

CZU: 547.7

## OPTIMIZAREA SINTEZEI UNOR MONOMERI CARBAZOLICI

Galina DRAGALINA, Ștefan ROBU, Ana POPUȘOI, Tamara POTLOG

Universitatea de Stat din Moldova

Studiul de față vizează sinteza unor monomeri carbazolici în scopul utilizării lor la producerea materialelor fototermoplastice. În acest scop, carbazolul a fost tratat cu aldehydă formică (sub formă de paraform), ceea ce a permis a sintetiza N-hidroximetilcarbazolul (ca produs de bază), care, prin tratare cu clorură de acrilol, a contribuit la formarea, cu randament înalt, a monomerului corespunzător – carbazolilmetilacrilat.

**Cuvinte-cheie:** carbazol, aldehydă formică, clorură de acrilol, monomeri carbazolici.

## OPTIMISATION OF THE SYNTHESIS OF SOME CARBAZOLIC MONOMERS

In the present study is discussed the synthesis of some carbazolic monomers for their utilisation to the production of phototermoplastic materials. For this, carbazole was treated with phormaldehyde (paraphorm) and was obtained N-hydroxymetilcarbazole. This alcohol, in the reaction with acryloylchlorid was contribute to obtention of respective monomer – carbazo- lylmetilacrylat.

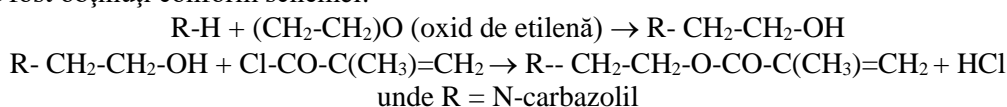
**Keywords:** carbazole, phormaldehyde, acryloylchlorid, carbazolecontaining monomers.

## Introducere

Este bine cunoscut că fenomenul de transmitere și de stocare a informației joacă un rol important. Noile tehnologii de înregistrare a informației optice, precum și a celei din domeniul holografic, de protecție a documentelor, a produselor industriale și alimentare contra falsificării, toate devin tot mai valoroase. Cercetările au demonstrat că printre materialele cu proprietăți fotosensibile sunt și polimeri carbazolici [1,2].

Valoarea carbazolului, sub formă de fragment/ derivat în materialul polimeric, rezultă din capacitatea de donor a nucleului său, care, în asociație cu un agent electrono-acceptor, cum ar fi trinitro- sau tetranitrofluorenona, formează un complex cu transfer de sarcină, fotosensibil în domeniul vizibil al spectrului, ceea ce permite a-l utiliza în fonică [3].

În ultimii ani au fost obținute și cercetate o serie de materiale polimerice pe bază de carbazoliletimetacri-lați, care au fost obținuți conform schemei:



Hidroxietilcarbazolul (I) se obține cu un randament maxim de 68% prin tratarea carbazolului cu oxid de etilenă. Dat fiind că oxidul de etilenă este un gaz, el trebuie luat în exces, ceea ce în paralel contribuie la formarea a doi hidroxieteri: (R-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH (II) și R-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH (III). Acești hidroxieteri rezultă din reacția compusului I cu una și, respectiv, două molecule de oxid de etilenă.

Deși ambii hidroxieteri (II și III) se supun esterificării, contribuind la obținerea monomerilor corespunzători, formarea lor complică procesul de separare și purificare. Un alt motiv de a căuta alți reagenți structurali este costul mare al oxidului de etilenă, dificultatea de lucru cu el, randamentul nu prea înalt și deosebirea în distanța dintre nucleul carbazolic și catena polimerică din molecula copolimerilor carbazolici pe baza alcoolilor I, II și III, ceea ce reduce activitatea fototermoplastică. În acest context, unul dintre obiectivele propuse în cadrul proiectării materialelor carbazolice fotosensibile a constituit modificarea structurală a alcoolului carbazolic; gruparea etilen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> a fost substituită prin CH<sub>2</sub>, ceea ce s-a realizat prin schimbarea oxidului de etilenă cu aldehyda formică.

## Material și metode

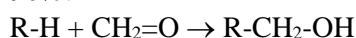
**Sinteza N-hidroximetilcarbazolului.** Într-un balon dotat cu refrigerent ascendent se introduc 4,2 g carbazol, 0,2 g KOH, 1,5 g CH<sub>2</sub>O (paraform) și 12 ml alcool etilic. Amestecul se încălzește la baia de apă până la 78-80°C timp de 50-60 de minute, timp în care carbazolul trece în soluție. Soluția fierbinte este filtrată rapid (se separă KOH), apoi se răcește. Se formează cristale de N-hidroximetilcarbazol, care se filtrează și se usucă. Se obține N-hidroximetilcarbazolul cu un randament de 89%, t<sub>top</sub> = 128-129°C.

**Sinteza carbazolimetilacrilatului.** Într-un balon cu 3 gâturi, dotat cu refrigerent ascendent și picurătoare, se introduc 2,0 g N- hidroximetilcarbazol (HMC), 10 ml eter dietilic, 0,4 g NaOH (măruntit) și 10 ml H<sub>2</sub>O. Agitând la 0°C, se picură în balon amestecul din 1,8 g clorură de acriloi și 3 ml eter dietilic, apoi se înlătură gheața și se agită 2 ore la temperatura în creștere de la 25 la 55°C. După răcire, cristalele formate se filtrează, se spală cu apă și se usucă. Randamentul final – 88%. Punctul de topire 214-216°C.

Monomerul obținut a fost supus copolimerizării cu octilmetacrilat (OMA) în raportul mol.% în limitele de 50:50 – 70:30. Pe baza lor au fost preparate pelicule sensibilizate cu ajutorul 2,4,7-trinitrofluorenonei cu grosimea de 0,8-1,2 μm.

### Rezultate și discuții

Spre deosebire de alcoolul I, N-hidroximetilcarbazolul, care se formează la interacțiunea carbazolului cu aldehida formică (sub formă de paraform – un polimer solid, ușor depolimerizabil), nu se supune acestor transformări de di- sau trimerizare. În cazul dat, N-hidroximetilcarbazolul se formează cu un randament de 87-90%:



După mecanismul său, această reacție este o adădire nucleofilă, în care anionul carbazolic, format la tratarea inițială cu hidroxid de potasiu, se adădonează la carbonul carbonilic electropozitiv al moleculei de aldehidă, considerată ca substrat (Fig.1):

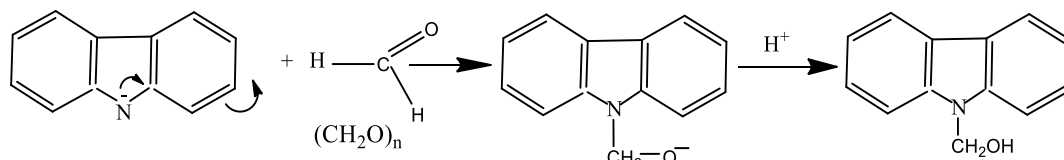
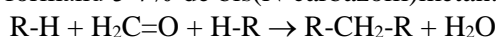


Fig.1. Mecanismul adădării nucleofile a carbazolului la aldehida formică.

Dat fiind că prin natura lor alcoolii se supun deshidratării intra- și intermoleculare, în cazul dat se formează, precum și era de așteptat, mici cantități (3-5%) de eter R-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-R. Dar, studiind detaliat componența produsului în cadrul reacției cu paraformul, s-a demonstrat că, pe lângă compusul de bază R-CH<sub>2</sub>-OH și eterul indicat R-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-R, pentru prima dată a fost identificat un produs neașteptat de condensare. Probabil, aldehida formică, fiind un agent mai energetic, datorită grupei carbonil (C=O), contribuie la combinarea sa cu două molecule de carbazol, formând 5-7% de bis(N-carbazolil)metan:



Structura bis(N-carbazolil)metanului a fost demonstrată cu ajutorul spectrometriei de masă și IR. În spectrul IR dispăre banda de absorbție la 3330 cm<sup>-1</sup>, iar în mass-spectru se evidențiază fragmentele: 346 (R-CH-R)<sup>+</sup>, 180 (R-CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 167 (R)<sup>+</sup>, 152 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>.

**Optimizarea condițiilor de esterificare.** La sinteza esterului N-carbazolimetilacrilat s-a reieșit din N-hidroximetilcarbazol și clorura de acriloi. În urma acestei reacții se formează și clorură de hidrogen. S-a decis de a optimiza natura dizolventului, pentru a contribui la legarea mai eficientă a clorurii de hidrogen. În acest scop, eterul dietilic a fost schimbat prin alți doi dizolvanți: N,N-dimetilformamidă și trietilamină. S-a demonstrat că în N,N-dimetilformamidă, la temperatura camerei, reacția nu decurge, iar la temperatura de 60°C produsul se formează în 60 de minute cu un randament de 72%. Cele mai favorabile s-au dovedit a fi aceleași condiții de durată și temperatură atunci când dizolventul a fost schimbat cu trietilamină, agent bazic moderat. În molecula ei cele trei grupe etil parțial scad bazicitatea datorită efectului de dificultăți sterice (Fig.2):

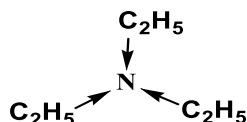


Fig.2. Structura trietilaminei.

La utilizarea trietilaminei în calitate de dizolvent, se optimizează legarea clorurii de hidrogen HCl, ceea ce contribuie la sporirea randamentului până la 90%.

Mersul reacțiilor sau plinătatea transformărilor a fost demonstrată cu ajutorul cromatografiei în strat subțire (pe silicagel), iar structura produșilor a fost confirmată prin metodele spectroscopiei IR, RMN <sup>13</sup>C și cromatografiei G-L HPC.

**Referințe:**

1. MAILOT, B., ROBU, Ș., RIVATON, A., CHIRIȚA, A., CHILAT, E., DRAGALINA, G., Carbazole Containing Copolymers: Synthesis, Characterization and Applications in reversible Holographic Recording. In: *International Journal of Photoenergy*, 2010, p.173.
2. ROBU, Ș., DRAGALINA, G., POPUȘOI, A., ANDRIEȘ, I., NASEDCHINA, N., CHIRITZA, A. Photosensitive materials from carbazole containing photopolymers for registration of the holographic information. În: *PRIOCHEM*, ediția a IX-a, România, oct. 2013, p.58.
3. DRAGALINA, G., ROBU, Ș., POPUȘOI, A., CULEAC, I. Derive carbazoliques pour l'elaboration des materiaux photosensibles. In: *2-nd French-Romanian Colloquium on Medicinal Chemistry*, october, 03-05, 2012, Iasi, Romania, p.22.

**Date despre autori:**

**Galina DRAGALINA**, doctor, conferențiar universitar, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** dragalina\_galina@yahoo.com

**Ștefan ROBU**, doctor, conferențiar universitar; cercetător științific superior la Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică a USM.

**E-mail:** stefan\_robu@yahoo.com

**Tamara POTLOG**, doctor, conferențiar universitar; șef LCȘ *Materiale organice/anorganice în optoelectronică*, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** tpotlog@gmail.com

*Prezentat la 10.05.2019*