комплексів основ Шиффа демонструють чудову каталітичну активність у різних реакціях. За останні кілька років було надруковано багато публікацій про їх застосування при гомо- та гетерогенному каталізі. Висока термічна та вологостійкість багатьох комплексів основ Шиффа були корисними атрибутами для їх застосування як каталізаторів у реакціях за участі високих температур. Розробка нових хіміотерапевтичних основ Шиффа та їх металевих комплексів зараз привертає увагу медичних хіміків [1,2].

Основи Шиффа це сполуки, які є дуже популярними лігандами, завдяки їх легкій координації з різноманітними іонами металів, що дозволило їх використовувати як каталізатори в різних асиметричних реакціях в координаційній хімії [3].

Основи Шиффа є важливими сполуками завдяки їх широкому спектру промислового застосування. Основи Шиффа використовуються при фотостабілізації полівінілхлориду, а також використовуються для захисту поліметилметакрилату від деградації і запобігають фоторозкладу полістиролу [4].

Доведено, що включення до молекул біологічно активного азометинового зв'язку ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) утворює сполуки з високим фармакологічним рівнем активності. Основи Шиффа представлені загальною формулою  $\text{RCH}=\text{NR}'$ , де  $-\text{C}=\text{N}-$  азометинова група. Колір основ Шиффа обумовлений наявністю цього зв'язку ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) і може змінюватися шляхом введення інших ауксохромних груп. Коли функціональні групи, такі як  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOH}$  присутні в цих лігандах у

відповідних положеннях, вони повинні бути потужними хелатними, біологічними та аналітичними реагентами. Сполуки, що містять азометинові групи є основними за своєю природою, оскільки атом N цієї групи має одну пару електронів і подвійний зв'язок має донорний характер. Основи Шиффа володіють обома типами водневого зв'язку, тобто внутрішньомолекулярним, а також міжмолекулярним. Основи Шиффа широко вивчаються і використовуються в галузі органічного синтезу та комплексоутворення іонів металів з приводу ряду причин: їх фізіологічна та фармакологічна активність дозволяє використання в іоноселективних методах в електродах при визначенні іонів важких металів у зразках навколишнього середовища; вилучення іонів металів, каталітичного застосування (наприклад, для епоксидування олефінів, циклопропанація алкенів, триметилсилиліацію кетонів, асиметричного окиснення метилфенілсульфідного енантіоселективного епоксидування силіленолу і розкриття кільця при полімеризації лактиду). В останні роки хіміками застосовувався кореляційний аналіз для вирішення впливу замісників у молекулі Шиффа за допомогою спектральних даних [5].

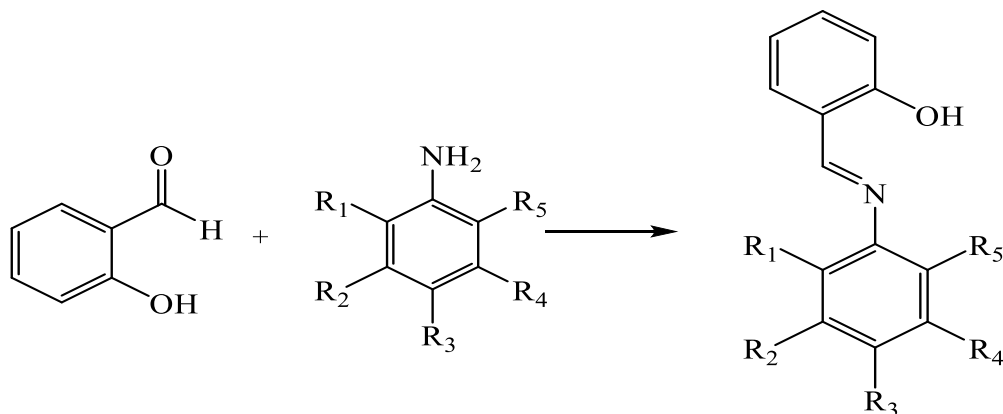
### **1.1 Методи синтезу основ Шиффа**

Основи Шиффа зазвичай утворюються шляхом конденсації первинного аміну та альдегіду, що передбачає використання органічних розчинників, таких як метанол, тетрагідрофуран (ТГФ) та 1,2-дихлоретан (DCE). Проведено порівняння трьох способів синтезу простої основи Шиффа, і виявлено, що мікрохвильове опромінення є найпростішим способом синтезу основ Шиффа [2].

У роботі [2] описано, що основи Шиффа синтезують конденсацією саліцилальдегіду (0,004 моль) з різними ароматичними амінами (2a-e), які представлені на схемі 1.1 (0,004 моль) у воді (10 мл) і суміш перемішують при температурі навколишнього середовища. За ходом реакції стежать методом ТШХ.

По завершенні реакції продукт відокремлюють як аморфний продукт жовтого кольору, який сушать і перекристалізують з метанолу. Отримують продукт з виходом 85%

Схема 1.1



де (2a)  $R_1=F$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=F$ ,  $R_4=H$ ,  $R_5=H$

(2b)  $R_1=H$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=Cl$ ,  $R_4=H$ ,  $R_5=H$

(2c)  $R_1=F$ ,  $R_2=F$ ,  $R_3=F$ ,  $R_4=F$ ,  $R_5=H$

(2d)  $R_1=H$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=Br$ ,  $R_4=H$ ,  $R_5=H$

(2e)  $R_1=H$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=F$ ,  $R_4=H$ ,  $R_5=H$

### Мікрохвильовий метод

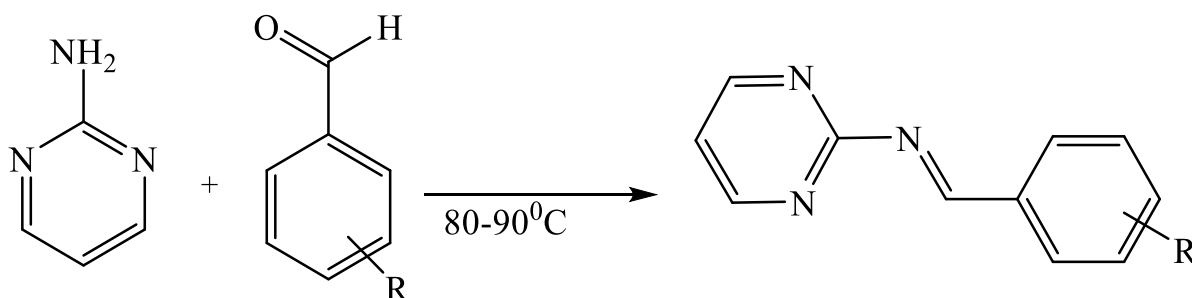
Синтез проводять за методикою: суміш саліцилальдегіду (0,004 моль) і заміщених ароматичних амінів (2a-e), які представлені на схемі 1.1 (0,004 моль) у воді (1 мл) піддають дії мікрохвильового опромінення при 200 Вт приблизно 30с – 2хв. Хід реакції контролюють за допомогою ТШХ. Після завершення реакції твердий продукт був отриманий з реакційної суміші, яку фільтрували і перекристалізували з метанолу [2].

### Синтез основ Шиффа на основі 2-амінопіримідину

Отримання азометинів на основі 2-амінопіримідину проводять наступним чином: еквімолярні кількості 2-амінопіримідину (0,01 моль), заміщеного

бензальдегіду (0,01 моль) і 0,5 мл оцтової кислоти кип'яють із зворотним холодильником протягом 3 годин у 20 мл абсолютного етанолу (схема 1.2). Завершення реакції постійно контролюють за допомогою ТШХ. Отриману суміш охолоджують до кімнатної температури. Потім отриманий осад фільтрують і кілька разів промивають холодною водою. Отримують продукт як жовту тверду речовину. Неочищений продукт перекристалізують з етанолу і отримують безбарвні кристали [5].

Схема 1.2

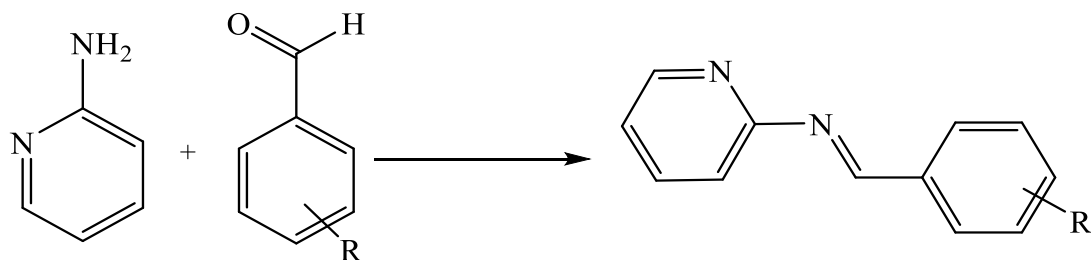


де R = H, 3-Br, 4-Br, 3-Cl, 4-Cl, 4-F, 4-CH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>

### Синтез основ Шиффа на основі 2-амінопіридину

Суміш 2-амінопіридину 3 (1 ммоль), BF<sub>3</sub>: 50% MeOH (10 крапель) та відповідний аренальдегід (1 ммоль) у толуолі (30 мл) нагрівають при 110° С із насадкою Діна – Старка. За перебігом реакції слідкують за допомогою ТШХ. Органічний шар промивають насиченим розчином NaHCO<sub>3</sub> (3 x 30 мл), сушать над MgSO<sub>4</sub> і концентрують, отримуючи продукти (схема 1.3). При необхідності сполуки промивають гарячим розчином гексан: етилацетат (9: 1) для отримання чистих продуктів [6].

Схема 1.3

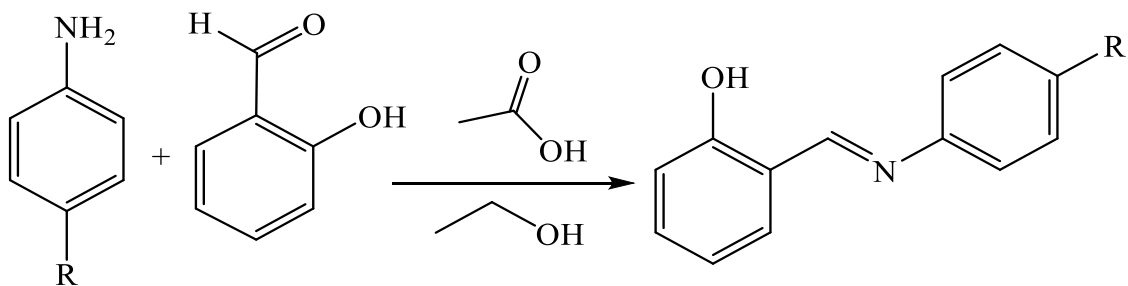


де  $R = \text{NO}_2, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2, 3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}, 3,4\text{-F}, 2,3,4\text{-OCH}_3$

### Синтез основ Шиффа на основі заміщеного аніліну

Розчин заміщеного аніліну (0,001 моль) в абсолютному етанолі (30 мл) повільно додають до розчину альдегіду (0,001 моль) в абсолютному етанолі (20 мл). Реакційну суміш кип'ячать із зворотним холодильником протягом 12 год (схема 1.4). Після охолодження утворився осад, який збирають фільтруванням, потім промивають холодним етанолом і перекристалізують з етанолу [4].

Схема 1.4



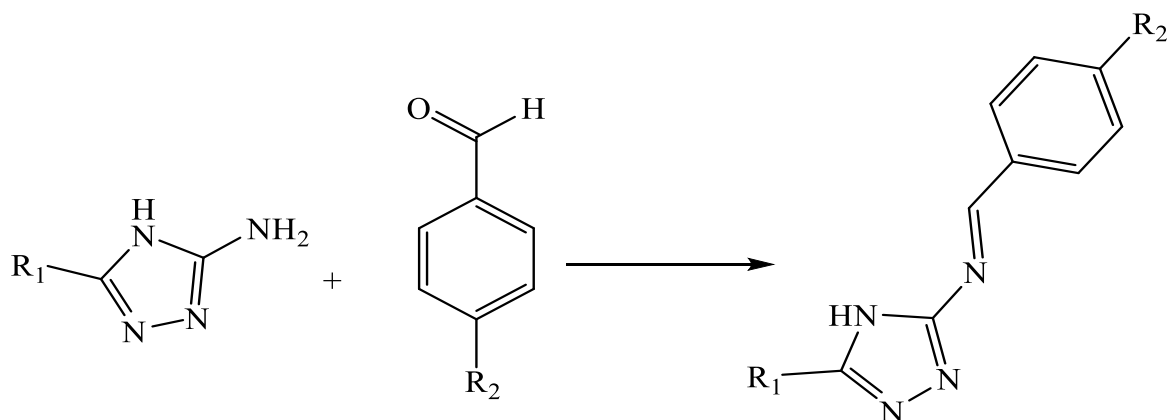
де  $R = 4\text{-NO}_2, 4\text{-Br}, 4\text{-H}, 4\text{-N(CH}_3)_2$

### Синтез основ Шиффа на основі аміно-1,2,4-триазолів

Отримання нових основ Шиффа на основі аміно-триазолів проводили за схемою: еквімолярна суміш аміно-1,2,4-триазолів (10 ммоль) та відповідних альдегідів (10 ммоль) у метанолі (40 мл) кип'ячать із зворотним холодильником протягом 5 год (схема 1.5). Завершення реакції контролювали за допомогою TLC. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури і фільтрували. Через

годину, з розчину отримували тверді продукти. Отримані продукти перекристалізували з гарячого етанолу [7].

Схема 1.5

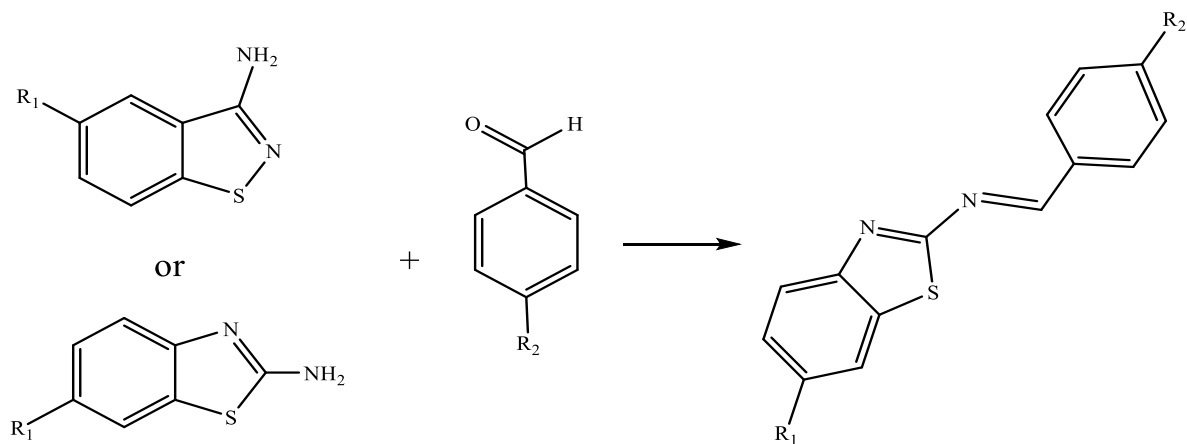


де R<sub>1</sub>= 4-H, 1-H, 5-SO<sub>2</sub>Me R<sub>2</sub>=4-NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>

### Синтез основ Шиффа на основі тіазолів

АзOMETИНИ на основі тіазолів отримували за наступною методикою: розчин 5-метилбензоізотіазол-3-іламініу (5 ммоль) та відповідним чином заміщеного бензальдегіду (6 ммоль) у безводному бензолі (25 мл) кип'ятять із зворотним холодильником протягом 6 годин (схема 1.6). Суміш, витримана протягом ночі при кімнатній температурі, дала осад, який видаляли фільтруванням і очищали шляхом перекристалізації. Вихід реакції становив 91%, [8].

Схема 1.6



де R<sub>1</sub>= H, CH<sub>3</sub> R<sub>2</sub>= NO<sub>2</sub>, Cl, CH<sub>3</sub>, O-Ar.

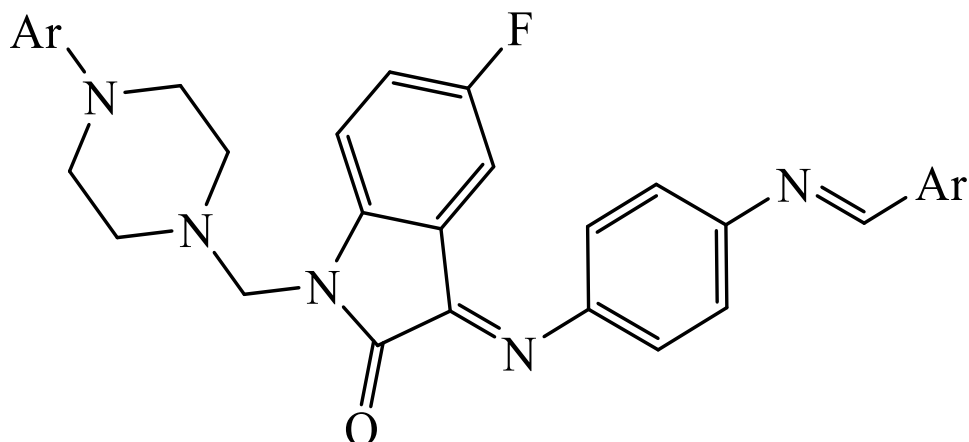
## 1.2 Біологічна активність основ Шиффа

Основи Шиффа відіграють важливу роль у функції багатьох білків, оскільки вони фіксують кофактори до апопротеїну. Інший клас білків, у яких основи Шиффа відіграють вирішальну роль включає ферменти, залежні від піридоксальфосфату (PLP), спільною рисою яких є те, що кофактор PLP пов'язаний через зв'язок основ Шиффа з бічним ланцюгом  $\alpha$ -лізину в апопротеїні, подібно до білків ретинілідену. Практично у всіх випадках каталіз заснований на розриві зв'язку основи Шиффа з метою отримання альдегіду. Таким чином, основа Шиффа між PLP і апопротеїном розщеплюється гідролізом і реформується після каталізу. Якщо іміновий зв'язок зменшується до того, як субстрат є пов'язаний, активність цих ферментів втрачається. Єдиний винятком цього класу білків є мальтодекстрин фосфорилаза, при якій основа Шиффа може бути відновлена без втрати активності, що аргументує зовсім інша функція кофактора під час каталізу в цьому випадку [7].

### Антибактеріальна активність комплексів основи Шиффа

Металеві комплекси основи Шиффа, отримані з 2-тіофену карбоксальдегід і 2-амінобензойної кислоти (HL) та Fe (III), Co (II), Ni (II), UO<sub>2</sub> (II) показали хорошу антибактеріальну активність проти кишкової палички, синьогнійної палички та *Staphylococcus pyogenes*. Комплекси Fe (III), Cu (II), Zn (II) та UO<sub>2</sub> (II) викликали гальмування росту колоній кишкової палички. Однак комплекси Fe (III), Co (II), Cu (II), Zn (II) та UO<sub>2</sub> (II) спеціалізуються на інгібуванні грампозитивних штамів бактерій (*Staphylococcus pyogenes* та *P. aeruginosa*). Прикладом є подібні основи Шиффа[2]

Схема 1.11



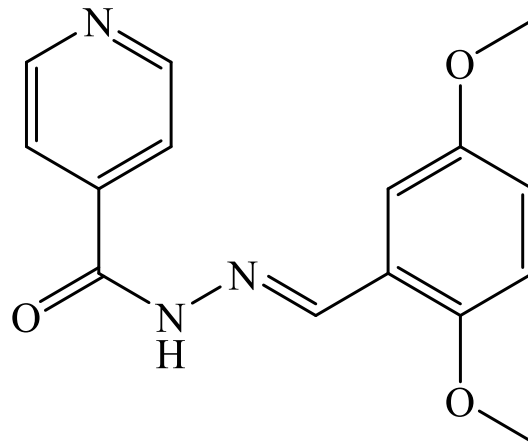
### **Протигрибкова активність комплексів основи Шиффа**

У роботі [2] досліджено протизапальну властивість синтезованих металевих комплексів Cu (II), Co (II), Ni (II) та Mn (II) з основами Шиффа, отримані з о-фталальдегіду та амінокислоти, а саме, гліцин L-аланін, L-фенілаланін. Встановлено, що комплекси з Cu (II) та Ni (II) проявляють гальмування до всіх досліджуваних мікроорганізмів. Однак комплекси Co (II) та Mn (II) виявляють менше інгібування, а комплекси VO (II) не мають жодної активності щодо мікроорганізмів [2].

### **Антидепресантна активність**

Основи Шиффа ізонікотиніолугідразони - були синтезовані шляхом мікрохвильового синтезу та обробки ультразвуком. Для синтезованих сполук досліджували антидепресантну та ноотропну дії. Показано, що досліджувані сполуки, заміщені нітро-, галогенними та диметокси-групами, виявляють значну антидепресантну та ноотропну активність. N-[(1Z)-(2,5диметоксифеніл)метиліден]піридин-4-карбогідразид проявляє найвищу антидепресантну активність. Структурну формулу цієї сполуки показано на схемі 1.12 [9].

Схема 1.12

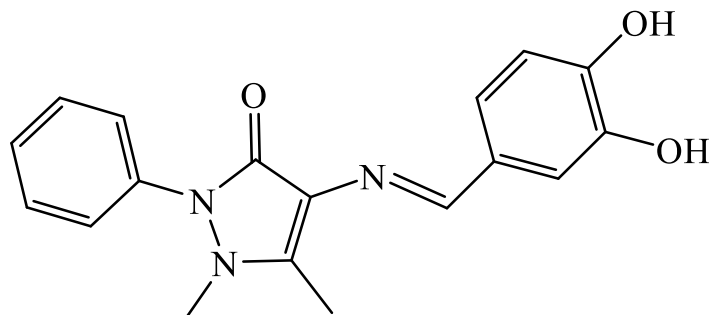


### Протизапальна та знеболююча дія.

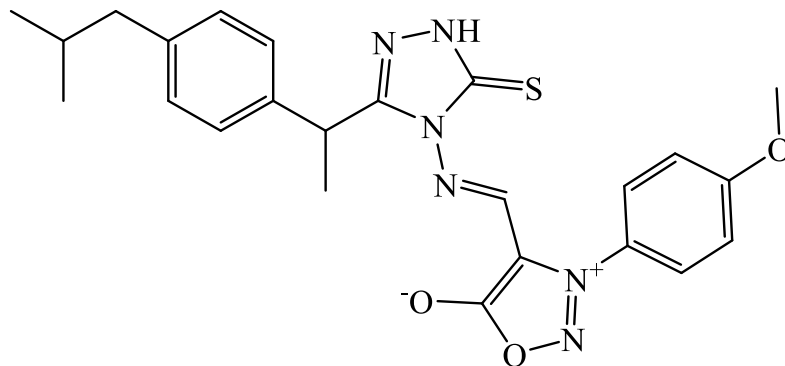
Нову серію основ Шиффа, що містять сиднон, 3-[1-(4-ізобутилфеніл) етил]-4-(3-заміщений-4-сидноніліден)аміно-5-меркапто-1,2,4-триазоли, було синтезовано та досліджено на їхню протизапальну та знеболювальну активність. Результати виявлені що ця сполука 24с, 3-[1-(4-ізобутилфеніл)етил]-4-[3-(панізил)-4-сидноніліден]аміно5-меркапто-1,2,4-триазол, виявляв хорошу протизапальну та знеболюючу активність. Сполука 25f (схема 1.13) виявилась найпотужнішим протизапальним засобом і антиоксидантом. Протизапальну активність сполуки 25f оцінювали з точки зору її потенціалу оксиду азоту (NO) інгібування продукції у попередньо оброблених LPS клітинах за допомогою методу Гриса[9].

Схема 1.13

Сполука 25f



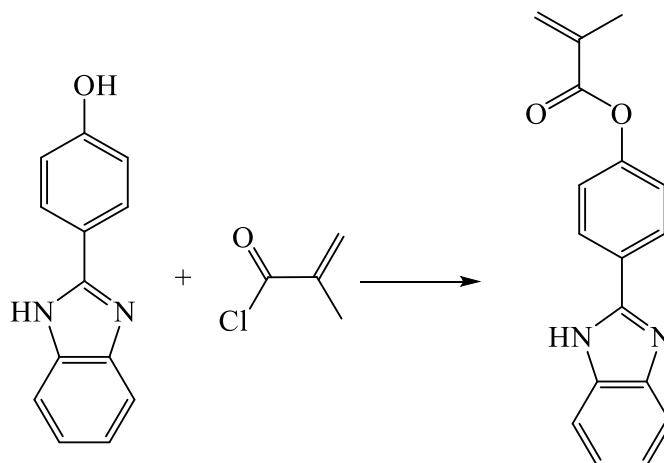
Сполука 24с



### Методи синтезу метакрилових мономерів (на основі фенолів)

Синтез 4-(1H-бензо імідазол-2-іл) фенілметакрилату: 4-(1H-бензо імідазол-2-іл) фенол (0,96 г, 4,5 ммоль) і триетиламін (1,5 мл) розчиняють в 30 мл абсолютного ТГФ в атмосфері азоту і перемішують на крижано-водяній бані протягом 30 хв (схема 1.7). По краплях додають метакрилоїлхлорид (ХМАК) (1,35 мл) у 4 мл абсолютного ТГФ у вищезазначену реакційну суміш. Потім розчин витримують протягом 36 год при кімнатній температурі. Розчинник випаровують при зниженому тиску, залишок розчиняють в 60 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  та органічний розчин тричі промивають водою. Неочищений продукт очищали колонковою хроматографією у системі етилацетат / петролейний ефір. Отримали білу тверду речовину, вихід становив 43,2%, [10].

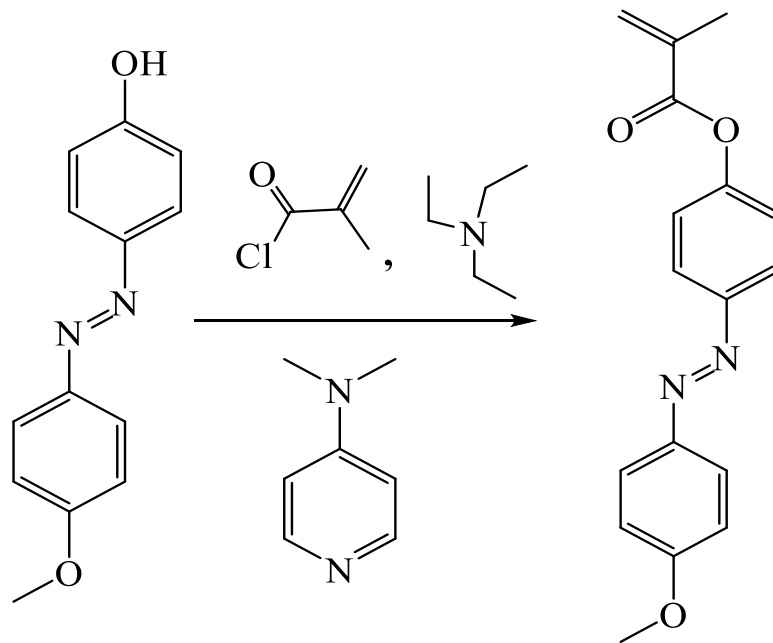
Схема 1.7



### Отримання метакрилового мономеру на основі азобензену

N, N-диметиламінопіридин (DMAP) (40 мг, 0,3 ммоль), триетиламін (1,06 г, 10,5 ммоль) і азобензен (1,14 г, 5 ммоль), розчиняють в 75 мл ТГФ (схема 1.8). Суміш охолоджують за допомогою льоду, і по краплях додають метакроїл хлорид (1,15 г, 11 ммоль). Отриманий червонуватий розчин перемішували при 0°C протягом 24 год. Далі реакційну суміш виливають у воду і осад збирають і перекристалізують з етанолу. Вихід 4-(метоксиазобензолу-4'-окси) метакрилату склав 52%; [11]

Схема 1.8

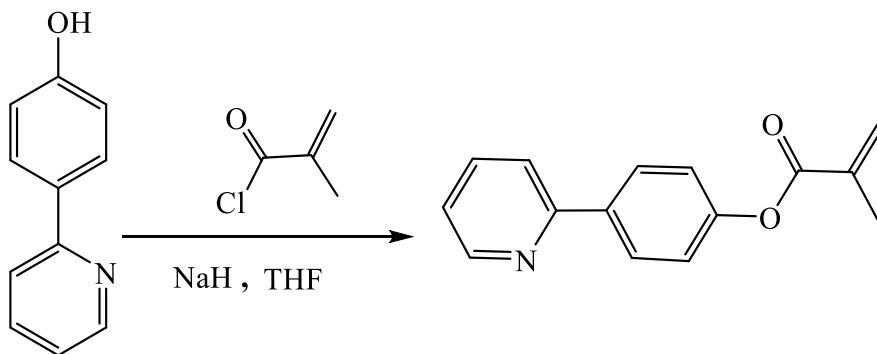


### Синтез метакрилових мономерів на основі фенолу

До розчину 2-(4-гідроксипеніл)піридину (100 мг, 0,58 ммоль) у ТГФ (20 мл) повільно додавали гідрид натрію (14 мг, 0,6 ммоль) при перемішуванні при 0 ° С протягом 30 хв. Потім метакрилоїлхлорид (90 мг, 0.86 ммоль) в ТГФ (1 мл) додавали в розчин протягом 6 год перемішуючи при кімнатній температурі (схема 1.9). Реакційну суміш виливали у воду (20 мл) і екстрагували етилацетатом (20

мл) тричі. Органічний шар сушили над  $MgSO_4$  і розчинник видаляли при пониженому тиску. Отриманий продукт очищали хроматографією на силікагелі з використанням дихлорметану як елюенту для отримання потрібного продукту (108 мг, 78%, жовта тверда речовина) [12].

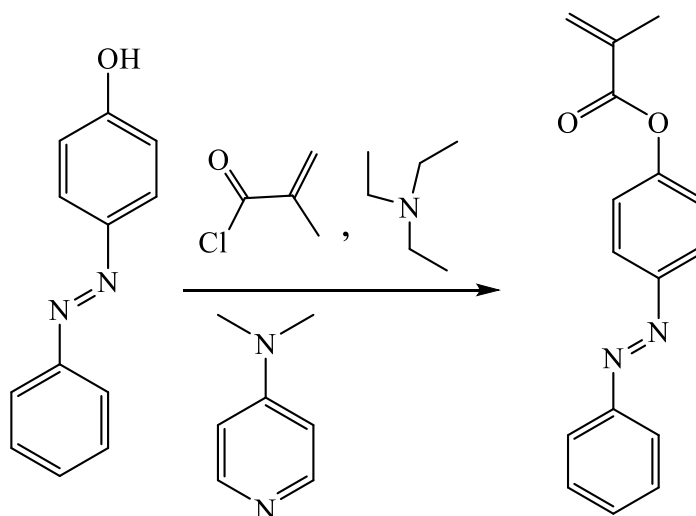
Схема 1.9



### Отримання метакрилових мономерів на основі фенолів

N, N-диметиламінопіридин DMAP (0,15 г, 1,0 ммоль), триетиламін (4,30 г, 42 ммоль) і вихідну азосполуку (3,96 г, 20 ммоль) розчиняють в 150 мл безводного ацетонітрилу та охолоджують на крижаній бані, отримують темно-червону суміш. Після додавання по краплях метакрилового хлориду (4,50 г, 40 ммоль) розчин перемішують при 40 °С протягом 24 год, а потім охолоджують до кімнатної температури (схема 1.10).

Схема 1.10



Після додавання насиченого розчину NaCl (50 мл) утворений осад збирають фільтруванням, промивають HCl і сушать ліофільною сушкою. Очищений метакриловий мономер збирають перекристалізацією з киплячої крижаної оцтової кислоти, отримуючи продукт з виходом 61,7%.

### 1.3 Застосування основ Шиффа

Основи Шиффа та їх металеві комплекси дуже важливі як каталізатори в різних біологічних системах, полімерних сполуках, барвниках та в лікарських препаратах.

Комплекси Co (II), Fe (III) та Ru (III) основ Шиффа на основі похідних гідроксибензальдегіду використовуються для окиснення циклогексану в циклогексанол і циклогексанон у присутності перекису водню. Найбільш ефективними каталізаторами є комплекси Fe (III) що незвично, оскільки загалом комплекси кобальту (II) мають більш високу активність щодо окиснення алкануів. Хром-саленові комплекси основ Шиффа є добре відомими каталізаторами як у гетерогенних, так і в гомогенних різних реакціях. Комплекси Ni (II) з бідентатними лігандами стають ефективними каталізаторами для олігомеризації олефінів у присутності активаторів. Широкий спектр комплексів кобальту (II) з основами Шиффа використовують як модель сполук для природного кисневого носія та для їх використання в сховищі O<sub>2</sub>, а також в органічних синтезах завдяки їх каталітичним властивостям в різних умовах.

АзOMETинові комплекси хрому надають кольори шкірі, пакетам для їжі, шерсті тощо. Деякі металеві комплекси основ Шиффа використовуються для масового фарбування поліволокна. Комплекс кобальту з основами Шиффа (саліцилальдегід з діаміном) має чудову світлостійкість і зберігається навіть у кислих газах (CO<sub>2</sub>). Комплекси перехідних металів з основами Шиффа діють як хромогенний реагент для визначення Ni в деяких природних зразках їжі.

Комплекси перехідних металів з 1,10-фенантроліном і 2,2-біпіридином використовуються для переробки нафти. Металеві комплекси на основі Шиффа, отримані з тетрадентату 1-фенілбутан-1,3-діонемоно-S-метилізотіосемікарбазону з о-гідроксибензальдегідом або його фенілазопохідні показали нелінійні оптичні (NLO) властивості. Порівняння між комплексами різних металів з однаковими фенілазозаміщеними лігандами вказувало, на те що NLO сильно залежить від електронної конфігурації металів. Комплекси цинку (II) з основами Шиффа можуть бути використані як ефективний випромінюючий шар. Крім того, також було показано, що комплекси цинку (II) з бензотіазолами, які є окисленими формами бензотіазолінів проявляють люмінесцентні властивості. Комплекси цинку (II) та кадмію (II) з основами Шиффа є новим класом люмінесцентних сполук. Важливими є амінокислотні комплекси основ Шиффа - похідні 2-гідрокси-1-нафтальдегідів завдяки їх використанню як радіопротекторів у ядерній галузі та медицині. Макроциклічні основи Шиффа мають багато основних біологічних функції, таких як фотосинтез та транспорт кисню в органах дихання [13].

## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1 Очистка вихідних речовин і розчинників

#### Етанол

Етанол переганяли при атмосферному тиску за температури кипіння 78-79°C/760 мм рт. ст..

Безбарвна прозора рідина.

#### Етилацетат

Побічними речовинами є оцтова кислота та етанол. Етилацетат сушать над карбонатом калію, фільтрують і переганяють. Середню фракцію знову переганяють над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Безбарвна прозора рідина.

#### Гексан

Спочатку розчинник сушать за допомогою безводного сульфату натрію, а потім кип'ятять гексан із зворотнім холодильником протягом декількох годин над натрієм і далі переганяють при нормальному тиску:

$$T_{\text{кип}} = 67-68 \text{ }^{\circ}\text{C} / 760 \text{ мм рт. ст.}$$

#### Дихлорметан

Розчинник промивають розбавленою сірчаною кислотою і потім сушать безводним сульфатом натрію і очищають перегонкою при атмосферному тиску. Безбарвна, прозора речовина.

#### Хлорангідрид метакрилової кислоти

Нагрівають метакрилову кислоту з надлишком хлористого бензоїлу при безперервному видаленні метакрилоїлхлориду із реакції. Далі сирий продукт переганяють при атмосферному тиску при  $T_{\text{кип}} = 95-97 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Безбарвна, прозора рідина, з дуже характерним запахом.

## Азо-біс-ізобутиронітрил

Азо-біс-ізобутиронітрил нагрівають в етиловому спирті до 40-60°C на масляній бані до отримання насиченого розчину. Нагрітий розчин відфільтровують. Азо-біс-ізобутиронітрил, який випав при охолодженні сушать за кімнатної температури. Це біла кристалічна речовина з  $T_{пл} = 103\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.2 Загальна схема синтезу

Синтез вихідних азометинів проводили в етанолі, а саме до розчину пара- або мета-бензальдегідів в етанолі поступово додавали розчин 3-амінопіридину в еквімолярному співвідношенні. Реакційну суміш нагрівали протягом 16 годин при постійному перемішуванні у етанолі. Перебіг реакції моніторили за допомогою ТШХ (тонкошарової хроматографії). Отримані основи Шиффа це яскраво забарвлені кристалічні речовини з високими температурами плавлення (схема 1.14). Структури отриманих азометинів були підтверджені методом ЯМР-спектроскопії в ДМСО- $d_6$  та за допомогою мас-спектроскопії в ДМСО- $d_6$ .

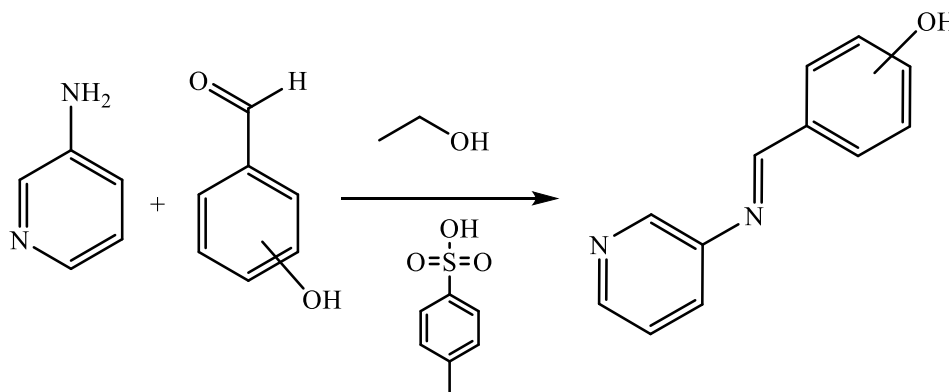


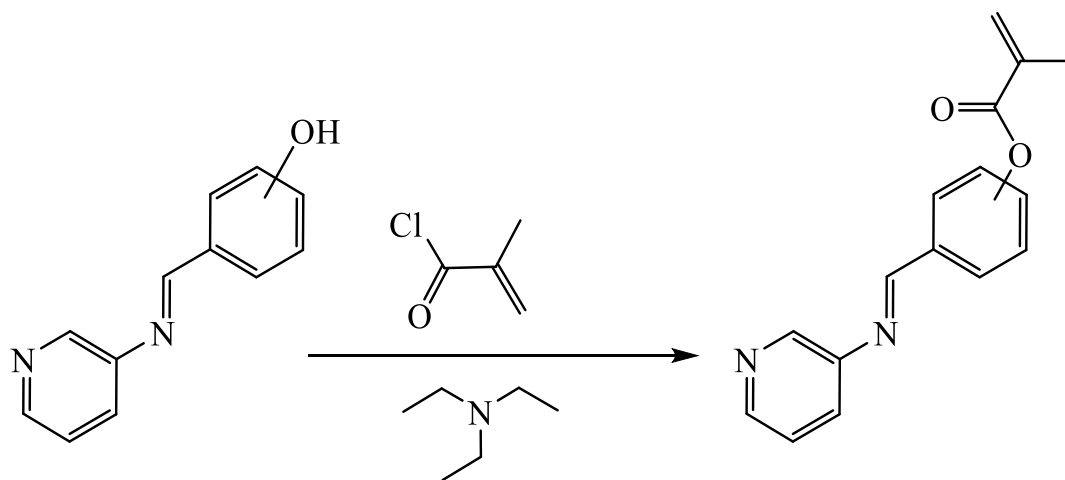
Схема 1.14

Синтез нових метакрилових мономерів проводили за схемою 1.15. До розчину вихідних азометинів в дихлорметані додавали надлишок триетиламіну (2 екв.) і залишали перемішуватися на 20 хвилин. Потім реакційну суміш охолоджували до 0°C і повільно додавали свіжоперегнаний хлорангідрид метакрилової кислоти ХМАК (1 екв.) щоб температура в реакторі не підіймалась

вище 5°C. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 3 годин. За швидкістю реакції слідкували за допомогою ТШХ.

Після проходження реакції розчинник видаляли у вакуумі. Отриманий залишок розчиняли в етилацетаті і промивали органічну фазу надлишком води, для того щоб позбутися від гідрохлориду триетиламіну, що утворився в процесі реакції. Органічний шар сушили над сульфатом натрію і видаляли розчинник.

Схема 1.15



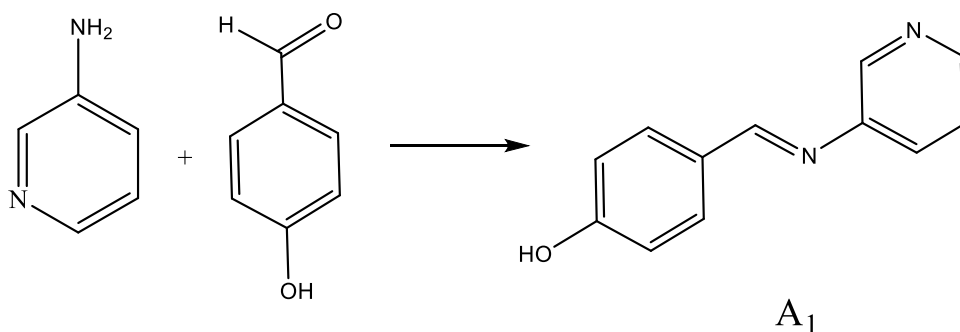
### 2.3 Синтез 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (A1)

В круглодонній колбі з магнітною мішалкою розчиняли 8,824 г (72,25 ммоль) вихідного 4-гідроксибензальдегіду в 80 мл абсолютного етанолу. Після чого при постійному перемішуванні додають 6,8 г (72,25 ммоль) вихідного 3-амінопіридину. Через 15 хвилин додають 0,124 г (0,72 ммоль) паратолуолсульфонової кислоти. Після чого додавали молекулярні сита A4 (склад: 1 Na<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2,0 ± 0,1 SiO<sub>2</sub> : x H<sub>2</sub>O) як водовіднімаючий агента. Реакційну суміш кип'ятять зі зворотнім холодильником протягом 16 годин, проходження реакції контролюють за допомогою ТШХ. Реакційну суміш фільтрують через фільтр Шота від залишків каталізатора і упарюють розчинник при пониженому тиску. Очистку отриманого 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (A1)

проводили наступним чином: виходячи з Rf на ТШХ, очистку проводили методом флеш-хроматографії на приладі “puriFlash XS520Plus”. В процесі реакції залишається 20% вихідних речовин (3-амінопіридин і пара-гідроксибензальдегід). Спершу ми наносимо речовину на SiO<sub>2</sub>, в співвідношенні 3:1 по масі (сілікагель : речовина), добре упарюємо елюент в якому розчинили основу Шиффа. Далі речовину, яку нанесли на сілікагель наносимо в колонку, заповнену чистим SiO<sub>2</sub>, і без вакууму "змочуємо" нашу колонку елюентом, і починаємо хроматографію. Елюент підбираємо виходячи з того як веде себе реакційна суміш на ТШХ. Спочатку гексаном вимивали з нашої суміші вихідний пара-бензальдегід, і починаємо елюювати в системі гексан : метилтретбутиловий ефір (МТВЕ). Зі збільшенням кількості МТВЕ до 50:50 починав вимиватись продукт. За даною методикою було очищено 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (A<sub>1</sub>) від вихідних речовин і різних смол.

Одержують 7,16 г світло-жовтих кристалів 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (схема 1.16). Вихід реакції становить 50%, T<sub>пл.</sub>=195-197°C.

Схема 1.16



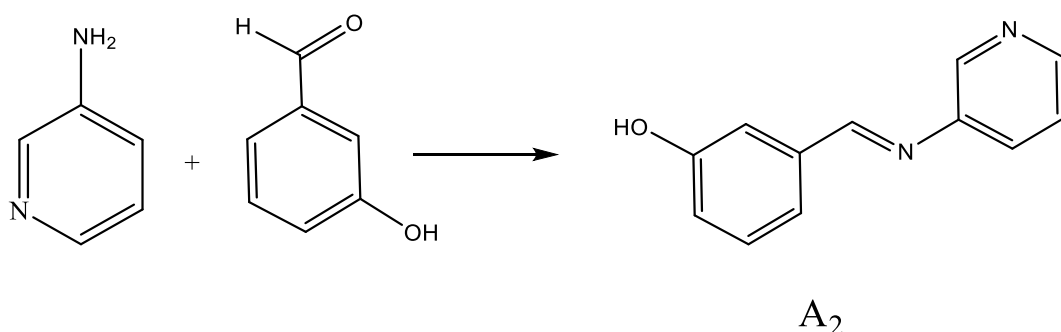
## 2.4 Синтез 3-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (A2)

В круглодонній колбі з магнітною мішалкою розчиняють 12,911 г (0,105 моль) вихідного 3-гідроксибензальдегіду в 100 мл абсолютного етанолу. Після чого при постійному перемішуванні додають 9,950 г (0,105 моль) вихідного 3-

амінопіридину. Через 15 хвилин додають 0,182 г (0.001 моль) пара-толуолсульфонової кислоти. Після чого додають молекулярні сита А4 (склад: 1 Na<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2,0 ± 0,1 SiO<sub>2</sub> : x H<sub>2</sub>O) як водовіднімаючий агент. Реакційну суміш кип'яють зі зворотнім холодильником протягом 12 годин, проходження реакції контролюють за допомогою ТШХ. Реакційну суміш фільтрують через фільтр Шота від залишків катализатора і упарюють розчинник при пониженому тиску. Очистку отриманого А<sub>2</sub> проводили наступним чином: виходячи з R<sub>f</sub> на ТШХ, очистку проводили методом флеш-хроматографії на приладі "puriFlash XS520Plus". В процесі реакції залишається 20% вихідних речовин (3-амінопіридин і мета-гідроксибензальдегід). Спершу ми наносимо речовину на SiO<sub>2</sub>, в співвідношенні 3:1 по масі (сілікагель:речовина), добре упарюємо елюент в якому розчинили основу Шиффа. Далі речовину, яку нанесли на сілікагель наносимо в колонку, заповнену чистим SiO<sub>2</sub>, і без вакууму "змочуємо" нашу колонку елюентом, і починаємо хроматографію. Елюент підбираємо виходячи з того як веде себе реакційна суміш на ТШХ. Спочатку гексаном вимивали з нашої суміші вихідний пара-бензальдегід, і починаємо елюювати в системі гексан : метилтретбутиловий ефір (МТВЕ). Зі збільшенням кількості МТВЕ до 60:40 починав вимиватись продукт. За даною методикою було очищено А<sub>2</sub> від вихідних речовин і різних смол.

Одержують 11 г жовтих кристалів 3-[(Е)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (схема 1.17). Вихід реакції становить 55%. Т<sub>пл.</sub>=145-146°C

Схема 1.17

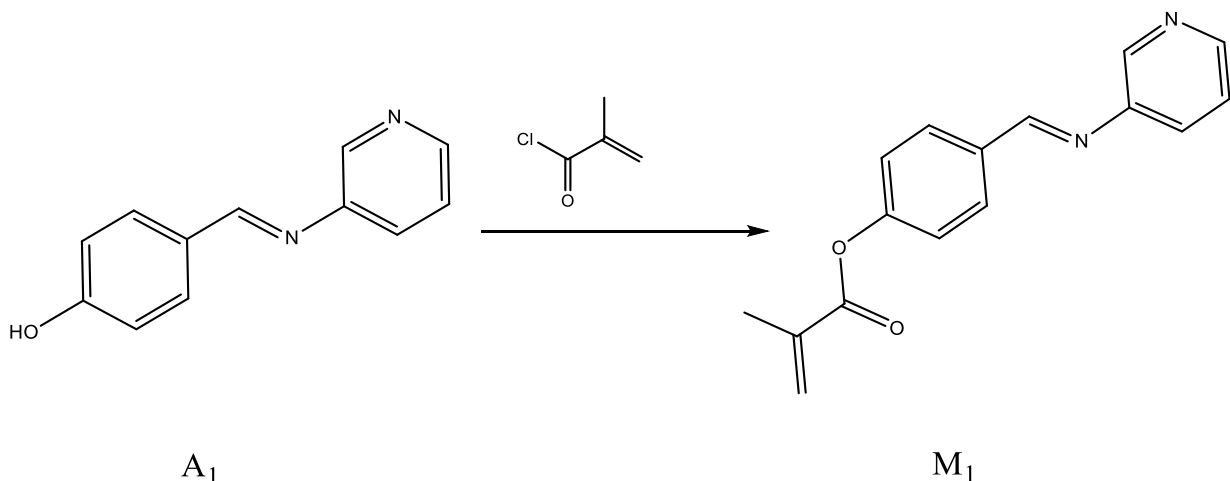


## 2.5 Синтез 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]феніл 2-метилпроп-2-еноату (M1)

В круглодонному реакторі з магнітною мішалкою розчиняють 0,8 г (4,04 ммоль) 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу в 5 мл хлористого метилену ( $\rho = 1,3266$ ), після чого додають 0,422 г (8,07 ммоль) триетиламіну ( $\rho = 0,726$ ). Отриманий розчин охолоджують до  $0^{\circ}\text{C}$  і поступово при інтенсивному перемішуванні додають 0,422 г (4,04 ммоль) ХМАК ( $\rho = 1,076$ ). Реакція повністю проходить за 1,5 години. Повноту перебігу ацилювання основи Шиффа контролюють за допомогою метода ТШХ. Після чого реакційну суміш упарюють на роторі при пониженому тиску і  $30^{\circ}\text{C}$ , для видалення розчинника. Отриманий сухий залишок розчиняють в етилацетаті і декілька разів промивають водою для видалення гідрохлориду триетиламіну з органічної фази. Органічну фазу сушать над сульфатом натрію. Після чого упарюють розчинник при пониженому тиску на роторі при  $45^{\circ}\text{C}$ . Очистку 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]феніл 2-метилпроп-2-еноату (M1) проводять методом флеш-хроматографії на приладі “puriFlash XS520Plus”. Наносять отриманий мономер на сілікагель, відділяють розчинник у вакуумі і наносили речовину в колону. Змочували нашу колону елюентом і починали хроматографію в системі гексан : метилтретбутиловий ефір. Мономер на відміну від основи основи Шиффа почав вимиватися при співвідношенні гексан : метилтретбутиловий ефір 80:20. Залишки основи Шиффа, гідрохлориду триетиламіну і різної смоли, залишилися на сілікагелі.

Одержали 0,65 г білого кристалічного порошку (схема 1.18) 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]феніл 2-метилпроп-2-еноату (M1) з  $T_{\text{пл.}}=84-85^{\circ}\text{C}$ . Вихід мономера становив 75%.

Схема 1.18

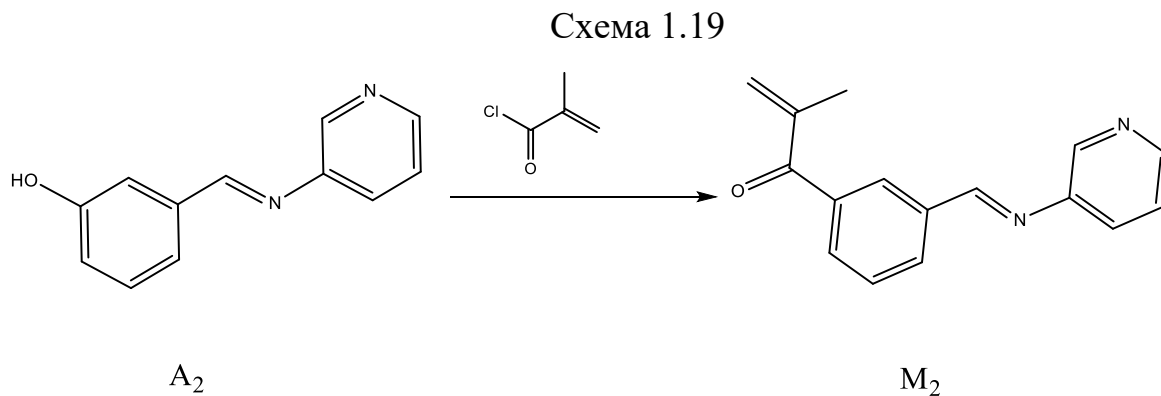


## 2.6 Синтез 3-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]феніл 2-метилпроп-2-еноату (M2)

В круглодонному реакторі з магнітною мішалкою розчиняють 2,5 г (12.61 ммоль) 3-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу в 15 мл хлористого метилену ( $\rho = 1,3266$ ) після чого додають 3,829 г (37,84 ммоль) триетиламіну ( $\rho = 0,726$ ). Отриманий розчин охолоджують до  $0^\circ\text{C}$  і поступово по краплям додають 1,318 г (12,61 ммоль) хлорангідрид метакрилової кислоти. Реакція повністю проходить за 3,5 години. Повноту перебігу реакції моніторили за допомогою ТШХ. Після чого реакційну суміш упарюють на роторі при пониженому тиску при  $30^\circ\text{C}$ , для видалення розчинника. Отриманий сухий залишок розчиняють в етилацетаті і декілька разів промивають насиченим сольовим розчином для видалення гідрохлориду триетиламіну з органічної фази. Органічну фазу сушать над сульфатом натрію. Після чого упарюють розчинник при пониженому тиску на роторі при  $35^\circ\text{C}$ . Отримають в'язку речовину червоного кольору. Очистку 3-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]феніл 2-метилпроп-2-еноату (M2) проводять методом флеш-хроматографії на приладі "puriFlash XS520Plus". Наносять отриманий мономер на сілікагель, відділяють розчинник у вакуумі і наносять речовину на колону. Змочували нашу колону елюентом і починали хроматографію в системі

гексан : метилтретбутиловий ефір. Мономер, на відміну від основи Шиффа, почав вимиватися при співвідношенні гексан : метилтретбутиловий ефір 90:10. Залишки основи Шиффа, гідрохлориду триетиламіну і різної смоли, залишилися на сілікагелі.

Вихід другого мономера становить 70% (схема 1.19), це світло-жовта в'язка рідина.

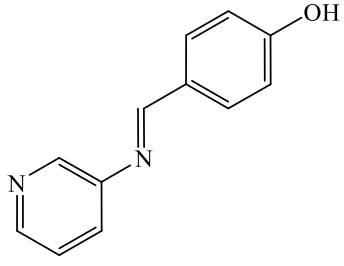
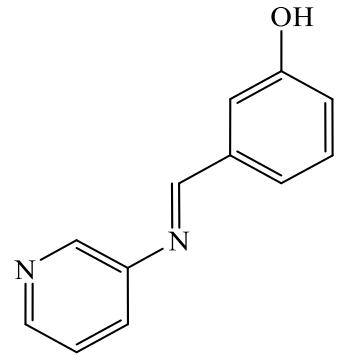
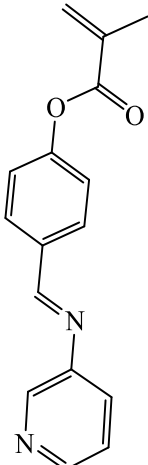


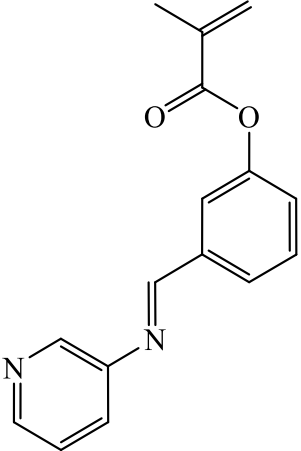
## 2.7 Спектральні дослідження синтезованих сполук

З метою доведення будови отриманих основ Шиффа і нових метакрилатів на їх основі було записано ПМР-спектри відповідних сполук. ПМР-спектри записані в ДМСО- $d_6$  відносно тетраметилсилану. Спектральні дані отриманих сполук наведено у таблиці 1.

Таблиця 1.

Шифр сполук и	Деякі фізичні властивості	Формула	Хім. зсуви
<b>A1</b>	Світло-жовтий кристалічний порошок, $T_{пл.}=195-$		7.35 м.ч. д (2H, 2Ar) 7.88 м.ч. кв (1H, 1Py) 8.08 м.ч. д (1H, 1Py) 8.26 м.ч. д (2H, 2Ar) 8.86 м.ч. м (2H, 2Py)

	197°C		8.97 м.ч. с (1H, 1=CH) 10.64-10.7 м.ч. с (1H, -OH)
<b>A2</b>	Білий кристалічний порошок, з T <sub>пл.</sub> =145-146°C		6.85 м.ч. д (2H, 2Ar) 7.45 м.ч. кв (1H, 1Py) 7.65 м.ч. д (1H, 1Py) 7.76 м.ч. д (2H, 2Ar) 8.35 м.ч. м (2H, 2Py) 8.55 м.ч. с (1H, 1=CH) 10.2-10.25 м.ч. с (1H, -OH)
<b>M1</b>	Блідно-жовтий кристалічний порошок, з t <sub>пл.</sub> =85°C		2.0 м.ч. с (3H, CH <sub>3</sub> ) 5.95 м.ч. (1H) та 6.33 м.ч. (1H), 2с (=CH <sub>2</sub> ) 7.35 м.ч. д (2H, 2Ar) 7.45 м.ч. кв (1H, 1Py) 7.73 м.ч. д (1H, 1Py) 8.03 м.ч. д (2H, 2Ar) 8.55 м.ч. м (2H, 2Py) 8.75 м.ч. с (1H, 1=CH)
	Жовта в'язка рідина		2.025 м.ч. с (3H, CH <sub>3</sub> ) 5.94 м.ч. (1H) та 6.34 м.ч. (1H), 2с (=CH <sub>2</sub> ) 7.45 м.ч. д (2H, 2Ar)

<b>M2</b>			<p>7.63 м.ч. кв (1H, 1Py)</p> <p>7.75 м.ч. м (2H, 2Ar)</p> <p>7.86 м.ч. д (1H, 1Py)</p> <p>8.5 м.ч. м (2H, 2Py)</p> <p>8.75 м.ч. с (1H, 1=CH)</p>
-----------	--	-----------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## РОЗДІЛ 3 . ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 3.1 Дослідження кінетики гомополімеризації отриманих мономерів

Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних метакрилатів  $M_1$  та  $M_2$  у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої гомополімеризації дилатометричним методом в 10% розчині диметилформаміду у присутності 1% АІБН як ініціатора в атмосфері аргону. Для порівняння проведено гомополімеризацію ФМА за тих самих умов.

На рисунку 1 наведено кінетичні криві гомополімеризації метакрилатів  $M_1$  (крива 1),  $M_2$  (крива 2), раніше синтезованих на нашій кафедрі 4[(піридин-4-ілметиліден)аміно]феніл 2-метакрилату –  $M_3$  (крива 3), 4-[(піридин-3-ілметиліден)аміно]феніл 2-метакрилату –  $M_4$  (крива 4) та фенілметакрилату (ФМА) (крива 5), для порівняння.

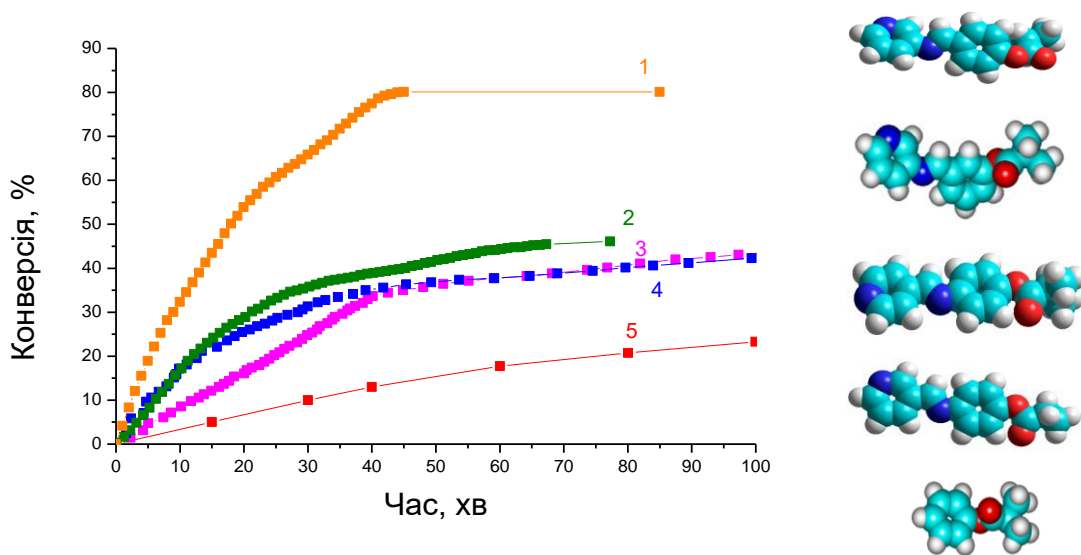


Рис. 1. Кінетичні криві радикальної гомополімеризації 10%-вих розчинів у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН в атмосфері аргону: 1-  $M_1$ , 2 -  $M_2$ , 3- 4[(піридин-4-ілметиліден)аміно]феніл 2-метакрилату,  $M_3$  4- 4-[(піридин-3-ілметиліден)аміно]феніл 2-метакрилату  $M_4$ , 5- фенілметакрилату.

За кінетичними кривими розраховано швидкості полімеризації та сумарні константи полімеризації (Таблиця 2).

Таблиця 2.

**Кінетичні параметри гомополімеризації 10 %-вих розчинів мономерів та ФМА**

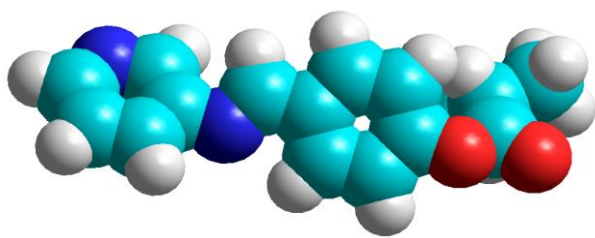
Мономер	М.М	Вихід за 80 хв, %	$V_p \times 10^4$ моль $\times$ л $^{-1}\times$ с $^{-1}$	$K_{\Sigma} \times 10^3$ , л $\times$ моль $^{-1}\times$ с $^{-1}$
<b>М3</b>	266	40	0,94	1,99
<b>М4</b>	266	41	0,56	1,19
<b>М1</b>	266	80	2,2	4,66
<b>М2</b>	266	46	1,08	2,29
<b>ФМА</b>	162	21	0,37	1,1

Як видно з рисунку та даних, наведених в таблиці, гомополімеризація нових піридинвмісних мономерів відбувається в два-чотири рази швидше, ніж незаміщеного фенілметакрилату і у випадку М<sub>1</sub> проходить до високих конверсій (80% за 80 хвилин).

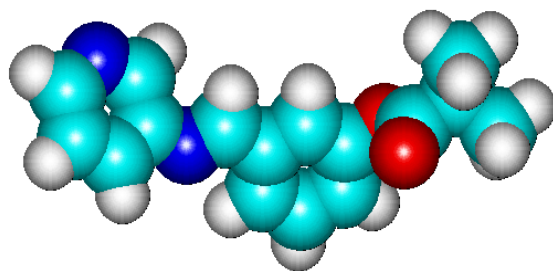
Метакрилати на основі м-амінопіридину (М<sub>1</sub> та М<sub>2</sub>) полімеризуються швидше, ніж раніше синтезовані метакрилати на основі альдегідів піридину (М<sub>3</sub> та М<sub>4</sub>) і ніж незаміщений фенілметакрилат.

### 3.2 Оцінка нелінійно-оптичних властивостей одержаних сполук

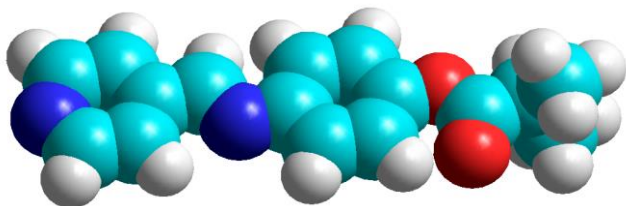
Для оцінки нелінійно-оптичних властивостей одержаних сполук було проведено квантово-хімічні розрахунки значень поляризуємості (альфа), першої (бета) і другої (гамма) гіперполяризуємості сполук М<sub>1</sub> – М<sub>4</sub> та п-похідної М<sub>5</sub> і відомої в нелінійній оптиці нітропохідної М<sub>6</sub>:



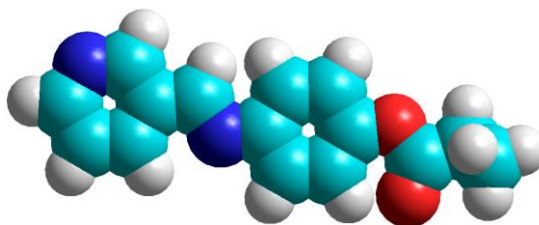
**M1**



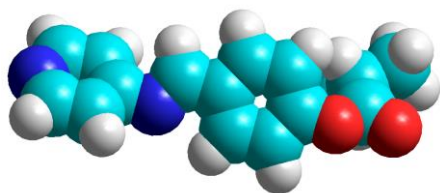
**M2**



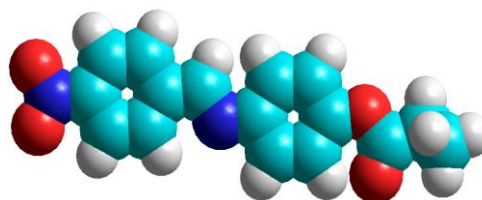
**M3**



**M4**



**M5**



**M6**

напівемпіричним методом PM3. Результати розрахунків наведено в таблиці 3.1. Для порівняння проведено розрахунки для азометинів з дзеркальною будовою азометинової групи, оскільки вони вивчались в попередніх дослідженнях і відомої класичної *p*-нітро похідної.

Аналізуючи дані розрахунків можна сказати, що:

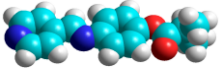
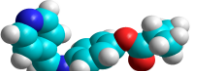
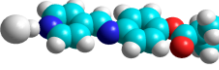
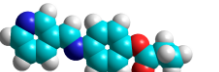

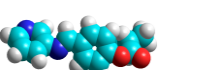
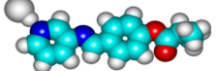
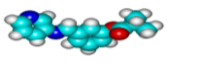
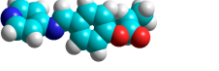
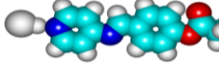
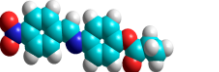
1. Оскільки значення обох гіперполяризуємостей, як *p*-, так і *m*-ізомерів для *Z*-форми набагато менші ніж для *E*-форми, при близьких значеннях поляризуємості, в таблиці наведено дані тільки для *E*-форми.

2. Ситезовані в роботі ізомерні азометини зі дзеркальною будовою азометинової групи мають більші значення генерації першої гармоніки, але менші

значення другої гармоніки ніж синтезовані раніше.

Таблиця 3

Таблиця3. Розраховані значення (PM3) поляризуємості (альфа), першої (бет а) і другої (гамма) гіперполяризуємості для E-ізомерів піридинвмісних азометинів.

Шифр сполуки	Ізомер	Дипольний момент, D $\mu$	Поляризуємість, ESU		
			isotropic $\alpha_0, *10^{-22}$	$\beta_{\text{tot}}, *10^{-30}$ (SHG)	$\gamma *10^{-35}$ (THG)
M3		4.79	0.63	5.01	6.23
Z- M3		1.45	0.62	2.08	1.50
M3*HCl		8.84	0.69	11.65	8.11
M4		3.05	0.64	3.29	6.61
M4*HCl		6.00	0.69	8.50	7.78
M1		2.73	0.63	7.58	5.45
M1*HCl		6.95	0.69	14.33	8.27
M2		1.79	0.63	4.57	3.92
M5		3.67	0.63	8.70	4.75
M5*HCl		7.94	0.69	17.8	8.63
M6		8.38	0.69	13.9	10.07

3. Протонування піридинового кільця дещо підвищує значення гамма поляризуємості та майже вдвічі підвищує значення дипольного моменту і значення бета поляризуємості.

4. м-похідні, як в бензольному, так і в піридиновому кільці менш перспективні для нелінійної оптики, ніж відповідні п-ізомери.

Таким чином показано, що найбільш перспективним є азометин на основі п-амінопіридину та п-гідроксибензальдегіду, нелінійно-оптичні властивості якого в протонованій формі наближуються до відомої класичної п-нітро похідної.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено літературний пошук методів синтезу та застосування основ Шиффа і методів синтезу метакрилових мономерів на основі фенолів.
2. Синтезовано основи Шиффа на основі мета- та пара-гідроксибензальдегіду та п-амінопіридину .
3. Синтезовано метакрилові мономери основ Шиффа на основі мета- та пара-гідроксибензальдегіду та п-амінопіридину
4. Очистку всіх синтезованих сполук проведено методом флеш-хроматографії на приладі “puriFlash XS520Plus”.
5. Будову всіх синтезованих сполук доведено методом ПМР-спектроскопії.
6. Вивчено кінетику радикальної термоініційованої гомополімеризації нових метакрилатів дилатометричним методом в 10% розчині диметилформаміду у присутності 1% АІБН як ініціатора в атмосфері аргону. Показано, що метакрилати на основі м-амінопіридину полімеризуються швидше, ніж раніше синтезовані метакрилати на основі альдегідів піридину і ніж незаміщений фенілметакрилат.
7. Квантово-хімічними розрахунками показано, що найбільш перспективним для нелінійної оптики є азометин на основі п-амінопіридину та п-гідроксибензальдегіду,

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Є. С. Пругло. Синтез і будова деяких нових основ Шиффа, похідних 2-((4-((R-бензиліден)аміно)-5-(2-фторфеніл)-4H-1,2,4-тріазол-3-іл)тіо)ацетогідразидів. Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики. Т. 11, №2(27). 2018. с. 132-136.
2. Ahmed M. Abu-Dief, Ibrahim M.A. Mohamed. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. 2015. с. 120-133.
3. Sunita Bhagat, Nutan Sharma, and Tejpal Singh Chundawat. Synthesis of Some Salicylaldehyde-Based Schiff Bases in Aqueous Medi. Journal of Chemistry. 2013. с. 1-3.
4. Zainab Hussain, Emad Yousif, Ahmed Ahmed and Ali Altaie. Synthesis and characterization of Schiff's bases of sulfamethoxazole. Organic and Medicinal Chemistry Letters. 2014. с. 1-4.
5. R. Senbagama, M. Rajarajana, R. Vijayakumara, V. Manikandana, S. Balajia, G. Vanangamudia,, G. Thirunarayana,b. Synthesis, spectral correlations and antimicrobial activities of 2-pyrimidine Schiff's bases. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy. 2015. с. 154-164.
6. Daniela P. Gouvêa, Valéria D.O. Bareño, 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. 2012. с. 1127-1131.
7. Aeysha Sultan, Mian Habib Ur Rehman, Noreen Sajjad, Ali Irfan, Irfan Ullah, Muhammad Mustaqeem, Muhammad Saleem, Syeda Laila Rubab, Muhammad Rafiq, Muhammad Khalid, Katarzyna Kotwica-Mojzych, Mariusz Mojzych. A facile sonochemical protocol for synthesis of 3-amino- and 4-amino-1,2,4-triazole derived Schiff bases as potential antibacterial agents. 2020. 1-16.

8. Paola Vicini,<sup>a,\*</sup> Athina Geronikaki,<sup>b</sup> Matteo Incerti,<sup>a</sup> Bernadetta Busonera,<sup>c</sup> Graziella Poni,<sup>c</sup> Carla Alba Cabras and Paolo La Collac. Synthesis and Biological Evaluation of Benzo[d]isothiazole, Benzothiazole and Thiazole Schiff Bases. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2003. p. 4785–4789.
9. Anu Kajal, Suman Bala, Sunil Kamboj, Neha Sharma, and Vipin Saini. Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore. *Journal of Catalysts*. 2013. p. 1-15.
10. Yingjuan Weia, Ningning Wangb, Donglin Lib, Guang Wangb, Yi Hea. Study on the fluorescence modulation of benzimidazole through energy transfer and photochromic isomerization in the pillararene-based supermolecular system. *Reactive and Functional Polymers*. 2019. p. 1-8.
11. Sakinah Mohd Alauddin, Nurul Fadhilah Kamalul Aripin, T.S. Velayutham, Irakli Chaganava, Alfonso Martinez-Felipe. The role of conductivity and molecular mobility on the photoanisotropic response of a new azo-polymer containing sulfonic groups. *Journal of Photochemistry & Photobiology*. 2019. p. 1-29.
12. Zhen Lua, Mingqin Shangguana, Xingzong Jiang, Peiyao Xub, Linxi Houa, Tao Wang. A water-soluble cyclometalated iridium (III) complex with fluorescent sensing capability for hypochlorite. *Dyes and Pigments*. 2019. p. 1-6.
13. Anant Prakash, Devjani Adhikari. Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review. *International Journal of ChemTech Research*. 2011. p. 1891-1896.

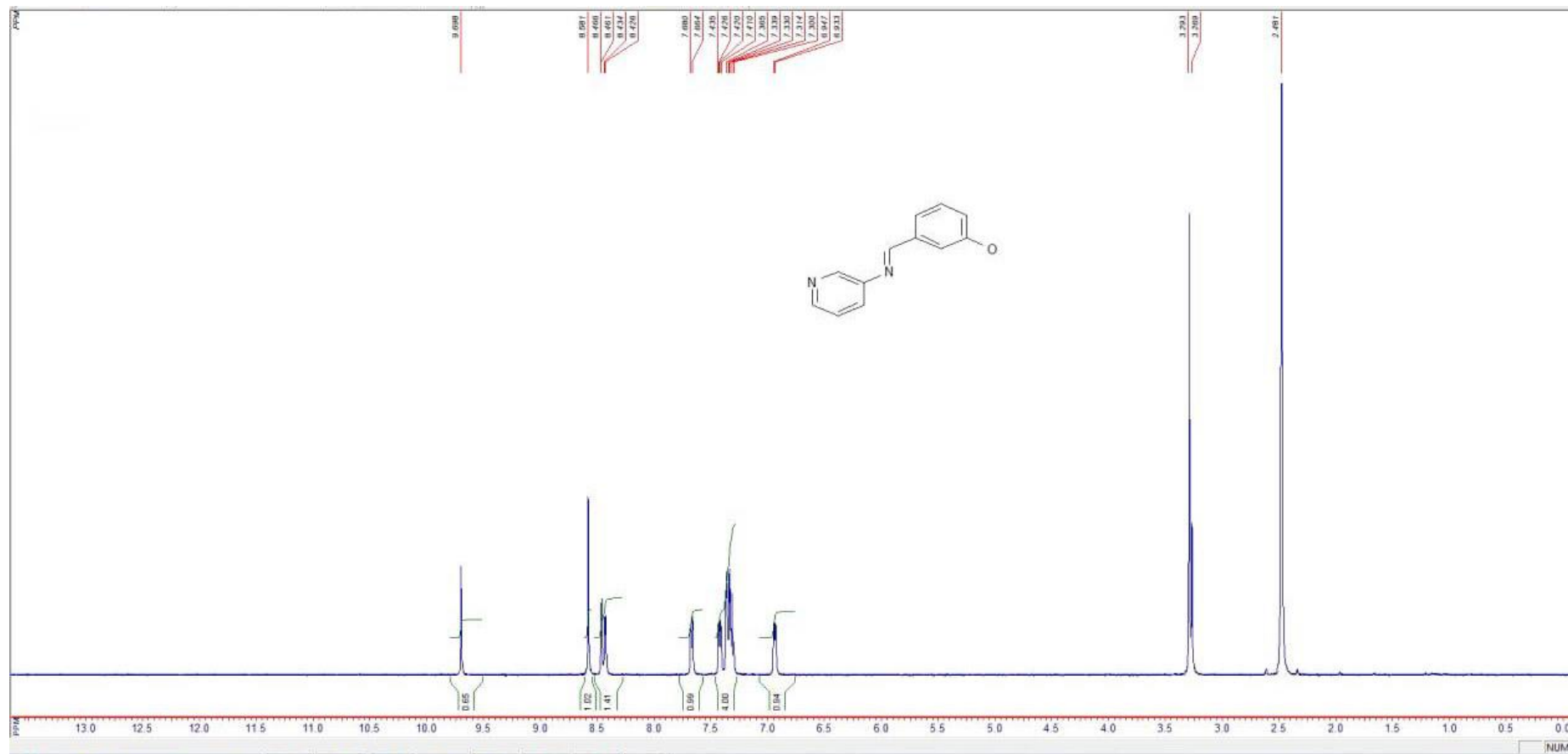
Додаток 1

$^1\text{H}$ -спектр 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (A<sub>1</sub>)



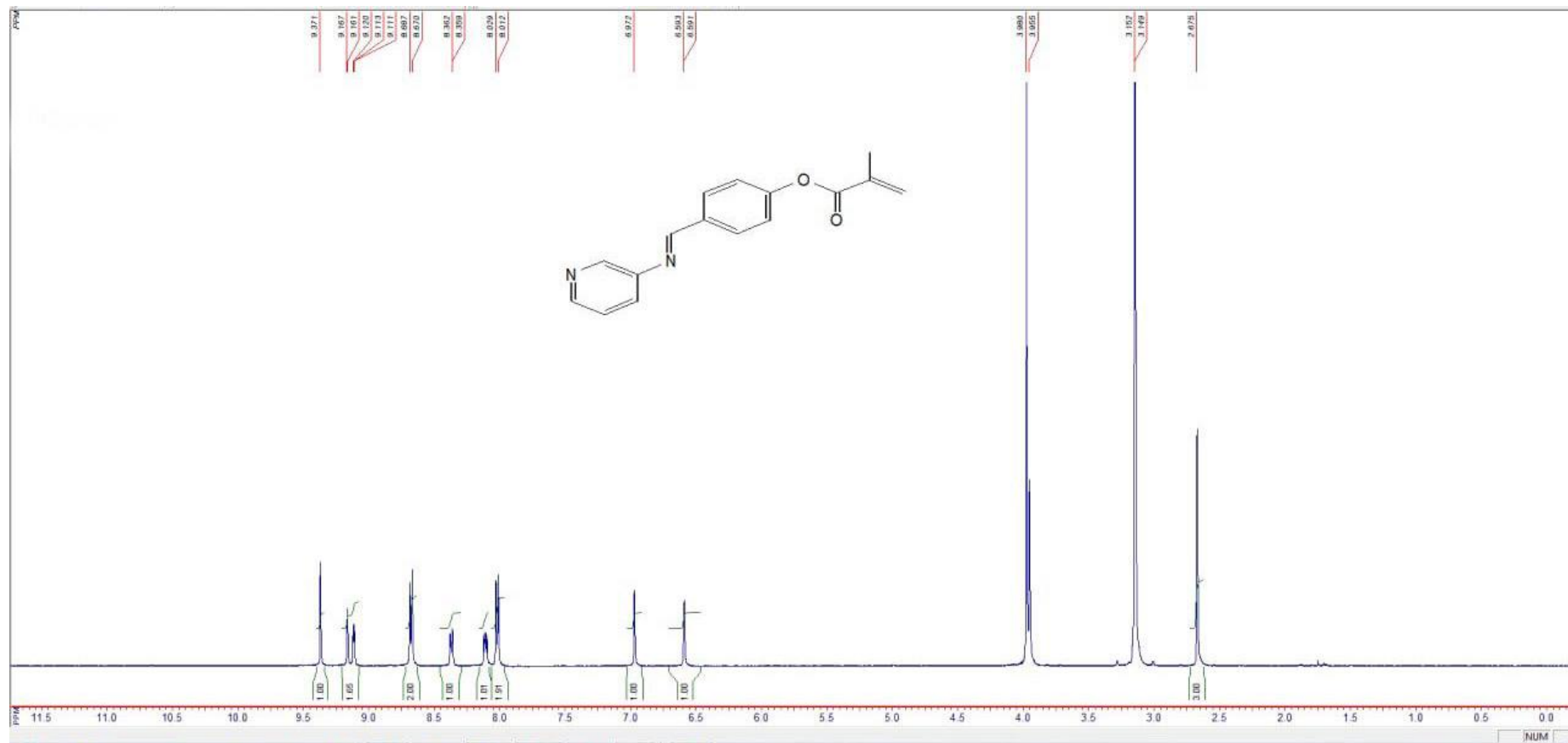
Додаток 2

$^1\text{H}$ -спектр 3-[(Е)-(піридин-3-іліміно)метил]фенолу (A<sub>2</sub>)



Додаток 3

$^1\text{H}$ -спектр 4-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]феніл 2-метилпроп-2-еноату ( $\text{M}_1$ )



Додаток 4

$^1\text{H}$ -спектр 3-[(E)-(піридин-3-іліміно)метил]феніл 2-метилпроп-2-еноату ( $\text{M}_2$ )

