

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота  
Лісняка Сергія Олександровича

**Вплив електродонорних властивостей замісників у модельних азо-  
азометинах на нелінійно-оптичні відгуки полімерних композитів на  
основі ПММА**

на здобуття освітнього ступеня «Магістр»  
спеціальність 102 «Хімія»  
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»  
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:  
К.х.н., асистент Валерія ОВДЕНКО

*Допустити до захисту:*

*завідувач кафедри, д.х.н., професор*

*Ірина САВЧЕНКО*

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2023 р.

**Київ – 2023**

## Анотація

### **Вплив електродонорних властивостей замісників у модельних азо-азометинах на нелінійно-оптичні відгуки полімерних композитів на основі ПММА**

Основною метою даної дипломної роботи було створення серії полімерних композитів допованих фотоактивними азо-азометиновими сполуками для використання у нелінійній оптиці. В результаті літературного було опрацьовано та систематизовано інформацію про азо-азометини та азо-азометин вмісні полімери, охарактеризовано їх спектральні та сольватохромні властивості, дослідили проаналізовано використання в аналітичній хімії, а також особливості фотоіндукованих ефектів в азо-азометинових плівках.

Було проведено синтез нових похідних азо-азометинових барвників з різним набором замісників у азо- та азометиновому фрагментах, що дозволило одержати серію сполук з близькою структурою але різним розподілом електронної густини. Синтезовані сполуки охарактеризовано за даними УФ-, <sup>1</sup>H-ЯМР – спектроскопії. Проведено дослідження фотоіндукованої ізомеризації у розчинах та нелінійно-оптичних ефектів самовпливу у тонких плівках (1% у ПММА).

**Ключові слова:** азо-азометинові сполуки, транс-цис ізомеризація, нелінійно-оптичні властивості, полімерні композити.

## Annotation

### **The influence of substituents`electron-donating properties in model azo-azomethines on nonlinear optical responses of PMMA-based polymer composites**

The main goal of this thesis was to create a series of polymer composites doped with photoactive azo-azomethine compounds for use in nonlinear optics. As a result of the literature search, information on azo-azomethines and azo-azomethine-containing polymers was processed and systematized, their spectral and

solvatochromic properties were characterized, their use in analytical chemistry was investigated and analyzed, as well as the features of photoinduced effects in azo-azomethine films.

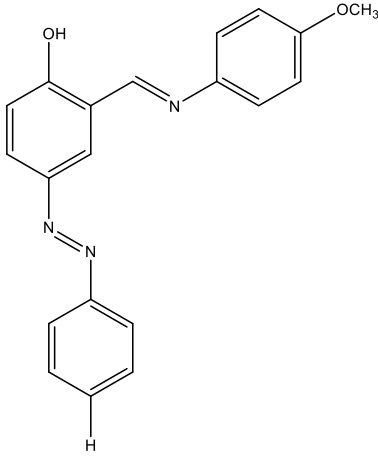
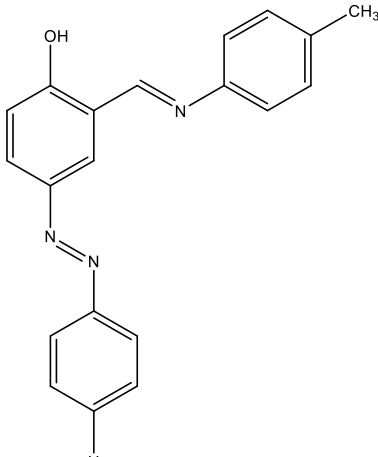
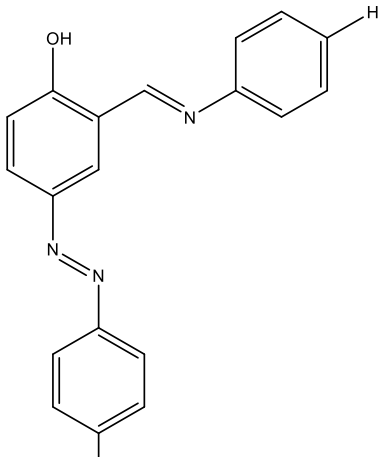
The synthesis of new derivatives of azo-azomethine dyes with a different set of substituents in the azo- and azomethine fragments was carried out, which made it possible to obtain a series of compounds with a close structure but a different distribution of electron density. The synthesized compounds were characterized according to UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy data. Photoinduced isomerization in solutions and nonlinear-optical effects of self-influence in thin films (1% in PMMA) were studied.

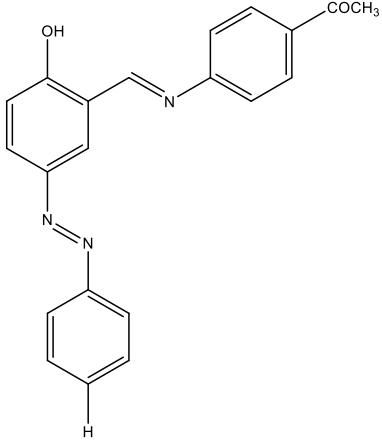
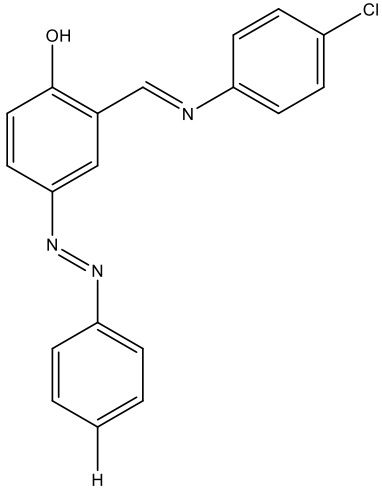
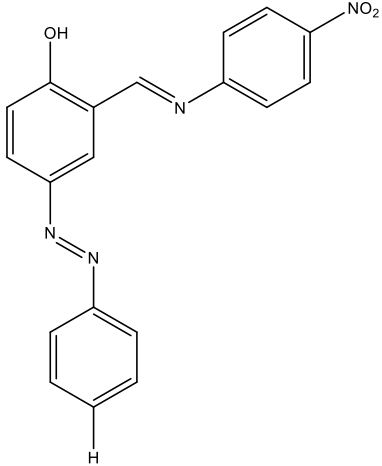
**Keywords:** azo-azomethine compounds, trans-cis isomerization, nonlinear optical properties, polymer composites.

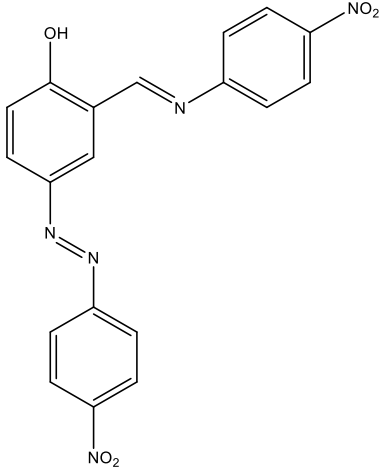
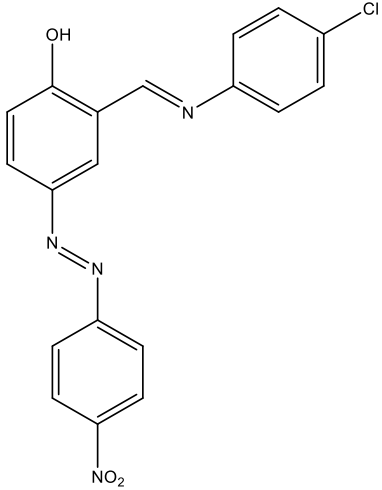
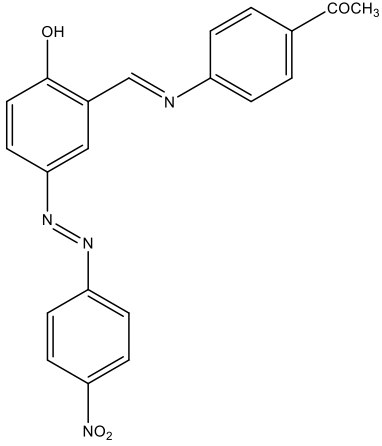
## Зміст

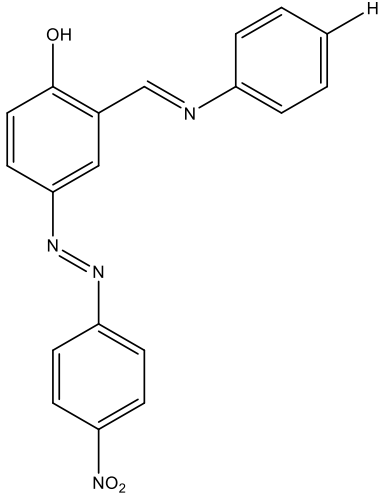
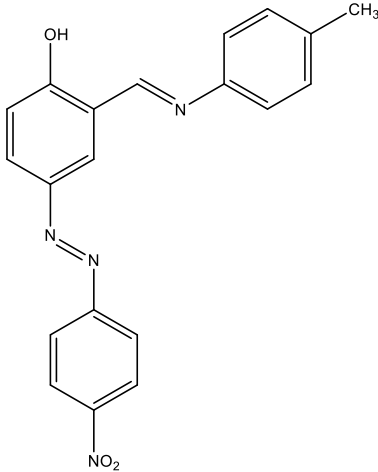
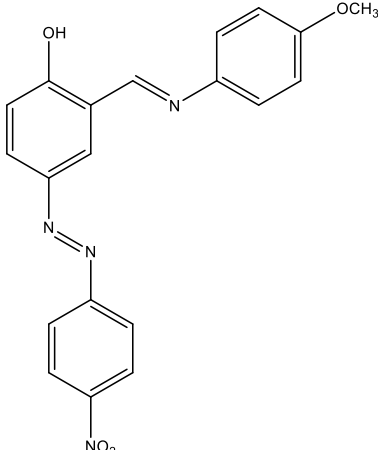
Список умовних скорочень	5
Вступ	9
Розділ 1. Літературний огляд	10
1.1. Типова процедура синтезу	10
1.2. УФ спектри поглинання азо-азометинів	10
1.3. Типові ІЧ спектри азо-азометинів	12
1.4. Використання азо-азометинів в аналітичній хімії	13
1.5. Фотоіндуковані ефекти в азо-азометинових плівках	19
1.6. Полімери з азо-азометиновими фрагментами	23
Розділ 2. Експериментальна частина	28
2.1. Синтез вихідних сполук	28
Розділ 3. Обговорення експериментальних даних	30
3.1. Доведення структури азо-альдегідів та азо-азометинів	30
3.2. Дослідження спектральних характеристик азо-азометинових сполук	32
3.3. Індикатори пружного розсіяння азо-азометинів у плівках з ПММА матрицею	35
3.4. Ефекти самовпливу у ПММА плівках допованих азо-азометинами	37
Висновки	40
Список використаної літератури	41

### Список умовних скорочень

Шифр сполуки	Назва сполуки	Структурна формула
<i>Azm1-OCH<sub>3</sub></i>	2-((E)-((4-метоксифеніл)іміно)метил)-4-((E)-фенілдіазеніл)фенол	
<i>Azm1-CH<sub>3</sub></i>	4-((E)-фенілдіазеніл)-2-((E)-(p-толіліміно)метил)фенол	
<i>Azm1-H</i>	4-((E)-фенілдіазеніл)-2-((E)-(феніліміно)метил)фенол	

<p><i>Azm1-COCH<sub>3</sub></i></p>	<p>1-(4-(((E)-2-гідрокси-5-((E)-фенілдіазеніл)бензиліден)аміно)феніл)етан-1-он</p>	
<p><i>Azm1-Cl</i></p>	<p>2-((E)-((4-хлорфеніл)іміно)метил)-4-((E)-фенілдіазеніл)фенол</p>	
<p><i>Azm1-NO<sub>2</sub></i></p>	<p>2-((E)-((4-нітрофеніл)іміно)метил)-4-((E)-фенілдіазеніл)фенол</p>	

<p><i>Azm2-NO<sub>2</sub></i></p>	<p>4-((E)-(4-нітрофеніл)діазеніл)-2-((E)-(4-нітрофеніл)іміно)метил)фенол</p>	
<p><i>Azm2-Cl</i></p>	<p>2-((E)-(4-хлорфеніл)іміно)метил)-4-((E)-(4-нітрофеніл)діазеніл)фенол</p>	
<p><i>Azm2-COCH<sub>3</sub></i></p>	<p>1-(4-(((E)-2-гідрокси-5-((E)-(4-нітрофеніл)діазеніл)бензиліден)аміно)феніл)етан-1-он</p>	

<p><i>Azm2-H</i></p>	<p>4-((E)-(4-нітрофеніл)діазеніл)-2-((E)-(феніліміно)метил)фенол</p>	
<p><i>Azm2-CH<sub>3</sub></i></p>	<p>4-((E)-(4-нітрофеніл)діазеніл)-2-((E)-(p-толіліміно)метил)фенол</p>	
<p><i>Azm2-OCH<sub>3</sub></i></p>	<p>2-((E)-((4-метоксифеніл)іміно)метил)-4-((E)-(4-нітрофеніл)діазеніл)фенол</p>	

## Вступ

Азосполуки є найстарішим і найбільшим класом промислово синтезованих органічних барвників завдяки їх універсальному застосуванню в різних галузях, таких як фарбування текстильних волокон, біомедичних досліджень, передове застосування в органічному синтезі та сферах високих технологій, таких як лазер, рідкокристалічні дисплеї, електрооптичні пристрої та струменеві принтери.

Зараз використовується близько 3000 азобарвників по всьому світу. Переважна більшість з них є моноазо сполуками, які мають спільну структурну одиницю - азохромофор, що з'єднує дві ароматичні системи. Текстильна промисловість є найбільшим споживачем барвників.

У літературі багато повідомлялося про сполуки, що містять арилазогрупу. Окислювально-відновна поведінка цих сполук відіграє важливу роль у своїй біологічній активності. Існує значний інтерес до лігандів основ Шиффа та їхніх комплексів завдяки протипухлинній активності. Похідні азометину широко застосовуються в біологічних системах і барвниках. В останні роки органічні матеріали з нелінійно оптичними властивостями другого порядку широко вивчено для використання у фотонних пристроях. Існує значний інтерес до лігандів основ Шиффа та їхніх комплексів, які борються в протипухлинній активності.

Інтерес зосереджений на підготовці деяких полігідрокси азо–азометинових похідних з донорними і акцепторними групами і дослідження їх спектроскопічних властивостей, молекулярну структуру та антимікробну дію нітрит натрію в присутності соляної кислоти, у поєднанні з саліцилальдегідом з отриманням 5-фенілдіазенілсаліцилальдегідних барвників з хорошими виходами.

## Розділ 1. Літературний огляд

### 1.1. Типова процедура синтезу

Для синтезу полігідроксиазоазометино-похідних 6 заміщених анілінів Іспочатку діазотують за допомогою нітриту натрію в присутності соляної кислоти, яка у поєднанні з саліцилальдегідом 3 дає можливість отримати 5-фенілдіазенілсаліцилальдегідні барвники 4 з хорошими виходами. 5-Фенілдіазенілсаліцилальдегіди 4 очищають перекристалізацією з відповідних розчинників. Реакція 4 з трис(гідроксиметил)амінометаном (5) дає як результат полігідроксиазо-азометинові похідні 6, які очищають перекристалізацією з відповідних розчинників (Рис 1.). [1]

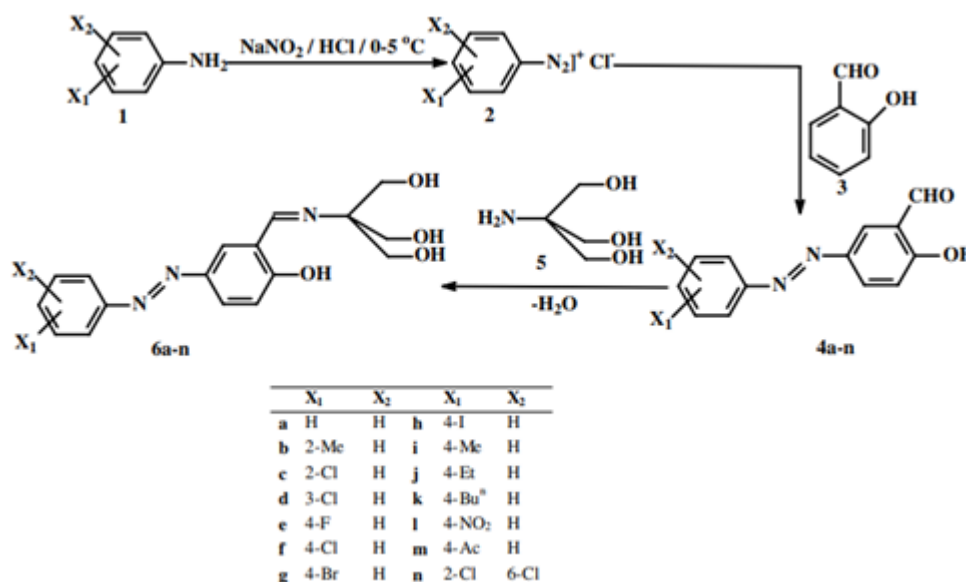


Рис 1. Типова схема синтезу азо-азометинів

### 1.2. УФ спектри поглинання азо-азометинів

Різницею між УФ-спектрами азо- та азо-азометинових сполук є те, що азо-азометинові сполуки мають більший червоний зсув, ніж споріднені азосполуки. Цей зсув можна пояснити на основі внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між C=N і OH-групами, що має більшу щільність негативного заряду на атомі кисню групи OH. Ще одна відмінність для кето-форми азо-азометинових сполук

у тому, водень переходить від фенольної групи до імінного азоту. На Рис.2 показано спектри поглинання у різних розчинниках.[4]

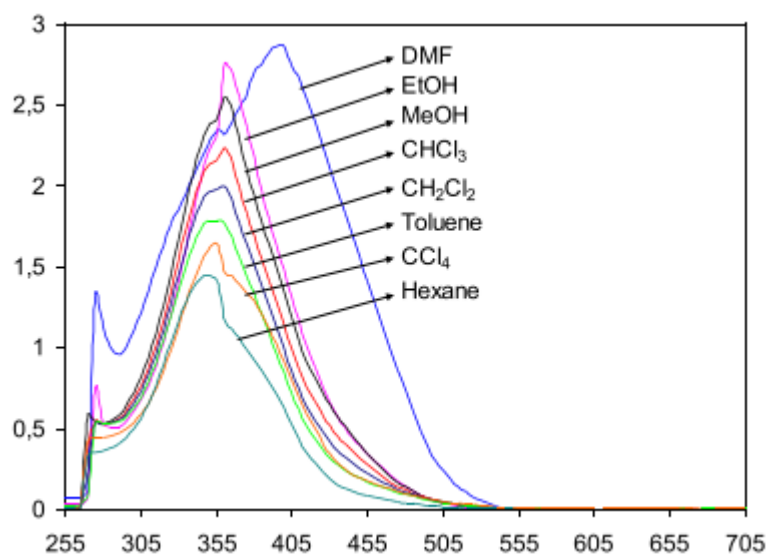


Рис.2. Спектри УФ азометинового барвника в різних розчинниках

Прийнято вважати, що електронні переходи азо-азометинових сполук сильно залежать від природи середовищ. Для цього використовують електронні спектри поглинання готових барвників у органічних розчинниках з різною полярністю та вимірюють при кімнатній температурі.

Встановлено, що низькоенергетичні переходи зазвичай показують батохромний зсув (позитивна сольватохромія) якщо полярність розчинника зростає. Вплив розчинників для готових барвників найчастіше зростає у порядку ДМСО > ДМФ > CHCl<sub>3</sub> > ТГФ. Цей позитивний сольватохромізм, який демонструють барвники, може бути наслідком ефекту зміни дипольного моменту збудженого стану та зміни міцності водневого зв'язку в полярних розчинниках. Внаслідок цього утворюється іміно-гідразон та таутомери азо-енамінону в розчинах ДМСО та ДМФА.

Багато основ Шиффа демонструють таутомерні властивості перегрупування внаслідок внутрішньомолекулярного переносу протона між формами енол-іміну (ОН) і кетон-аміну (NH), які мають різні електронні спектри поглинання.

Електронні спектри були записані в ДМФА і EtOH між 200 і 600 нм. Ці розчинники були обрані для отримання різниці в положеннях таутомерної рівноваги (кето-амін, енол-імін). Сполука показує два поглинання при кімнатній температурі в діапазоні 300–600 нм; 422 нм для енол-імінної форми та 469 нм для кето-амінної форми. Коли розчин нагрівався, нова смуга поглинання з'явилась при 537 нм при 90°C. Ця смуга поглинання відображає взаємодію перенесення заряду між кето- та молекулою енолу, як це спостерігалось для всіх азо-азометинових сполук.

Спектри поглинання у розчиннику MeOH показують одну смугу при 341-361 нм можна віднести до помірному переходу енергії ароматичного кільця. У ДМСО та ДМФА в основному відображаються дві смуги, що виникають внаслідок переходів  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Перша смуга, розташована на 340-377 нм, подібна до розчинника MeOH, через перехід ароматичного кільця, тоді як друга на 441-535 нм реалізована внаслідок переходу низької енергії.[4]

### **1.3. Типові ІЧ спектри азо-азометинів**

Характеристичні смуги в ІЧ-спектрах 5-фенілдіазенілсаліцилальдегідів 4 та їх полігідроксиазо-похідних азометину визначали стандартним методом, використовуючи таблетку KBr. Самі дані відображені у Таблиці 1, де наведено типові характерні смуги ІЧ-поглинання.

Compound	OH (cm <sup>-1</sup> )	NHO (cm <sup>-1</sup> )	N=N (cm <sup>-1</sup> )	C=O (cm <sup>-1</sup> )	C—O <sub>(Aliphatic)</sub> (cm <sup>-1</sup> )	C—O <sub>(Aromatic)</sub> (cm <sup>-1</sup> )
4a	3224	–	1425	1668	–	1170–1150
6a	–	<b>3100–3400</b>	<b>1425</b>	<b>1635</b>	<b>1053</b>	–
4b	3421	–	1420	1654	–	1170–1150
6b	–	<b>3100–3400</b>	<b>1419</b>	<b>1645</b>	<b>1056</b>	–
4c	3200	–	1420	1670	–	1170–1150
6c	–	<b>3100–3400</b>	<b>1425</b>	<b>1651</b>	<b>1055</b>	–
4d	3213	–	1411	1662	–	1170–1150
6d	–	<b>3100–3400</b>	<b>1413</b>	<b>1639</b>	<b>1051</b>	–
4e	3263	–	1409	1670	–	1170–1150
6e	–	<b>3100–3400</b>	<b>1431</b>	<b>1645</b>	<b>1045</b>	–
4f	3200	–	1425	1670	–	1170–1150
6f	–	<b>3100–3400</b>	<b>1427</b>	<b>1647</b>	<b>1059</b>	–
4g	3200	–	1424	1668	–	1170–1150
6g	–	<b>3100–3400</b>	<b>1425</b>	<b>1645</b>	<b>1062</b>	–
4h	3200	–	1425	1668	–	1170–1150
6h	–	<b>3100–3400</b>	<b>1425</b>	<b>1643</b>	<b>1058</b>	–
4i	3200	–	1422	1655	–	1170–1150
6i	–	<b>3100–3400</b>	<b>1423</b>	<b>1660</b>	<b>1064</b>	–
4j	3200	–	1423	1651	–	1170–1150
6j	–	<b>3100–3400</b>	<b>1425</b>	<b>1658</b>	<b>1062</b>	–
4k	3200	–	1412	1666	–	1170–1150
6k	–	<b>3100–3400</b>	<b>1423</b>	<b>1660</b>	<b>1062</b>	–
4l	3200	–	1420	1655	–	1170–1150
6l	–	<b>3100–3400</b>	<b>1419</b>	<b>1651</b>	<b>1058</b>	–
4m	3200	–	1413	1678	–	1170–1150
				1662		
6m	–	<b>3100–3400</b>	<b>1421</b>	<b>1670</b>	<b>1058</b>	–
				<b>1643</b>		
4n	3200	–	1421	1624	–	1186
6n	–	<b>3100–3400</b>	<b>1421</b>	<b>1639</b>	<b>1047</b>	–

Результати рентгенівських дифракційних досліджень показують дуже короткі C=O зв'язки, вказуючи на їхню характеристику подвійного зв'язку. Піки для азо-азометинових сполук дуже гострі при 1630–1670 см<sup>-1</sup>. [6]

#### 1.4. Використання азо-азометинів в аналітичній хімії

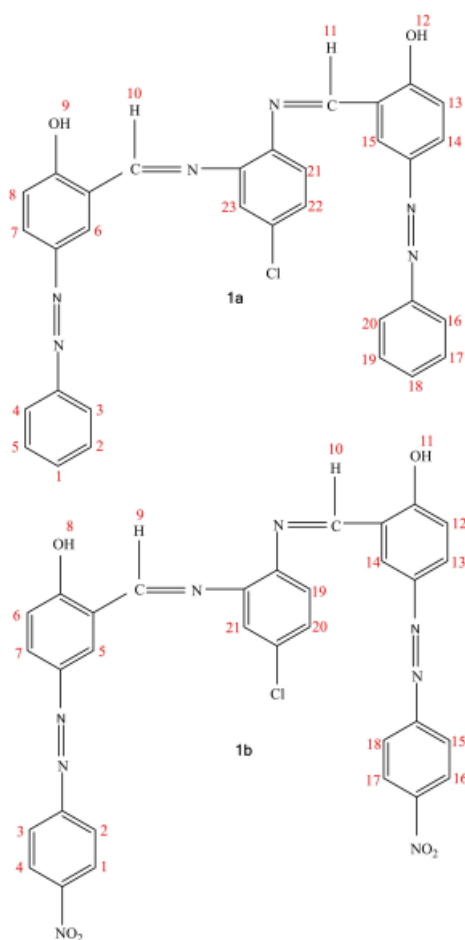
Основи Шиффа є дуже важливими лігандами. Вони формуються дуже легко і координуються з великою різноманітністю іонів металів. Це дозволяє використовувати їх як каталізatori у різних реакціях і біологічних системах.

Зазвичай, такі азо-азометинові ліганди одержують шляхом реакції між первинними амінами та похідними азо-альдегіду. Ці сполуки показують різні біологічні властивості, такі як антибактеріальна, протигрибкова, гербіцидна. Крім того, оптичні властивості азобарвників роблять їх придатними для потенційного застосування в хемосенсоріці. Тому проектування

колориметричних зондів, таких як азо-азометинові сполуки, для виявлення іонів металів і аніонів привернуло значний дослідницький інтерес.

Останнім часом велика увага приділяється вивченню основам Шиффа, що містять гідроксильні групи. Таутомерія в полігідроксиопідних азоазометинових барвників відіграє важливу роль у хімії та біохімії. Наявність у цих сполуках різних таутомерних форм може сильно впливати на їх фотохімічні властивості. Таутомерні форми цих сполук залежать від кількох факторів, такі як комплексоутворення, температура та полярність розчинника.[6]

Поведінка азо-азометинових лігандів у присутності деяких іонів перехідних металів досліджувалась за допомогою спектроскопії UV/Vis в ДМСО (Рис.3.).



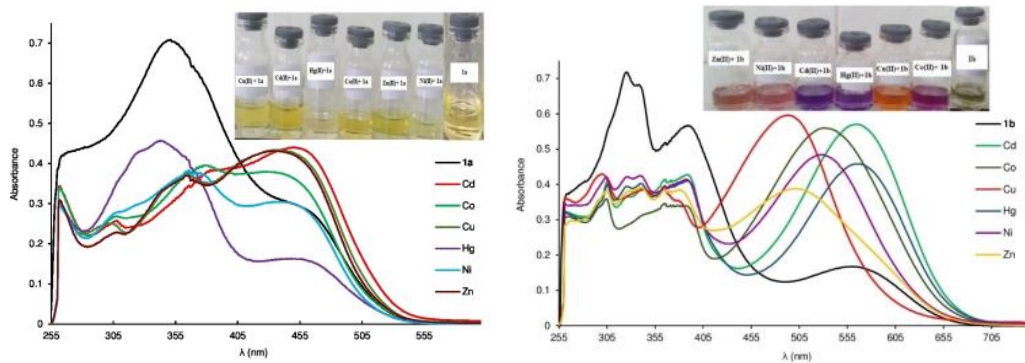


Рис.3. Азо-азометин для розпізнавання йонів металів

Була зафіксована здатність до розпізнавання для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Hg}^{2+}$  ацетат-солей в ДМСО. Сполуки показала зміни кольору від синьо-фіолетового (у присутності  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Hg}^{2+}$ ) до рожевого (у присутності  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Co}^{2+}$ ), блідо-рожевого (для  $\text{Zn}^{2+}$ , Рис.4.) і оранжевого після додавання  $\text{Cu}^{2+}$  іонів.

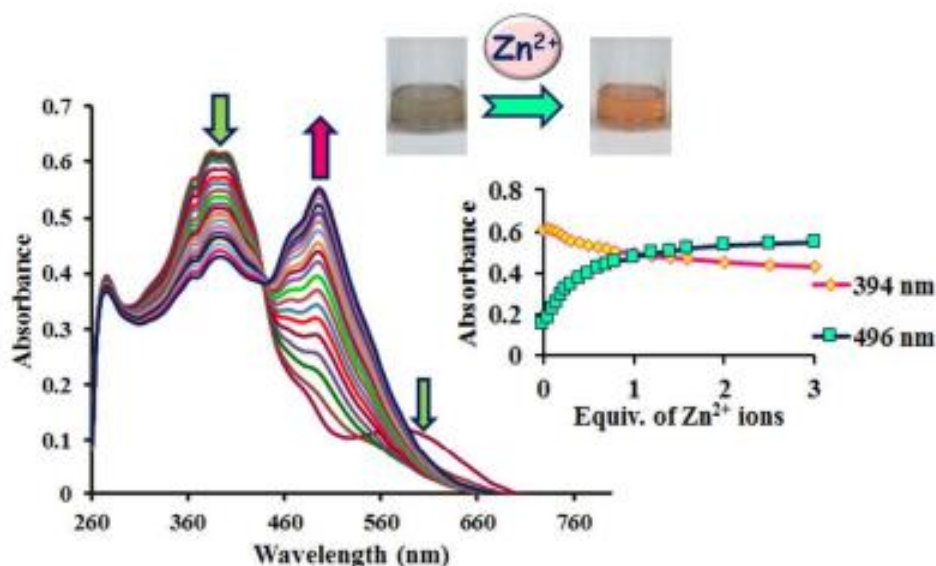


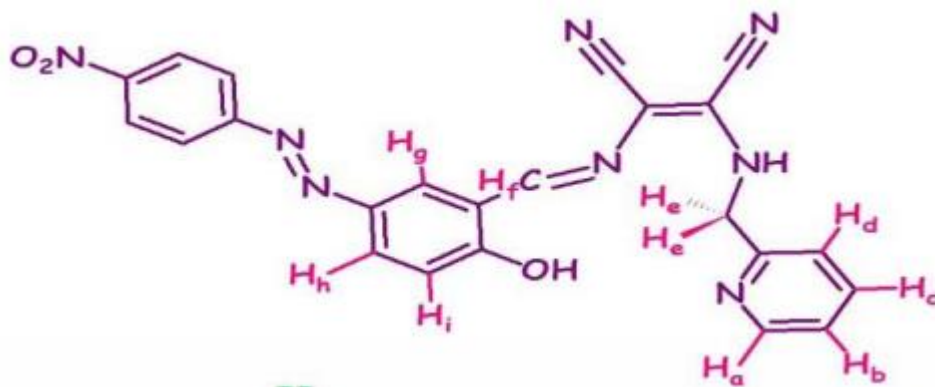
Рис.4. Азо-азометин як спектроскопічний датчик на іони  $\text{Zn}^{2+}$

Послідовне додавання цільового катіону металу до розчину азо-сполуки індукувало зниження смуги поглинання при 394 нм і супутнє зростання нової смуги з червоним зміщенням з центром приблизно при 495 нм. Особливо велика батохромно-зміщена смуга відповідала за відчутну зміну кольору від світло-зеленого до оранжевого. Після додавання всіх іонів металу в ДМСО, смуга при 560 нм збільшується в інтенсивності з гіпсохромним зсувом для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$ . Але найбільший синій зсув (-67 нм) було видно після додавання іона  $\text{Cu}^{2+}$

з чудовою зміною кольору з зелено-фіолетового на оранжевий. Йони  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$  не викликали жодних помітних спектральних змін.

Результати експерименту показали, що сполука може діяти як колориметричний сенсор для іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Дослідження в антиоксидантній активності азобарвників показали, що сполуки можуть видаляти вільні радикали та діяти як антиоксидант. [13]

У процесі розробки аніонних датчиків, був отриманий ефективний азоазометин на основі триазолу.



Барвника диференційовано сприймає іони  $\text{F}^-$  та  $\text{AsO}_4^-$  (Рис. 5). Розпізнавальну здатність досліджували колориметричними та УФ-спектроскопічними методами. Були оцінені хемочутливі властивості рецептора UV-Vis спектрофотометрією у суміші ДМСО-воді (9:1) при додаванні різних аніонів, таких як  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  і  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  як їх ТВА солі. Цікаво, що ця молекула хемосенсора практично неактивна в присутності інших аніонів, таких як  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  та  $\text{I}^-$  та  $\text{HSO}_4^-$ . Оборотноість зв'язування іонів  $\text{F}^-$  із барвником була встановлена шляхом додавання  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  до фториду зв'язав S, що призвело до регенерації S. [8]

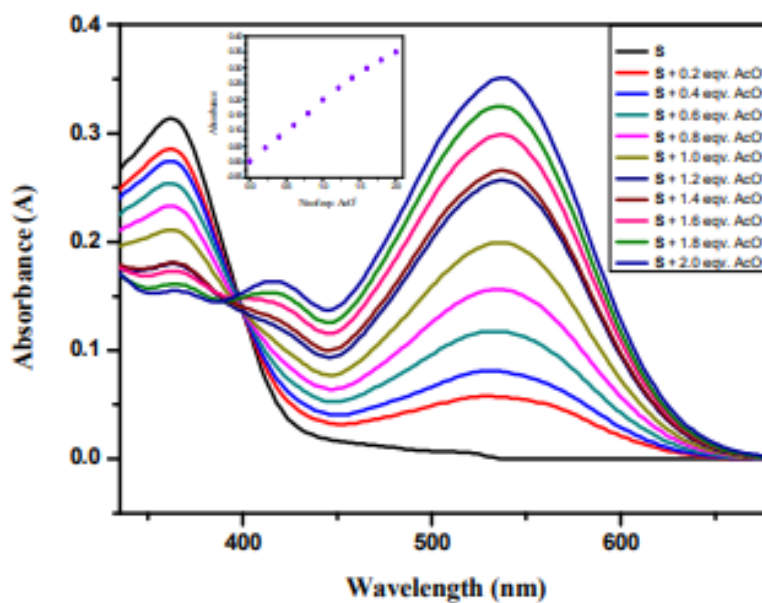
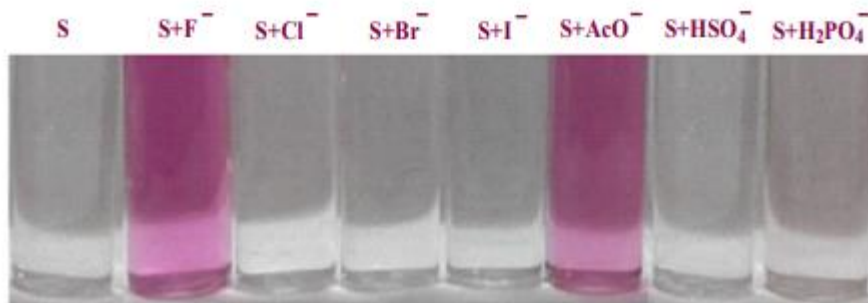


Рис.5. Азо-азометин як датчик аніонів

Спектр поглинання демонструє інтенсивну смугу поглинання з центром у 394 нм, що пояснюється  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходом хромофорів, і смугу поглинання меншої інтенсивності при 585 нм, що відповідає за  $n \rightarrow \pi^*$  перехід, а також внутрішньомолекулярний перенос заряду. Виразна ізобестична точка спостерігається при 445 нм, що вказує на сильну взаємодію між фтором і азо-азометином. Ці спостереження відбувались з помітною зміною кольору від світло-зеленого до темно синього (Рис. 6.).

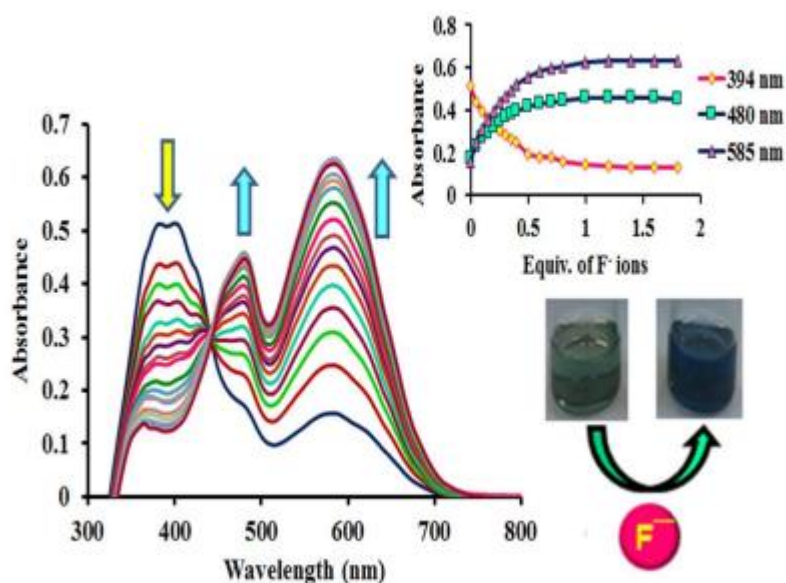


Рис.6. Азо-азометин як спектроскопічний датчик на іони  $F^-$

Хемосенсор не тільки дозволяє ефективно виявляти  $F^-$  іон за допомогою великого червоного зсуву, що демонструє максимальне поглинання, але також запобігає іншим іонам галогенідів разом з іонами  $HSO_4^-$  і  $H_2PO_4^-$  конкурувати з ним під час аналізу складної суміші. Хоча колориметричні та спектроскопічні відгуки спостерігалися і для іона  $AsO_4^{3-}$ , його значення поглинання було менше, ніж у  $F^-$ . На основі детального дослідження методом УФ-спектроскопії припускається, що хемосенсор зв'язується з фтором і ацетат-іоном у співвідношенні 1:1. Встановлено, що константа зв'язування комплексів досить висока. Експеримент титрування при паралельному дослідженні за допомогою методу  $^1H$  ЯМР був використаний для отримання підтвердження запропонованого механізму. Цікаво, що після додавання 1 екв.  $F^-$ , сигнали при 11,58 і 8,84 ppm, віднесені до протонів OH і NH, відповідно, повністю зникли і одночасно сигнали ароматичних протонів зазнали підвищеного поля зсуву. Глибоке зміщення поля вгору приписується значному збільшенню електронної густини на  $\pi$ -спряженому каркасі, викликане чистим переносом протона з азо-азометину до аніону. Отже, густина електронів у депротонованому хемосенсорі була збільшена, що призвело до посилення переходу від багатого на електрони  $O^-$  та  $N^-$  до дефіцитного на електрони нітро- та нітрильний фрагментів.

Розрахунки DFT (для зв'язування іонів фтору) раціоналізують батохромний зсув поглинання під час процесу перенесення протона шляхом звуження енергетичної зони розриву. Цю систему можна використовувати в різноманітних датчиках, транспорті аніонів і очищення.

### 1.5. Фотоіндуковані ефекти в азо-азометинових плівках

Матеріали, що містять  $> A = B <$  хромофорні групи, є класом оптичних матеріалів, широко досліджених за останнє десятиліття, в контексті їх потенційного застосування в оптичних пристроях зберігання інформації, таких як оптичних перемикачів та сенсорів, у поляризаційній голографії та у фотоніці. Залежно від будови хромофорних груп, їх класифікують як: діазобензоли, що містять групу  $N=N$ ; азометини з  $-CH=N-$  групою; стильбени, що містять  $> C=C <$  зв'язи (Рис.7.). Фотофізичні властивості похідних азобензолу (АБ), наприклад, що містять  $-N=N-$  (азо) хромофорну групу проходить оборотний цикл *транс-цис-транс* фотоізомеризації. Основні характерні смуги УФ поглинання знаходяться поблизу при  $\lambda_{max} \sim 440$  нм, пов'язані з переходом  $n \rightarrow \pi^*$  або збудженим S1 станом та при  $\lambda_{max} \sim 340$  нм, пов'язаному з переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$  або збудженим S2 станом.[17]

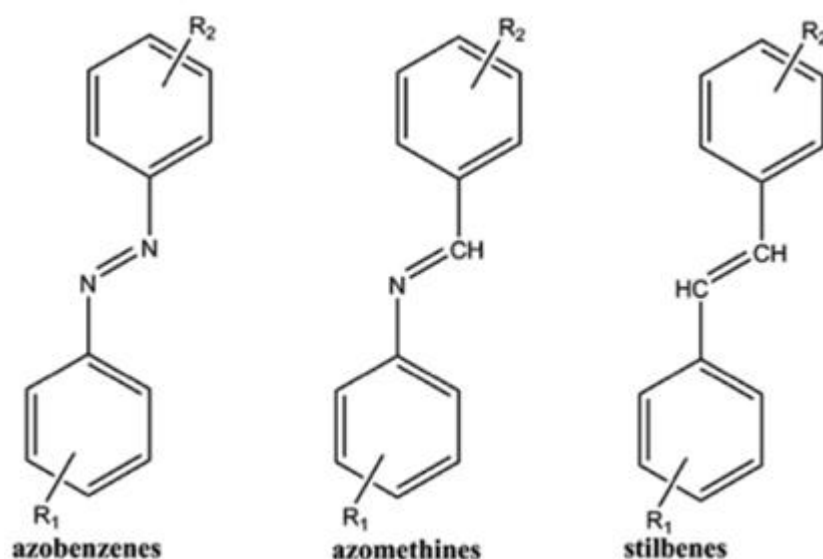


Рис.7. Загальна будова сполук різного типу що містить  $> A = B <$  групи

Загальновідомо, що більшість азобензолів ізомеризуються та виявляють ефект фотоорієнтації. Завдяки фотоорієнтації з лінійно-поляризованим світлом молекули азобензолу переважно поглинають світло, поляризоване вздовж довгої осі молекули. На практиці це означає, що поглинання молекул перпендикулярно осі поляризації падаючого світла незначне порівняно з розташованими молекулами уздовж осі. Повторний цикл між транс (E) і цис (Z) ізомерами, який є високоефективним в азохромофорах, призводить до переорієнтації перпендикулярної до напрямку поляризації падіння світла.

При опроміненні лінійно поляризованим світлом азомолекули ізомеризуються від транс (E) до цис (Z) (Рис.8.) і переважно орієнтуються перпендикулярно до поляризації падаючого світла, що викликає анізотропію показника заломлення (відому як подвійне променезаломлення,  $\Delta n$ ). Фотоіндуковане подвійне променезаломлення збільшується з часом експозиції до досягнення певного рівня насичення ( $\Delta n_{\max}$ ).[18]

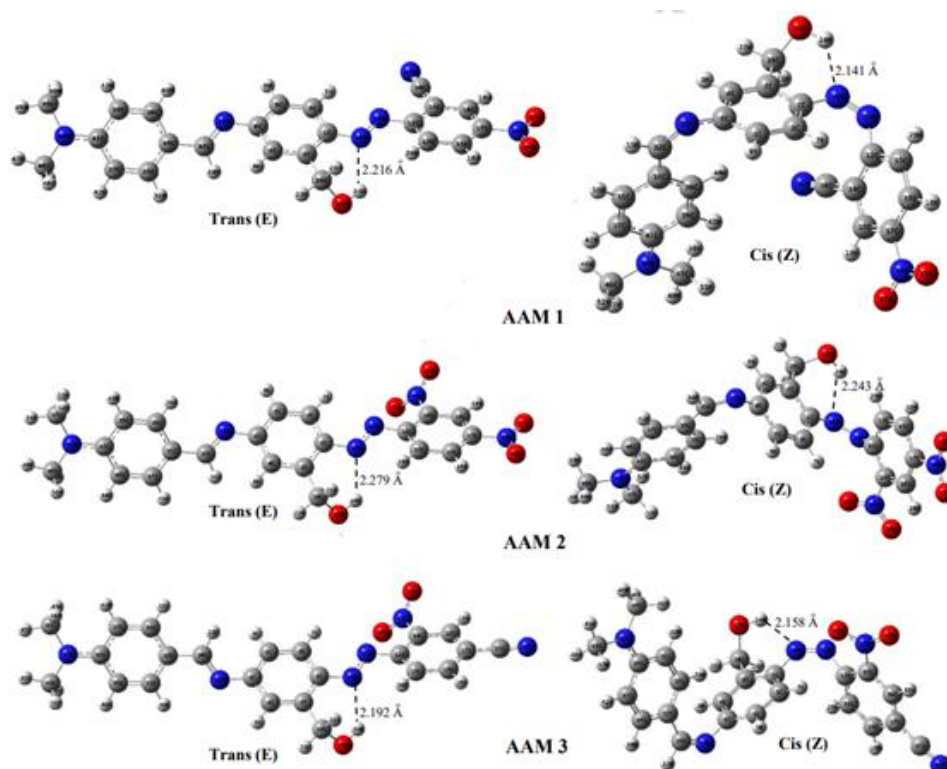


Рис.8.  
Оптимізован  
а  
молекулярна  
геометрія  
барвників  
АММ у  
вигляді транс  
(E) і цис (Z)  
ізомерів

Композитні плівки «господар-гість», де господарем є полімер ПММА та «гість» — барвник, є поширеним класом матеріалів для дослідження фотоіндукованих явищ. Фотоіндуковане подвійне променезаломлення цих

«господар-гість» плівок досліджували за допомогою лазерів накачування (Рис.9.) з довжиною хвилі 355 нм і 442 нм в області смуги поглинання використуваних хромофорів. Завдяки наявності двох груп хромофорів в молекулярній основі, барвники ААМ демонструють потенційно корисні фізичні властивості і фотохромні властивості.

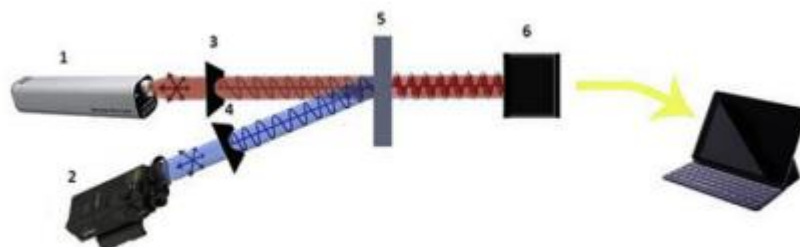


Рис.9. Ескіз експериментальної установки для вимірювання фотоіндукованого подвійного променезаломлення: 1 - лазер для зчитування, 2 - лазер для запису, 3 - поляризатор, орієнтований під кутом 45°, 4 -вертикальний поляризатор, 5- проба, 6-поляриметр.

Оптичні властивості органічних хромофорів, що містять азо N=N і азометинові CH=N- групи, були широко досліджені, через їх оборотний цикл транс-цис-транс фотоізомеризації (Рис.10.).

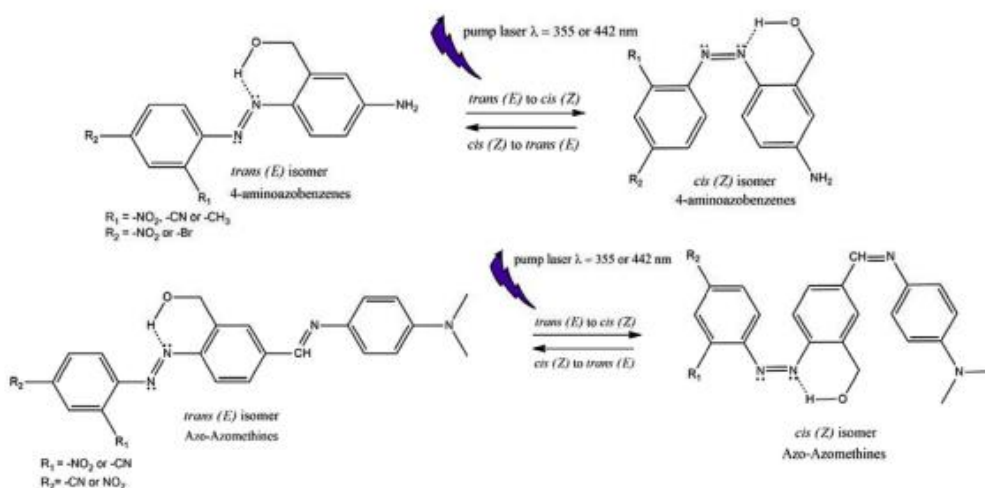


Рис.10. Оборотний цикл транс-цис-транс фотоізомеризації азо-азометинів

Перетворення транс (E) → цис (Z) відбувається шляхом впливу УФ або видимого світла, і енергія цього перетворення залежить від природи замісників. Обратна цис (Z)→транс (E) релаксація відбувається під дією видимого світла, спонтанно в темряві або шляхом теплової релаксації.

Фотодинамічні властивості азотмісних матеріалів є головною особливістю, яка робить їх придатними для застосування в легких двигунах оптичних комутаторах, нелінійно оптичних елементах, реверсивно-оптичної пам'яті та інших фотонічних технологіях.

Фотоіндуковане подвійне променезаломлення в зразків, що містять зв'язки –CH=N– та –N=N–, нижча порівняно з тими, що містять лише одну фоточутливу функціональну групу (–N=N–). Це може бути пов'язано з особливим згортанням ланцюга молекули через міжмолекулярні взаємодії між азотмісною групою та молекулярним каркасом, що призводить до меншого вільного об'єму.

В цілому експеримент показує здатність цих матеріалів як чутливе до поляризації середовище для запису інформації. Ефективність запису оптичної інформації в азосполуках залежить від здатності хромофорів проходити транс(E)→цис(Z)→транс (E) цикли ізомеризації та їхньої здатності переорієнтовуватися, створюючи макроскопічну анізотропію в матеріалах. З цієї причини ступінь фотоізомеризації плівок Azo та ААМ/РММА була оцінена за їх спектрами поглинання, виконаними за допомогою ультрафіолетового (E→Z) та видимого світла (Z→E) протягом 35 хв.

Спектри поглинання показали, що переходи  $\pi \rightarrow \pi^*$  груп –N=N– і –CH=N– виникають в діапазоні 340–380 нм. Наявність електроноакцепторних (EW) і електронодонорних (ED) груп викликають несиметричний розподіл електронів на вздовж молекули, що призводить до зменшення енергії  $\pi \rightarrow \pi^*$  та  $n \rightarrow \pi^*$  електронних переходів. Це вказує, що спряження і перенесення заряду між групами ED і EW є сильним через більш високу енергію резонансної стабілізації

та ефективно  $\pi$ - $\pi$  спряження. Смути збудження всіх барвників широкі в діапазоні 390–430 нм.

Для плівок було отримано максимальні значення фотоіндукованого подвійного променезаломлення для зразка, що містить барвник Азо-3 в матриці ПММА  $\Delta n_{\max} = 4,11 \times 10^{-3}$  та  $\Delta n_{\max} = 5,43 \times 10^{-3}$  за опроміненням відповідно при  $\lambda = 355$  нм та при  $\lambda = 442$  нм (Рис.11.). Це свідчить про те, що фотоіндуковане подвійне променезаломлення в цих матеріалах можна збільшити на зміні довжини хвилі випромінюючого світла. Зразки, що містять дві fotocутливі функціональні групи, а саме  $-\text{CH}=\text{N}-$  і  $-\text{N}=\text{N}-$ , показують нижчі значення насичення індукованого подвійного променезаломлення що може бути пов'язано з особливим згортанням ланцюга молекули через ПІСТ (скручений внутрішньомолекулярний перенос заряду) збуджених перехідних станів за допомогою КТ і сильного червоного зсуву випромінювання.

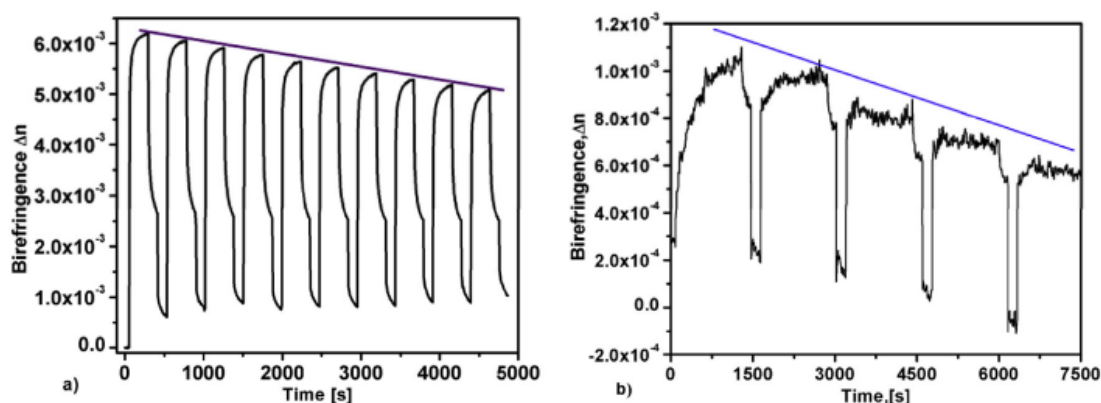


Рис.11. Профіль запису-стирання подвійного променезаломлення, оптично індукованого при  $\lambda = 442$  нм лінійно поляризованим світлом і видаленого циркулярно поляризованим світлом у плівках ПММА Азо-3 (а) ( $d = 830$  нм) та (б) ААМ 2 ( $d = 740$  нм).

## 1.6. Полімери з азо-азометиновими фрагментами

Органічні полімери з системою зв'язків, що здатні переносити електричний струм, займають своєрідне положення серед високомолекулярних сполук. Ця особливість зумовлює широкий спектр застосування цих полімерів як напівпровідникових матеріалів.

Ключові підходи до зміни їх напівпровідникових властивостей включають контроль загальної довжини системи спряжених зв'язків і зміна їх хімічної природи. Використання хромофорних груп для поглинання видимого світла у вигляді спряжених фрагментів зі збереженням умовної провідності полімерів, може надавати їм додаткові властивості, які є нетиповими для класичних електропровідних полімерів (поліацетилен, поліфенілен, поліанілін).[19]

У широкому діапазоні хромофорів, які використовуються як кон'юговані фрагменти, азо та азометинові групи привертають особливу увагу дослідників. Крім властивостей, притаманних обома групам хромофорів (висока оптична чутливість, близький діапазон поглинання світлового випромінювання, сольватохромні властивості), вони характеризуються деякими відмінними рисами. Наприклад, у азобензольних фрагментів більше схильність до фотоіндукованого (УФ та видимого випромінювання) оборотного *транс-цис-транс* переходу, які потребують меншого споживання енергії порівняно з азометиновими сполуками. Тому азосполуки (більшою мірою азо-вмісні полімери) є ключовими компонентами у створенні фотоактивних реверсивних середовищ (розумних поверхонь, поверхневих рельєфних ґраток).

Діелектрична анізотропія азометинових груп та їх термостабільність більш висока порівняно з азогрупами, частіше зустрічаються азометинові хромофорні системи як мезогенні групи в конструкції полімерних матеріалів. Крім того, здатність азометинових груп з утворенням комплексів з іонами різних металів є ефективним способом надання їм магнітних і контрольованих електричних властивостей і робить можливим конструювання сенсорів (катіонів металів), каталізаторів, та біологічно активних систем на їх основі.

Враховуючи зазначені вище особливості азо- та азометинвмісних систем, було цікаво реалізувати їх властивості в об'єднанні в одному полімері, тим більше, що такий підхід було реалізовано для мономерних сполук.

На даний момент існує два підходи до впровадження поєднання азо- та азометинових блоків в складі полімерів. Перший підхід покладається на безпосереднє утворення хромофорних груп, як правило, родини азометинів під час синтезу ААП (азо-азометинові полімери) або полімер-аналогічні перетворення за допомогою реакції азодіарил вмісних амінів з альдегідними групами. Цей метод синтезу ААП дозволяє розглядати його як азометиновий підхід. Утворення азогруп при синтезі спостерігався лише в модифікації поверхні аміновмісних полістиролів азометинвмісними сполуками за реакцією азосполучення.

Другий підхід до синтезу ААП передбачає використання мономерів, що поєднують азо- і азометин-вмісні фрагменти для синтезу лінійних, сітчастих і координаційних полімерів. У цьому випадку полімерний ланцюг росте шляхом утворення аміду, ефірних, амінних або координаційних зв'язків.[21]

Отримані полімери характеризуються такими особливостями:

Наявність азо і азометинових груп в єдиній системі сполучення знижує енергію активації переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  цієї хромофорної системи, призводить до батохромного зсуву, підвищує стабільність *цис*-ізомеру азо-груп та фотостабільність.

Для досягнення комплексоутворювальних властивостей ААП переважно синтезують з використанням різноманітних азовмісних похідних саліцилового альдегіду.

У свою чергу, відщеплення азо- та азометинових груп із системи сполучення зумовлює підвищення температурно-часової стабільності нелінійно-оптичних характеристик полімерів за рахунок збільшення їх температур склування.

Через свою простоту, подальший розвиток синтетичного напрямку буде, очевидно, пов'язаний із застосуванням азометинового підходу. Однак нові методи керування електронною конфігурацією ААП надають здатності до їх самоорганізації і покращення їх розчинності.

Крім того, ряд ААП розшириться за рахунок використання нових мономерів, здатних до обох реакцій поліконденсації, серед яких більшість відомих мономерів. В межах основи азометинового підходу, пошук інших видів азовмісних діальдегідів (Рис.12.), що містять додаткові функціональні можливості, що сприяють реалізації властивостей при поєднанні азо та азометинових хромофорів, здаються перспективними.

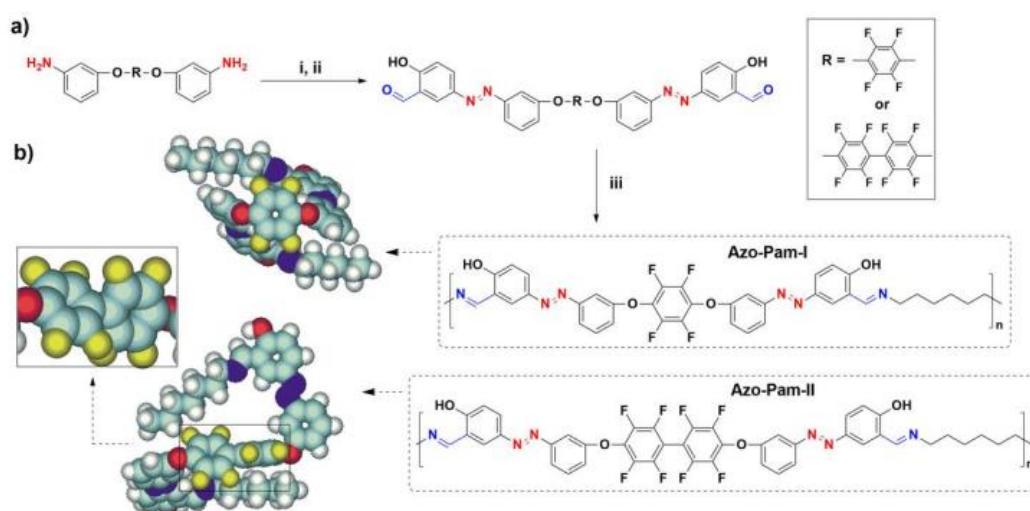


Рис.12. Синтез полімерів Азо-Пам-I та Азо-Пам-II. (Пам - поліазометин)

Було виявлено, що після опромінення поляризованим світлом полімери Азо-Пам набувають стабільні анізотропні властивості (зберігалися більше 3 місяців). Світло викликало подвійне променезаломлення демонструючи величину дифракційну ефективність, до  $4 \times 10^{-3}$ , яка необхідна для формування поляризаційні решітки (голограми) з регульованою дифракційною ефективністю (Рис.13.).

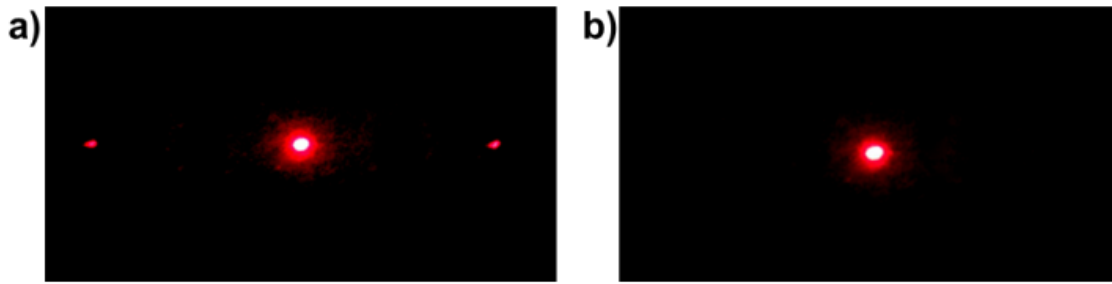


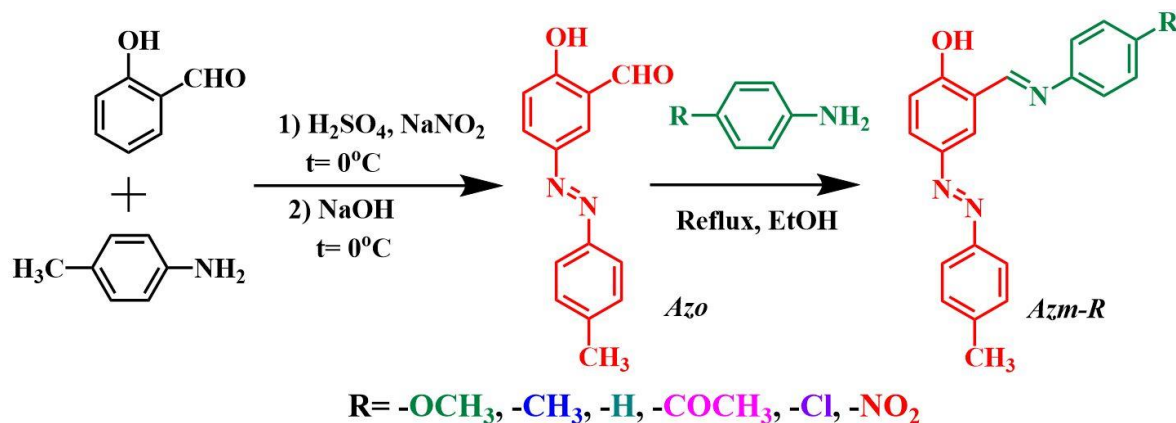
Рис.13. Дифрактограми від поляризаційної ґратки плівки Azo-Pam II для різних поляризації зонduючого променя: а) максимальна дифракційна, б) мінімальна

Нарешті, *транс-цис*-ізомеризація азобензолу в межах основного полімерного Азо-Пам ланцюга демонструє здатність орієнтувати молекули рідкого кристала в потрібному напрямку. Ці нові полімери Азо-Пам мають розширити сферу застосування світлочутливих полімерів для створення поляризаційних голограм і різноманітних рідкокристалічних пристроїв.[22]

## Розділ 2. Експериментальна частина

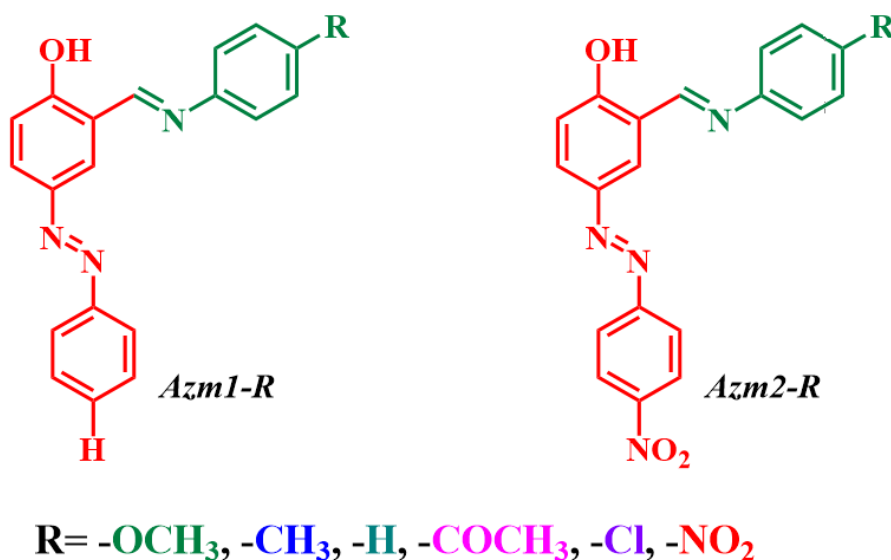
### 2.1. Синтез вихідних сполук

В рамках бакалаврського диплому, було синтезовано та досліджено серію азо-азометинових сполук, структура яких наведена нижче:



Вищезазначений клас сполук характеризувався фіксованим замісником у пара-положенні до азо-зв'язку та варіюванням замісників у пара-положенні до іміно зв'язку. Замісники відрізнялися за своїми електроно-донорними властивостями та біли представлені як донорними групами, так і акцепторними.

Виходячи з науково-значимих результатів, одержаних для даної серії, було вирішено розширити її шляхом варіювання замісників у пара-положенні до азо-групи. Таким чином, було одержано дві серії азо-азометинів наступної будови:



Сполуки серії *Azm1-R* та *Azm2-R* були синтезовані за стандартною методикою. Так, анілін/4-нітроанілін були діазотовані еквімолярними кількостями нітриту натрію у 3-кратному (по молям) надлишку сірчаної кислоти при охолодженні нижче 0°C. Саліциловий альдегід та гідроксид натрію (1:1 по молям) були розчинені у воді з додаванням двократного надлишку гідрокарбонату натрію при температурі 0°C. Далі, одержану сіль діазонія додавали при тій же пониженій температурі до утворення яскраво-забарвленого осаду з кольором від помаранчевого до яскравого червоного кольору. Одержаний азо-барвник відфільтровували, очищали перекристалізацією з суміші етиловий спирт-вода=1:1 та висушували. Після доведення структури альдегід-вмісного барвника методами <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії його у кількості 1-го еквіваленту конденсували з 1,5 еквівалентів відповідного 4-заміщеного аніліну у середовищі безводного спирту та у присутності каталітичних кількостей мурашиної кислоти протягом 4-5 годин до утворення відповідних азо-азометинів з гарним (65-93%) виходами.

## Розділ 3. Обговорення експериментальних даних

### 3.1. Доведення структури азо-альдегідів та азо-азометинів

Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР азо-альдегідів та заміщених азометинів записували в ДМСО- $d_6$  з використанням ТМС як внутрішнього стандарту. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР азо-альдегідів демонструють зсув при  $\sim\delta$  10,32 м.д., що відповідає фенольному протону ОН. У спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР азо-азометинів усі сполуки демонструють пік при  $\delta$  13,29–14,00 м.ч., що відноситься до групи ОН. Пік альдегіду в Azo при  $\delta$  8,19 м.д. не спостерігався в похідних азо-азометину, тоді як  $-\text{CH}=\text{N}-$  протонний пік в діапазоні  $\delta$  9,06–9,14 м.ч. вказує на успішне завершення реакції конденсації. Смоги в діапазоні  $\delta$  8,44–7,05 м.ч. віднесені до ароматичних протонів, синглетні сигнали при  $\delta$  2,43–2,46 м.ч. – до протонів  $-\text{CH}_3$ . Смоги при  $\delta$  3,79 м.ч. і синглет при  $\delta$  2,61 м.ч. відносяться до протонів групи  $-\text{OCH}_3/-\text{COCH}_3$  відповідно.

Досліджено вплив розчинника на кето-єнольну таутомерію та  $\text{E}\rightarrow\text{Z}$ -ізомеризацію під УФ-опроміненням для трьох азометинових сполук  $\text{Azm}-\text{CH}_3$   $/-\text{NO}_2$  з електронодонорними/акцепторними замісниками та для незаміщеного азометину  $\text{Azm}-\text{H}$ . Спектри записували в розчинах ДМСО- $d_6$  та  $\text{CDCl}_3$  з відносною полярністю 0,444 та 0,259. Спектри, записані в розчині ДМСО- $d_6$  з більшою полярністю, містять широкий синглетний пік при  $\delta$  13,98/13,81/12,82 для  $-\text{CH}_3/-\text{H}/-\text{NO}_2$  заміщених азометинів, що відповідає протону кето-форми. Співвідношення кето/єнольних форм 95/5, 83/17 та 23/77 %% для  $\text{Azm}-\text{CH}_3$ ,  $\text{Azm}-\text{H}$  та  $\text{Azm}-\text{NO}_2$  демонструє очевидне зменшення частки кето-форм при переході від електронодонорних замісників до електроноакцепторних. Дослідження спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР сполук у розчинах  $\text{CDCl}_3$  не виявило ознак протонів, які можна було б віднести до кето-форми.

ЯМР-спектроскопія також була використана для вивчення особливостей фотоіндукованої ізомеризації в різних розчинах (DMSO- $d_6$  і  $\text{CDCl}_3$ ). ЯМР-ампули з досліджуваними розчинами барвників опромінювали ртутною

лампою Osram PURITEC HNS S, застосовували відсікаючий фільтр для придушення світла в спектральному діапазоні менше 300 нм, щоб уникнути руйнування азометину. У розчині ДМСО-d6 істотних змін не спостерігалось, тоді як у розчинах хлороформу спектральні профілі після опромінення зразків дещо змінилися. Спостереження  $^1\text{H}$  ЯМР вказують на зсув сигналу протонів  $\text{CH}=\text{N}-$  до менших значень  $\delta$  внаслідок  $\text{E} \rightarrow \text{Z}$  ізомеризації (Рис. 14). Аналогічний ефект спостерігався і для протонів ароматичної системи: зменшення хімічного зсуву супроводжувалося посиленням інтенсивності смуг. Поява додаткових сигналів, у тому числі протонної групи  $-\text{CHO}$  при  $\delta$  8,19 м.ч., не спостерігалася. Доведено відсутність прояву деструкції азометинового фрагмента при експериментальній обробці.

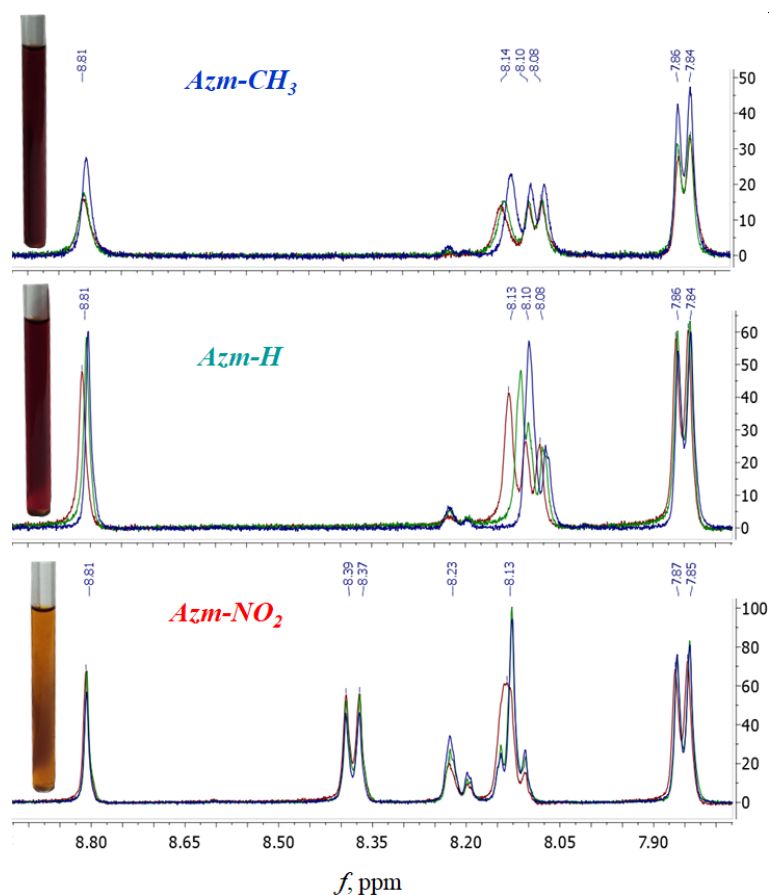


Рис.14. Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР модельних азометинів у  $\text{CDCl}_3$  під УФ-опроміненням. Червона лінія – неопромінений зразок, зелена лінія – 3 хвилини УФ-опромінення, синя лінія – 18 хвилин УФ-опромінення

Характеристичні смуги ІЧ-поглинання азо та відповідних азометинових барвників були вивчені в таблетках КВг ( $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ ). Інтенсивна смуга при  $3429/(3446\text{-}3433)\text{ см}^{-1}$  для Azo/Azm пов'язана з проявом внутрішньомолекулярного водневого зв'язку ( $\text{O}-\text{H}$ ), що також пояснюється

смугами N-H...O в азометинах. ІЧ-спектри азометинів з піком  $\nu(\text{C}=\text{N})$  при 1624-1620  $\text{cm}^{-1}$  і без прояву піку азоальдегіду  $\text{C}=\text{O}$  приблизно при 1655  $\text{cm}^{-1}$  доводять утворення основи Шиффа. Для аліфатичних азометинів різкі піки при 1670–1630  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають коливанню  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , підтверджують існування барвників у твердому стані як кето-амінний таутомер. Відсутність згаданих ознак піків для досліджуваних спектрів ароматичних азометинів доводить енольну таутомерну форму сполук у твердому стані (Рис.15.). Отримані барвники демонструють смугу в діапазоні 1487 – 1479  $\text{cm}^{-1}$ , віднесена до  $\nu(-\text{N}=\text{N}-)$  хромофорних груп. Фенольні коливання  $\nu(\text{C}-\text{O})$  можна віднести до діапазону 1280–1270  $\text{cm}^{-1}$ , сильну смугу при 1522  $\text{cm}^{-1}$  – до  $\nu_{\text{as}}(-\text{NO}_2)$  для Azm-NO<sub>2</sub>.

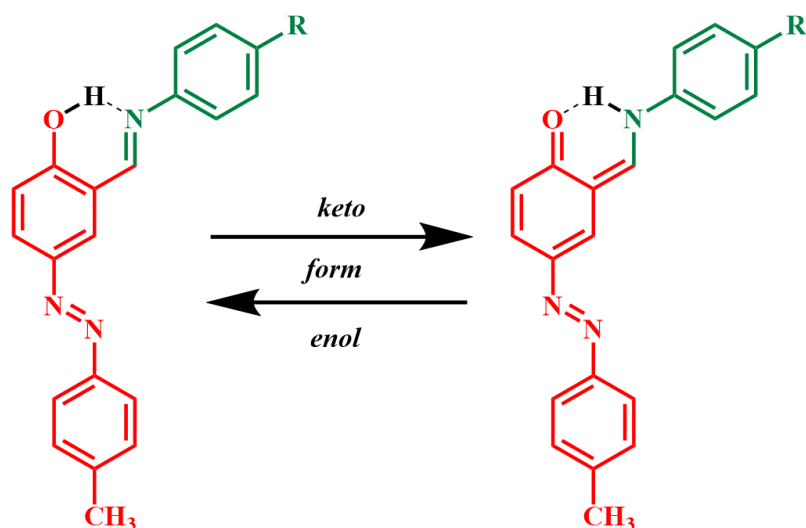


Рис.15. Можливі структурні конфігурації азо-азометинів

### 3.2. Дослідження спектральних характеристик азо-азометинових сполук

Досліджено електронні спектри синтезованих азо- та азометинових барвників у розчиннику ТГФ ( $10^{-5}$  М) марки “Ч.Д.” за кімнатної температури. Положення  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу імін-зв’язку та азогрупи в азометинах з’являються в безпосередній близькості, забезпечуючи можливе перекривання один одного. Тому широку смугу при 338-349 нм можна віднести до змішаних

$\pi \rightarrow \pi^*$  переходів у групах  $-\text{N}=\text{CH}-$  і  $-\text{N}=\text{N}-$ , як показано у таблиці 2. Раніше було показано, що  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходи ароматичних кілець і активних функціональних азо/азометинових груп для енол-імінної форми знаходяться в діапазоні 300–390 нм. Для форми кето-єнаміну смуги, розташовані в діапазоні 400–460 нм, можна пояснити:

- (i) сильним внутрішньомолекулярним водневим зв'язком між гідроксильною групою та азометиновим азотом,
- (ii)  $n \rightarrow \pi^*$  електронний перехід азоароматичного хромофора
- (iii) внутрішньомолекулярний перехід заряду в межах переходу всієї молекули.

Таблиця 2. Дані УФ спектрів синтезованих азо- та азо-азометинових сполук у розчині ТГФ

	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $-\text{N}=\text{N}-$ )	$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $-\text{N}=\text{CH}-$ )	$\epsilon$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
<i>Azo</i>	338	338	-	25810
<i>Azm-OCH<sub>3</sub></i>	345	339	359	32414
<i>Azm-CH<sub>3</sub></i>	346	322	359	49013
<i>Azm-H</i>	349	317	352	34645
<i>Azm-COCH<sub>3</sub></i>	338	314	344	74643
<i>Azm-Cl</i>	342	332	352	42832
<i>Azm-NO<sub>2</sub></i>	345	339	347	94245

Розділити сигнали максимуму поглинання, що відносяться до  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів у групах  $-\text{N}=\text{CH}-$  і  $-\text{N}=\text{N}-$  можна лише після опромінення розчинів та транс-цис ізомеризації обох груп. Слід відмітити, що ізомеризація азо- та азометинової груп відбувається з різною швидкістю, що дозволяє чітко виділити максимуми. Але такий підхід працює не для всіх сполук. Так, найкраще розділення двох максимумів вдалося досягти для випадку донорного замісника у пара-положенні до  $-\text{N}=\text{N}-$  зв'язку та донорних замісників у пара-положенні до  $-\text{N}=\text{CH}-$  зв'язку.

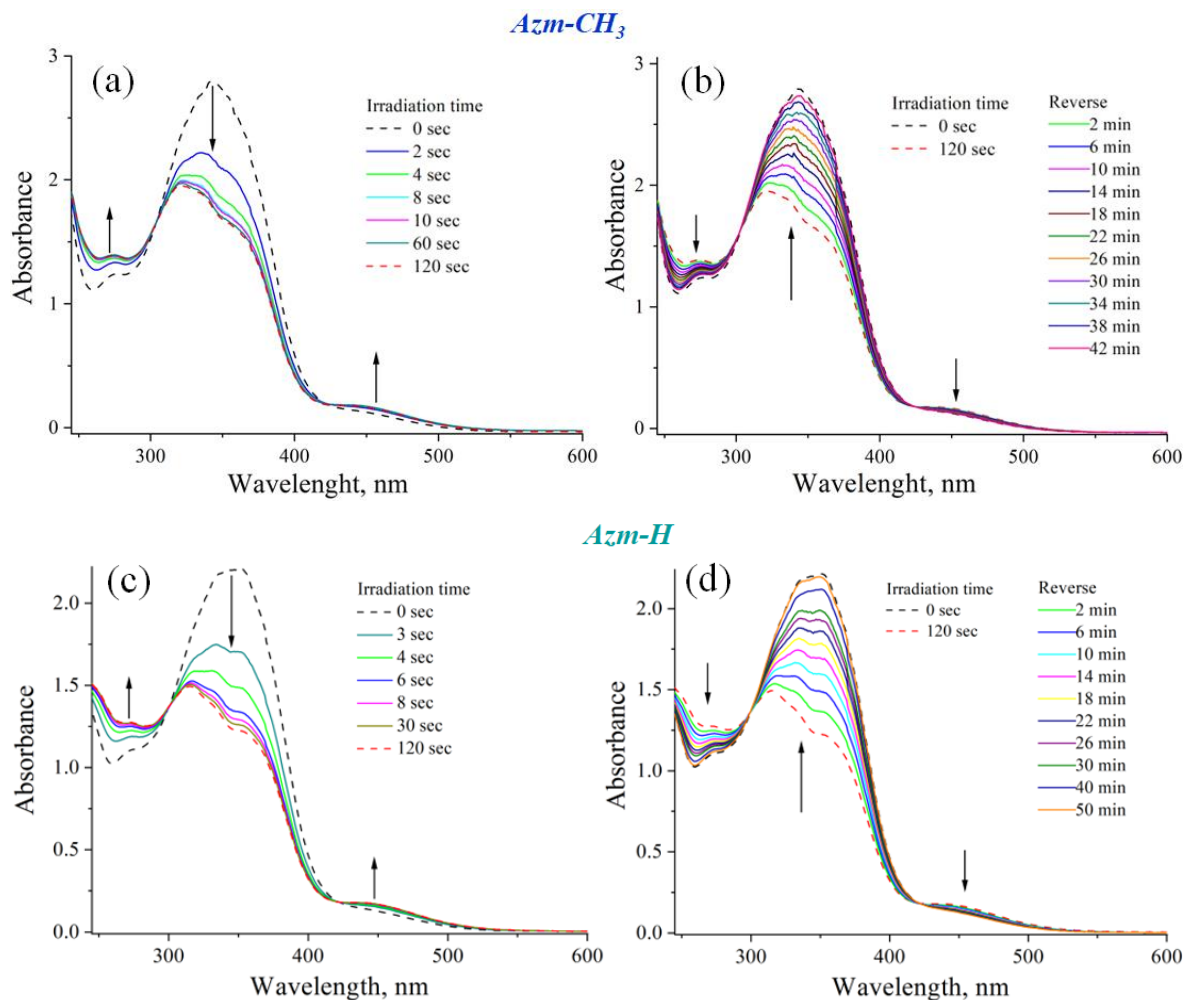


Рис.16. Фотоіндуковані зміни в УФ спектрах сполук для розчинів азометинів *Azm-CH<sub>3</sub>* та *Azm-H*

Для сполук серії *Azm-R* було досліджено ефект сольватохромії для різних розчинників. Дослідження показали, що даний клас сполук не проявляє схильності до сольватохромії, не дивлячись на можливу кето-снольну таутомерію (Рис 17). Несуттєві відмінності є тільки для розчинів у ДМФА.

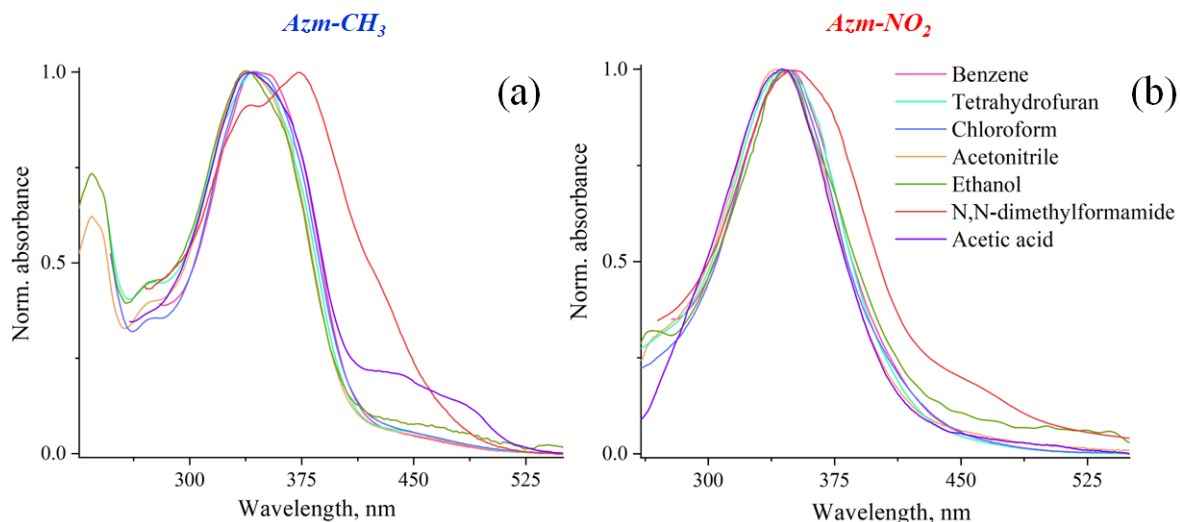


Рис.17. Прояв сольватохромного ефекту для розчинів азометинів (а)  $Azm-CH_3$  та (б)  $Azm-NO_2$

### 3.3. Індикатриси пружного розсіювання азо-азометинів у плівках з ПММА матрицею

Переріз розподілу інтенсивності пружного оптичного розсіювання в передній і задній півкулях досліджували за допомогою спеціально розробленої автоматизованої оптичної системи. Для цих вимірювань використовувався лазер безперервної хвилі (CW) DPSS (532 нм, 50 мВт, режим TEM<sub>00</sub>,  $\varnothing = 1$  мм). Лазерний промінь модулювався оптичним переривником з частотою 100 Гц і контролювався опорним фотодіодом. Вихідна потужність колімованого лазерного променя була зменшена до 15 мВт, щоб мінімізувати ефект нагріву. Розсіяне світло вимірювали з кутовою роздільною здатністю  $\sim 0,05^\circ$  і реєстрували PMT (Hamamatsu H10721-210) з набором нейтральних фільтрів. Зібраний сигнал був оброблений методом усереднення.

Ми досліджували поперечні перерізи даних пружного оптичного кутового розділеного розсіювання (ARSD) для досліджуваних плівок у передній і задній півсфері на довжині хвилі 532 нм (рис. 18). Нормований на одиницю ARSD у передній півкулі для вибраних репрезентативних плівок  $Azm-CH_3$  (донор) і  $Azm-NO_2$  (акцептор) відносно еталонної плівки матриці

PMMA (штрих-крапки) і падаючого лазерного променя (точки) представлено на рис. 14.

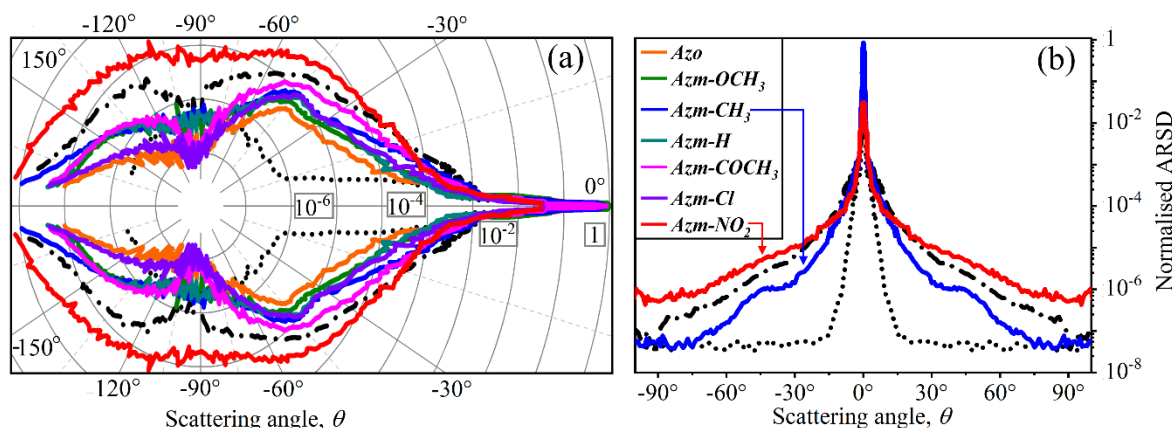


Рис. 18. Дані пружного оптичного кутового розділеного розсіювання для досліджуваних плівок *Azm-R* із логарифмічним радіальним масштабом на довжині хвилі 532 нм: (а) полярний графік для точного прояву розсіювання назад; (b) нормований на одиницю ARSD вибраних плівок у передній півкулі.

Точки відповідають падаючому лазерному променю, штрихові точки – еталонній плівці ПММА.

Усі плівки продемонстрували високу оптичну якість. Нормований на скляній підкладці загальний коефіцієнт пропускання в передній півкулі становить приблизно 96–98 %, зменшуючись приблизно до 93 % у плівках *Azm-CH<sub>3</sub>* і *Azm-H*. Втрати на розсіювання не перевищують 1,6% на фоні 2% у плівці матриці ПММА. Це означає, що введення барвників зменшує втрати на розсіювання плівок з найменшим зменшенням для донорних (-CH<sub>3</sub>) і найбільшим – для акцепторних (-NO<sub>2</sub>) замісників. Порівняння форм нормалізованого на одиницю ARSD показало розширення/звуження крил пружного розсіювання для композитів *Azm-NO<sub>2</sub> /Azm-CH<sub>3</sub>* проти основної матричної плівки для широких кутів розсіювання  $|\theta| > 20^\circ$  при рівні величини сигналу розсіювання  $< 10^{-4}$ .

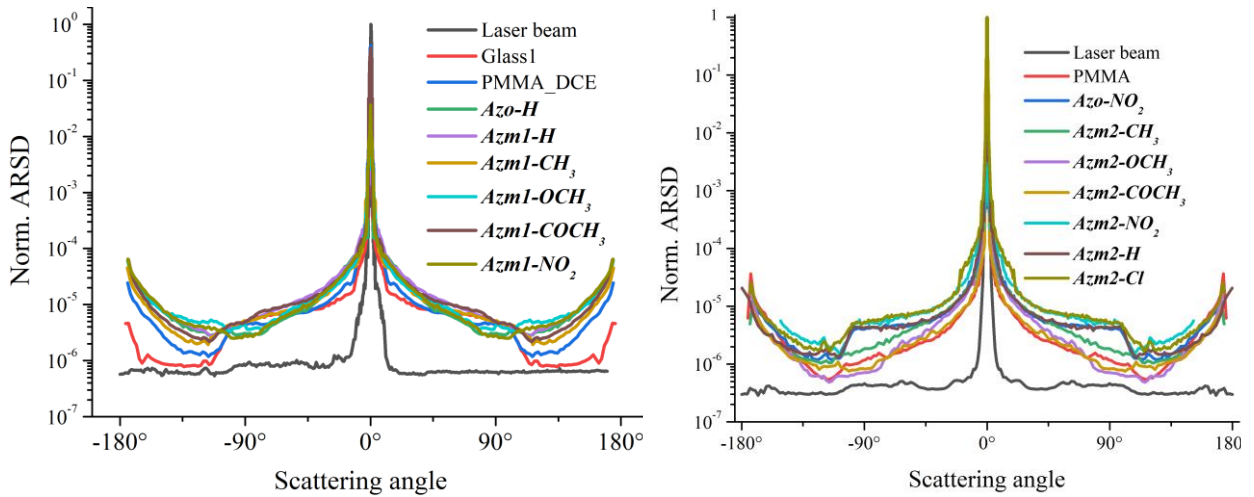


Рис. 19. Дані пружного оптичного кутового розділеного розсіювання для досліджуваних плівок *Azm1-R* та *Azm2-R* із логарифмічним радіальним масштабом на довжині хвилі 532 нм

При переході до сполук серії *Azm1-R* та *Azm2-R* вплив замісника стає менш значущим для сигналу відгуку. Так, всі представлені в даних серіях плівки демонструють розширення крил пружного розсіювання для полімерних композитів з інкорпорованим азо-азометином порівняно з відповідним сигналом для плівки чистого ПММА.

### 3.4. Ефекти самовпливу у ПММА плівках допованих азо-азометинами

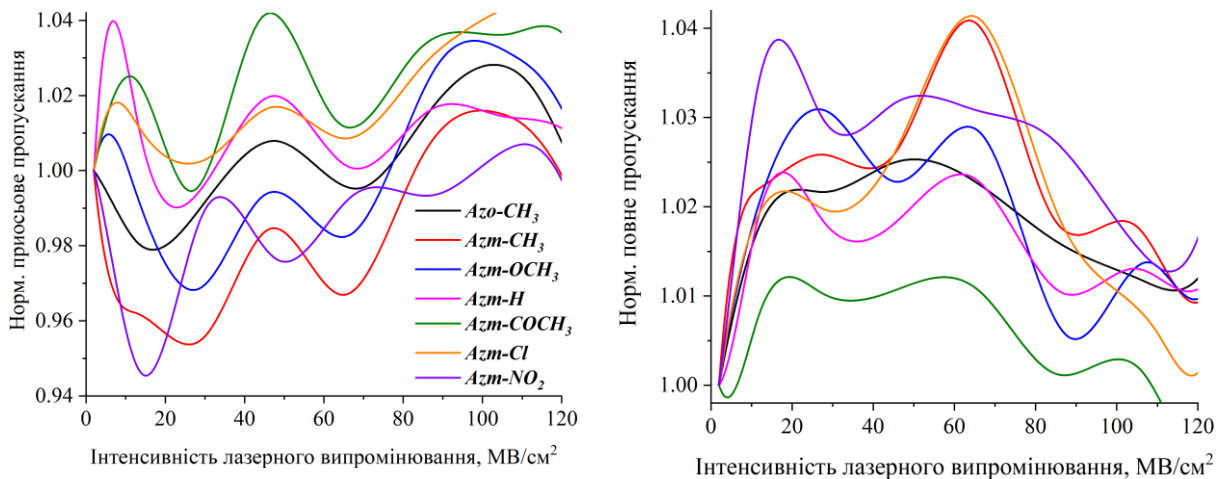


Рис. 20. Дані приосьового та повного пропускання зразків *Azm-R* у тонких плівках в ПММА

Для всіх 3х серій азо-азометинів було досліджено зміни у приосьовому та повному пропусканні плівок ПММА допованих 1% (мас) барвників (Рис.20). Було використано імпульсне випромінювання в пікосекундному режимі на довжині хвилі 1064 нм. Для сполук серії *Azm-R* цікавим є що найбільший позитивний відгук ~4% зафіксовано для незаміщеного зразка, який при дії неперервного лазерного випромінювання з довжиною хвилі 532 нм демонстрував найменший ефект. Найбільший ефект самодефокусування ~5,5% проявила нітро-заміщена сполука. Також самодефокусування виявилось характерним для вихідного азо-альдегіду та донорно-заміщеного *Azm-CH<sub>3</sub>*. При дослідженні абсорбційного ефекту при повному пропусканні, найбільший позитивний відгук ~4% зафіксовано для *Azm-NO<sub>2</sub>*.

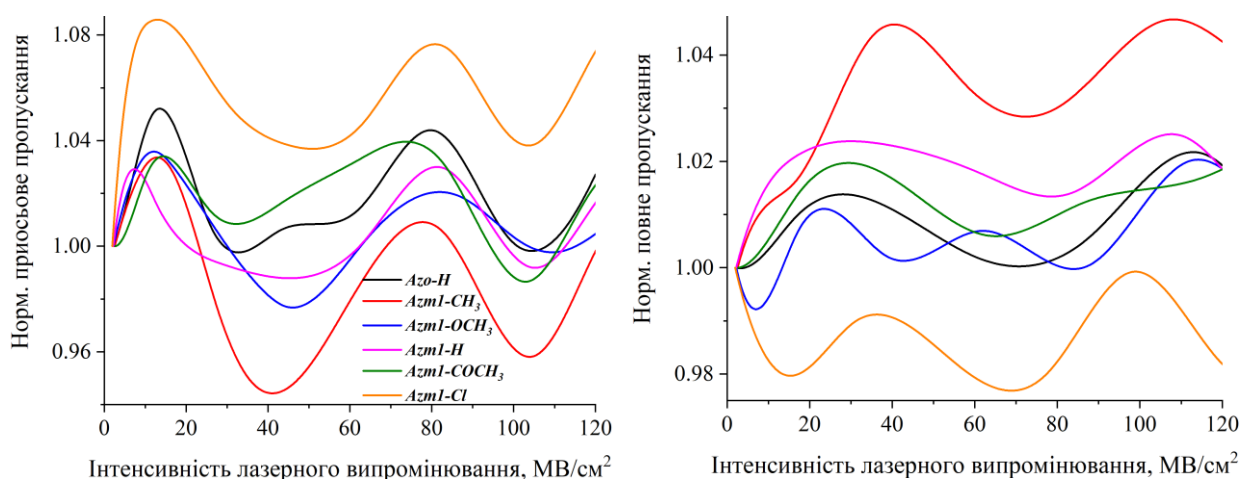


Рис. 21. Дані приосьового та повного пропускання зразків *AzmI-R* у тонких плівках в ПММА

При заміні донорної  $-CH_3$  групи у азо-фрагменті на водень для серії *AzmI-R* не спостерігалось тенденції до самодефокусування (Рис.21). Приосьове пропускання даної серії сполук характеризувалось виключно самофокусуванням – від ~4% для хлор-заміщеного зразка до ~3% для незаміщеного. Повне пропускання показало позитивні зміни для донорно-заміщених та незаміщеного зразків - до ~4,5% для *AzmI-CH<sub>3</sub>*. Хлор-заміщений азо-азометин продемонстрував від'ємний ефект ~2%.

Введення нітро-групи у азо-фрагмент сполуки призвело до того, що всі азо-азометини серії *Azm2-R* спочатку проявляють схильність до

самофокусування (від 0,5 до 7%), після чого відбувається насичення та зворотній процес (Рис.22). Донорні сполуки, такі як *Azm2-CH<sub>3</sub>* та *Azm2-OCH<sub>3</sub>*, а також хлор-похідна *Azm2-Cl* демонструють схильність до самодефокусування при енергіях близько 18 МВ/см<sup>2</sup>. Знову слід відмітити значні ефекти для незаміщеного по азометиновому фрагменту азо-азометині, який демонструє найкращі ефекти самофокусування.

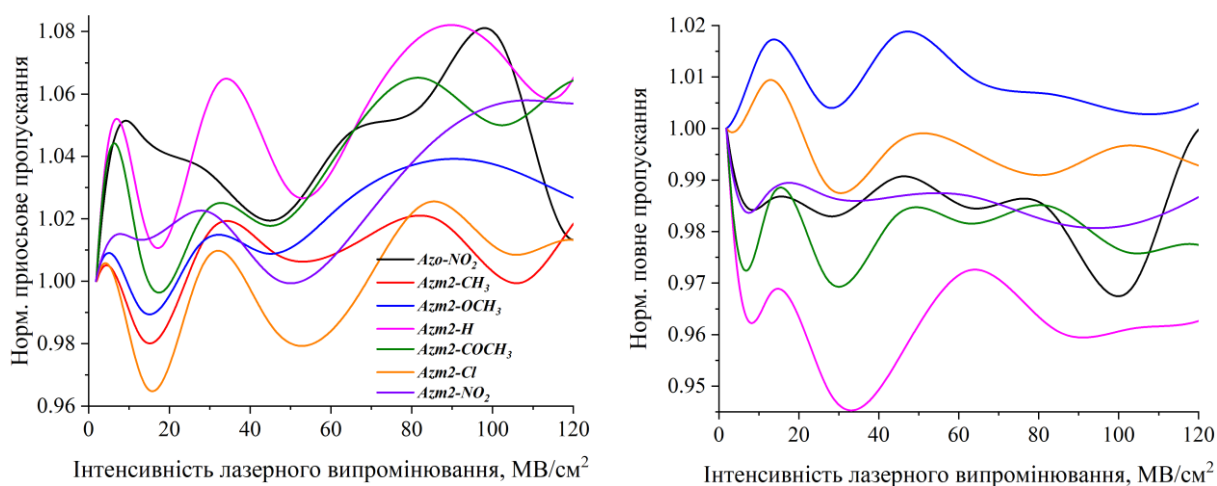


Рис. 22. Дані пріосьового та повного пропускання зразків *Azm2-R* у тонких плівках в ПММА

На графіку залежності для повного пропускання позитивний ефект близько 1-1,5% проявили лише хлор- та оксиметилзаміщені зразки. Найбільший від'ємний ефект зафіксовано для незаміщеного зразка *Azm2-H*.

## Висновки

1. Синтезовано з гарними виходами дві нові серії азо-азометинів шляхом методом азо-сполучення 4-заміщених анілінів з саліциловим альдегідом та подальшою конденсацією з іншими 4-заміщеними анілінами.
2. Досліджено вплив розчинника на кето-енольну таутомерію методами УФ та ЯМР спектроскопії.
3. Досліджено вплив замісника на E→Z-ізомеризацію під дією УФ-опромінення та показано, що найкраще даний процес відбувається для сполук з донорним замісником у азо- та азометиновому фрагменті.
4. Досліджено пружне кутове розсіювання (ARSD) для плівок у передній і задній півсфері на довжині хвилі 532 нм. Показано, що плівки мають гарну оптичну якість та малі втрати на розсіювання. Введення барвників *Azm-R* серії зменшує втрати на розсіювання плівок для донорних (-CH<sub>3</sub>) і збільшує – для акцепторних (-NO<sub>2</sub>) замісників. Сполуки сполук серії *Azm1-R* та *Azm2-R* демонструють розширення крил пружного розсіювання для полімерних композитів не залежно від замісника.
5. Дослідження змін приосьового та повного пропускання плівок ПММА допованих 1% азо-азометинів показало можливість використовуючи такі полімерні композити як випуклі чи увігнуті лінзи залежно від типу замісника та інтенсивності лазерного випромінювання.

### Список використаної літератури:

1. Mustafa Odabasoglu, Cigdem Albayrak, Resit Ozkanca , Fatma Zehra Aykan, Peter Lonecke. Journal of Molecular Structure 840 (2007)
2. Hamid Khanmohammadi, Khatereh Rezaeian, November 2012, Pages 652-658
3. Motaleb Ghasemian, Ali Kakanejadifard, Farideh Azarbani, Abedin Zabar dasti, Sahar Kakanejadifard, 24 April 2014, Pages 153-158
4. Tugba Eren , Muhammet Kose , Nurcan Kurtoglu, Gokhan Ceyhan, Vickie McKee, Mukerrem Kurtoglu, 1 May 2015, Pages 268-279
5. Kouros Hamidian, Mohsen Irandoust, Ezzat Rafiee, and Mohammad Joshaghani Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, December 27, 2011 (159 – 164)
6. Shaghghi, Z., & Rezanezhad, R.,2018 (5534-5540)
7. Azam, M., Al-Resayes, S., Wabaidur, S., Altaf, M., Chaurasia, B., Alam, M., ... Park, S.,2018,(813)
8. Chinmayee Chatterjee, Sipun Sethi, Vishwajeet Mukherjee, Prabhat Kumar Sahu, Nabakrushna Behera, 5 February 2020, (226)
9. Saeed Dini, Hamid Khanmohammadi, 5 November 2019, (222)
10. Saba Mahdavi Hezaveh, Hamid Khanmohammadi, Mojgan Zendehtdel, 15 June 2018, Pages 21-31
11. Saba Mahdavi Hezaveh, Hamid Khanmohammadi, Mojgan Zendehtdel, 15 June 2018, Pages 21-31
12. Zheng Li , Shujun Wang, Liwei Xiao, Xiaolong Li, Xuemin Jing, Xiaoxia Peng, Lilei Ren, 1 July 2018, Pages 148-153
13. Khatereh Rezaeian, Hamid Khanmohammadi
14. Hamid Khanmohammadi, Khatereh Rezaeian, 2014, (1032)
15. Xiaofeng Yang,Fengqiao Zhu, Yexin Li, Mei Yan, Yu Cui, and Guoxin Sun, April 25, 2020
16. Raziye Arabahmadi , Saeid Amani, 26 Sep 2013

17. Anton Georgiev, Anton Kostadinov, Deyan Ivanov, Deyan Dimov, Simeon Stoyanov, Lian Nedelchev, Dimana Nazarova, Denitsa Yancheva, 5 March 2018, Pages 263-274
18. Ani Stoilova , Anton Georgiev, Lian Nedelchev , Dimana Nazarova , Deyan Dimov, January 2019, Pages 16-23
19. Kovalchuk, A. I., Kobzar, Y. L., Tkachenko, I. M., & Shevchenko, V. V.,2019, pp. 109–123
20. I. M. Tkachenko, Yu. I. Kurioz, A. I. Kovalchuk, Ya. L. Kobzar, O. V. Shekera, O. G. Tereshchenko, V. G. Nazarenko & V. V. Shevchenko, 12 Jul 2020, pages 85-96
21. M. A. ABD-ALLA, 1992, (6299–6302)
22. Andrii Kovalchuk, Yaroslav Leonidovych Kobzar, Ihor Tkachenko, Yuriy Kurioz, Oleksandr Tereshchenko, Oleg Vasilyevich Shekera, Vassili Nazarenko, and Valery Shevchenko, 22 Nov 2019
23. Mohamed A. Abd-alla , Kamal I. Aly, Ahmed A. Geies, 24 Oct 2006, (269-282)