

Э. Санін, асп.
ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків,
НТК "Інститут монокристаллів" НАН України, Харків,
А. Новиков, канд. хім. наук
Национальный технический университет "ХПИ", Харків,
А. Рошаль, канд. хім. наук
ХНУ імені В.Н. Каразіна, Харків,
НТК "Інститут монокристаллів" НАН України, Харків

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ: ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАЛЬНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ И ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ПЕРХЛОРАТАХ 2-(3-КУМАРОИЛ)-БЕНЗОПИРИЛИЯ

Изучена зависимость спектральных свойств перхлоратов 2-(3-кумароил)-бензопирилия от интенсивности внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ) при возбуждении, релаксации и дезактивации возбужденного состояния. Было установлено, что положения максимумов полос флуоресценции и константы скорости безызлучательной дезактивации линейно коррелируют с ВПЗ при дезактивации возбужденного состояния, а Стоксовы сдвиги флуоресценции демонстрируют линейную зависимость от величины ВПЗ при структурной релаксации в возбужденном состоянии.

Ключевые слова: производные кумаринов, катион бензопирилия, электронная спектроскопия, перенос заряда.

УДК 547.814.5

О. Шабликіна, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
Н. Шиманська, асп.,
Університет штату Північна Каліфорнія, США
В. Іщенко, канд. хім. наук,
В. Хилія, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

РЕАКЦИЯ МАНИХА В РЯДУ 3-(ГИДРОКСИФЕНИЛ)ИЗОКУМАРИНОВ

Разработлен метод одержання амінометильних похідних 3-арилізокумаринів та 3-арил-3,4-дигідроізокумаринів шляхом дії аміналей формальдегіду на 3-фенілізокумарини та 3-феніл-3,4-дигідроізокумарини, що містять гідроксильні групи у фенільному заміснику

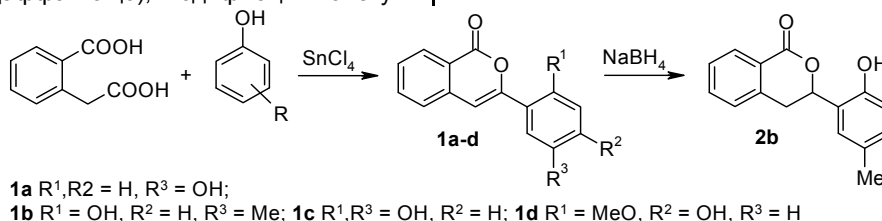
Ключові слова: ізокумарини (1H-ізохромен-1-они), аміналь, основи Маніха

Використання ізокумаринів (1H-ізохромен-1-онів) у синтезі різних класів органічних сполук обумовлене передусім лабільністю та високою реакційною здатністю α -піронового циклу. Так, давно відомі рециклізації ізокумаринів під дією N-нуклеофілів [1] є зручним методом для синтезу речовин ряду хіноліну, що є близькими за будовою до природних алкалоїдів [2]. Взаємодія ізокумаринів із електрофільними агентами, наприклад, заміщення в ароматичному ядрі, відбувається, як правило, зі збереженням ізокумаринової системи та вивчена значно менше, хоча могли б стати інструментом для одержання різноманітних функціоналізованих ізокумаринів.

Раніше нами була проведена реакція сульфохлорування 3-арилізокумаринів та одержано ряд сульфонілхлоридів та сульфоніламідів з ізокумариновим ядром [3]. Дана робота присвячена дослідженню амінометилування за Маніхом ізокумаринів, що містять активний до електрофільної атаки ароматичний замісник. Окрім можливості перетворення амінометильного фрагменту у інші функціональні групи (формільну або хлорометильну за реакцією Даффа тощо), модифікація молекул

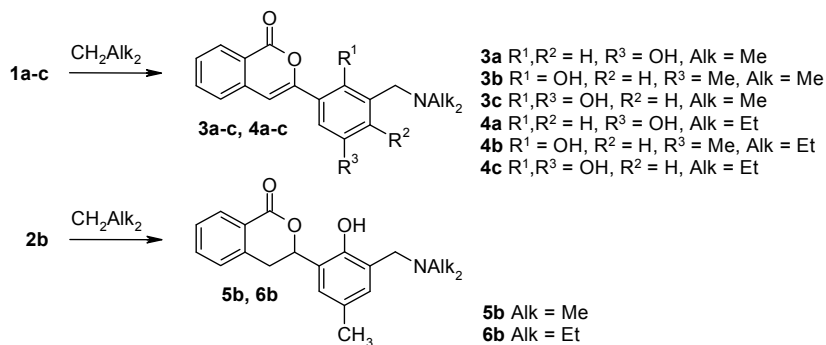
шляхом амінометилування часто застосовується для підвищення розчинності та біологічної активності. Серед біологічно активних сполук з амінометильною групою варто згадати природний алкалоїд грамін (3-(диметиламінометил)індол) та препарат для стимуляції дихальної функції димефлін (ремифлін, 8-(диметиламінометил)-3-метил-7-метокси-2-фенілхромен-4-он).

Об'єктами дослідження були 3-(гідроксифеніл)ізокумарини **1a-d**, синтезовані ацилюванням за Фріделем – Крафтсом активних фенолів гомофталевою кислотою в присутності кислот Льюїса (наприклад, SnCl_4) з наступним замиканням піронового циклу [4]. Також, враховуючи те, що ізокумарини у природних об'єктах частіше зустрічаються у відновленій формі (гомаліцин, бергенін), через що 3,4-дигідроізокумарини вважаються більш перспективними в плані дослідження їх біологічної активності, нами була здійснена спроба амінометилування 3-арил-3,4-дигідроізокумарину **2b**. Останній легко отримати відновленням борогідридом натрію відповідного ізокумарину [5].

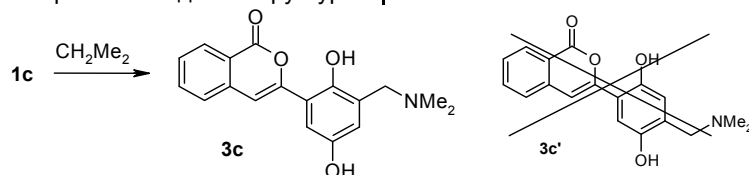


Провести амінометилування речовин **1a-d** у класичних для реакції Маніха умовах, тобто дією формальдегіду та вторинного аміну в кислому середовищі, не вдалося, ймовірно, з причини зниження активності вихідної сполуки внаслідок протонування. Тому для одержання амінометильних похідних 3-арилізокумаринів нами було використано аміналь формальдегіду [6]. Реакція проходить при кип'ятінні у інертному полярному розчиннику (у даному випадку

– абсолютний діоксан, можливе використання тетрагідрофурану) за відносно короткий час (1.5–2 год) та з виходом 56–92%. Відмітимо, що одержані на базі ізокумаринів та дигідроізокумаринів основи Маніха, відповідно, **3a-c** та **5b, 6b** мають значно вищу, порівняно із вихідними сполуками, розчинність, особливо у кислому водному середовищі та у малополярних розчинниках (так, сполука **4b** була перекристалізована із гексану).

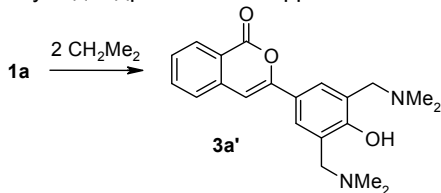


Амінометилування відбувається в *орто*-положення до гідроксигрупи, що для сполук 1a,b дає лише один напрямок заміщення, але для 3-(2,5-дигідроксифеніл)ізокумарину (1c), якщо виключити просторово утруднене положення 6', є дві активні для амінометилування позиції. Вибір на користь наведеної структури

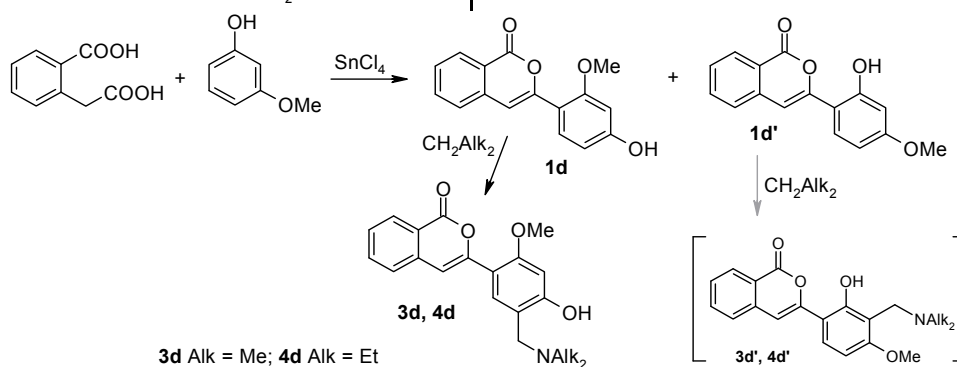


3c був зроблений за допомогою даних спектроскопії ¹H ЯМР: два протони дигідрохінонового фрагменту мають вигляд дублетів із КССВ 1.6 Гц, характерною для *мета*-розташування; а відповідні протони альтернативної структури 3c' мали б вигляд двох окремих синглетів.

Взаємодія ізокумарину 1a із біс(диметиламіно)метаном, залежно від кількості амінометилуючого агенту, призводить або до моно-, або до диметильної похідної, відповідно, 3a та 3a'. Не останню роль тут відіграє просторовий фактор, адже навіть при тривалому кип'ятінні фенолу 1a із біс(диетиламіно)метаном продукт діамінометилування не утворюється. Також не спостерігалось утворення діамінометильної похідної в реакціях ізокумарину із дигідрохіноновим фрагментом 1c.



Труднощі одержання ізокумарину 1d полягають передусім у тому, що при взаємодії гомофталевої кислоти з монометильним етером резорцину утворюється приблизно рівна кількість ізомерів 1d та 1d', хоча ізомер 1d може бути відділений шляхом двох послідовних перекристалізацій із ізопропанолу. Синтез амінометильної похідної ізокумарину 1d – сполук 3d, 4d – був корисним також і для підтвердження саме такої будови вихідної речовини: у спектрі ¹H ЯМР основ Маніха 3d, 4d сигнали протонів фенольного залишку мають вигляд двох окремих синглетів, у той час як для сполук структури 3d', 4d' відповідні сигнали були б дублетами із *орто*-константою, і сама реакція, внаслідок більших просторових перешкод, відбувалася б значно важче.



Таким чином, дія аміналей формальдегіду на 3-арилізокумарини та 3-арил-3,4-дигідрізокумарини із гідроксильними групами у ароматичному заміснику є зручним методом синтезу основ Маніха із ядром ізокумарину та дигідрізокумарину.

Експериментальна частина. Спектри ¹H ЯМР виміряні на приладі Varian Mercury 400. Контроль за проходженням реакції та чистотою одержаних продуктів здійснювався методом ТШХ на платівках Silufol UV-254, елюент хлороформ–метанол 19:1. Дані елементного аналізу відповідають розрахованим.

Вихідні сполуки 1-2 синтезовані за наступними методиками: 3-(4-гідроксифеніл)-1*H*-ізохромен-1-он (1a) [4], 3-(2-гідрокси-5-метилфеніл)-1*H*-ізохромен-1-он (1b)

[7], 3-(2,5-дигідроксифеніл)-1*H*-ізохромен-1-он (1c) [8], 3-(2-гідрокси-5-метилфеніл)-3,4-дигідро-1*H*-ізохромен-1-он (2b) [9].

3-(4-гідрокси-2-метоксифеніл)-1*H*-ізохромен-1-он (1d) синтезовано за методикою [4] аналогічно сполуці 1a та двічі перекристалізовано із пропанолу-2. Вихід 31%. Т_р 139 °С. Спектр ¹H ЯМР, δ, м.ч., J, Гц: 3.97 (3H, с, MeO-2'), 6.48 (1H, уш.д, J = 8.0, H-5'), 6.52 (1H, уш.с, H-3'), 7.25 (1H, с, H-4), 7.47 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.53 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.65 (1H, д, J = 8.0, H-6'), 7.74 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.11 (1H, д, J = 7.6, H-8), 9.85 (1H, уш.с, OH-4').

Загальна методика синтезу амінометильних похідних 4-6. Розчиняють 1 ммоль фенолу 1a-d, 2b,c у 4 мл абсолютного діоксану, додають 0.16 мл біс(диметил-

аміно)метану або 0.23 мл бис(диетиламіно)метану (1.2 ммоль) та кип'яють впродовж 2 год. Реакційну суміш упарюють досуха, залишок кристалізують із суміші діоксан : гексан 1:1 (сполуки **3a'**, **4b'** кристалізують із гексану).

Сполука **3d** була виділена у вигляді гідрохлориду: залишок після упарювання реакційної суміші розчинили у мінімальній кількості ацетону, розчин наситили сухим газоподібним хлороводнем, осад відфільтрували та промили гексаном.

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-4-гідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (3a). Вихід 75 %. T_f 116 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 2.33 (6H, с, NMe₂), 3.68 (2H, с, CH₂-3'), 6.81 (1H, д, J = 8.0, H-5'), 7.14 (1H, с, H-4), 7.48 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.61 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.63 (1H, уш.с, H-2'), 7.66 (1H, д, J = 8.0, H-6'), 7.76 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.12 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнал 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігається.

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-4-гідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (4a). Вихід 75 %. T_f 91 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 1.66 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.64 (4H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.80 (2H, с, CH₂-3'), 6.73 (1H, д, J = 8.8, H-5'), 6.65 (1H, с, H-4), 7.35 (2H, м, H-5,7), 7.46 (1H, уш.с, H-2'), 7.58 (2H, м, H-6,6'), 8.17 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнал 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігається.

3-{3,5-біс[(Диметиламіно)метил]-4-гідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (3a'). Вихід 71 %. T_f 99 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 2.30 (12H, с, 2NMe₂), 3.59 (4H, с, 2CH₂-3',5'), 7.13 (1H, с, H-4), 7.48 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.60 (3H, м, H-5,2',6'), 7.76 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.15 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнал 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігається.

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл}-1H-ізохромен-1-он (3b). Вихід 74 %. T_f 187 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 2.31 (6H, с, NMe₂), 2.37 (3H, с, Me-5'), 3.55 (2H, с, CH₂-3'), 6.65 (1H, уш.с, H-4'), 7.52 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.57 (1H, с, H-4), 7.62 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.64 (1H, уш.с, H-6'), 7.77 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.14 (1H, д, J = 7.6, H-8), 11.99 (1H, уш.с, OH-2').

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл}-1H-ізохромен-1-он (4b). Вихід 64 %. T_f 104 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 1.51 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.28 (3H, с, Me-5'), 2.63 (4H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.72 (2H, с, CH₂-3'), 6.67 (1H, уш.с, H-4'), 7.37 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.57 (2H, м, H-4,6), 7.40 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.66 (1H, уш.с, H-6'), 8.14 (1H, д, J = 7.6, H-8), 12.06 (1H, уш.с, OH-2').

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-2,5-дигідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (3c). Вихід 72 %. T_f 202 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 2.33 (6H, с, NMe₂), 3.57 (2H, с, CH₂-3'), 6.53 (1H, д, J = 1.6, H-4'), 7.20 (1H, д, J = 1.6, H-6'), 7.52 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.56 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.71 (1H, с, H-4), 7.76 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.14 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнали 2'- та 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігаються.

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-2,5-дигідроксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (4c). Вихід 68 %. T_f 92 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 1.12 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.66 (4H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.76 (2H, с, CH₂-3'), 6.53 (1H, д, J = 1.6, H-4'), 7.23 (1H, д, J = 1.6, H-6'), 7.52 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.59 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.68 (1H, с, H-4), 7.77 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.14 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнали 2'- та 4'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігаються.

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-4-гідрокси-2-метоксифеніл}-1H-ізохромен-1-ону гідрохлорид (3d). Вихід 60 %. T_f 170 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 1.40 (6H, с, NMe₂), 3.97 (3H, с, MeO-2'), 4.26 (2H, с, CH₂-5'), 6.99 (1H, с, H-3'), 7.31 (1H, с, H-4), 7.48 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.57 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.75 (1H, т, J = 7.6, H-6), 7.90 (1H, с, H-6'), 8.13 (1H, д, J = 7.6, H-8), 10.00 (1H, уш.с, OH-4'), 11.20 (1H, уш.с, HCl).

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-4-гідрокси-2-метоксифеніл}-1H-ізохромен-1-он (4d). Вихід 56 %. T_f 159 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 1.33 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.11 (4H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.95 (3H, с, MeO-2'), 4.23 (2H, с, CH₂-5'), 6.97 (1H, с, H-3'), 7.31 (1H, с, H-4), 7.50 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.89 (1H, с, H-6'), 7.59 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.76 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.13 (1H, д, J = 7.6, H-8), 9.94 (1H, уш.с, OH-4').

3-{3-[(Диметиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл}-3,4-дигідро-1H-ізохромен-1-он (5b). Вихід 63 %. T_f 115 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 2.28 (3H, с, Me-5'), 2.35 (6H, с, NMe₂), 3.18 (1H, уш.д, J = 7.0, CH₂-3'), 3.55–3.70 (3H, м, CH₂-3', 2H-4), 5.78 (1H, м, H-3), 6.77 (1H, с, H-3'), 7.23 (1H, с, H-6'), 7.34 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.44 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.58 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.00 (1H, д, J = 7.6, H-8); сигнал 2'-ОН-групи внаслідок обміну не спостерігається.

3-{3-[(Диетиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл}-3,4-дигідро-1H-ізохромен-1-он (6b). Вихід 58 %. T_f 109 °C. Спектр 1H ЯМР, δ , м.ч., J , Гц: 1.12 (6H, т, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.27 (3H, с, Me-5'), 2.58 (2H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 2.68 (2H, кв, J = 7.2, N(CH₂CH₃)₂), 3.00 (1H, дд, J = 16.0, J = 2.4, H₂-4), 3.24 (1H, дд, J = 16.0, J = 12.4, H₂-4), 3.57 (1H, д, J = 14.0, CH₂-3'), 3.81 (1H, д, J = 14.0, CH₂-3'), 5.74 (1H, дд, J = 12.4, J = 2.4, H-3), 6.64 (1H, с, H-3'), 7.21 (1H, д, J = 7.6, H-5), 7.25 (1H, с, H-6'), 7.36 (1H, т, J = 7.6, H-7), 7.45 (1H, т, J = 7.6, H-6), 8.07 (1H, д, J = 7.6, H-8), 10.29 (1H, уш.с, OH-2').

Список використаних джерел

- Harper C.A. Ueber einige Abkömmlinge des Isocumarins, Isocarbostyrils und Isochinolins / C.A. Harper // Chem.Ber. – 1896. – 29. – P. 2543–2549.
- Карцев В.Г. Биологическая активность и новые направления в химии изохинолиновых алкалоидов / В.Г. Карцев // В кн. Азотистые гетероциклы и алкалоиды, под ред. В.Г. Карцева, Г.А.Толстикова. В 2 т. – М.: IBS PRESS, 2001. – Т. 1. – С. 97–104.
- Синтез 3-арилізокумаринів із сульфамідними групами / В.В. Іщенко, О.В. Шаблікіна, С.А. Чумаченко, В.П. Хіля // Вісник КНУ ім. Т.Шевченка. Хімія. – 2013. – Том 49, № 1. – С. 56–58.
- Hubacher M.H. Laxatives: Chemical structure and potency of phthaleins and hydroxyanthraquinones / M.H. Hubacher, S. Doernberg, A. Horner // J. American Pharmac. Assoc. Scient. Ed. – 1953. – Vol. 42, №1. – P. 23–30.
- Rama N.H. Total Synthesis of Homalicine and Its Related Dihydro Aglycon / N.H. Rama, K.H. Zamani, R. Iqbal // J. Het. Chem. – 2000. – Vol. 37, № 6. – P. 1651–1654.
- Tramontini M. Further advances in the chemistry of Mannich bases / M. Tramontini, L. Angiolini // Tetrahedron. – 1990. – Vol 46, № 6. – P. 1791–1837.
- Rose A. Oxygen heterocycles. XI. The condensation of phenols with homophthalic acids and anhydrides / A. Rose, N.P. Buu-Hoi, P. Jacquignon // J. Chem. Soc. – 1965. – № 11. – P. 6100–6104.
- Sorrie A.J.S. Hydroxybenzotropones. Part I. Synthesis of a dimethoxybenzo-cyclohepta-1:4-diene-3:7-dione / A.J.S. Sorrie, R.H. Thomson // J. Chem. Soc. – 1955. – P. 2233–2238.
- Восстановление 3-(карбоксиярил)изокумаринов боргидридом натрия / В.В. Ищенко, Н.М. Воевода, О.В. Шаблыкіна, А.В. Туров, В.П. Хіля // Химия гетероцикл. соед. – 2011. – № 10. – С. 1471–1484.

Надійшло до редколегії 22.03.14

О. Шаблыкына, канд. хим. наук
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
 Н. Шиманская, асп.
 Университет штата Северная Калифорния, США,
 В. Ищенко, канд. хим. наук, В. Хилля, д-р хим. наук, чл.-кор. НАН Украины
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

РЕАКЦИЯ МАННИХА В РЯДУ 3-(ГИДРОКСИФЕНИЛ)ИЗОКУМАРИНОВ

Разработан метод получения аминометильных производных 3-арилизокумаринов и 3-арил-3,4-дигидроизокумаринов действием аминалей формальдегида на 3-фенилизокумарины и 3-фенил-3,4-дигидроизокумарины, содержащие гидроксильные группы в фенильном заместителе.

Ключевые слова: изокумарины (1H-изохромен-1-оны), аминаль, основания Манниха.

O. Shablykina, PhD
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
 N. Shymanska, PhD-Student,
 North Carolina State University, USA,
 V. Ishchenko, PhD, V. Khilya, Professor,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

MANNICH REACTION OF 3-(HYDROXYPHENYL)ISOCOUMARINS

This report is devoted to study the Mannich reaction applying to arylisocoumarines in which the aromatic substituent at the third position is active in electrophilic substitution reactions due to the presence of the hydroxyl group. 3-(4-Hydroxyphenyl)-, 3-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-, 3-(2,5-dihydroxyphenyl)-, and 3-(2-methoxy-4-hydroxyphenyl)isocoumarin were selected as the objects of investigation. The starting materials can be easily obtained by acylation of the corresponding phenol with homophthalic acid in the presence of a Lewis acid.

It proved impossible to execute the reaction of 3-(hydroxyphenyl)isocoumarins aminomethylation in classical Mannich reaction conditions; so to produce the target aminomethyl derivatives we have used formaldehyde amins – bis(dimethylamino)methane and bis(diethylamino)methane. A series of dialkylaminomethyl derivatives of isocoumarin were obtained, in all cases the substitution took place in the third position of the phenyl substituent. The reaction occurs by refluxing equimolar amounts of the products in a polar inert solvent, in a short time and with high enough yield; the obtained products can be isolated in the form of bases as well as in the form of hydrochlorides.

Double aminomethylation of 3-(4-hydroxyphenyl)isocoumarin – at positions 3', 5' – can probably be explained by both the smaller size of aminomethyl agent and the steric accessibility of the phenyl ring respective positions to attack, since only monoaminomethyl derivative formation were recorded in other cases. When there are two possible positions to aminomethylation 3-(2,5-dihydroxyphenyl)isocoumarin, product structure unambiguously established by the of ¹H NMR spectra data.

Under the same conditions and with the same efficiency aminomethylation to a third position of the phenyl substituent of 3-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-3,4-dihydroisocoumarin was carried out.

Key words: isocoumarins (1H-isochromen-1-ones), amina, Mannich bases

УДК 541.64

K. Babich, student, O. Krupka, PhD,
 V. Smokal, PhD, A. Kolendo, Professor
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SYNTHESIS OF BENZYLIDENE AND AZOCONTAINING POLYMERS FOR PHOTOPHYSICAL APPLICATION

In the present work, the polymers built with the use of the free radical polymerization of methacrylic monomers incorporating an azobenzene side-group and monomers with benzylidene fragments have been synthesized. The polymerization was carried out in DMF with AIBN as initiator. The results of photochemical and optical activities of the corresponding polymers are presented.

Key words: aryl(meth)acrylates; oxazolone; thiohydantoin; azopolymers

Introduction. The development of modern technologies enables us to create polymer materials with a number of properties, which would be impossible to realize in a single polymer. Designing the structure of modified polymer chain with various photoactivatable groups is one of the issues of current importance in present day polymer chemistry. In this work, our investigation concentrates on synthesis of new oxazolone, thiazolidenone, thiohydantoin, hydantoin and azo- derivatives (Fig. 1), radical thermoinitiated copolymerization of new methacrylic monomers with methylmethacrylate (MMA) and investigation of the resulting polymers. The spectral characteristics of similar compounds were investigated previously [1]. Also it should be noted, that in the last few years there has been a growing research interest in developing materials which exhibit nonlinear optical (NLO) properties for applications such as optical signal processing and information storage [2-8]. Therefore the polymers containing azobenzene chromophore molecules have been extensively studied by many research groups due to their promising features for all-optical devices [9-16].

Besides organic materials might provide the systems developed with unique possibilities and higher flexibilities in comparison with inorganic materials because of the relatively easy way to process organic polymeric materials into practical devices. The main objective of this work is to

realize and characterize from optical and physical-chemical point of view new polymers with benzylidene and azobenzene fragments in the side chain in order to find the correlation between the chemical structure of the polymers and its properties (switching etc.).

The aims of our work were synthesized polymers with photochemical properties typical for single molecules. Polar substituents in azobenzene compounds and nature of heterocyclic fragments in benzylidene containing derivatives lead to the change of electronic density during the photoisomerisation. This fact opens the possibility of creation polymer materials with predicted properties.

Results and discussion. The chemical structure of synthesized benzylidene and azocontaining monomers and copolymers are represented below.

The polymers were synthesized by radical polymerization using AIBN as radical initiator. Polar substituents in azobenzene compounds as -CN and -NO₂ can act as retarding agents of free radical polymerization reaction. Therefore, long reaction time is needed to syntheses polymers with high yield. In consideration of this singularity, only for new monomers with benzylidene fragment were investigated the kinetic characteristics of polymerization process. The kinetics of the polymerization for **M1**, **M2**, **M3**, **M4** were investigated during radical copolymerization with MMA using the dilatometric method.