9. Hong-May Sim, Chong-Yew Lee, Pui Lai Rachel Ee, Mei-Lin Go. Eur. J. Pharm. Sci., 2008, 35, 293–306.
10. Brady B. A., Kennedy J. A., O'Sullivan W. I. Tetrahedron, 1973, 29, 359–362.
11. Hastings J. S., Heller H. G. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1972, 1, 2128–2132.

Надійшла до редколегії 21.06.16

О. Харченко, асп.
oksana_kharchenko@ukr.net,
Д. Мержиевский, студ.,
В. Смокал, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
А. Попова, асп.,
М. Фрасинюк, канд. хим. наук,
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕТАКРИЛАТОВ 6-ГИДРОКСИАУРОНОВ

Реакцией конденсации 6-гидроксибензофуран-3-она с ароматическими альдегидами синтезированы новые (2Z)-6-гидрокси-2-(4-R-бензилиден)-1-бензофуран-3(2H)-оны и их последующим ацилированием – новые (2Z)-6-метакрилокси-2-(4-R-бензилиден)-1-бензофуран-3 (2H)-оны для создания полимеров специального назначения.

Ключевые слова: 6- гидроксибензофуран-3-он, 6-гидроксиауроны, метакриловые мономеры.

O. Harchenko, PhD-student
oksana_kharchenko@ukr.net,
J. Merzhyievskyi, student,
V. Smokal, PhD,
A. Kolendo, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
A. Popova, PhD-student,
M. Frasynyuk, PhD,
Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS Ukraine, Kyiv

SYNTHESIS OF NEW METHACRYLATES OF 6-HYDROXYAURONES

Natural aurones and their synthetic analogues exhibit antibacterial, antiviral, antioxidant and anti-cancer activity. We have known that synthetically derived aurone Z-configuration of the exocyclic double bond and capable of photoisomerization in the corresponding E-isomers in their UV irradiation.

For creation novel polymers of special application, by using condensation reaction of 6-hydroxybenzofuran-3-one with benzaldehydes in the mixture of ethanol, DMF and alkalis were synthesized new (2Z)-6-hydroxy-2(4-R-benzeliden)-1-benzofuran-3(2H)-ones. Then their acylation by methacryloyl chloride and at the present triethylamine were synthesized new methacrylic derivatives of (2Z)-6-hydroxy-2(4-R-benzeliden)-1-benzofuran-3(2H)-ones.

So, we have proposed simple and effective method for the synthesis of (2Z)-6-metakryloksy-2-(4-R-benzyliden)-1-benzofuran-3(2H)-ones with high yields at very mild conditions. New methacrylic derivatives are solids with relatively high melting points, resistant while maintaining the air and not deeply colored crystalline monomers.

The structure of synthesized substances were characterized and evaluated by ^{1}HNMR, IR spectroscopy. Then we will investigate their polymerization activity of the homo- and copolymerization. These novel polymers with biological activity can be potentially useful for application in medicine, optoelectronics and photonics.

Keywords: 6-hydroxybenzofuran-3-one, 6-hydroxyaurones, methacrylates

УДК 541.64

О. Харченко, асп.
oksana_kharchenko@ukr.net;
В. Смокал, канд. хім. наук;
О. Крупка, канд. хім. наук;
О. Колендо, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевенка, Київ

ПОЛІМЕРИ З ХІНОЛІНОВИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Синтезовано нові метакрилові стирилвмістні мономери та полімери на їх основі, будову доведено спектральними методами. Для дослідження полімеризаційної здатності одержаних мономерів у радикальній полімеризації було вивчено кінетику їх термоініційованої гомо- та кополімеризації дилатометричним методом в розчині у присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону, та встановлено їх кінетичні закономірності. Визначено склад, температури склування та розраховано молекулярні маси синтезованих полімерів.

Ключові слова: хіноліни, метакрилати, полістирилхіноліни

Вступ. В ході пошуку нових більш ефективних матеріалів для запису і збереження інформації переважають фотохромні матеріали. Серед них цікавими об'єктами та найбільш перспективними сполуками є стирилхіноліни. Реакція фотоізомеризації стирилхінолінів є однією з найважливіших реакцій, теоретичні та прикладні аспекти якої активно досліджуються протягом останніх років [1–3]. Її прикладні аспекти пов'язані, насамперед, з фотохромними властивостями стирилхінолінового фрагменту, які можуть бути використані для створення нових засобів запису і обробки інформації, а також для різних фотоперемикачів і логічних пристроїв [4-6].

Серед наукових напрямків, що розвиваються в галузі фотохромних матеріалів, значне місце посідають дослідження, спрямовані на створення та вивчення фотоактивних полімерів [7–8]. Фоторегуляція оптичними та нелінійно-оптичними властивостями таких полімерів дозволяє створювати фотоактивні матеріали для запису і збереження оптичної інформації.

В літературі значну увагу приділено вивченню фотооптичних процесів характерних для дихроїчних барвників, таких, як азобензольні барвники, хризофеніни, спіропірани, піроксазени, стильбени та інші сполуки, що класифікуються за структурними елементами [9]. Значно менше уваги приділено 2- і 4-стирилхінолінам, для яких описано особливості проходження транс-цис фотоізомеризації та зворотного процесу [2, 6]. Наявність додаткових функціональних груп в молекулах диариле-

© Харченко О., Смокал В., Крупка О., Колендо О., 2016

тиленів, наприклад, краун-ефірної групи [10], робить можливим контроль фотохімічних властивостей диарилетиленів впливаючи безпосередньо на функціональні групи цих молекул. У стирилхінолінах, роль такої функціональної групи відіграє ендоциклічний атом азоту, протонування, якого змінює квантовий вихід процесу транс-цис фотоізомеризації [2].

Методи дослідження. *ПМР-спектри* (400 MHz) всіх сполук записано на спектрометрі "Mercury (Varian) 400" у ДМСО-d_6 відносно тетраметилсилану.

Температури склування одержаних полімерів досліджували методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) на диференційному скануючому калориметрі DSC Q20 в струмені азоту. Нагрівання проводили до температури 160ºС з наступним охолодженням до 20ºС. Для визначення значень температур склування (T_c) застосовували два цикли нагрів-охолодження. Швидкість нагріву складала 10ºС /хв.

Молекулярні маси синтезованих полімерів визначали за допомогою гель-проникної хроматографії (ГПХ). Використано детектори Spectra SYSTEM RI-150 та SYSTEM UV2000. Як елюент використовували тетрагідрофуран (ТГФ). Швидкість потоку 1 мл/хв при температурі 35ºС. Стандартом калібрування слугував полістирол (580–4,83×10^3 г/моль).

Спектри поглинання записано на спектрофотометрі PERKIN ELMER UV/VIS/NIR Lambda 19 при 20ºС в діапазоні довжин хвиль 220–600 нм.

Методика експерименту.

2-(2-Фенілетеніл)хінолін-8-ол (1a): 2-Метилхінолін-8-ол 2,8 г (17,61 ммоль) та бензальдегід 3,8 г (35,84 ммоль) нагрівають при 140ºС в 14 мл пропіонового ангідриду (ПА) протягом 10 годин. Реакційну суміш виливають на лід, осад що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 1,7 г (40%) кристалів жовто-зеленого кольору з $T_{пл}$=104–105ºС.

ПМР (400 MHz, ДМСО-d_6) δ = 7,03 (д, 1H, 5-H), 7,27 (м, 1H, 7-H), 7,30–7,34 (м, 2H, Ar-H), 7,38 (м, 1H, Ar-H), 7,41 (м, 1H, =CH–), 7,42 (м, 1H, 6-H), 7,67–7,70 (м, 2H, Ar-H), 7,72 (м, 1H, 3-H), 8,07 (д, 1H, =CH–), 8,20 (д, 1H, 4-H), 9,17 (с, 1H, –OH).

2-[2-(4-Нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-ол (1b): синтез проводили за модифікованою методикою [11, 12]. 2-Метилхінолін-8-ол 1,02 г (6,41 ммоль) та п-нітробензальдегід 1,94 г (12,84 ммоль) нагрівають при 140ºС протягом 10 годин в 10 мл пропіонового ангідриду. Реакційну суміш виливають на лід, жовтий осад що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з етанолу. Одержують 2,05 г (92%) 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл пропіонату. Зняття ацильної групи проводили за методикою [13]. 2,05 г 2-[2-(4-Нітрофеніл)етиніл]хінолін-8-іл пропіонату розчиняють в 50 мл етанолу, додають 12 мл концентрованої соляної кислоти та гріють протягом 2 годин при 80°С. Помаранчево-червоний осад промивають водою, висушують, а далі розчиняють в 40 мл етанолу з 8 мл триетиламіну (ТЕА). Суміш перемішують протягом 1 години при кімнатній температурі та висаджують на лід. Осад відфільтровують, промивають водою до pH 7 та висушують. Одержують 1,5 г (87%) жовто-помаранчевих кристалів з $T_{пл}$=200°С.

ПМР (400 MHz, ДМСО-d_6) δ = 7,05 (д, 1H, 5-H), 7,29 (д, 1H, 7-H), 7,38 (т, 1H, 6-H), 7,65 (д, 1H, =CH–), 7,73 (д, 1H, 3-H), 7,92 (д, 2H, Ar-H), 8,21 (м, 2H, Ar-H), 8,25 (м, 1H, =CH–), 8,28 (м, 1H, 4-H), 9,25 (с, 1H, –OH).

2-(2-Фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (2a): 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-ол 1,7 г (6,91 ммоль) розчиняють в 5 мл тетрагідрофурану, додають 2 мл (19,8 ммоль) ТЕА та додають краплинами 2 мл (19,13 ммоль) хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) при 0°С та постійному перемішуванні (4 години). Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 1,11 г (58%) світло-жовтих кристалів з $T_{пл}$=90°С.

ПМР (400 MHz, ДМСО-d_6) δ = 2,30 (с, 3H, $–CH_3$), 5,94 (с, 1H, $=CH_2$), 6,50 (с, 1H, $=CH_2$), 7,30 (д, 1H 5-H), 7,34 (д, 1H, 7-H), 7,39 (т, 1H, 6-H), 7,46 (д, 1H, $=CH_2–$), 7,52 (т, 1H, Ar-H), 7,59 (д, 2H, Ar-H), 7,71 (м, 1H, $=CH_2–$), 7,75 (м, 2H, Ar-H), 7,79 (м, 1H, 3-H), 8,30 (д, 1H, 4-H).

2-[2-(4-Нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (2b): 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-ол 1,5 г (5,13 ммоль), розчиняють в 5 мл ТГФ, додають 1,5 мл (14,85 ммоль) ТЕА та додають краплинами 1,5 мл (14,35 ммоль) ХМАК. Синтез виконують аналогічно за методикою як для 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл-2-метилпропіл-2-еноату. Одержують 1,26 г (70%) кристалів жовтого кольору з $T_{пл}$=159°С.

ПМР (400 MHz, ДМСО-d_6) δ = 2,30 (с, 3H, $–CH_3$), 5,94 (с, 1H, $=CH_2$), 6,47 (с, 1H, $=CH_2$), 7,48 (д, 1H 5-H), 7,55 (м, 2H, 7-H, 6-H), 7,59 (м, 1H, $=CH_2–$), 7,80–7,84 (м, 4H, Ar-H), 7,88 (м, 1H, 3-H), 8,22 (д, 1H, $=CH_2–$), 8,39 (д, 1H, 4-H).

Полімеризація метакрилових мономерів. Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних мономерів у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої гомо- та кополімеризації з метилметакрилатом (ММА). Полімеризацію проводили в 10% розчині диметилформаміду (ДМФА) при 80°С в атмосфері аргону з 1% азо-біс-ізобутиронітрилу (АІБН). При дослідженні термоініційованої кополімеризації нових мономерів з метилметакрилатом, мольне співвідношення мономерів складало 1:3. Контракції визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсію – гравіметрично. Полімери висаджували в етанол. Очищення полімеру здійснювали шляхом кількаразового переосадження з ДМФА в етанол. Полімери висушували у вакуумі при 30°С впродовж 10 годин. Склад одержаних кополімерів підтверджено за даними ПМР спектроскопії.

Результати та їх обговорення. Вихідні гідроксистирилвмісні похідні одержано конденсацією відповідних бензальдегідів з 2-метил-8-гідроксихіноліном у пропіоновому ангідриді. Ацидоліз здійснювали за стандартною методикою [13].

Стирилхінолінвмісні метакрилові мономери синтезовані ацилюванням гідроксипохідних хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну. Одержані мономери полімеризували за радикальним механізмом у присутності АІБН, як ініціатора полімеризації.

Полімери, що містять стирилхінолінові фрагменти можуть бути одержані як гомополімеризацією відповідних метакрильних похідних, так і кополімеризацією цих мономерів з ММА. Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних мономерів у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої гомо- та кополімеризації дилатометричним методом в розчині ДМФА у присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону.

На рис. 2 наведено кінетичні криві гомополімеризації мономерів **2a** та **2b** (криві 1 і 2), та їх кополімеризації з ММА (криві 4 і 3).

За кінетичними кривими розраховано швидкості росту, приведені швидкості та сумарні константи полімеризації (табл. 1).

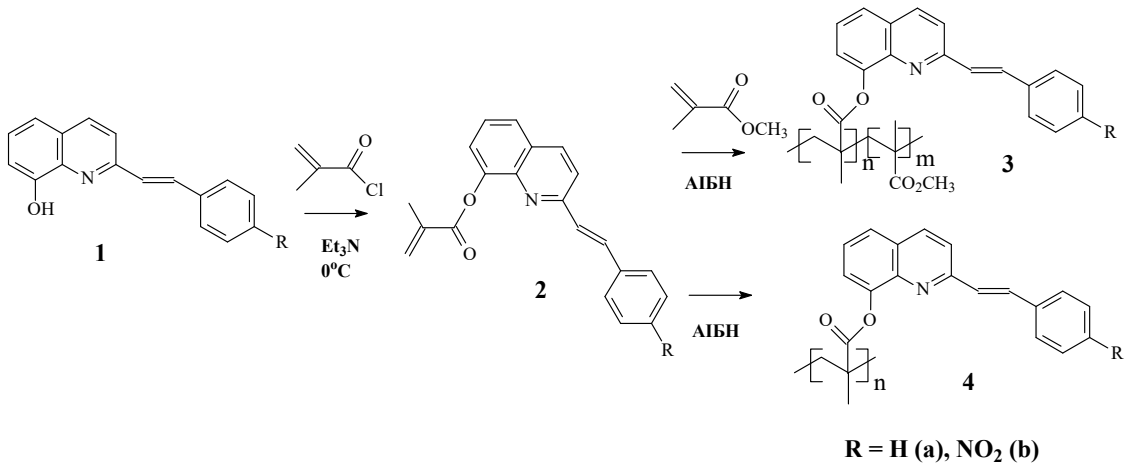

Рис. 1. Схема реакцій одержання стирилвмісних похідних

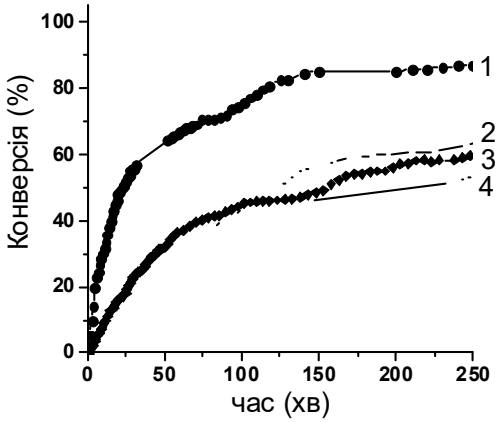

Рис. 2. Кінетичні криві радикальної полімеризації 10% розчинів мономерів у ДМФА при 80°С у присутності 1% АІБН (аргон): 1 – 2a, 2 – 2b, 3 – 2b: MMA (1:3), 4 – 2a: MMA (1:3)

Таблиця 1

Кінетичні параметри термоініційованої радикальної полімеризації 10 %-вих розчинів мономерів в ДМФА (80°С, 1% АІБН, аргон)

Мономер	Шифр полімеру	Вихід за 4 години, %	$V_{пр}\times10^4$, $с^{-1}$	$V_p\times10^4$, $моль\times л^{-1}\times с^{-1}$	$K_\Sigma\times10^3$, $моль\times л^{-1}\times с^{-1}$
2a	4a	97	3,82	1,21	3,04
2a:MMA(1:3)	3a	60	1,24	3,00	0,99
2b	4b	91	2,34	6,54	1,87
2b:MMA(1:3)	3b	68	1,44	3,14	1,14

Як видно з наведених в табл. 1 даних, полімеризація стирилвмісних метакрилатів відбувається до високих конверсій. Гомополімеризація мономеру **2b** відбувається з меншою швидкістю, ніж для **2a**, можливо через наявність нітро-групи.

В УФ спектрах транс-ізомерні ланки полімерів **4a** та **4b** характеризуються довгохвильовою смугою поглинання в області 300–390 нм та 300–420 нм з максимумами на довжині хвилі 325 та 352 нм**,** відповідно.

Мольне співвідношення в кополімері визначали методом ПМР-спектроскопії, молекулярні маси одержаних полімерів визначали методом ГПХ, а їх температури склування – методом ДСК (табл. 2).

Таблиця 2

Дані ГПХ, ДСК для синтезованих поліметарилатів та склад одержаних кополімерів.

Шифр полімеру	Вихідне мольне співвідношення (2:MMA)	Мольне співвідношення в кополімері (2:MMA)	M_n	M_w	M_p	M_z	M_w/M_n	T_c, °C
4b	-	-	5200	9000	7000	14600	1,73	182
3b	1:3	1:2,8	5300	8700	7500	12300	1,63	153
4a	-	-	6400	9000	7700	11700	1,39	184
3a	1:3	1:2,6	4500	8860	7200	14100	1,97	155

Як видно з даних, наведених в таблиці 2, спостерігається збагачення кополімерів ланками мономерів **2a** та **2b** за рахунок їх більшої активності порівняно з ММА. Причому останнє є меншим для мономеру **2b** з огляду на наявність у його складі нітро-групи, яка має інгібуючі властивості в радикальній полімеризації вінілових мономерів. Молекулярно-масовий розподіл в усіх випадках є унімодальним, а значення відношення $M_w/M_n< 2$ свідчить про те, що процес радикальної полімеризації підкоряється простим статистичним законам. Наявність близько 27% ланок мономерів **2a** та **2b** значно підвищує температуру склування кополімеру порівняно з гомополіметилметакрилатом.

Таким чином встановлено, що нові мономери з стирилхіноліновим фрагментом здатні до термоініційованої радикальної гомо- та кополімеризації і дають можливість одержати полімери з фотоактивними стирилхіноліновими фрагментами.

Висновки. Вперше синтезовано метакрилові полімери з стирилхіноліновими фрагментами у бічному ланцюзі. Розроблено методики синтезу метакрилових мономерів з фотохімічно активним стильбеновим фрагментом. Дослідження шляхів одержання стирилвмісних метакрильних похідних, дало можливість синтезувати нові фотоактивні полімери. За даними ГПХ розраховано молекулярні маси синтезованих полімерів та доведено можливість синтезу нових стирилвмісних полімерів за радикальним механізмом з відносно високими значеннями молекулярних мас та вузьким молекулярно-масовим розподілом.

Список використаних джерел

1. Lipunova G.N., Nosova E.V., Trashakhova T. V., Charushin V.N. Russ. Chem. Rev., 2011, 80, 1115–1133.
2. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavrishova T.N., Li V.M. High Energ. Chem., 2008, 42, 446–453.
3. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavrishova T.N., Lee V.M. J. Mater. Chem., 2009, 19, 7721–7724.
4. Budyka M., Potashova N., Gavrishova T., Li V. Nanotechnol. Russia, 2012, 7 (5–6), 280–287.
5. Nosova E., Lipunova G., Stupina T. Russ. J. Gen. Chem., 2014, 84 (9), 1771–1776.
6. Lipunova G., Nosova E., Trashakhova T., Charushin V. Russ. Chem. Rev., 2011, 80 (11), 1166–1184.
7. Liang F., Xie Z., Wang L. Tetrahedron Lett., 2002, 43, 3427–3430.
8. Ouazzani H. El, Sylvie Dabos-Seignon, Gindre D., Iliopoulos K., Todorova M., Bakalska R., Penchev P., Sotirov S., Kolev Ts., Serbezov V., Arbaoui A., Bakasse M., Sahraoui B. J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 7144–7152.
9. Коган И. И. Химия красителей. Л.: Химическая литература, 1956, 696 с.
Kohan I. Chemistry of dyes. Lviv, Himicheskaya literatura, 1956, 696 p.
10. Alfimov M.V, Fedorova O.A, Gromov S.P. J. Photochem. Photobiol., A, 2003, 158, 183–198.
11. Musiol R., Podeszwa B. Monatsh. Chem., 2006, 137, 1211–1217.
12. Feng-Shuo Chang, Weichung Chen, Chihuei Wang, Cherng-Chyi Tzeng, Yeh-Long Chen. Bioorg. Med. Chem., 2010, 18, 124–133.
13. Barberis V., Mikroyannidis J. Synth. Met., 2006, 156, 865–871.

Надійшла до редколегії 29.06.16

О. Харченко, асп.
oksana_kharchenko@ukr.net,
В. Смокал, канд. хим. наук,
О. Крупка, канд. хим. наук,
А. Колендо, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ПОЛИМЕРЫ С ХИНОЛИНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Синтезировано и доказано спектральными методами строение новых метакриловых стирилхинолинсодержащих мономеров и полимеров. Для изучения полимеризационной способности полученных полимеров в радикальной полимеризации изучена кинетика их термоинициированной гомо- и кополимеризации дилатометрическим методом в растворе в присутствии АИБН как инициатора, установлено их кинетические закономерности. Изучено состав, температуры стеклования и рассчитано молекулярные массы синтезированных полимеров.

Ключевые слова: хинолины, метакрилаты, полистирилхинолины.

O. Kharchenko, PhD-sudent
oksana_kharchenko@ukr.net,
V. Smokal, PhD, O. Krupka, PhD,
A. Kolendo, Dr. Sci.,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

POLYMERS WITH QUINOLINE FRAGMENTS

Photochromic materials have potential applications for information storage, the controlled on/off digital switching of synthesized molecules by photo-irradiation. Therefore, our current research interests concern new polymer materials for photonics applications. We will focus on investigation of a new type of polymers with styrylquinoline fragment. Photochemical properties of such polymers can be advantageously addressed for photonics and nonlinear optics. In addition, the spatial organization of the active side chain residues along the polymeric backbone is of critical importance regarding mechanical and structural properties of the material. The principles of design of various molecular photoswitches and logical devices, in particular, those based on the photoisomerization reaction of diarylethylenes, have been actively investigated in recent years. The presence of additional functional groups in molecules of diarylethylenes, for example, crown ether groups, makes it possible to control the photochemical properties of diarylethylenes by the action on these groups. In styrylquinolines, the role of such a functional group is played by the endocyclic nitrogen atom, protonation of which changes the quantum yield of the trans–cis photoisomerization reaction. In the present paper we report the synthesis of side chain methacrylic polymers functionalized with styrylquinoline fragments. For the first time there have been synthesized and characterized methacrylic styrylquinoline containing monomers and polymers. Their structures have been confirmed by spectral methods. The polymerization ability of the new monomers was investigated kinetically for radical homopolymerization and copolymerization using dilatometric method in DMF solution with AIBN as radical initiator (argon atmosphere). Polymers were characterized, as well as the glass transition temperatures (Tg) and molecular weights were determined.

Keywords: quinolines, methacrylates, styrylquinoline polymers.