

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
ВУЗ або наукова установа, де виконана робота
Міністерство освіти і науки України
Орган, до сфери управління якого належить установа
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Назва установи, де проводився захист дисертації
Міністерство освіти і науки України
Орган, до сфери управління якого належить установа

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Овденко Валерія Миколаївна

УДК 541.64+547.415.3+547.556.3

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ БІС-АЗОМЕТИНВМІСНИХ
МЕТАКРИЛАТІВ ДЛЯ ОПТОЕЛЕКТРОНІКИ**

02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ (Овденко В.М.)

Науковий керівник: Колендо Олексій Юрійович, доктор хімічних наук,
професор

Київ 2018

АНОТАЦІЯ

Овденко В.М. Синтез та дослідження нових біс-азометинвмісних метакрилатів для оптоелектроніки - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Міністерство освіти та науки України, 2018.

Дисертація присвячена синтезу та дослідженню властивостей нових мономерів на основі симетричних біс-азометинів, а також азометинів та азосполук з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом. Синтезовано 14 нових гідроксилвмісних сполук та 12 метакрильних похідних на їх основі. Також, синтезовано та оптимізовано методики синтезу 6 нових метакрилатів біс-азометинів та 3 нових метакрилатів з піразолоновим фрагментом. Кінетичними дослідженнями показано, що нові мономерні здатні до термоініційованої гомо- та кополімеризації з вініловими мономерами у розчинах ДМФА за радикальним механізмом. За допомогою спектральних методів підтверджено будову нових мономерів та полімерів.

Під час оптимізації методики синтезу симетричних біс-азометинів встановлено, що виходи продукту та час конденсації ароматичного біс-альдегіду та 4-заміщених анілінів залежить від донорно-акцепторних властивостей замісника. При переході від донорних замісників ($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$) до акцепторних ($-\text{NO}_2$, $-\text{COCH}_3$) кількість каталізатора - мурашиної кислоти має бути збільшена майже у два рази, а час реакції – в половину.

Метакрилати синтезованих біс-азометинів отримували дією метакрилової кислоти на їх спиртову гідроксильну групу. Донорно-акцепторні властивості замісників мають значення і при синтезі мономерів

симетричних біс-азометинів. У випадку азометинів з донорними замісниками (-CH₃, -OCH₃) реакція може бути проведена у таких розчинниках, як ТГФ та ДМФА, які добре розчиняють вихідні речовини але містять деяку кількість розчиненої води. У випадку, коли у 4,4'-положенні замісник відсутній, при використанні цих розчинників окрім ацилювання гідроксильної групи метакриловою кислотою відбувається конкуруючий процес руйнування імінної групи за рахунок гідролізу. Відсоток гідролізованих імінних груп може становити від 20 до 45%. Тому синтез метакрилатів 4,4'-незаміщених азометинів проводили у дихлоретані. Метакрилати біс-азометинів з акцепторними групами (-NO₂, -COCH₃) отримати не вдалось.

Для дослідження впливу замісників у 4,4'-положенні на швидкість полімеризації було також синтезовано 3 модельні сполуки, похідні 1,3-дифеноксипропан-2-олу з акцепторним, донорним замісником, та без замісника. Встановлено, що при переході від акцепторного замісника до донорного швидкість полімеризації зростає. Така ж тенденція спостерігається у випадку біс-азометинів. Адже найбільша швидкість гомо- та кополімеризації спостерігається для хлор-заміщеного біс-азометин метакрилата, меншу швидкість продемонстрували незаміщені мономери, і найменшу – мономери з донорними замісниками. Було встановлено, що для мономерів з акцепторним замісником та без замісників у 4,4'-положенні при гомо- та кополімеризації відбувається часткова деструкція імінного зв'язку, що було доведено методом ПМР-спектроскопії.

Для порівняння було досліджено полімеризацію моно-азометину з піразолоновим фрагментом як аналога біс-азометину, а також моно-азосполуку аналогічної будови. Швидкість гомополімеризації біс-азометину майже вдвічі менша, ніж для відповідного моно-азометину, який, у свою чергу, полімеризується повільніше, ніж азо-мономер.

Температури склування всіх отриманих гомополімерів коливаються у діапазоні 96-146°C, а кополімерів у діапазоні 86-143°C. Найбільші значення температур склування спостерігаються для полімерів біс-азометину з

гетероциклічним піразолоновим фрагментом. При цьому температури склування полімерів на основі моно-азометину з піразолоновим фрагментом на 20°C вищі.

Досліджено фотохімічні властивості нових синтезованих мономерів, а також полімерів на їх основі. Всі вихідні біс-азометини характеризуються двома областями поглинання - інтенсивне поглинання в короткохвильовій області (близько 275 нм), яке відповідає за π - π^* перехід в ароматичній системі, та в довгохвильовій - (300-360 нм) - смуга, яку відносять до n - π^* переходу. Встановлено здатність до незворотньої *E-Z* фотоізомеризації під дією УФ опромінення у розчині для всіх гідроксильних похідних біс-азометинів та деяких мономерів та полімерів на їх основі. Для дослідження кінетики фотоіндукованої ізомеризації використовували свіжоприготовані розчини азометинів у дихлоретані (ДХЕ) та тетрагідрофурані (ТГФ), які опромінювали світлом з довжиною хвилі 390 нм (ТГФ та ДХЕ) та 254 нм (ТГФ). При цьому спостерігалось зменшення оптичної густини розчинів у області 250-425 нм та її збільшення на довжинах хвиль менших за 250 нм, що є результатом *E-Z* ізомеризації сполук. Реальні електронні спектри корелюють з теоретично розрахованими методами РМЗ та b3lyp/cc-pvdz.

Показано, що при опроміненні розчинів біс-азометинів відбувається *E-Z* ізомеризація, але *Z*-форма нестабільна у середовищі розчинника. При тривалому стоянні опромінених розчинів спостерігається повне руйнування азометинового фрагменту з утворенням вихідного аміну та дибензальдегіду. При дослідженні *E-Z* фотоізомеризації біс-азометинів у плівках такий ефект відсутній, при цьому наявне повернення до *E,E*-форми після *Z-E* фотоізомеризації в плівках гідроксильних похідних та полімерів біс-азометинів.

Для біс-азометинів квантово-хімічними методами, а саме напівемпіричним РМЗ та методом DFT(b3lyp) в кореляційно узгодженому базисі cc-pvdz, було розраховано значення дипольного моменту, поляризуємості (альфа), першої (бета) і другої (гамма) гіперполяризуємості

E,E, *E,Z*- та *Z,Z*-ізомерів, що дає можливість оцінити перспективність їх використання в матеріалах для нелінійної оптики. Показано, що значення першої повної гіперполяризованості β_{tot} та середньої другої гіперполяризованості γ зростають зі збільшенням акцепторності замісників. Так, гіперполяризованість першого порядку для біс-азометину з нітро групами становить $38,90 \cdot 10^{-30}$ esu, що в 280 разів більше, ніж у стандарту - сечовини ($0,14 \cdot 10^{-30}$ esu). Такі біс-азометини можуть бути використані для отримання стабільних полімерних систем, здатних генерувати другий гармонійний сигнал (SHG) з довжиною хвилі $\lambda = 532$ нм, оскільки вони, також, характеризуються повною відсутністю поглинання на цій довжині хвилі.

Також було проведено експериментальне дослідження НЛО властивостей деяких полімерів. Було обрано полімери на основі моно- та біс-азометинів з піразолоновим фрагментом. Показано, що ефективності генерації третьої гармоніки плівки зростають при переході від гомо- до ко-полімеру, і від біс- до моно-азометину.

На основі нових мономерів створено перспективні середовища з низькими температурами розм'якшення для реєструючих середовищ у голографії. Найефективнішим виявився полімер на основі азосполуки. Також було досліджено фотовольтаїчні ефекти для плівок з вільною поверхнею на основі біс-азометинів з акцепторними замісниками ($-\text{NO}_2$ та $-\text{Cl}$). Плівки проявляють фотовольтаїчний ефект при опроміненні їх світлом в області поглинання барвника.

Досліджено термостабілізуючу дію азо- та азометинвмістних мономерів на полістирол при їх ковалентному введенні у полімерний ланцюг. Показано, що всі вони підвищують $T_{\text{скл}}$ зразків полістиролу. Також, введення застосованих модифікаторів, крім азо-сполуки, не зменшує молекулярну масу та не впливає на полідисперсність полістиролу, що є позитивним фактором з точки зору перспектив промислового використання цих модифікаторів. Всі модифікатори можуть виступати як уповільнювачі та інгібітори термоокиснювальної деструкції полістиролу, а деякі з них можна

використовувати для зниження температури деградації виробів з полістиролу майже на 50°C.

Ключові слова: біс-азометини, азо-сполуки, радикальна полімеризація, фотоізомеризація, термостабілізація, голографія, нелінійна оптика.

SUMMARY

Ovdenko V.M. Synthesis and study of new bis-azometine-containing methacrylates for optoelectronics - Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry in speciality 02.00.06 Macromolecular Chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of education and science of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to synthesis and investigation of new monomers based on symmetrical bis-azomethines and azomethines and azo-compounds containing 1-phenyl-3-methyl-5-pirazolone fragment. 14 new hydroxy-containing compounds and 12 their methacrylic derivatives were obtained. Also, 6 new methacrylates of bis-azomethines and 3 methacrylates with pirazolone fragments were synthesized and synthetic pathways were optimized. The structures of new monomers and polymers were proved by spectroscopic methods. Kinetic investigations shown that all of obtained monomers are capable to be involved into thermally initiated free-radical homo- and copolymerization with vinyl monomers in DMF solutions.

During pathway optimization for symmetrical bis-azomethines synthesis it was established that condensation reaction time and yield depends on electron-donating properties of substituent in para-substituted anilines. Proceeding from electron-donating substituent (-CH₃, -OCH₃) to electron-acceptor (-NO₂, -COCH₃) in condensation requires exceed of catalyst (formic acid) by 2 times and reaction time has risen by half.

Methacrylates of hydroxyl-containing bis-azomethines were obtained by

acylation reaction with methacrylic acid. Donor-acceptor properties of substituents significantly affects on synthesis of bis-azomethines. Reaction proceeds easily in DMF or THF solution (no matter that the solvent contains small amount of water) in the case of bis-azomethines with donor substituents. On the contrary, unsubstituted bis-azomethines are undergoing hydrolysis reaction in the same conditions and part of hydrolysed imine groups can reach from 20 to 45%. Hence for such kind of bis-azomethines dichloroethane was used as a solvent. Methacrylates of bis-azomethines with acceptor groups (-NO₂, -COCH₃) were not possible to synthesize in such conditions.

To study influence of substituents in 4,4'-position on rate of polymerization 3 model compounds were synthesized. These compounds are derivatives of 1,3-diphenoxypropane-2-ol with different types of substituent – electron-donating, -electron-acceptor and unsubstituted. It was found that rate of polymerization is growing from acceptor- to donor-substituted model compounds. The same thing is observed in the case of bis-azomethines – the fastest is polymerization of chloro-substituted, slower – unsubstituted and the slowest – donor-substituted bis-azomethines. The partial destruction of imine bond occurs during homo- and copolymerization of monomers with acceptor substituent and unsubstituted ones. This fact was proved by ¹H-NMR spectroscopy.

For comparison polymerization kinetics of methacrylic derivatives of mono-azomethine with pyrazolone moiety (as analogue of bis-azomethine) and mono-azocompound of the same structure has been investigated. The rate of polymerization in the case of bis-azomethine is two times lower than corresponding mono-azomethine. The last one polymerize slower than azocompound derivative.

Glass temperatures of all obtained homopolymers fluctuate between 96-146°C and of copolymers – between 86-143°C. The highest glass temperature is observed for polymer of bis-azomethine with pyrazolone fragment. Wherein glass temperatures of mono-azomethine with pyrazolone fragment polymers are on 20°C higher.

The photochemical properties of new monomers and polymers have been studied. Initial bis-azomethines has two absorption bands – intensive band at 275 nm corresponds to aromatic π - π^* electronic transition and band at 300-360 nm corresponds to n - π^* transition. All hydroxyl-derivatives of bis-azomethines and some monomers and polymers based on them are able to irreversible E,Z-photoisomerization. Fresh solutions of azomethines in dichloroethane (DCE), tetrahydrofuran (THF) were prepared to investigate the photoinduced isomerisation process. The solutions in quartz cuvettes were irradiated by UV-light at distinct wavelength with predetermined times – 390 nm for THF and DCE and 254 nm for THF. During the irradiation decreasing of absorption at 250-425 nm and increasing at region <250 nm has been observed. This fact is connected with E,Z-isomerization. Experimental UV/Vis spectral data are correlating with theoretically calculated by using PM3 and b3lyp/cc-pvdz methods.

Z-isomeric form has been found to be instable in solvent media – after continuous conditioning total decay of azomethine moiety was observed. As a result of decomposition reaction initial amine and bis-aldehyde were formed. On the contrary, in the thin films decomposition does not occurs and reversible E,Z-isomerization take place.

The dipole moment, polarizability (α), the first (β) and the second (γ) hyperpolarizability for E,E, E,Z and Z,Z-isomeric forms of bis-azomethines were calculated by using semiempirical PM3 method and DFT method with correlation concerted basis cc-pvdz. These theoretical calculations provide the possibility to estimate the perspective of these materials to be used as non-linear optic media. The value of the first (β_{tot}) and the second (γ) hyperpolarizability rise in according to increasing of electron-withdrawal properies of substituents. Thus, first hyperpolarizability of nitro-substituted bis-azomethine ($38,90 \cdot 10^{-30}$ esu) is 280 times higher in comparison with standart first hyperpolarizability of urea ($0,14 \cdot 10^{-30}$ esu). Hence, bis-azomethines can be used for development of stable polymer systems able for second harmonic generation at $\lambda = 532$ nm, taking into account that optical absorption of bis-azomethines in this region is absent.

The non-linear optical properties of some polymers based on azomethines containing pyrazolone fragment were also studied. It was shown that the third harmonic generation is increase from homo- to copolymer and from bis- to mono-azomethine.

New perspective holographic media with low softening temperature were developed. The most effective was azo-compound based polymer. Photovoltaic properties for thin films of acceptor-substituted (-NO₂, -Cl) bis-azomethines were also studied. The films exhibit photovoltaic effect during irradiation in the azo-dye optical absorption region.

The thermostabilizing effect of methacryle derivatives of azo- and azomethine on polystyrene was studied upon their covalent introduction into the polymer chain. All of these monomer increase glass temperature of polystyrene. Their introduction in polystyrene chain does not affect on molecular mass and polydispersity, hence this monomers are perspective for industrial application. It has been shown that they can be used as inhibitors of the thermo-oxidative destruction of polystyrene, and some of them can be used to reduce the degradation temperature of polystyrene products by 50°C.

Key words: bis-azomethines, azo compounds, radical polymerization, photoisomerization, thermal stabilization, holography.

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Овденко В. Полімери з азобензольними фрагментами у бічному ланцюгу / **Овденко В.**, Смокал В., Крупка О., Колендо О. // Вопросы химии и химической технологии. — 2011. — № 3. — С. 31—34.
2. Ovdenko V. Quantum-chemical investigation of correlation between the polar factor ϵ and the charge on β -carbon atom of the vinyl group in substituted styrenes / Filimonova Y., **Ovdenko V.**, Kolendo A., Kronikovskiy O. // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, секція «ХІМІЯ» – 2015 – Том 51 – №1 – С. 76-80.
3. Ovdenko V. New bent-shaped azomethine monomers for optical applications / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2016. – Vol. 640. – P. 113-121.
4. Ovdenko V. Photoconductive, photovoltaic and information properties of new photochromic carbazole-based oligomeric film compositions doped with azo-dye / **Ovdenko V.**, Studzinsky S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2016. – Vol. 641. – P. 115-125.
5. Овденко В. Синтез и исследование полимеризационной способности новых метакриловых мономеров с азометиновыми молекулярными фрагментами / **Овденко В.**, Колендо А. // Полимерные материалы и технологии – 2016. – Том 2. – №4. – С. 57-61.
6. Овденко В. Полиазометины. Синтез, свойства и применение (обзор) / **Овденко В.**, Сыромятников В., Колендо А. // Полимерные материалы и технологии – 2017. – Том 3. – №1. – С. 6-31.
7. Ovdenko V. New azo-polimers based on glycerol-1,3-diphenil ether / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // Abstracts of 9th International Conference on Electronic Processes in Organic and Materials, Lviv, Ukraine, 20-24 May 2013, pg 142-143. (*очна участь*)
8. Ovdenko V. New azo-polimers based on glycerol-1,3-diphenil ether / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // Abstracts 7th International Chemical Conference.

Kiev –Toulouse, Kiev, Ukraine, 2-7 June, 2013, pg 192. (очна участь)

9. Овденко В. Симметричные основания Шиффа как потенциальные мономеры с оптическими свойствами / **Овденко В.**, Колендо А. // VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014», Москва, Россия, 27-31 января 2014, стор. 584. (заочна участь)

10. Овденко В. Нові метакрильні мономери на основі 1-феніл-3-метилпіразол-5-ону для покриттів спеціального призначення / **Овденко В.**, Гришунін Є., Колендо А. // 1 Всеукраїнська науково-практична конференція «Young Coating». Перспективи лакофарбових матеріалів і покриття: теорія і практика, Дніпро, Україна, 9-11 квітня 2014, стр. 26. (очна участь)

11. Овденко В. Нові метакрильні мономери на основі 1-феніл-3-метилпіразол-5-ону / **Овденко В.**, Гришунін Є., Колендо А. // 15 Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, 21-23 травня 2014, стор. 134. (очна участь)

12. Овденко В. Нові метакрильні мономери на основі азо-гетероциклічних сполук / **Овденко В.**, Святненко А., Колендо А. // VII міжнародної науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”, Львів, Україна, 19-24 травня 2014, стор. 190. (очна участь)

13. Ovdenko V. Synthesis and charactersation of symmetric bent-shaped azomethines with the optical properties / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // VIII Ukrainian-Polish conference “Polymers of special applications”, Bukovel, Ukraine, 2014, pg. 96. (очна участь)

14. Ovdenko V. New 4-substituted 1,3-bis(4-((E)-(phenylimino)methyl)phenoxy)propan-2-ols with the potential non-linear optical properties / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // The Second CEEP Workshop on polymer science, Iasi, Romania, 24-25 October 2014, pg 205-206. (заочна участь)

15. Овденко В. Заміщені 1,3-біс(4-((феніліміно)метил) феноксі) пропан-2-оли як перспективні фоточутливі матеріали / **Овденко В.**, Козаченко Л., Колендо А. // 16 Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні

- проблеми хімії», Київ, Україна, 20-22 травня 2015, стор. 154. (*очна участь*)
16. Ovdenko V. Synthesis and optical properties of new 4,4'-substituted 1,3-bis(4-((e)-(phenylimino)methyl)phenoxy)propan-2-ols / **Ovdenko V.**, Kozachenko L., Kolendo A. // 8 International Chemical Conference. Kiev –Toulouse, Toulouse, France, 1-4 June, 2015, pg 172. (*заочна участь*)
17. Ovdenko V. Optical properties of 4,4'-substituted bis-azomethines / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // 3rd International conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2015), Lviv, Ukraine, 26 – 29 August, 2015, pg 338. (*заочна участь*)
18. Ovdenko V. New bent-shaped azomethine monomers for optical applications / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // 10th International Conference on Electronic Processes in Organic and Materials, Ternopil, Ukraine, 23-27 May 2016, pg 146. (*очна участь*)
19. Ovdenko V. Synthesis, photochemical and fluorescent properties of new bent-shaped azomethines / Ovdenko V., Kolendo A. // 9th International Chemical Conference. Kiev –Toulouse, Kiev, Ukraine, 4-9 June, 2017, pg 290. (*очна участь*)

ЗМІСТ

Список умовних скорочень.....	18
Прийняті позначення.....	22
ВСТУП.....	25
Розділ 1 (літературний огляд). СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОМЕРНИХ ТА ПОЛІМЕРНИХ АЗОМЕТИНІВ З ЛІНІЙНОЮ ТА ВИГНУТОЮ СТРУКТУРОЮ	31
1.1. Азометини ароматичного ряду: синтез та властивості.....	31
1.2. Азометинові полімери лінійної структури.....	35
1.2.1 Синтез і властивості поліазометинів лінійної структури.....	35
1.2.2. Поліазометини з РК-властивостями.....	40
1.2.3. Нелінійно-оптичні властивості поліазометинів.....	45
1.2.4. Електропровідні властивості поліазометинів.....	52
1.3. Азометинові полімери вигнутої структури.....	56
1.3.1. Загальні відомості про вигнуті молекули.....	56
1.3.2. Полімери, що містять азометиновий фрагмент у головному ланцюзі.....	58
1.3.3. Полімери, що містять азометиновий фрагмент у бічному ланцюзі.....	60
1.3.4. Вигнуті поліазометини з рідкокристалічними властивостями.....	61
1.3.5. Вигнуті поліазометини з нелінійно-оптичними властивостями....	64
Розділ 2. СИНТЕЗ 4,4'-ЗАМІЩЕНИХ СИМЕТРИЧНИХ ПОХІДНИХ 1,3-БІС(4-((ФЕНІЛІМІНО)МЕТИЛ)ФЕНОКСИ)ПРОПАН-2-ОЛУ, СПОЛУК, ЩО МІСТЯТЬ В СВОЄМУ СКЛАДІ 1-ФЕНІЛ-3-МЕТИЛ- 5-ПІРАЗОЛОНОВИЙ ФРАГМЕНТ ТА МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ЇХ ОСНОВІ	66
2.1. Синтез гідроксильних похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4- ((феніліміно)метил)феноксипропан-2-олів.....	66
2.2. Синтез метакрилових похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-	

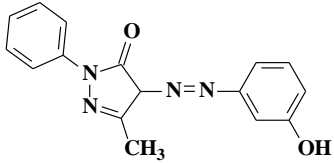
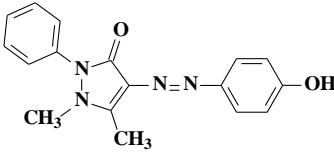
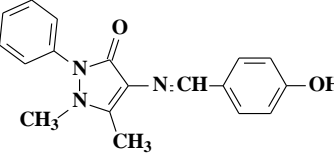
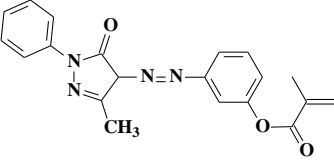
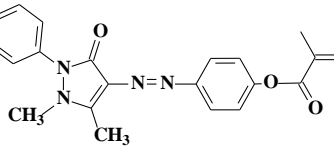
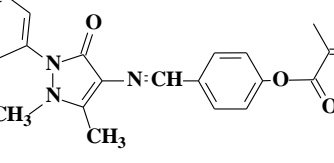
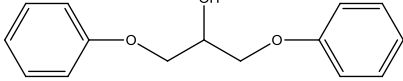
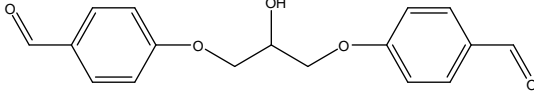
((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів.....	72
2.3. Синтез гідроксильних похідних азосполук та азометину, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент....	77
2.4. Синтез метакрилових мономерів на основі сполук, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент.....	80
2.5. Експериментальна частина.....	81
2.5.1. Вихідні речовини та методи їх очистки.....	81
2.5.2. Методики синтезу гідроксильних похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів.....	85
2.5.3. Методики синтезу метакрилових похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів.....	92
2.5.4. Методики синтезу гідроксильних похідних азосполук та азометину, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент.....	95
2.5.5. Методики синтезу метакрилових мономерів на основі азосполук та азометину, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент.....	97
2.5.6. Синтез допоміжних сполук.....	99
Розділ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ РАДИКАЛЬНОЇ ГОМО- ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ БІС-АЗОМЕТИНІВ ТА АЗОСПОЛУК, ЩО МІСТЯТЬ В СВОЄМУ СКЛАДІ 1-ФЕНІЛ-3-МЕТИЛ-5-ПІРАЗОЛОНОВИЙ ФРАГМЕНТ	100
3.1 Термоініційована радикальна гомополімеризація метакрилових похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів.....	101
3.2. Термоініційована радикальна кополімеризація метакрилових похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів з метилметакрилатом.....	110
3.3 Термоініційована радикальна гомополімеризація метакрилових	

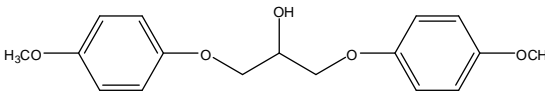
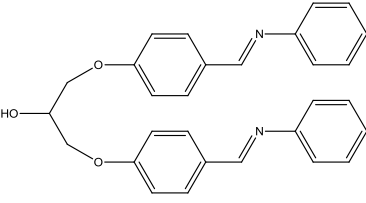
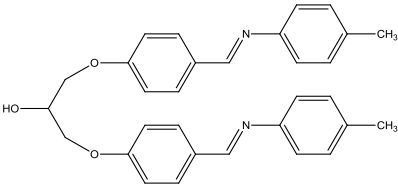
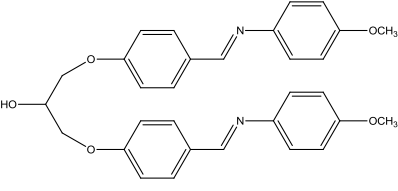
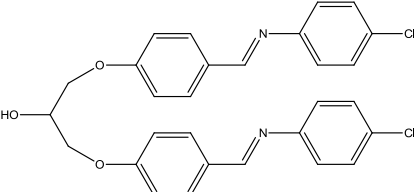
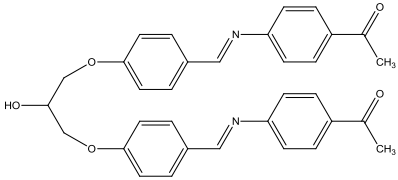
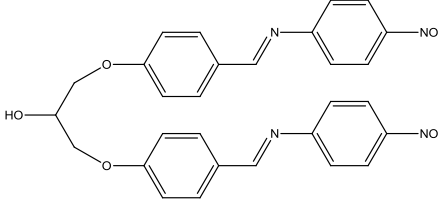
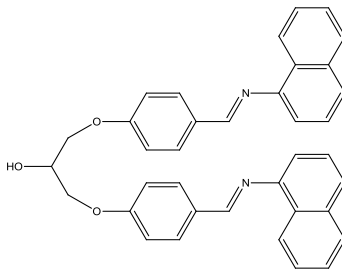
похідних сполук, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент.....	114
3.4. Термоініційована радикальна кополімеризація метакрилових похідних, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент, з метилметакрилатом.....	117
3.5. Розрахунку відносних констант кополімеризації та параметрів Q та e схеми Алфрея-Прайса для мономеру MAzm.....	119
3.6. Експериментальна частина.....	123
3.6.1. Методика дилатометричного дослідження кінетики термоініційованої гомополімеризації.....	123
3.6.2. Розрахунок складу кополімерів за даними ПМР-спектроскопії...	125
3.6.3. Визначення стаціонарної швидкості полімеризації та сумарної константи швидкості (K_{Σ}).....	126
3.6.4. Методика розрахунку відносних констант кополімеризації r_1 та r_2 та параметрів Q та e схеми Алфрея-Прайса.....	127
3.6.5. Визначення молекулярних мас та температур склування полімерів.....	128
Розділ 4. ДОВЕДЕННЯ БУДОВИ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК СПЕКТРАЛЬНИМИ МЕТОДАМИ	129
4.1. Спектральні дослідження похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно) метил) фенокси) пропан-2-олів та їх метакрилових похідних.....	129
4.1.1. Доведення будови за допомогою ^1H -ЯМР- спектроскопії.....	129
4.1.2. Доведення будови за допомогою ІЧ- спектроскопії	132
4.1.3. Дослідження фотохімічних властивостей за допомогою УФ-спектроскопії	137
4.2. Квантовохімічне дослідження нових модельних «вигнутих» біс-азометинів для застосування в нелінійній оптиці.....	151
4.2.1. Квантовохімічне дослідження фотоізомеризації нових	

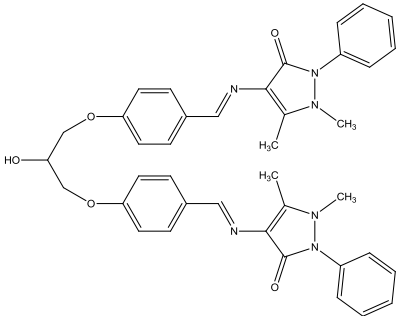
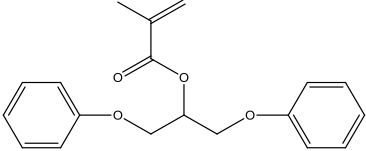
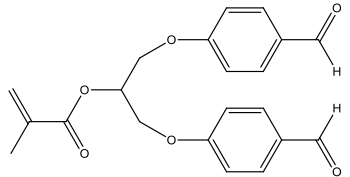
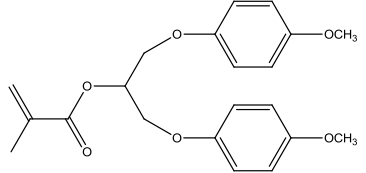
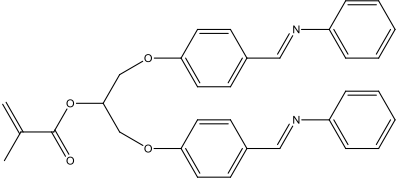
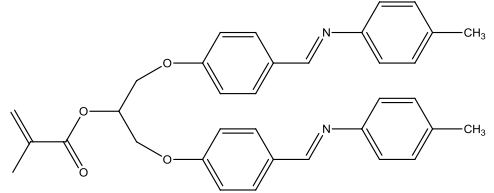
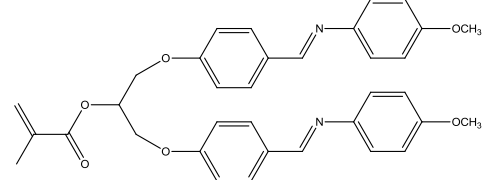
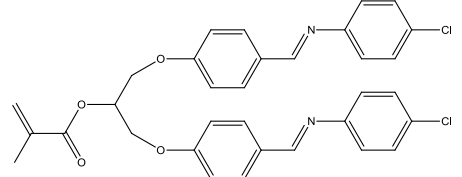
модельних «вигнутих» біс-азометинів.....	151
4.2.2. Оцінка значень поляризуємості і гіперполяризуємості модельних азометинів.....	159
4.3. Спектральні дослідження гідроксильних азосполук та азометину, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент, та їх метакрилових похідних.....	168
4.3.1. Доведення будови за допомогою Н ¹ -ЯМР-спектроскопії.....	169
4.3.2. Доведення будови за допомогою УФ- спектроскопії.....	170
4.4. Експериментальна частина.....	175
4.4.1. Спектральні дослідження.....	175
4.4.2 Квантовохімічні розрахунки.....	175
Розділ 5. ФОТОФІЗИЧНІ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЗОМЕТИНІВ ТА АЗОСПОЛУК, ЩО МІСТЯТЬ В СВОЄМУ СКЛАДІ 1-ФЕНІЛ-3-МЕТИЛ-5-ПІРАЗОЛОНОВИЙ ФРАГМЕНТ ТА 4,4'-ЗАМЩЕНИХ 1,3-БІС(4- ((ФЕНІЛІМІНО)МЕТИЛ)ФЕНОКСИ)ПРОПАН-2-ОЛІВ	177
5.1.1. Виготовлення полімерних середовищ для поляризаційної голографії.....	177
5.1.2. Виготовлення середовищ з фотоелектричними властивостями....	181
5.1.3. Нелінійно-оптичні властивості матеріалів на основі азо-сполук та азометинів з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом.....	183
5.2. Експериментальна частина.....	187
5.2.1. Методика синтезу кополімерів на основі нонілметакрилату та приготування плівок зразків.....	187
5.2.2. Виготовлення плівок зразків для дослідження фотоелектричних властивостей біс-азометинів.....	189
5.2.3. Методика дослідження НЛЮ властивостей.....	190
Розділ 6. ТЕРМОСТАБІЛІЗУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ АЗОМЕТИНІВ ТА	191

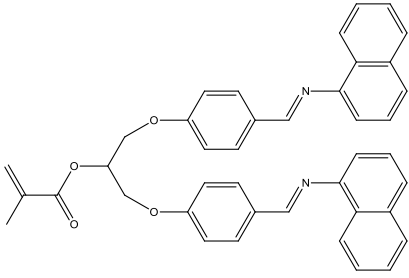
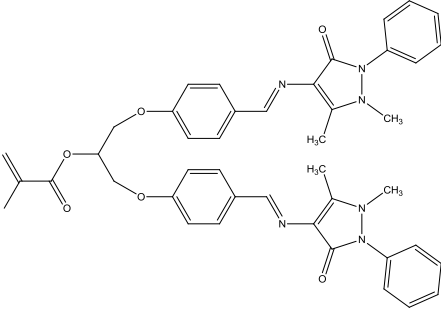
АЗОСПОЛУК	
6.1. Вплив модифікаторів на термостабільність полістиролу в атмосфері повітря.....	191
6.2. Експериментальна частина.....	198
6.2.1. Методика синтезу ПС і його модифікованих зразків.....	198
6.2.2. Визначення параметрів термоокиснювальної деструкції ПС та модифікованого ПС.....	199
6.2.3. Метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок.....	199
ВИСНОВКИ.....	200
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	202
ДОДАТКИ.....	235

Список умовних скорочень

Шифр сполуки	Назва сполуки	Структурна формула
mAzo	2-((3-гідроксифеніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-он	
pAzo	4-((4-гідроксифеніл)діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3(2Н)-он	
Azm	4-((4-гідроксibenзіліден)аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3(2Н)-он	
MmAzo	2-((3-метакрилоїлоксифеніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-он	
MPAzo	4-((4-метакрилоїлоксифеніл)діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3(2Н)-он	
MAzm	4-((4-метакрилоїлоксibenзіліден)аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3(2Н)-он	
Bis-H	1,3-дифеноксипропан-2-ол	
Bis-CHO	4,4'-((2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(оксі))добензальдегід	

Bis-OCH₃	1,3-біс(4-метоксіфенокси)пропан-2-ол	
BisAzm-H	1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-ол	
BisAzm-CH₃	1,3-біс(4-((4-толіліміно)метил)фенокси)пропан-2-ол	
BisAzm-OCH₃	1,3-біс(4-(((4-метоксіфеніл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-ол	
BisAzm-Cl	1,3-біс(4-(((4-хлорфеніл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-ол	
BisAzm-COCH₃	1,3-біс(4-(((4-ацетилфеніл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-ол	
BisAzm-NO₂	1,3-біс(4-(((4-нітрофеніл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-ол	
BisAzm-Nph	1,3-біс(4-((нафтален-1-іліміно)метил)фенокси)пропан-2-ол	

BisAzm-AP	4,4'-((((2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(оксі))біс(4,1-фенілен))біс(метаніліліден))біс(азаніліден))біс(1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3(2Н)-он)	
MBis-H	1,3-дифеноксипропан-2-іл метакрилат	
MBis-CHO	1,3-біс(4-формілфенокси)пропан-2-іл метакрилат	
MBis-OCH₃	1,3-біс(4-метоксіфенокси)пропан-2-іл метакрилат	
MBisAzm-H	1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксиди)пропан-2-іл метакрилат	
MBisAzm-CH₃	1,3-біс(4-((4-толіліміно)метил)феноксиди)пропан-2-іл метакрилат	
MBisAzm-OCH₃	1,3-біс(4-((4-метоксіфеніл)іміно)метил)феноксиди)пропан-2-іл метакрилат	
MBisAzm-Cl	1,3-біс(4-((4-хлорфеніл)іміно)метил)феноксиди)пропан-2-іл метакрилат	

<p>MBisAzm-Nph</p>	<p>1,3-біс(4-((нафтален-1-іліміно)метил)фенокси)пропан-2-іл метакрилат</p>	
<p>MBisAzm-AP</p>	<p>1,3-біс(4-(((1,5-диметил-3-оксо-2-феніл-2,3-дигідропіразол-4-іл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-іл метакрилат</p>	

Прийняті позначення

λ	довжина хвилі опромінення
$\lambda_{ab}^{(1,2)}$	положення короткохвильової та довгохвильової смуги в спектрі поглинання
λ_{ex}^{fl}	довжина хвилі збудження флуоресценції
λ_{max}^{fl}	положення максимуму смуги флуоресценції
φ_f	квантовий вихід флуоресценції
β	Двофотонне поглинання
I	Інтенсивність хвилі
I_1	Інтенсивність об'єктного променя
I_2	Інтенсивність опорного променя
α	Коефіцієнт лінійного поглинання
n	Коефіцієнт заломлення
η	Величина дифракційної ефективності
η_{max}	Квазістаціонарне значення дифракційної ефективності
D	оптична густина
L	товщина зразка
E_{s0}	енергія першого збудженого енергетичного рівня
e_1	Вектор падаючої об'єктної світлової хвилі
e_2	Вектор падаючої опорної світлової хвилі
$e_1 \perp e_2$	Паралельна орієнтація векторів

$e_1 e_2$	Перпендикулярна орієнтація векторів
β	гіперполяризуємість
$T_{роз}$	Температура розм'якшення
$T_{скл}$	Температура склування
V_p	Швидкість росту полімеризації
$V_{пр}$	Приведена швидкість полімеризації
K_{Σ}	Сумарна константа швидкості полімеризації
ГПХ	Гель-проникаюча хроматографія
ДСК	Диференційна скануюча калориметрія
ІКК	Інтеркомбінаційна конверсія
НЛО	Нелінійна оптика
ПММА	Поліметилметакрилат
РК	Рідкі кристали
РС	Реєструючі середовища
ТГА	Термогравіметричний аналіз
ТШХ	Тонкошарова хроматографія
ТПД-МС	термопрограмована десорбція з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок
АІБН	2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил
ДМСО	Диметилсульфоксид
ДМСО-d ₆	Диметилсульфоксид
ДМФА	<i>N,N'</i> -диметилформамід

ДХЕ	Дихлоретан
МА	Ангідрид метакрилової кислоти
МАК	Метакрилова кислота
ММА	Метилметакрилат
НМА	Нонілметакрилат
ТГФ	Тетрагідгофуран
ХМАК	Хлорангідрид метакрилової кислоти
ФМА	Фенілметакрилат
DCC	<i>N,N'</i> -біциклогексилкарбодіїмід
DMAP	4- <i>N,N'</i> -диметиламінопіридин
EtOH	Етанол
EtAc	Етилацетат
p-TSA	<i>n</i> -толуолсульфонова кислота
i-PrOH	Ізо-пропіловий спирт
HAc	Оцтова кислота
NaAc	Ацетат натрію
NEt ₃	Триетиламін

ВСТУП

З розвитком інформаційних технологій все більш актуальним стає питання підвищення ефективності сучасних способів реалізації пристроїв обробки, запису та зберігання інформації. А це питання диктує потребу у вдосконаленні матеріалів, що використовуються як фоточутливі середовища для реєстрації та збереження даних. Саме тому створення полімерів спеціального призначення з заданим комплексом властивостей стає все більш перспективним напрямком досліджень сучасної полімерної хімії. А завдяки сучасним можливостям комп'ютерного прогнозування просторової структури та властивостей хімічних сполук можна заздалегідь змоделювати поведінку потенційних об'єктів досліджень.

Органічні матеріали, що містять у своєму складі як фоточутливі фрагменти розчинені або хімічно приєднані азо- та азометинові барвники, відносяться до одних з найбільш перспективних для задач динамічної голографії, високощільного запису і довготривалого зберігання інформації. Азо- та азометанові сполуки відрізняються значною просторовою роздільною здатністю та циклічністю процесу запису-стирання даних.

Головною рисою азосполук та матеріалів на їх основі є їх поляризаційна чутливість. Характер фотоорієнтаційних процесів, що виникають в середовищі азосполук, ключовим чином визначається станом поляризації світла, яким опромінують зразок. В результаті світлового впливу змінюється кутовий розподіл молекул, що входять до складу такої фотохромної сполуки, і це призводить до виникнення ефектів світлоіндукованого подвійного променезаломлення та дихроїзму.

Отже, розробку та дослідження нових полімерних систем з унікальним комплексом нелінійно-оптичних властивостей можна вважати ключовим для подальшого розвитку всіх галузей промисловості і техніки, що пов'язані з реєстрацією та зберіганням інформації. Існує широкий спектр можливостей для керування їх властивостями шляхом зміни структури, і саме тому дослідники в області хімії та фізики з різних країн все більше уваги

приділяють саме сполукам даних класів.

Особливість обраних як об'єктів досліджень азометинів та азосполук з гетероциклічними фрагментами полягає в наявності кількох фотоактивних центрів, що надають цим сполукам специфічні фотохімічні властивості. Якщо гетероциклічні фрагменти здатні до кето-єнольної таутомерії, то це створює додаткові можливості для впливу на властивості полімерів, залежно від рН, розчинника і т.д.

Таким чином, синтез та дослідження азометинів та азосполук з гетероциклічним кето-фрагментом, їх метакрилових мономерів та полімерів є актуальним та перспективним прикладним завданням в розвитку матеріалів для нелінійної оптики та оптоелектроніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано відповідно до досліджень, які проводяться на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках держбюджетних тем Кабінету Міністрів України: № 14БП037-01 «Наноструктуровані композиційні полімерні матеріали, їх компоненти та комплекси для застосування в інформаційних та біотехнологіях, медицині і сонячній енергетиці», № 16БФ037-04 «Дизайн нових мультифункціональних полімерів, наносистем та нанокомпозитів для інноваційних технологій в інформатиці, енергозбереженні, екології та медицині».

Мета дослідження полягала в синтезі та дизайні ряду нових симетричних азометинових та азо- і азометинових сполук з 5-метил-2-фенілпіразолідин-3-оновим фрагментом, здатних до фотоіндукованої ізомеризації, мономерів на їх основі, дослідженні полімеризаційної здатності останніх та можливості їх використання в нелінійній оптиці та оптоелектроніці.

Для досягнення мети роботи необхідними були:

1) Синтез, розробка способів цілеспрямованого синтезу, а також оптимізація методик синтезу симетричних молекул з азометиновими групами

та різними замісниками у *para*-положенні до фотоактивних груп і їх метакрилових мономерів;

2) Дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилатів у процесах радикальної термініційованої гомо- та кополімеризації;

3) Вивчення фотохімічних та фотофізичних властивостей синтезованих сполук;

4) Дослідження можливості використання одержаних полімерів у реєструючих середовищах;

Об'єкт дослідження – синтез симетричних біс-азометинів та сполук з 2-фенілпіразол-3-оновим фрагментом; одержання полімерів на основі 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів та сполук з 2-фенілпіразол-3-оновим фрагментом; встановлення закономірностей у зміні кінетичних параметрів при ізомеризації та радикальній полімеризації мономерів, в залежності від будови фотохромних молекул.

Предмет дослідження: методи введення симетричних біс-азометинів з різними замісниками у *para*-положенні до фотоактивних груп, а також азо-сполук з гетероциклічними фрагментами в полімерний ланцюг та дослідження фотохімічних, фотофізичних та спектральних властивостей нових біс-азометинів.

Методи дослідження - основні результати роботи одержано за допомогою синтетичних та спектральних методів дослідження. Синтезовані сполуки охарактеризовано за допомогою ІЧ-, УФ-, ЯМР- спектроскопії та флуоресцентного аналізу, для деяких сполук використано елементний аналіз. Кінетику радикальної полімеризації вивчено дилатометричним методом, а фотохімічні процеси - методом УФ спектроскопії. Квантово-хімічні розрахунки проведено в напівемпіричному та *ab initio* наближеннях. Молекулярні маси полімерів визначено методом гель-проникаючої хроматографії (ГПХ), а температури склування - методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Термогравіметричні дослідження проведено за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше:

- синтезовано та досліджено 22 нових сполуки, а саме: 3 нових 4,4'-заміщених 1,3-дифеноксипропан-2-олів та 3 їх метакрильних похідних, 8 нових 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил) фенокси)пропан-2-олів та 8 їх метакрильних похідних. Також синтезовано та досліджено 3 гідроксильні похідні двох азо- та одного азометину з 2-фенілпіразол-3-оновим фрагментом, та їх метакрилових похідних. Спектральними методами підтверджено будову всіх синтезованих сполук.

- встановлено кінетичні закономірності радикальної термоініційованої полімеризації нових мономерів. Встановлено вплив донорно-акцепторних властивостей замісників у 4,4'-положенні до імінного зв'язку на швидкість процесу полімеризації в розчині ДМФА.

- вивчено кополімеризацію нових мономерів з метилметакрилатом в розчині ДМФА, розраховано константи кополімеризації та параметри схеми Альфрея-Прайса для азометину з 2-фенілпіразол-3-оновим фрагментом.

- показано, що збудження УФ-світлом 254 нм та 390 нм розчинів нових симетричних біс-азометинів призводить до *E-Z* ізомеризації та деструкції азометинового зв'язку.

- показано, що при опроміненні УФ світлом плівок симетричних біс-азометинів, останні здатні до *E-Z-E* фотоізомеризації.

- встановлено термостабілізуючу дію на полістирол ковалентно введених біс-азометинів з метильними замісниками у *пара*-положенні бензольного кільця та сполук з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом.

- створено реєструючі середовища для голографічного запису інформації з використанням лазера з $\lambda = 532$ нм на основі нових азо-похідних.

Практичне значення отриманих результатів. Результати, одержані в роботі, демонструють придатність біс-азометинів з 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-оловим фрагментом до створення полімерних матеріалів з комплексом фотохімічних та фотофізичних властивостей. Показано перспективність використання даних сполук для

термостабілізації полістиролу, створення реєструючих середовищ для голографічного запису інформації та використання в нелінійно-оптичних (НЛО) матеріалах.

Особистий внесок здобувача полягав у систематизації літературних даних, активній участі в формулюванні мети і задач дослідження, виборі об'єктів досліджень, плануванні і безпосередньому проведенні та оптимізації методик синтезу об'єктів дослідження, визначенні будови та вивченні властивостей отриманих сполук, аналізі отриманих результатів, їх інтерпретації та узагальненні, участі в оформленні результатів роботи у вигляді наукових статей і доповідей. Постановка завдання дослідження та обговорення результатів проводились з науковим керівником, д.х.н., проф. Колендо О.Ю. Дослідження полімерів як голографічних середовищ проводилось спільно з інж. 1 категорії Павловим В.О. Обговорення результатів експериментів з голографічного запису інформації та фотовольтаїчних вимірювань зроблено спільно з д.ф.-м.н., пров. н. с. М.О. Давиденком та к.х.н., доц. С.Л. Студзинським. Дослідження нелінійно-оптичних властивостей вихідних речовин та полімерів проведено у Лабораторії нелінійно-оптичної діагностики новітніх матеріалів спільно з д.ф.-м.н., с.н.с. В.Я. Гайворонським, к.ф.-м.н., н.с. А.В.Уклеїним та аспірантом В.В. Мультияном. Дослідження впливу модифікуючих додатків на термічні властивості полістиролу (ПС) та встановлення шляху фрагментації азобензенів та азометинів методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок виконано разом з к.х.н., н.с. Бедою О.А.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідались на таких наукових форумах: 14-ій міжнародній науковій конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2013); 9-ій міжнародній конференції “Electronic Processes in Organic Materials” (Львів, 2013); міжнародній науковій конференції “7th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev” (Київ, 2013); 6-ій Всеросійській Каргінській

конференції “Полімери-2014” (Москва, Росія, 2014); 1-й Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів та молодих вчених “Перспективні лакофарбові матеріали та покриття: теорія і практика” (Дніпро, 2014); 15-й міжнародній науковій конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2014); VII міжнародній науково-технічній конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (Львів, 2014); VIII Українсько-Польській науковій конференції “Полімери спеціального призначення”, (Буковель, 2014); 2-му міжнародному науковому семінарі з полімерів “ The Second CEEP Workshop on polymer science” (Яси, Румунія, 2014); 16-й міжнародній науковій конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2015); міжнародній науковій конференції “8th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev” (Тулуза, 2015); 3-й Міжнародній науково-практичній конференції “Нанотехнології та наноматеріали” NANO-2015 (Львів, 2015); 10-й міжнародній конференції “Electronic Processes in Organic Materials” (Тернопіль, 2016); міжнародній науковій конференції “9th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev” (Київ, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 19 друкованих робіт, в тому числі 5 статей у наукових фахових журналах, 1 тези доповідей на українській та 13 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертацію викладено на 188 сторінках. Вона і складається з вступу, шести розділів, висновків, переліку використаних джерел (282 найменувань) та 88 додатків (викладено на 46 сторінках), містить 84 рисунки та 30 таблиць.

РОЗДІЛ 1

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОМЕРНИХ І ПОЛІМЕРНИХ АЗОМЕТИНІВ З ЛІНІЙНОЮ ТА ВИГНУТОЮ СТРУКТУРОЮ

(літературний огляд)

1.1. АзOMETИНИ ароматичного ряду: синтез та властивості

Основи Шиффа – це продукти конденсації первинних амінів і карбонільних сполук, N-заміщені іміни, органічні сполуки загальної формули $R^1R^2C=NR^3$, в яких азот пов'язаний з арильною або алкільною групою, але не з воднем. Підклас основ Шиффа, синтезованих з аніліну та його похідних (R^3 феніл або заміщений феніл) і карбонільних сполук, тобто N-феніліміни, називаються анілами. Реакція поліконденсації зворотня і рівновага може бути зсунута в бік продуктів шляхом видалення води. Даний клас сполук був відкритий німецьким хіміком Х'юго Шиффом у 1864 році. Зазвичай, це кристалічні або маслоподібні речовини, нерозчинні у воді та розчинні в органічних розчинниках.

Клас основ Шиффа, також відомий як азометини, є аналогом кетонів або альдегідів, в якому карбонільна група ($C=O$) замінена на азометиновою. Часто утворення основ Шиффа є одним з методів захисту функціональних груп в органічному синтезі.

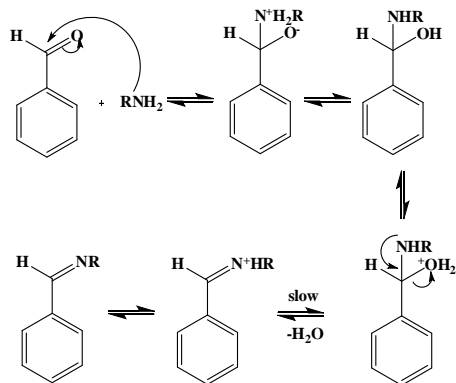


Схема 1. Механізм утворення азометинів

Механізм одержання азометину, по суті, двохстадійний (Схема 1). Спочатку нуклеофільний амін додається до альдегіду, де вуглець карбонільної групи має частковий позитивний заряд, з подальшою втратою протону азотом та протонуванням кисню. Потім група OH протонується і видаляється у вигляді води в

реакції елімінування.

Щоб подолати труднощі у видаленні води використовують допоміжні речовини, каталізатори. Кислоти Льюїса (найчастіше це $ZnCl_2$, $TiCl_4$ і т.д.) використовують як каталізатори, які прискорюють нуклеофільну атаку амінів на карбонільну групу, а також слугують дегідратуєчими агентами для видалення води на другій стадії [1].

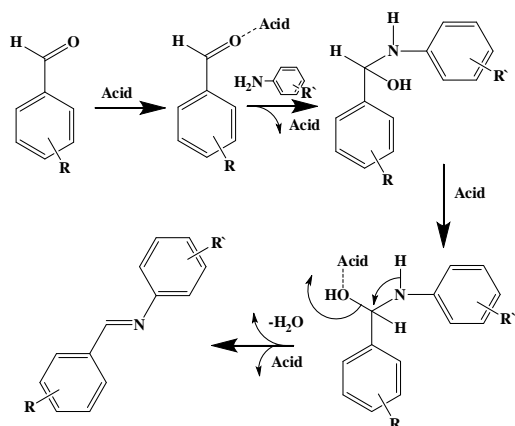


Схема 2. Механізм кислотного каталізу при утворенні азометинів

Утворення основ Шиффа каталізується розбавленою кислотою (Схема 2). Найчастіше, утворення основ Шиффа відбувається у діапазоні рН 3-5. Відхилення від цього діапазону рН може впливати на швидкість реакції. У публікаціях останніх років при синтезі основ Шиффа у випадках, коли як карбо-

нільну компоненту використовували малоактивні саліциловий і 2-гідроксинафталевий альдегіди, для прискорення реакції і підвищення виходу азометинів (до 91-99%) як каталізатор було запропоновано використовувати соляну, *n*-толуолсульфонову [2] або мурашину кислоти [3].

У безводному середовищі азометини поведуть себе як слабкі основи, а у водних розчинах кислот гідролізують з утворенням амінів і альдегідів. В лужних розчинах більшість основ Шиффа стійкі.

Відомо, що умови одержання основ Шиффа залежать від активності вихідних реагентів. Якщо вона досить висока, утворення азометинів відбувається легко, наприклад, при кип'ятінні реагентів в спирті. На швидкість утворення азометинів впливає основність аміну. Чим більш основний амін, тим легше проходить реакція.

Дослідження процесів конденсації показали, що найшвидше реакція протікає між амінами та *o*-гідроксиальдегідами. Метильовані похідні, *n*-ізомери та арилальдегіди з електроноакцепторними замісниками замість

гідроксильної групи, такими як хлор або нітрогрупа, демонструють меншу швидкість реакції. Це пояснюється наявністю у утворених гідроксилвмістних азометинів внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку, що підвищує їх стійкість та зменшує швидкість зворотної реакції [4].

У випадку малоосновних амінів і малоактивних альдегідів доводиться активувати карбонільну компоненту введенням каталізатора, протонної кислоти або кислоти Льюїса, як уже було сказано вище. Вода, що виділяється в ході реакції, може бути видалена з реакційної суміші за допомогою азеотропної відгонки у апараті Діна-Старка. Також для зменшення часу та підвищення виходу реакції можна додавати в реакційну суміш $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ [5].

У безводному середовищі азометини поведуть себе як слабкі основи, а у водних розчинах кислот піддаються гідролізу з утворенням амінів і альдегідів. У лужних розчинах більшість основ Шиффа є стійкими.

Хроматографічна очистка основ Шиффа на силікагелі може призвести до розкладання певної кількості сполуки в результаті гідролізу [6]. Тому краще проводити очистку азометинів методами кристалізації.

Структурними аналогами найпростішої основи Шиффа, N-бензиліденаніліну **2**, можна вважати азобензени **3** та стильбени **1**. Хромофорна система азометинів аналогічна до азобензольної, але максимум поглинання зміщений у короткохвильову область спектра. В той же час, у порівнянні з аналогічною системою супряження у стильбенах, спостерігається батохромний зсув (Рис 1.1).

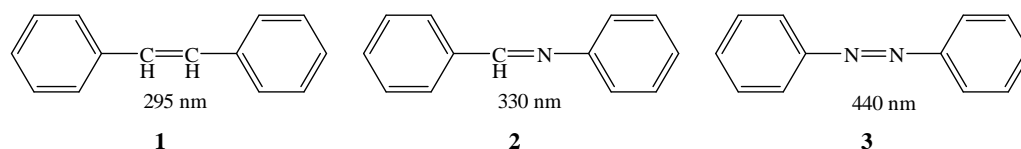


Рис. 1.1. λ_{max} для стильбену **1**, N-бензиліденаніліну **2**, азобензолу **3**.

Основи Шиффа – це група сполук, що мають велике значення в багатьох напрямках застосування як в галузі медицини [7-13], так і в галузях, пов'язаних з інформаційними технологіями [14-15]. На це вказує досить велика кількість наукових робіт, опублікованих протягом останніх років по

даний тематиці (близько 500) [16]. АзOMETИНИ використовуються як пігменти і барвники, каталізатори [17], інтермедіати в органічному синтезі [18], в аналітичній хімії [19-20], як полімерні стабілізатори [21]. Відомі приклади їх використання для екстракції металів [22-23] та для одержання термостійких полімерів хелатного типу [24-26]. АзOMETИНОВІ барвники використовуються як компоненти для фарб та виготовлення синтетичних волокон. Так, один з перших синтетичних барвників, мурексид, відноситься до класу основ ШИФФА. Похідні основ ШИФФА можуть використовуватись також в кольоровій фотографії, виступаючи як фотографічні десенсибілізатори для зменшення чутливості фотоемульсії до видимого світла [27].

Ліганди на основі азOMETИНІВ відіграють важливу роль в області координаційної хімії, в розробці полікомплексів на базі основ ШИФФА, оскільки ці сполуки потенційно здатні утворювати стійкі комплекси з іонами металів [28]. Комплексоутворення можливе за наявності у молекулі гідроксильної групи в *o*-положенні до азOMETИНОВОЇ групи, коли йони металу мають стеричну можливість взаємодіяти як з неподіленою електронною парою азоту, так і з атомом кисню. Атом азоту азOMETИНОВОЇ групи, беручи участь в утворенні комплексу, стабілізує його та робить стійким до гідролізу.

Полімери на основі азOMETИНІВ мають багато корисних властивостей, таких як термічна стабільність [29-31], рідкокристалічні властивості [32-35], здатність до волокнутворення, нелінійно-оптичні [36-37] та люмінесцентні властивості [38-39], електропровідність [40-42] і здатність до хелатоутворення [43-44]. Полііміни, синтезовані з ароматичних амінів і альдегідів, можуть бути використані як напівпровідники [45-48].

На даний момент огляди по поліазOMETИНАМ в літературі представлені досить широко, у тому числі і оглядовою статтею автора дисертації [235]. Однак, за останні 8 років опубліковані огляди, які присвячені або окремим класам поліазOMETИНІВ (наприклад таким, що містять фтор [60], фрагмент тріфеніламіна [183-185], комплексам полімерних основ ШИФФА з металами [186-188]), або окремим властивостям азOMETИНІВ, наприклад,

рідкокристалічним, люмінесцентним, нелінійно-оптичним, можливостям застосування в фотовольтаїці і впливу тих чи інших структурних фрагментів на фізико-хімічні властивості полімерів [60, 126, 133, 189].

1.2. АзOMETинові полімери лінійної структури

1.2.1. Синтез та властивості поліазометинів

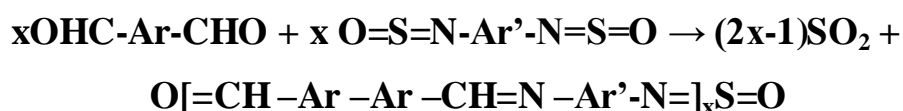
Спряжені полімерні основи Шиффа, тобто полімери з просторово протяжною π -електронною системою, мають унікальні фізичні властивості, недоступні для традиційних полімерів. В їх нейтральній (нелегованій) формі спряжені полімери є напівпровідниками і можуть бути використані як активні компоненти “пластикової електроніки” [49-50], у полімерних світлодіодах [51-52], полімерних лазерах, фотоелементах, польових транзисторах, і т.д. Нещодавно, також, було опубліковано результати досліджень, що демонструють використання поліазометинів у нанокompозитних матеріалах з вуглецевими нанотрубками [53-56] та полімерах, здатних формувати квантові точки [57], дослідженні ширини забороненої зони [58] та матеріалах з дірковою провідністю [59]. З їх допомогою можна проводити дослідження ширини забороненої зони [58].

Синтез полімерних основ Шиффа певною мірою залежить від того, входить азометинова група до основного або бічного ланцюга.

Поліазометини з $-C=N-$ групою в основному ланцюзі одержують найчастіше поліконденсацією діамінів з діальдегідами. Хоча можлива і конденсація азометинвмістних мономерів з групами, відмінними від альдегідної і аміно-груп [60]. При цьому мономери, що мають вигнуту структуру або містять довгі аліфатичні фрагменти структури, можуть конденсуватися як у лінійні полімери, так і у циклічні олігомери [61]. Adams R. та ін. синтезували перший поліімін за реакцією конденсації терефталевого альдегіду з бензидином, а потім і о-анізидином, у 1923 році [62]. У 1938 році Steinkorpf W. і Eger N. синтезували тугоплавкий та малорозчинний полімер використовуючи реакцію гідразину з тере- або ізофталевим альдегідом [63].

У 1950 році Marvel С. та Hill Y. вперше одержали конденсаційний кополімер на базі ароматичних діальдегідів з о-фенілендіаміном [64-66]. Але молекулярна маса таких полішиффових основ була низька через малу розчинність у реакційній суміші.

Досить ефективним (особливо у випадку дикетонів) є метод одержання поліоснов Шиффа через дисульфінільні похідні ароматичних діамінів [67]. Реакції проводять в інертних розчинниках, полімери доцільно висаджувати в воду.



Поліоснови Шиффа можна одержати також шляхом поліконденсації мономерів, що вже містять азометинову групу. Але і цей метод може мати свої труднощі. Так, при каталітичній самоконденсації 4-гідроксифеніл-1,1-азометино-4-нітробензолу електроноакцепторний ефект азометинової групи збільшує кислотність фенолу і тим самим зменшує основність феноксид-іону в ході реакції поліконденсації, що є причиною низьких виходів з помірними молекулярними масами [68].

Поверхня Au (111), модифікована йодом, продемонструвала свою каталітичну ефективність при реакції поліконденсації діамінів з діальдегідами. Азометинові зв'язки набагато краще формуються на поверхні Au (111), ніж у розчині. Полімери, що можуть бути синтезовані за допомогою

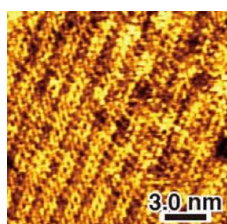


Рис. 1.2. In situ СТМ-зображення високовпорядкованої полімерної матриці [69]

цього методу, не завжди можна одержати за допомогою інших синтетичних процесів в гомогенному середовищі через їх нерозчинність, викликану, наприклад, відсутністю бічних ланцюгів і йонних груп [69]. Цей метод допомагає створювати полімери з уже впорядкованою структурою поверхні (Рис. 1.2).

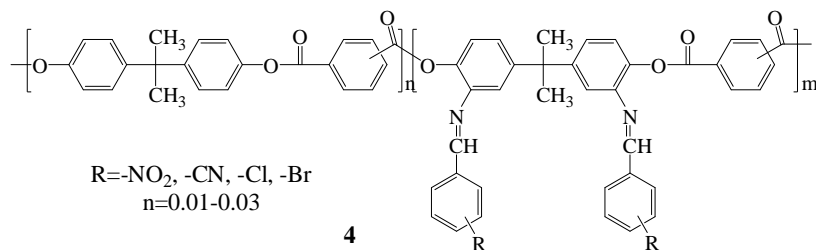
Полімер з азометиновим хромофором в бічному ланцюзі можна синтезувати

методом радикальної полімеризації [37], поліконденсації [70-71] або з функціоналізованих похідних епіхлоргідрину [72-77].

Також для синтезу поліа-зометинів використовують методи окисної поліконденсації [78], електрополімеризації [79], реакцію аза-Віттіга [80-81], що є реакцією фосфазенів, отриманих шляхом взаємодії органічних азидів і сполук фосфору (III), з карбонільних сполуками [82-84].

У випадку одержання полішиффових основ методом радикальної полімеризації суттєвим є структура здатного до полімеризації фрагмента. В середньому, швидкість полімеризації вінілазометинів приблизно у три рази менше швидкості полімеризації метакрилоїлазометинів. Активність мономера в гомополімеризації визначається поляризуемістю реакційного центру молекули. Отже, можна стверджувати, що естерна група в метакрилоїлазометинах має більшу поляризуючу здатність, ніж азометинова у вінільних мономерах [85].

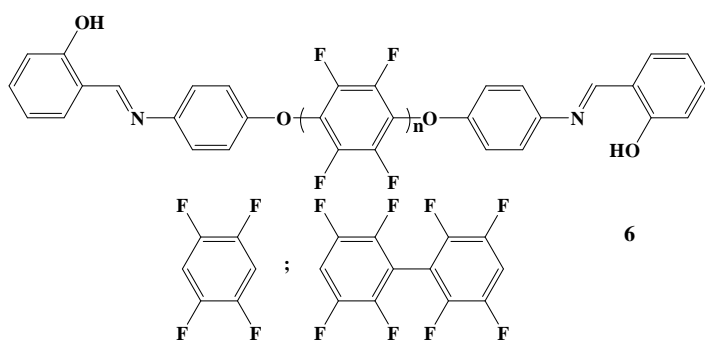
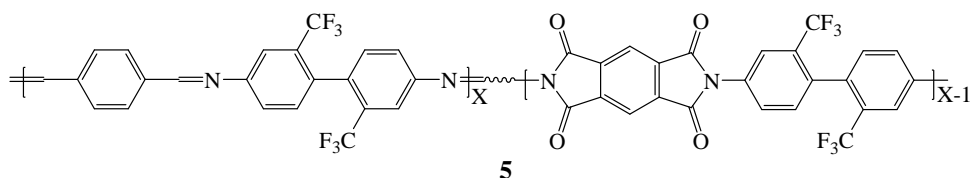
На оптичні характеристики полімерів впливає як кількість хромофорних фрагментів, так і положення електродонорних або електроакцепторних груп відносно фотоактивної $-C=N-$ групи. Збільшення концентрації хромофорних груп в полімерній матриці призводить до збільшення показника заломлення. Положення заміщення характеристичної групи в бічному ланцюзі ароматичного кільця не має ніякого впливу на значення показника заломлення, але воно впливає на значення коефіцієнта поглинання. Так, для полімера **4** найнижчі значення показника заломлення були отримані для заміщення в *орто*-положенні, а найвищі для *мета*-положення [86].



Частіше за все у рідкокристалічних та нелінійнооптичних матеріалах на основі азометинів використовують супряжені мономери/полімери, в яких

зв'язок $-C=N-$ знаходиться між двома ароматичними системами. Але, в той же час, це причина головного з можливих недоліків азометинових полімерів – поганої розчинності. Через сильну взаємодію “ланцюг-ланцюг”, що виникає через полярність $-C=N-$ зв'язку, значна кількість полімерних основ Шиффа нерозчинні або малорозчинні у багатьох органічних розчинниках, а відсутність гнучкості у макромолекулі ще більше сприяє цьому.

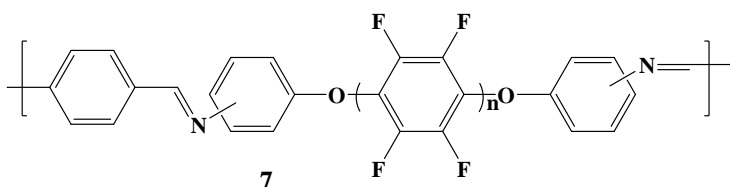
Включення гексафторізопропіліден-біс(п-феноксифеніл)ових фрагментів або об'ємних флуоренільних груп до складу полімеру сприяє збільшенню розчинності полімерів [87-89]. Тому можливим варіантом для створення розчинних полімерів з рядом таких корисних властивостей, як термічна стабільність, низький коефіцієнт термічного розширення, досить високі значення температури склування T_g (значення перевищують $300^\circ C$), дуже низьке водопоглинання, міцність та високий модуль пружності при розтягуванні є використання як ко-мономерів 2,2-біс[4-(4-амінофеноксі)феніл]гексафторпропану або 2,2-біс(трифторметил)бензидину з терефталевим альдегідом та піромелітовим ангідридом. Хоча для полімеру **5** простого процесу лиття може бути недостатньо, щоб структура головного ланцюга мала чітко виражену в площині орієнтацію [90].



Введення фтору не тільки в елементи бокового ланцюга, але і заміщення їм водню в ароматичних фрагментах сприяє значному поліпшенню розчинності полімерів. Так, азометин (**6**) має набагато більшу розчинність, ніж його нефторований аналог. При цьому слід зазначити, що заміна 4,4'-тетрафторбензольного фрагменту на 4,4'-октафторбіфенільний також збільшує розчинність завдяки

некопланарності кілець біфенілу [91-93].

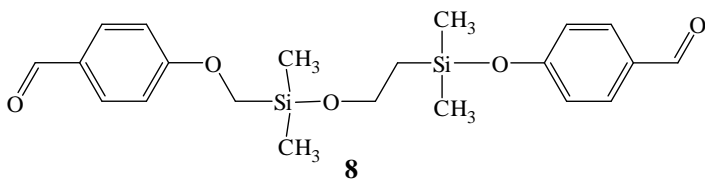
У випадку, коли в полімері (7) азометинова група розташована в *мета*-положенні до кисню, розчинність також зростає [94]. Вплив положення азометинових фрагментів в ароматичному ядрі проявляється так само в



рідкокристалічних властивостях полімеру (7) - в разі *мета*-ізомеру вони набагато краще [95].

Наявність тіосечовинного зв'язку в полімерному ланцюзі ефективно підвищує розчинність полімерів без погіршення їх термічної стабільності [96-97]. Такий підхід може сприяти розробці розчинних і стійких до дії підвищених температур полімерів з електропровідними властивостями [98]. При порівнянні розчинності ариліденових полімерів, до складу основного ланцюга яких входили азобензени або азометини, було визначено зменшення розчинності при переході від азометинів до азобензенів [99].

Ще одним способом покращити розчинність поліазометинів є введення силоксанового фрагменту до складу основного ланцюга. Так, Racles С. та співавтори синтезували діальдегід **8** з силоксановим містком між ароматич-



ними системами [100]. Але однієї групи Si-O-Si не було достатньо, щоб отримати легкорозчинний полімер.

Навіть спроба уширити гнучку компоненту макромолекул шляхом кополімеризації діальдегіду з силоксановим діаміном не дала очікуваних результатів. Покращення розчинності спостерігалась лише при використанні олігомерного силоксанового діальдегіду з шістьма Si-O-Si ланками. Одержані полімери демонстрували властивості термотропних рідких кристалів з нематичною мезофазою.

Для покращення фізико-хімічних властивостей поліазометинів можна використовувати також методи нехімічної модифікації – наприклад,

створення систем “гість-хазяїн” в процесі поліконденсації. Рушійною силою утворення комплексів є сумарна множина ван-дер-Ваальсових, гідрофобних взаємодій, Лондоновських дисперсних сил, водневих зв'язків і т.д. Одним з найчастіше використовуваних органічних модифікаторів, що змінює фізичні властивості полімеру, є ротаксан. Взаємодію протонів ротаксанів, найчастіше як такі використовують β -циклодекстрин, можна зафіксувати за допомогою методів ІЧ- та ^1H -ЯМР спектроскопії [101]. Комплекси поліазометин-ротаксан більш гігроскопічні і розчинні у полярних розчинниках, ніж чистий поліазометин [102-103].

Поліазометини з іміногрупою в основному ланцюзі можуть містити гетероциклічні ядра, такі як фуран [104-106], тіофен [49, 107-108], 1,3,4-тіадіазол [46, 50], 1,3,4-оксадіазол [47, 109], тіазол [110] і т.д. Такі сполуки часто поєднують властивості $-\text{C}=\text{N}-$ групи (хелатоутворення, фотоізомеризація) і гетеросполук (електропровідність, нелінійно-оптичні властивості).

Поєднання властивостей азо- та азометинових груп в одному полімері також може допомогти в створенні багатофункціональних матеріалів. Наприклад, рідкокристалічні поліазометини можуть набути таких властивостей, як люмінесценція [111].

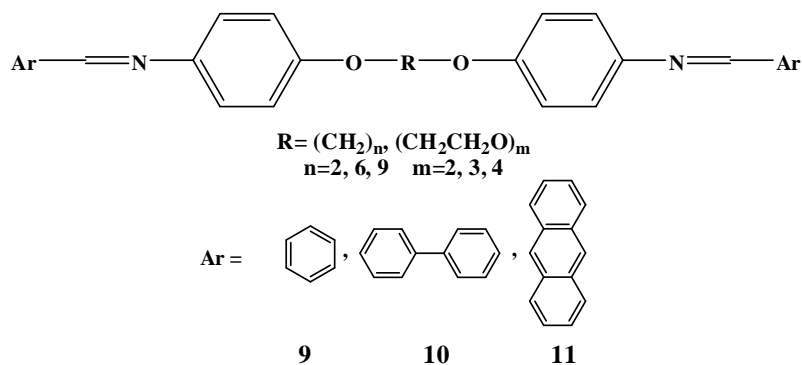
1.2.2. Поліазометини з РК-властивостями

Сполуки, що містять в своєму складі молекули з азометиновим фрагментом, у багатьох випадках виявляють яскраво виражену схильність до існування в рідкокристалічному (РК) стані, і є найбільш широко розповсюдженим класом мезоморфних сполук.

Азометиновий зв'язок ($-\text{CH}=\text{N}-$) сприяє орієнтації дипольних моментів уздовж полімерного ланцюга в поліосновах Шиффа, в основному, через відмінності в електронегативності між атомами азоту (3,1) і вуглецю (2,5). Вібрації функціональних груп тісно пов'язані з навколишнім середовищем,

отже, молекулярна геометрія, між- і внутрішньомолекулярні взаємодії відповідають за різні види упаковки молекул.

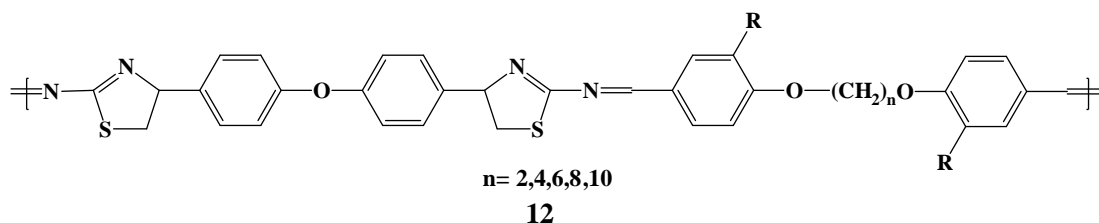
На прикладі димерів **9-11** було досліджено вплив поліядерних ароматичних систем на РК-властивості азометинів [112]. Так, сполука **10**, яка містить фрагменти біфенілу, в більшості випадків демонструє наявність енантіотропної нематичної РК фази із змінними діапазонами мезофази залежно від гнучкості ароматичних діамінів, що застосовуються.



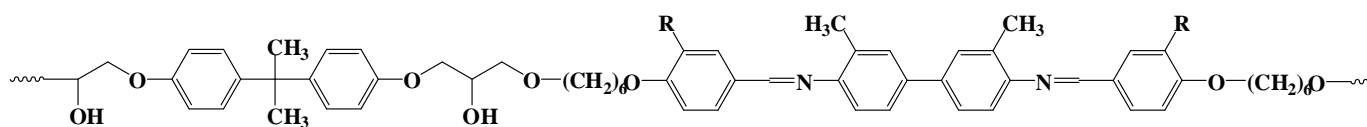
Сполука **11**, що містить залишки антрацену, не має рідкокристалічної фази взагалі. Але вона, як правило, формує аморфну

фазу при охолодженні з ізотропної рідкої фази і можуть бути корисні для оптоелектронних пристроїв завдяки наявності фрагментів антрацену.

Введення гетероциклічних фрагментів в молекулу, що впливають на величину і напрямок дипольного моменту, полярність і поляризуємість, в деяких випадках дозволяє покращити оптичні властивості рідкого кристалу. Але значення бічних замісників в основному ланцюзі також не можна недооцінити. Так, у полімері **12** в головному ланцюзі присутні гетероциклічні тiazольні фрагменти. Варіювання замісника R визначало наявність або відсутність мезофази. Оптична мікроскопія показала наявність рідкокристалічної фази для полімеру з замісником $R = -\text{H}$, в той час як полімер з $R = -\text{OCH}_3$ не показав подвійного променезаломлення, демонструючи таким чином прямі докази відсутності мезоморфної поведінки [70, 110].



Підтвердженням негативного впливу замісників типу метокси-групи може слугувати також набагато вища стабільність мезогенів у епоксидних полімерах **13** на основі *p*-гідроксибензальдегіду у порівнянні з їх ваніліновими аналогами [113]. В той же час, поліазометини на основі ваніліну мають нижчу термічну стабільність, ніж їх незаміщені бензальдегідні аналоги, що викликано високою кристалічністю перших [114].

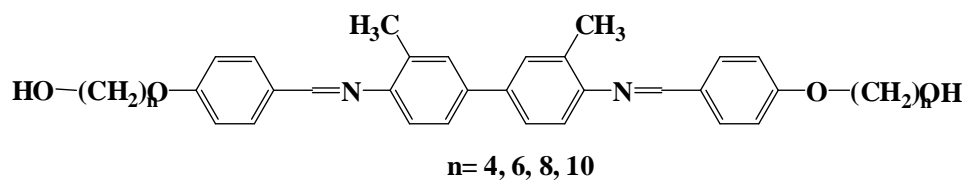


13

Бічний замісник $-\text{OCH}_3$ зменшує міжмолекулярне притягання, а, отже, і ускладнює утворення рідкого кристалу. Тому не дивно, що коли бічні замісники, такі як метокси-група, лежать в *орто*- або *мета*-положенні центральної ароматичної системи, спостерігаються теплова депресія і нестійкість мезофази. Adams R. визначив, що у випадку біфенільних фрагментів замісники можна розташувати відповідно до створюваних просторових ускладнень в наступний ряд: $-\text{CH}_3 > -\text{Cl} > -\text{OCH}_3 > -\text{F}$ [115].

Хоча є і виключення, коли у сполук з $-\text{OCH}_3$ групами в *мета*-положенні ароматичної системи ослаблення міжмолекулярних взаємодій [116] сприяло підвищенню стабільності мезофаз. Цей ефект може бути пов'язаний із загальним анізотропним розширенням молекули і можливим впливом на кооперативну упаковку, необхідну для мезофази [117]. До того ж наявність метоксильних груп у *мета*-положенні центральної ароматичної системи викликає батохромний ефект (зсув максимуму в область довших хвиль з меншою частотою і меншою енергією коливань).

Важливим фактором є довжина алкільних замісників. Це можна продемонструвати на прикладі азометинвмістних діолів **14**, що можуть слугувати прекурсорами для синтезу РК-поліазометинів. Рідкокристалічні властивості не проявляють лише діоли з $n=4$. Діоли з $n=6$ та $n=10$ мають енантіотропну нематичну фазу, а з $n=8$ – смектичну мезофазу [118], як і показано на Рис. 1.3.

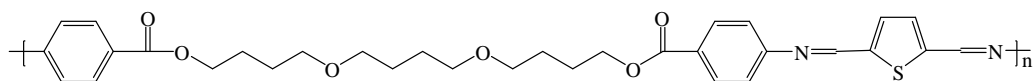
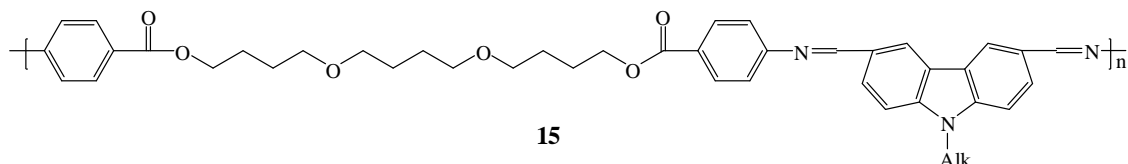


14

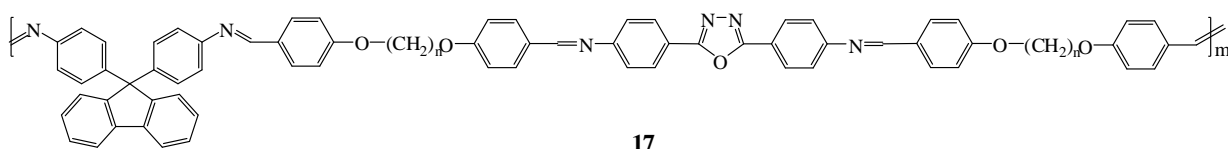


Рис. 1.3. Рідкокристалічні властивості азометинових діолів з різною довжиною аліфатичних спейсерів [118]

Рідкокристалічні полімерні азометини можуть проявляти також термолюмінесценцію. Інтенсивність термолюмінесценції залежить від хімічної структури і форми досліджуваних сполук. Найбільше значення інтенсивності термолюмінесценції спостерігається для зіркоподібних сполук та поліазометинів **15** та **16** з фрагментами полі(1,4-бутандіол)-біс-(4-амінобензойної кислоти) [119]. Ще одним можливим аспектом використання цих термотропних полімарів є оптоелектроніка (світлодіоди і сонячні батареї) [48].



Marin L. і співавтори [120] синтезували люмінесцентні термотропні РК поліазометини **17** з флуорен та/або 1,3,4-оксадіазоловими хромоформними мезогенами. При цьому флуорен має недостатньо планарну будову, щоб полегшити самозборку. Тому термотропна поведінка полі(азометин-флуорен-оксадіазол)ів - це виключно результат самоорганізації оксадіазольних фрагментів.

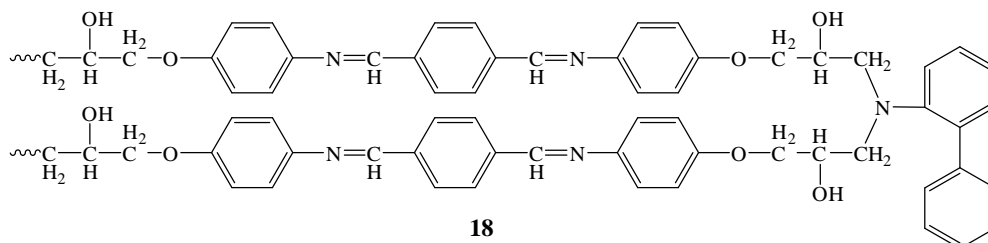


Серед всіх видів РК-поліазометинів слід виділити як окремий клас епоксидні полімерні основи Шиффа.

Епоксидні смоли є найбільш важливими терморективними полімерами, що широко використовують як матриць для волокнутоутворюючих композитів, конструкційних клеїв, поверхневих покриттів [121], електроніці [122], оптоелектроніці [123-124], електрохімії, нелінійній оптиці [125], а також як потенційні матеріали для оптичного запису та зберігання інформації [126-129], для одержання термостійких і теплопровідних полімерів [96, 130-131].

В даний час велика увага приділяється епоксидним смолам, функціоналізованим азометинами, через їх гарні мезогенні характеристики, легкість у виготовленні і високі показники термічної стабільності [72-74].

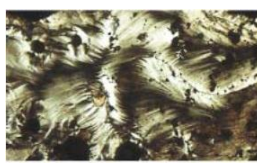
Яскравим прикладом РК можна назвати епоксидні смоли **18**, у яких азометинова фрагмента введена в основний ланцюг [75].



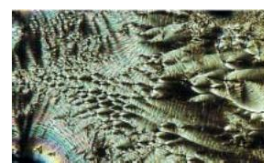
Реакцію отвердження полімеру **18** проводили в ізотермічних умовах при 170°C. При цьому азометиновий епоксид утворює смектичну мезофазу типу S_A , яка характеризується наявністю великої кількості еліпсів, що статистично



а



б

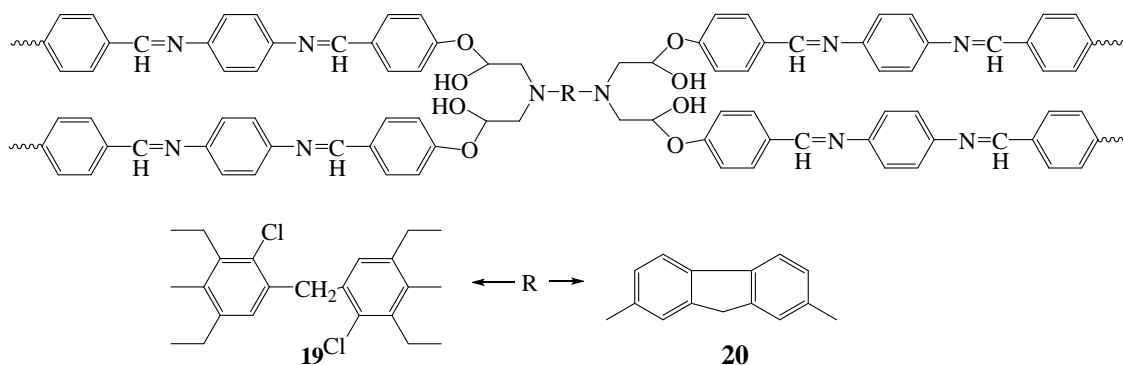


в

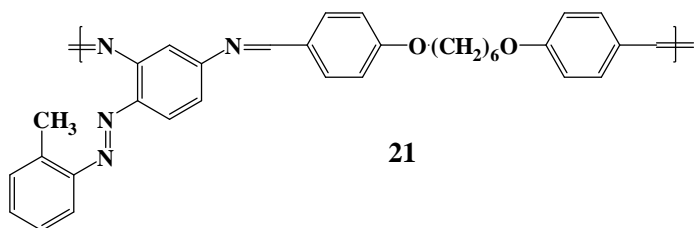
Рис.1.4. Зміни текстури терморективного полімеру 16 в поляризованому світлі з прогресом затвердіння при температурі 170°C (а→б →с) розподілені в полімерній текстурі (Рис. 1.4а). Процес реакції зшивання

характеризується появою смуг, які нагадують за формою "конічні фокуси" (Рис. 1.4б). Наприкінці реакції було отримано поперечно-смугасту текстуру (Рис. 1.4в). Цей вид текстури можуть бути віднесені до S_A і/або S_E смектичної текстури.

Міжа А. та Cascaval С. дослідили можливість створення розгалужених зіркоподібних епоксидних РК на основі біфункціоналізованих азометинів [76]. Центральний фрагмент, залишок діаміну, має глибокий вплив на структуру і текстуру кінцевого продукту. Так, у випадку сполуки **19** можна спостерігати утворення смектичної структури, а **20** демонструє гетерогенну структуру без РК властивостей. Дифузійний вплив середовища стає важливим при високих напругах, коли реакційна системи зазнає орієнтації та прискорення твердіння в дуже впорядковану смектичну фазу. Полідоменна структура сприяє високій стійкості до розтріскування [12].



ЖК-полімери можна створювати також шляхом комбінування різних хромофорних груп в складі одного полімеру. Так, полімер **21** комбінує в собі



властивості як бічних азо-груп, так і азометинових груп, що входять до складу основного ланцюга.

1.2.3. Нелінійно-оптичні властивості поліазометинів

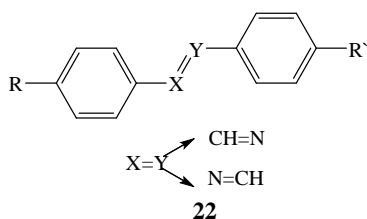
За останні два десятиліття виріс інтерес до розробки π -супряжених органічних сполук через їх широке застосування в різних галузях техніки,

таких як молекулярні провідники, рідкі кристали, електронні і оптоелектронні пристрої, нелінійно-оптичні (НЛО) матеріали [1, 5, 78, 136].

Лінійні і нелінійні оптичні властивості хромофоров залежать як від їх хімічного складу, так і від геометричних особливостей системи π -електронів. Геометрична довжина або розмірність активної π -системи мають такий же великий вплив на оптичну нелінійність, як і хімічна природа замісників, які змінюють хвильові функції, що сприяють лінійній і нелінійній оптичній поляризованості. Модулі другого порядку гіперполяризованості β лінійних спряжених хромофорів значно збільшуються зі збільшенням геометричної довжини молекули. Крім того, характер зв'язку π -системи та асиметрія електронної системи, викликана донорно-акцепторним заміщенням, переважно в пара-пара' положення, є визначними для оптичної нелінійності.

Оптична нелінійність мономерів та полімерів, що містять азометиновий фрагмент в своєму складі, пов'язана з великою гіперполяризованістю β у зв'язку з делокалізацією хмари електронів [45]. Такі полімери, що містять кон'юговані ланцюги, можуть бути використані як електронні, оптико-електронні (оптичні перемикачі) і фотонні матеріали [45, 136].

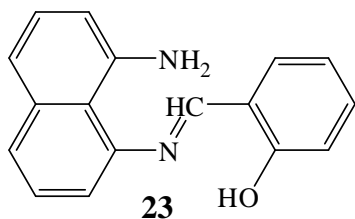
Супряження, планарність і довжина фотоактивного елемента грають безпосередню роль у визначенні величини наведеного дипольного моменту. Асиметричність електронного середовища досягається за рахунок використання донорних (аміно-, метил- і т.д.) і акцепторних (галогени, нітро-, ціано-, і т.д.) груп. Для лінійної молекули очевидно, що розміщення цих замісників на протилежних кінцях супряженої системи додасть спрямованості індукованому дипольному моменту.



Дипольний N-(R-саліцилідено)-R'-анілін **22**, де R і R' є, відповідно, електроннодонорним та електроноакцепторним замісниками, -

характеризується значною гіперполяризуємістю, що обумовлює наявність

нелінійно-оптичних властивостей [138-140].



Продукти конденсації 1,8-діамінонафталіну з саліциловим альдегідом **23** також можуть бути використані для одержання полімерних оптичних матеріалів та провідників [138]. Частіше за все це

вінілові полімери, здатні до комплексоутворення.

Доменні функціоналізовані полімери, як правило, демонструють відмінні НЛО властивості, такі як високий електрооптичний коефіцієнт і низькі оптичні втрати, але показують погану стабільність у часі через розорієнтацію після зняття електричного поля [141]. Зшиті полімерні системи володіють досить стабільними НЛО властивостями другого порядку [142]. Тому ефективним може бути використання системи “гість-хазяїн”, де хромофор з НЛО-властивостями використовується як гість, а полімер виступає як хазяїн. Обидва компоненти системи мають бути функціоналізовані, щоб зшивання стало можливим. Система може мати доменну структуру і здатність до фотозшивання в поляризованому стані, продукуючи матеріал із стійкою оптичною нелінійністю. Також азометинові полімери можуть бути ефективними матеріалами з оптичною нелінійністю третього порядку [143].

Випадковість сполучення у процесі кополімеризації і асиметричність розташування бічних замісників полімеру може привести до значного збільшення оптичної нелінійності [144].

Найпростіший спосіб для виготовлення НЛО матеріалів - це легування готового полімеру барвниками з НЛО властивостями [145]. Однак, недоліком методу є те, що лише обмежена кількість барвника може бути введена у полімерну матрицю перед початком сегрегації. Крім того, інтенсивність генерації другої гармоніки легуваних систем зменшується у відносно короткий проміжок часу через рухливість допанта та/або полімерної матриці після дипольного вирівнювання при дії поля [146-147]. Інші проблеми, такі як розділення фаз і неоднорідності в дисперсії, також досить поширені. З

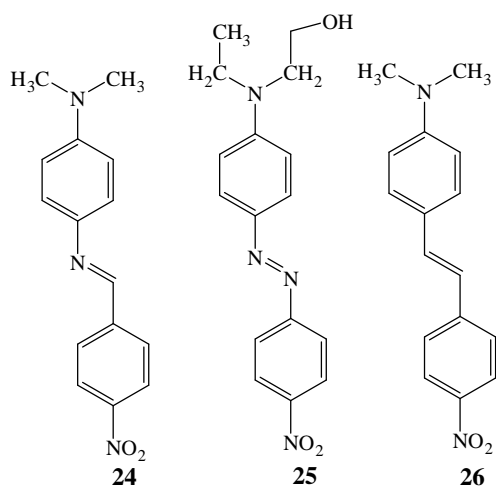
іншого боку, ковалентне зв'язування одиниць НЛО-допанта в полімерній матриці демонструє переваги порівняно з простою системою легованого полімеру. Цей тип полімерів може підтримувати значно вищу густину блоків з НЛО властивостями без сегрегації і здатний витримувати набагато вищі поля. Крім того, полімери з ковалентним зв'язуванням демонструють значно довше зберігання ефектів генерації другої гармоніки (ГДГ-ефектів) після прикладання поля [148-149].

Не дивлячись на те, що НЛО хромофори, що містять імінний $-\text{CH}=\text{N}-$ місток в поєднанні з різними донорними і акцепторними системами, досить відомі, вони отримали відносно мало уваги в порівнянні з системами, що містять азо-спейсери.

Singer та співавтори визначили, що значення гіперполяризуємості першого порядку β_0 для азометину **24** становить $37 \cdot 10^{-30}$ esu [150], що лише на $\sim 30\%$ нижче за аналогічні показники для Disperse Red **25** ($47 \cdot 10^{-30}$ esu) та функціоналізованого стільбену **26** ($50 \cdot 10^{-30}$ esu). Скоріш за все, це обумовлено тим, що **24** менш одноплощинний, ніж його аналоги **25** та **26**. Взагалі, у порівнянні з ізоелектронними поліариленвініленами, поліазометини мають погану делокалізацію електронів у полімерному ланцюзі через некомпланарність імінного зв'язку ($-\text{CH}=\text{N}-$) і ароматичних фрагментів.

В той же час, обертання навколо осі молекул може призвести до зникнення молекулярної гіперполяризуємості [151]. Невелике збільшення показника $\mu\beta$ спостерігається при заміні СН на N.

Як видно, у всіх трьох модельних сполуках **24-26** присутня нітро-група. Відомо, що введення $-\text{NO}_2$ групи в ароматичні ядра "амінної" частини азометину сприяє зміщенню смуги поглинання у довгохвильову область та збільшенню коефіцієнту молярного поглинання. Відбувається накладання смуги азометину на відповідну смугу в нітроаніліновому фрагменті. Це свід-



чить про значну взаємодію нітрогрупи з неподіленими електронами азоту $-\text{CH}=\text{N}-$ групи.

Положення донорних і акцепторних груп в ядрах азометинів також мають суттєвий вплив на значення β [152], що відображено в Таблиці 1.1.

Випадковість з'єднання у процесі кополімеризації і асиметричність розташування бічних замісників полімеру може привести до значних покращень оптичної нелінійності [144].

Таблиця 1.1.

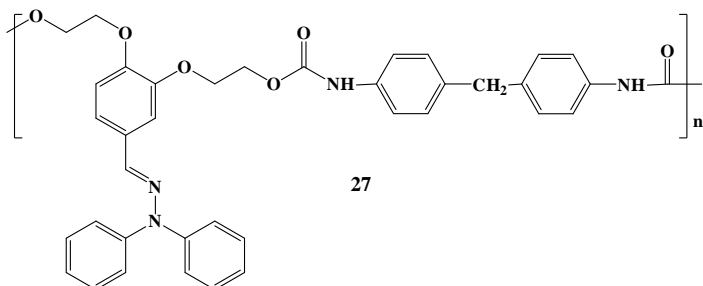
Вплив положення замісників на величину параметра β

R	R'	$\beta \times 10^{-30}$ esu
2-OH	3-Cl	113
2-OH	4-Cl	2141
3-OH	3-Cl	153
3-OH	4-Cl	587
4-OH	3-Cl	139
4-OH	4-Cl	819

Lee K.-S. та співавторами було описано поліуретан, що містив фрагмент 4'-нітробензіліден-4-аніліну у бічному ланцюзі. Полімери даної структури не лише були добре розчинні у багатьох органічних розчинниках, але і демонстрували гарне плівкоутворення [153].

Генерацію другої гармоніки можуть демонструвати також поліуретани **27** та індолвмістні вінілові полімери [154], у яких $-\text{CH}=\text{N}-$ місток не розташований безпосередньо між двома ароматичними системами. Взаємодія

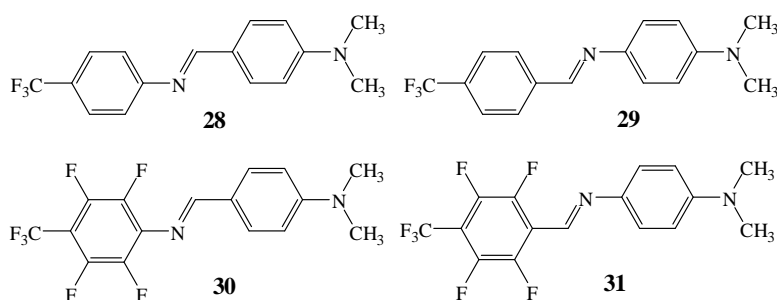
фенільного фрагменту через імінну групу з N,N-дифенілом також характеризується значним дипольним моментом. Полімер **27** проявляє дві з найбільш важливих для свого класу особливостей - гарну розчинність і високу термічну стабільність генерації другої гармоніки за рахунок стабілізації



ції дипольного вирівнювання НЛО хромофора [155]. Кращий результат можна досягти лише за допомогою кросс-лінкерів [156].

А наявність індолу у бічному спейсері поліметакрилатів за-безпечує відмінні фотопровідні властивості [157].

Фторметиленовий $-\text{CF}_3$ -фрагмент є не менш ефективним акцептором, ніж нітро-група, і тому фторвмісні хромофори також можуть бути корисними для створення нелінійно-оптичних матеріалів, у тому числі з властивостями термотропних рідких кристалів [158]. Для зображених фторвмісних основ Шиффа **28**, **29** та **30** показники β_0 відповідно 32.4, 26.7 та $48.4 \cdot 10^{-30}$ esu [159]. Дипольний момент зменшується при переході від **28** сполуки до **31**. Для поліфторованих азометинів **30** та **31** значення β_0 майже співпадає з значенням гіперполяризуємості для Disperse Red.



При фторуванні хромофорів поляризованість першого порядку і, отже, лінійний показник заломлення, можуть бути змінені без втрати нелінійно-оптичної сприйнятливості [160]. Квантово-хімічні розрахунки показують, що фторування призводить до більшої планарності молекулярних структур, що, в свою чергу, мають більше спряження і вищу гіперполяризуємість.

Заміщення атомів водню на атоми фтору в бічних алкільних замісниках

акрилатів (метакрилатів) у азометинвмістних кополімерах призводить до зниження фотоіндукованого подвійного променезаломлення у зв'язку зі збільшенням жорсткості конструкції [161].

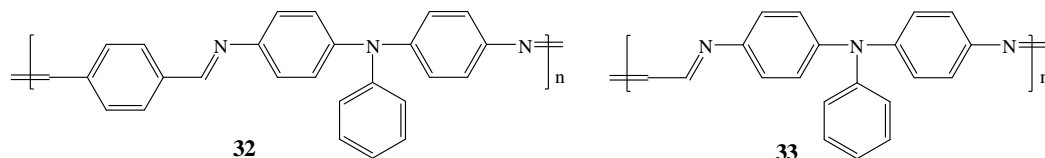
Замісники впливають також на термічну стабільність НЛО матеріалів. Доведено, що азометини з ізпропокси-групою як замісника мають кращу термостабільність та вищі показники $\chi^{(3)}$, ніж з ізпропіловою [162].

Також велике значення має положення азоту в імінній групі. Якщо азот розташований ближче до донорної частини молекули, площинність вище, ніж коли він приєднаний до акцепторної частини. Саме тому спостерігається збільшення довжини хвилі поглинання і гіперполяризуємості для барвника **30** у порівнянні з барвником **28** і для барвника **31** в порівнянні з барвником **29**. Зазвичай азобарвники мають більш високу гіперполяризуємість, ніж азометинові хромофори. Але для фторованого азометинового барвника **31** показники β_0 близькі до показників β_0 для азобензенів. Це вказує на схожість площинності азобарвників та фторованих азометинів.

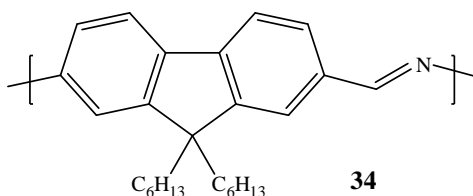
Азометинвмістні полімери також можуть проявляти фотопровідність. Для поліазометинів на основі ароматичних дикетонів та діаминів були досліджені електрофотографічні характеристики їх плівок. Було показано, що, в цілому, вони нижчі, ніж у плівок похідних карбазолу або з поліксиліненів, однак можуть бути підвищені введенням в шари різних електроноакцепторів (11-17%), таких як тринітрофлуоренон або динітродобензоїл [163]. Застосування тринітрофлуоренону дозволяє збільшити світлочутливість на 3 порядки – до $1000 \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$. [164].

Так, добре відомо, що трифеніламін є фотопровідником, який може бути використаний в електрооптичних комірках. Синтезувавши полімер, до складу головного ланцюга якого будуть входити як трифеніламініові фрагменти, так і здатні до ізомеризації азометини, можна одержати матеріали з гарними показниками подвійного променезаломлення, придатні для використання як оптичних носіїв інформації [165]. Варіюванням ароматичних та аліфатичних фрагментів альдегідної компоненти можна

покращити термічну та орієнтаційну стабільність полімерів, таких як **32** та **33**.



АзOMETИНИ зазвичай не проявляють флуоресцентні властивості через власний мод гасіння флуоресценції. Farcas A. запропонувала синтез ротаксан-вмісного поліазометину з циклодекстриновим макроциклом на головному ланцюзі. Порівняння флуоресцентних властивостей полімерів з та без ротаксанового фрагменту показали появу флуоресценції. Флуоресценція виникла після додавання циклодекстрину за рахунок появи ефекту клітки [166].



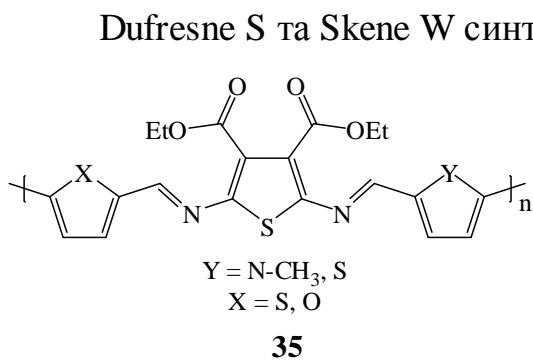
Але бувають і виключення. Так, флуоренвмісні полімери **34**, які одержують шляхом самоконденсації так званих автомерів (мономер, що містить аміно- і альдегідні групи одночасно і здатний до самоконденсації), демонструють один з найкращих серед зараз існуючих поміж поліазометинів квантовий вихід флуоресценції Φ_f [167]. Подібні поліоснови Шиффа вже зарекомендували себе як білі електролюмінесцентні пристрої [168].

1.2.4. Електропровідні властивості поліазометинів

Полімери з електричною провідністю є потенційними кандидатами на широке практичне застосування як електроди, мікроелектронні пристрої, каталізатори для фотоелектрохімічних процесів, органічні батареї і електрохромні пристрої відображення (пристрої виведення графіки) [136]. До таким матеріалів можна віднести і полімерні основи Шиффа, які ізоелектронні з полі(*n*-феніленвінілен)ом (poly-*p*-phenylene vinylene, PPV), що є найбільш відомим електролюмінесцентним полімером [162]. Їх оптичний бар'єр зазвичай вище (як правило, в діапазоні $2,0 \pm 2,8$ eV), ніж у відповідних

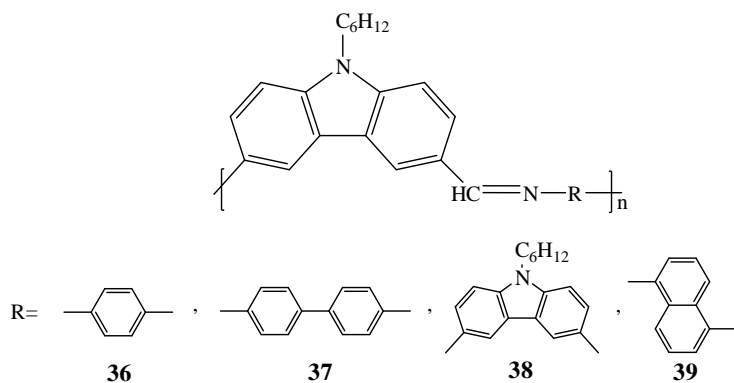
похідних PPV. Це вказує на меншу кон'югованість поліоснов Шиффа у порівнянні з полімерами, що належать до родини PPV, що аж ніяк не знижує перспективність поліазометинів [169].

Азометини самі по собі можуть проявляти електропровідні властивості [40]. Введення в склад основного ланцюга фрагментів тіофену, який вважають одним з найкращих матеріалів для створення електропровідних полімерів [171], дозволяє створити електропровідники нового класу. Вони поєднують у собі термо- та фото-властивості поліазометинів, і провідні властивості політіофенів [172]. Але політіофеназометини можуть демонструвати специфічні механічні властивості, тому потребують особливої техніки обробки [173].



Фотофізичні дослідження нових π -донор-донор-донорних сегментованих сполук, як **35**, показали, що стан їх синглетного збудженого стану лише частково деактивується внутрішньою конверсією, на відміну від інших тіофенвмісних аналогів азометинових полімерів. Дослідження температурно-залежної стаціонарної і тимчасово дозволеної емісії виявили, що для несиметричних сполук деактивація синглетного збудженого стану інтеркомбінаційно сприяє заповненню триплетних рівнів. Цей більш низький за енергією стан швидко відключається безвипромінювальним самогасінням.

У азометинів, що складаються з N-метил піролу, збільшена делокалізація електронів у порівнянні з фурановим та тіофеновим аналогами, що призводить до внутрішньомолекулярного перенесення заряду у системі π -донор-донор-акцептор. Перенесення заряду відбувається до π -збідненого фуранового фрагменту [174].



Ще одним потенційним провідником можна вважати карбазолвмісні полішиффові основи **36-39**, так як електропровідні властивості карбазолу відомі давно [175].

Полімери такого типу хоч і мають не дуже високі значення молекулярної маси M_w (до ~ 6000), але відрізняються гарною термічною стабільністю та розчинністю в більшості органічних розчинників [176].

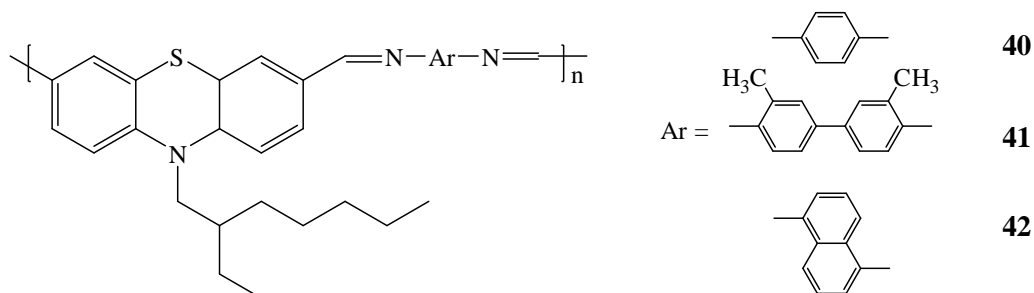
Полімерні основи Шиффа аналогічної структури, функціоналізовані ротак-саном, є ізоляторами, але вони перетворюються в напівпровідники шляхом легування йодом [177].

Напівпровідникові полімери, що містять α - або β -циклодекстринові кільця, “нанизані” на головний ланцюг полімеру, можуть бути синтезовані в розчині методом поліконденсації терефталевого альдегіду, α - або β -циклодекстрину та 1,4-фенілендіаміну [178]. У порівнянні з лінійними полімерами даного типу без ротаксану, цей полімер є більш гігроскопічним і розчинним в полярних розчинниках, як уже було сказано вище про його аналоги. Електропровідність синтезованих полімерів нижче, ніж $5,6 \times 10^{-9}$ См/см.

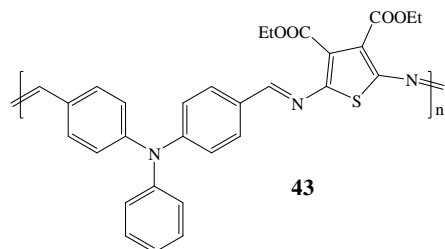
Досягти високих показників провідності для полімерних азометинів можна шляхом наповнення їх нанорозмірними частками електропровідних матеріалів, наприклад, сріблом. Чим більша кількість срібла, що взаємодіє з полімером, тим більше буде провідність поліазометину. Срібло взаємодіє в першу чергу з ароматичними фрагментами і $-C=N-$ групою. Але ступінь цих взаємодій є обмеженою - коли концентрація срібла у полімері досягає граничного значення, збільшення провідності при збільшенні концентрації срібла стає непропорційним [179].

Фенотіазинові полімерні основи Шиффа **40-42** проявляють гарну діркову

провідність, тому можуть бути використані як компоненти світлодіодів [180]. При заміні фенотіазинового фрагменту на карбазольний спостерігається погіршення оптичних властивостей, так як полімер, що містить фенотіазинову групу в основному ланцюзі демонструє кращу діркову провідність, ніж карбазолвмісний [181].



Нещодавно було описано перший приклад стабільного на повітрі і водостійкого робочого електрохромного пристрою, одержаного з поліазометину **43** на основі 4,4'-диформілтрифеніламіну та похідного 2,5-діамінотіюфену.



Хоча продуктивність пристрою дещо відстає від тих, що були одержаних раніше з інших електроактивних супряжених полімерів, проте є доказом правильності концепції, що поліазометини можуть бути використані як електрохромні матеріали [182].

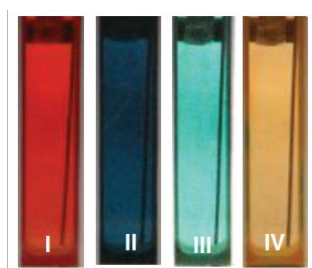
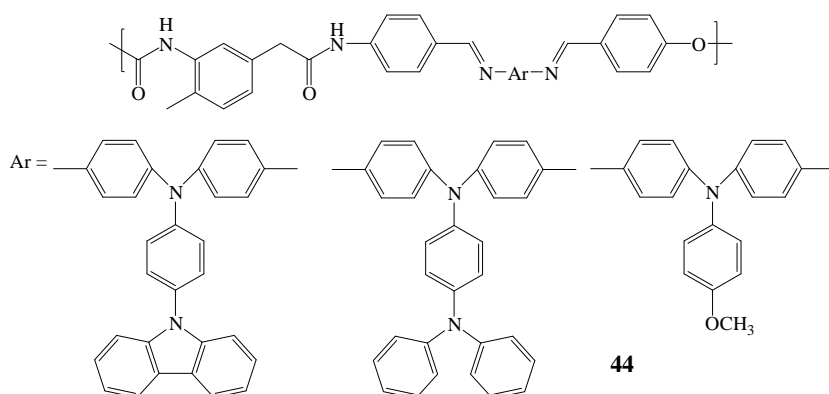


Рис.1.5. Початковий (I), окиснений (II), нейтральний та окиснений (III), відновлений (IV) стан поліазометину [182]

Спектро-електрохімічні дослідження підтвердили, що поліоснова Шиффа витримувала помірний робочий цикл окиснення/нейтралізації (Рис. 1.5.) без втоми кольору або розкладання полімеру.

Поліазометини можуть демонструвати також аморфну суперпористу структуру, що може бути використано у створенні об'ємних гетероструктур в органічних тонких плівках для сонячних батарей [183]. Описаний ряд

електрохромних поліуретанів **44**, що містять феніламіновий фрагмент, що показали в ході експерименту по циклічній вольтамперометрії хорошу оборотність процесу і відтворюваність.



Полімери демонструють хороший фотоелектричний відгук при вмиканні/вимиканні світла [183].

1.3. АзOMETИНОВІ ПОЛІМЕРИ ВИГНУТОЇ СТРУКТУРИ

1.3.1. Загальні відомості про вигнуті молекули

Відповідно до рекомендації ІЮПАК [184] вигнуті бананоподібні молекули складаються з двох мезогенних груп, пов'язаних через центральну жорстку групу таким чином, щоб не мати лінійної структури (Рис. 1.6).

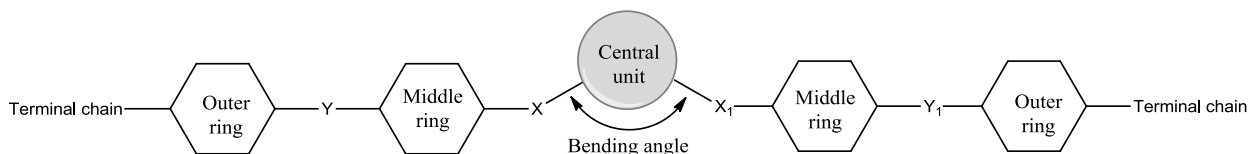


Рис.1.6. Загальна схема будови бананоподібної молекули

Вигнуті азометини вже зарекомендували себе як перспективні матеріали для створення рідкокристалічних [228-234], нелінійно-оптичних полімерів, антибактеріальних препаратів [185-186], сонячних елементів [187], фото- та електроперемикачів [188].

У літературі найчастіше описані дві ароматичні системи, що використовуються як центрального фрагмента: 1,3-дизаміщені бензоли [189-192] і 2,7-дизаміщених нафталіни [193-196]. Але є безліч прикладів для зміни центрального кільцевого фрагменту, коли зберігається кут вигину молекули близько 120 градусів. Можливі варіанти були виявлені шляхом заміни

бензольного кільця на 2,5-дизаміщений 1,3,4-оксадіазол **a** або 2,5-дизаміщених тіофен **b** [197], 2,6-дизаміщених піридин **c** [198-200], що зображені на Рис.1.7. Останні дві сполуки мають, зазвичай смектичні і нематичні мезофази.

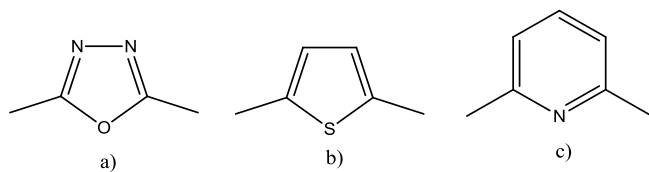


Рис.1.7. 2,5-дизаміщені 1,3,4-оксадіазоли (a) та тіофени (b), 2,6-дизаміщені піридини (c)

Мезогенні групи можуть бути з'єднані також за допомогою спейсера. Thisayukta J. та ін. зробив порівняльний аналіз сполук, де з'єднання двох мезогенів було реалізовано через такі "одиночні спейсери", як метилен, карбоніл, ефір і тіоефір [194]. Рентгенівські дослідження довели, що всі сполуки мають смектичну мезофазу.

З'єднувальні, або зв'язуючі, групи є такими ж важливими елементами в утворенні зігнутої форми молекули, як ядра. Зв'язуючі групи, що використовуються для прямих мезогенів, підходять і для зігнутих також. Деякі типові приклади сполучних груп у вигнутих молекулах наведені на Рис.1.8.

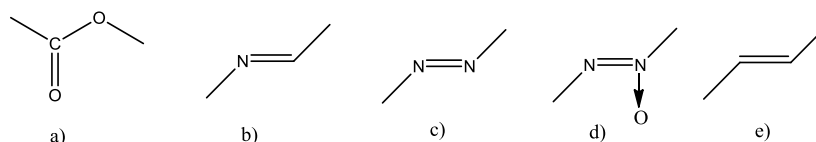


Рис.1.8. Приклади зв'язуючих груп у бананоподібних молекулах:

a) карбоксильна b) азометинова c) азо d) азокси e) етиденова

Зв'язуючі групи чинять сильний вплив на поведінку мезофаз: вони встановлюють гнучкість і впливають на полярність молекул.

Найбільш ефективні вигнуті мезогенні матеріали, що мають кілька мезофаз, містять чутливу азометинову групу. Це термічно нестабільні і чутливі до протонних і металевих поверхонь молекули.

Деякі вигнуті основи Шиффа розкладаються при $\sim 150^\circ\text{C}$, у той час як інші є стабільними навіть вище 200°C . Таким чином, теплова нестійкість залежить від структури молекули. Крім того, тільки сполуки, що містять

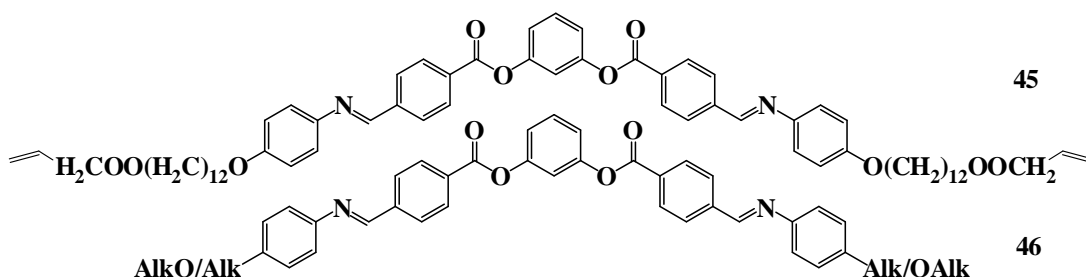
азометинові групи, наприклад, 2-метил-1,3-фенілен-біс[4-(4-алкілоксиімінметил)бензоат], здатні проявляти поліморфізм типу SmCP-B [201].

1.3.2. Полімери, що містять азометиновий фрагмент у головному ланцюзі

Keum C. та ін. [202] одними перших повідомили про приклад синтезу полімеру, що складається з банано-подібних мономерних ланок. Полімеризацію було проведено в середовищі, що містить бананоподібну форму мезогенів.

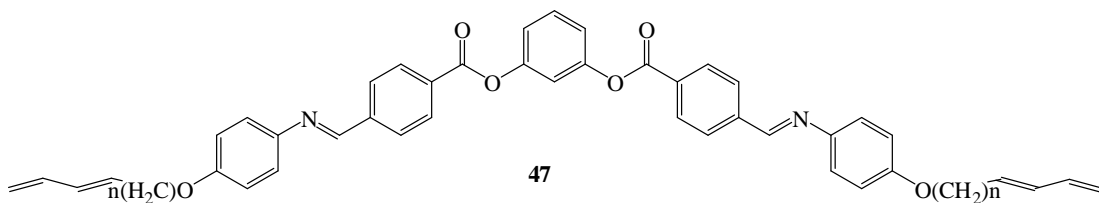
Сполука **45** сама по собі не є рідкокристалічною. Її суміш із сполуками типу **46**, що мають алкільні спейсери різної довжини, була обрана для термічної полімеризації під дією постійного електричного поля. Одержаний полімер продемонстрував високий рівень генерації другої гармоніки.

Поліприєднання гідросилільних фрагментів до бананоподібних аналогів мономеру **45** дозволить синтезувати рідкокристалічний полімер, який утворює своєрідний “темновий конгломерат” мезофаз в широкому діапазоні температур [203]. У випадку вищезгаданого силоксанового полімеру - це унікальні рідини, що складаються з ахіральних молекул з ізольованими гомохіральними доменами, що і дозволяє зберегти хіральну впорядкованість навіть при кімнатній температурі.

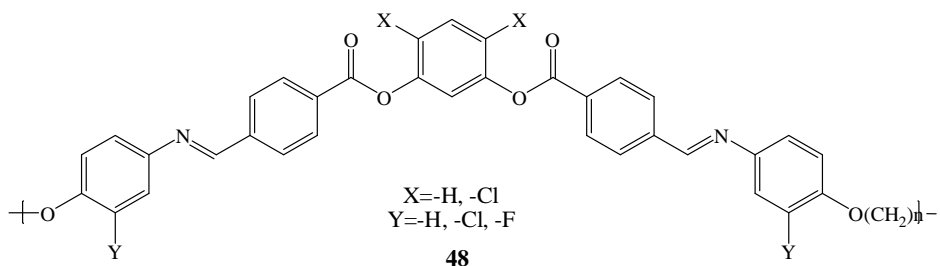


Sentman A. та ін. [204] синтезували вигнутий поліазометин **47** із здатними до полімеризації 1,3-дієновими кінцевими групами. Якщо мезофазу **47** вирівняти під дією електричного поля і зшити в рідкокристалічному стані, то отримані полімерні сітки демонструють високий показник поляризації і

піроелектричних властивостей.

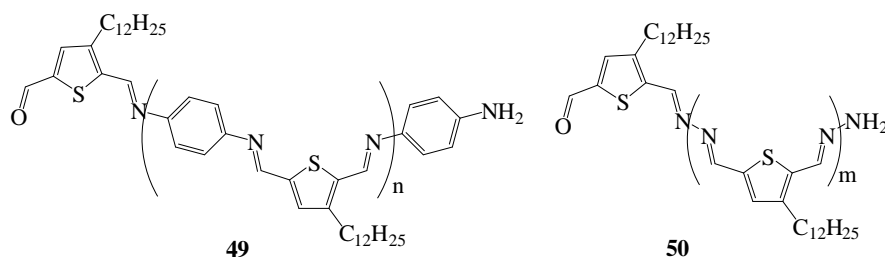


Choi E. та ін. [205] синтезували полімер **48**, головний ланцюг якого складаються з вигнутих основних структур, що містять в своєму складі основи Шиффа. Полімер отримали шляхом поліконденсації відповідних діамінів та діальдегідів. Перед поліконденсацією діаміну і діальдегіду, обидва мономері розчиняли в дихлорметані, який одразу випаровували. Порошкова суміш мономерів не містила вологи та була досить однорідною.



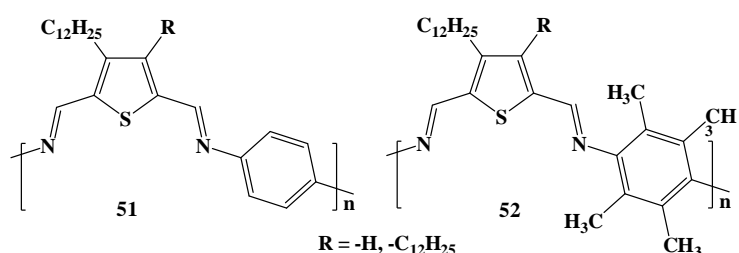
Але слід відмітити, що конденсаційні полімери цього класу мали певний недолік з точки зору зручності їх використання - вони були розчинні лише в сильних кислотах, таких як H_2SO_4 або CF_3COOH , що іноді ускладнює можливість нанесення полімерів з розчину на деякі типи поверхонь. Полімери продемонстрували рідкокристалічні властивості B_2 типу, але через високу в'язкість комутаційні властивості не можуть бути досліджені.

Amagi S. та співавтори описали здатні до поліконденсації бананоподібні азометини **49** та **50**, що особливо підходять для виготовлення каналних хвилеводів. Крім здатних до фотоіндукованої ізомеризації азометинових фрагментів, до складу полімеру входить тіофен, який широко використовується у електропровідних матеріалах. Незважаючи на власні лінійні втрати, що досить високі для $\chi^{(3)}$ використання в системах з нелінійно-оптичними властивостями, спектральна область може вважатися



оптимальною для використання у хвильовому зв'язку [206-207].

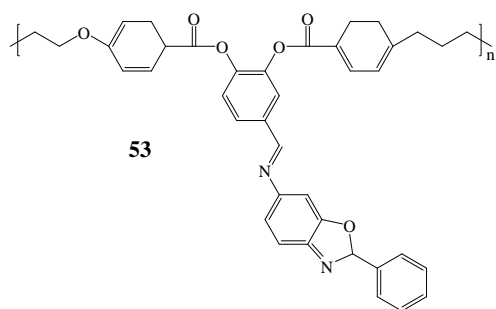
Також у полімерах **51-52** виявлено наявність НЛО властивостей третього порядку. Зміна $\chi^{(3)}$ в даній полімерній серії пов'язана з ефективною довжиною спряження і стеричними ускладненнями замісників. Наявність аренових залишків в поліазометиновому ланцюзі збільшує $\chi^{(3)}$ відповідно до трифотонного резонансу за умови, що стерична взаємодія між замісниками в



ареновому фрагменті не призведе до серйозного зниження ефективної довжини спряження [208].

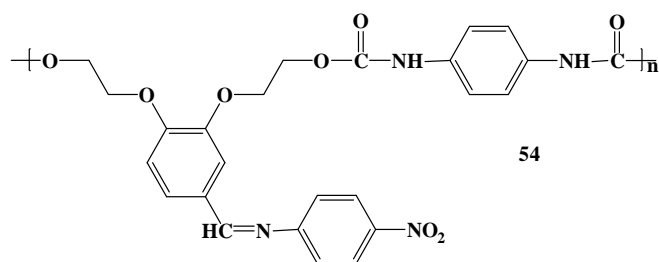
1.3.3. Полімери, що містять азометиновий фрагмент у бічному ланцюзі

Синтез бананоподібних поліоснов Шиффа, у яких азометиновий фрагмент знаходиться в бічному ланцюзі, описаний мало. Одним із прикладів



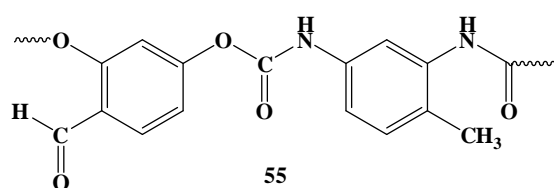
можна вважати сполуку **53**. Це похідна бензоксазолу, яка поєднує в собі властивості рідких кристалів з можливістю використання у нелінійній оптиці [209].

Поліуретан Y-подібної структури **54** також можна вважати прикладом вигнутих азометинів з імінним фрагментом у бічному ланцюзі. До того ж, полімер демонструє не лише здатність до генерації другої гармоніки (ГДГ) і високу термічну стабільність ГДГ за рахунок стабілізації дипольного вирівнювання НЛО хромофору [210].



Заміна уретанового фрагменту головного ланцюга на силоксановий не призводить до суттєвої зміни оптичних характеристик [211].

Ще одним прикладом поліуретанів з азометиновим фрагментом в бічному ланцюзі можна вважати полімер (55). Сусідні ланцюги полімерів зшивали за допомогою аліфатичних діамінів, що містять від 6 до 12 метиленових фрагментів. В результаті були отримані флуоресцентні гнучко



зшиті поліуретани, що демонструють багатобарвне випромінювання в залежності від довжини хвилі збудження.

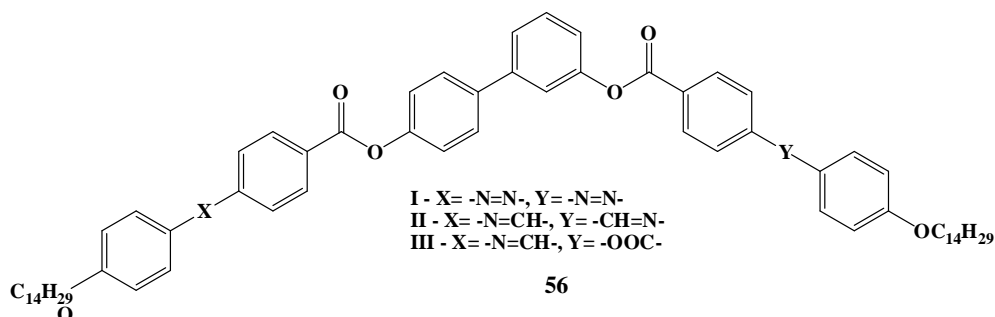
1.3.4. Вигнуті поліазометини з рідкокристалічними властивостями

Так як застосування термотропних рідких кристалів в останній час набуло широкого інтересу, відкриття Y-подібних рідких кристалів зігнутої форми (банано-, бумерангоподібних) [189] відкрило перспективи моделювання та використання нових мезофаз. Банано-подібний мезогени демонструють багате розмаїття рідкокристалічних станів (так звана “бананова” мезофаза, а також звичайні мезофази).

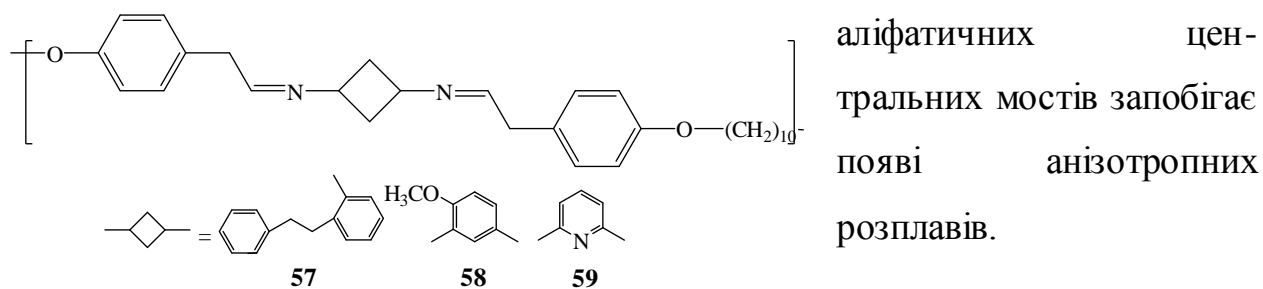
Властивості “бананової” мезофази залежать від поперечної анізотропії вигнутих молекул. Деякі “бананові” мезофази демонструють феро- або антифероелектричні перемикаючі властивості. Такі молекули зазвичай ахіральні.

Якщо порівнювати молекули з азо- та азометиновими групами, то добре видно, що присутність азо-з'єднуючих груп (**56-I**) значно скорочує діапазон мезофаз для похідних біфенілів. Азометинові аналоги - навпаки (сполуки **56-**

II, 56-III). Імінні зв'язки стабілізують щільність кристалічної упаковки [212].

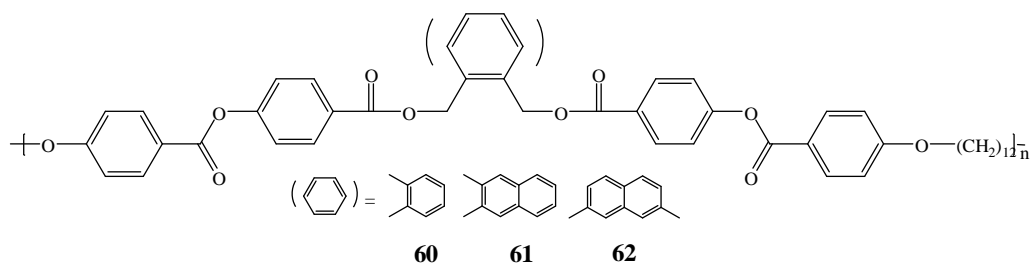


Тільки полімери, що містять щонайменше два ароматичних кільця, кон'юговані через азометиновий зв'язок, і мають лінійну геометрію, демонструють наявність рідкокристалічних фаз. Наявність бічних замісників зменшує температуру топлення T_m і дозволяє спостерігати мезофази в широкому діапазоні температур. Введення перегинів (полімери **58** і **59**) або сильна зміна коаксіальності (полімер **57**), а також впровадження гнучких



Кополімеризації мезогенних мономерів з немезогенними у співвідношенні 1:1 дає рідкокристалічні матеріалів з відносно низькими значеннями T_m [213].

Вплив центрального ядра на рідкокристалічні властивості досить вагомий. Дані, представлені Choi E-J. та співавторами [214], вказують на те, що сіботактична нематична фаза може бути виявлена у виділених зразках волокон полімерів **60-61** з Ar=1,2-фенілен і 2,3-нафтілен. Це явище, приписують вигину основних мезогенів. Орієнтація відбувається уздовж вигнутої осі і сприяє формуванню структури прошарку в мезофазі. В той же час для полімерів **62** з Ar=2,7-нафтілен характерним є утворення смектичних структур.



У випадку полімеру **62** термічний розклад відбувається до плавлення, в той час як полімери **60** і **61** продемонстрували кілька явищ переходу "твердий стану в твердий". Після чого полімер **60** розкладається до початку плавлення, і лише полімер **61** може давати розтопи [215]. Це означає, що 2,3-нафтіленовий центральний блок, має перевагу перед 1,3-феніленовим при упаковці молекул у твердому стані у зв'язку з так званим ефектом блокування, що не суперечить повідомленням, що аналогічні полімери генерують коливання в основному ланцюзі вздовж напрямку директора [216].

За допомогою рентгено-структурного аналізу було визначено різницю у кристалічній структурі полімерів. Для всіх полімерів при кімнатній температурі були виявлені піки, що відповідали кристалічному стані. Різниця виникала після початку нагріву. Для полімеру **62** картина не змінювалась аж до моменту початку термодеструкції. У випадку полімеру **61** після досягнення температури 280°C залишилися тільки піки, що свідчать про наявність смектичної фази. Полімер **60** при нагріванні до температури 235°C показав збільшення кристалічності. При цьому, після охолодження зразка ступінь кристалічності не змінився, що свідчить про "структурну пам'ять" [215].

Якщо порівнювати азометинові полімери з бананоподібними фрагментами в основному ланцюзі, то введення замість однієї з $-\text{C}=\text{N}-$ груп естерного зв'язку дає змогу певною мірою корегувати РК-властивості матеріалу. Таким чином можна помітно зменшити температуру ізотропізації мезофази, а діапазон температур мезофази ефективно розширити. Найбільш значним наслідком є те, що асиметричність сприяє формуванню двошарових SmC_AP_A V_2 -фаз, що в свою чергу зменшує упаковки симетрії [217]. Але в той

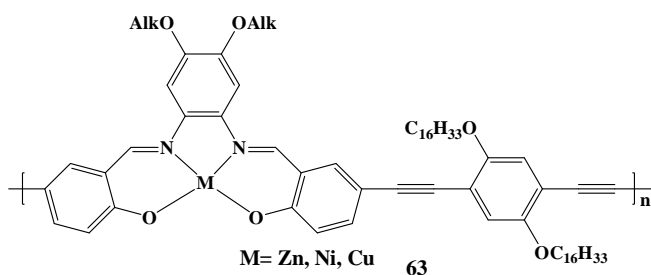
же час зменшується схильність до підвищеного вкладу V_2 мезофаз [218].

До зменшення температури топлення та ізотропізації призводить також введення в основний ланцюг довгих (починаючи з 6-10 фрагментів $-CH_2-$) та гнучких фрагментів [219].

1.3.5. Вигнуті поліазометини з нелінійно-оптичними властивостями

Бананоподібні азометини знайшли своє використання також у області нелінійної оптики. Але частіше за все вони використовуються у вигляді комплексів металів. Комплекси можуть містити один або декілька іонів металу, що зв'язується з близькорозташованими азометиновими фрагментами або бічними групами, здатними до комплексоутворення, зберігаючи таким чином здатність азометинового фрагменту до фотоізомеризації [220-221]. Або ж це можуть бути своєрідні комплексні полімери, де мономерними ланками є молекула вигнутого азометину, зв'язок між якими реалізується за рахунок іонів металів [222-223]. Полімери можуть бути лінійними, або ж дендрименого типу. Досить великий інтерес викликають макроциклічні азометинові ліганди, здатні утворювати моно- та поліядерні комплекси з нелінійно-оптичними властивостями [224].

Атом металу у комплексі змінює властивості вихідного поліазометину. При введенні металу температура переходів дещо зменшується, а еластичність збільшується при збільшенні вмісту металу [225].



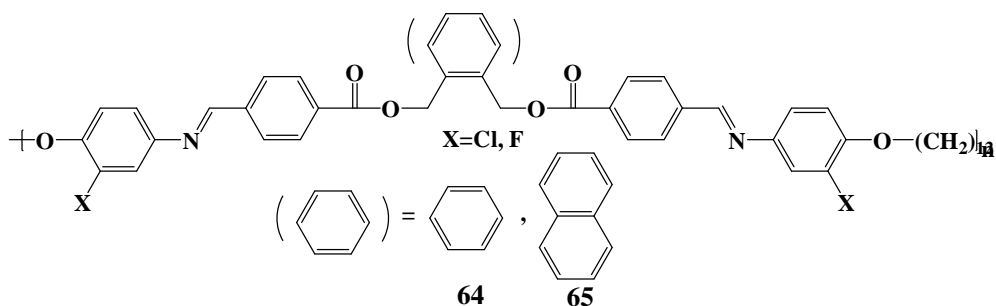
Leung A. та MacLachlan M. описали металополімер **63**, який можна використовувати для оптичного визначення кислот Льюїса [226].

Після додавання кислот Льюїса, які можуть координуватися з іонами М, крослінкінг руйнується і полімер стає більш розчинним. Емісія полімеру

також збільшує інтенсивність і спостерігається гіпсохромний зсув.

Важливим можна вважати вплив центрального ядра на процес генерації другої гармоніки у вигнутих азометинових полімерах, де бананоподібна молекула входить до складу основного ланцюга.

Так, Choi E.-J. та співавтори [227] визначили, що полімери **65** з нафталіновою фрагментом як центрального ядра демонструють досить сильний нелінійно-оптичний відгук другого порядку, у той час як для полімерів **64** з бензольною фрагментом він відсутній взагалі.



Це викликано тим, що у другому випадку диполі полімеру повністю компенсуються, і макроскопічна поляризація стає рівною нулю.

Таким чином, можна зробити висновок, що використання вигнутих біс-азометинів замість уже відомих та досліджених основ Шиффа може надати новий поштовх для створення більш чутливих систем для реєстрації та зберігання інформації, а також інших фоточутливих матеріалів з заданими властивостями. Адже введення у полімерний ланцюг однієї мономерної ланки, що містить біс-азометиновий фрагмент, на практиці означає введення двох фотохромних груп. Більш щільне розташування фотохромних груп у полімерному матеріалі може сприяти як більшій роздільній здатності при записі інформації, так і посиленню ефекту за рахунок корпоративних взаємодій.

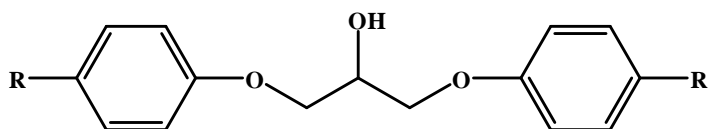
РОЗДІЛ 2

СИНТЕЗ 4,4'-ЗАМІЩЕНИХ СИМЕТРИЧНИХ ПОХІДНИХ 1,3-БІС(4-((ФЕНІЛІМІНО)МЕТИЛ)ФЕНОКСИ)ПРОПАН-2-ОЛУ, СПОЛУК, ЩО МІСТЯТЬ В СВОЄМУ СКЛАДІ 1-ФЕНІЛ-3-МЕТИЛ-5-ПРАЗОЛОНОВИЙ ФРАГМЕНТ ТА МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ЇХ ОСНОВІ

2.1. Синтез гідроксильних похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил) фенокси) пропан-2-олів

Так, як в подальшому планувалося проводити синтез метакрильних похідних та введення хромофорних фрагментів у полімерний ланцюг, обов'язковою вимогою до вихідних сполук була наявність гідроксильної групи. Спочатку було синтезовано модельні сполуки **Bis-H**, **Bis-OCH₃** та **Bis-CHO**, на прикладі яких проводилась перевірка здатності їх метакрильних похідних до гомо- та кополімеризації. Шляхом конденсації, виходячи з **GDBA** та 4-заміщених ароматичних амінів, було синтезовано нові «вигнуті» азометани. І, нарешті, було синтезовано нові метакрильні похідні заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів з метою вивчення можливостей їх введення у вінілові полімери шляхом гомо- та кополімеризації для одержання полімерів спеціального призначення.

Початковою стадією досліджень був синтез вихідних модельних спо-



R = H	Bis-H	(56%)
OCH ₃	Bis-OCH₃	(72%)
CHO	Bis-CHO	(64%)

лук **Bis-H**, **Bis-OCH₃** та **Bis-CHO**. Саме такий ряд замісників було обрано для визначення впливу донорно-

акцепторних властивостей замісників на здатність до гомо- та кополімеризації метакрилових похідних 4,4'-заміщених 1,3-дифеноксипропан-2-олів. Сполуку **Bis-CHO**, 4,4'-((2-гідроксипропан-1,3-

диіл)біс(оксі)) дибензальдегід, 4,4'-замісники якого мають акцепторний характер, планувалось у подальшому використовувати як прекурсор для синтезу гідроксильних та метакрильних похідних біс-азометинів. Константа Гаммета для альдегідної групи у *para*-положенні становить +0,22 [235]. Як модельну сполуку з нейтральним замінником було обрано **Bis-H**, де константа Гаммета для -H становить 0. При підборі третьої модельної сполуки, яка б містила донорний фрагмент у 4,4'-положенні, було важливо підібрати замінниками відповідної сили, зі значенням константи Гаммета близьким до 0,22, але з протилежним знаком. Одним з можливих варіантів замінників була метоксильна група зі значенням константи Гаммета -0,26.

Відомо, що вплив замінників зводиться до збурення орбіталей бензолу, а також змішування орбіталі бензолу з орбітальною замінника (перенос заряду з бензолу на замінник і назад) [236]. В цьому випадку зміна інтенсивності певної смуги поглинання описується рівнянням

$$\Delta D = \left| \sum_m q_m e^{i2\pi m/3} \right|^2$$

q_m – стала, що описує вклад замінника. Вона може бути як позитивною, так і негативною.

У Таблиці 2.1. наведено приклад значень сталої q_m у спектрі поглинання бензолу в залежності від замінника.

Таблиця 2.1.

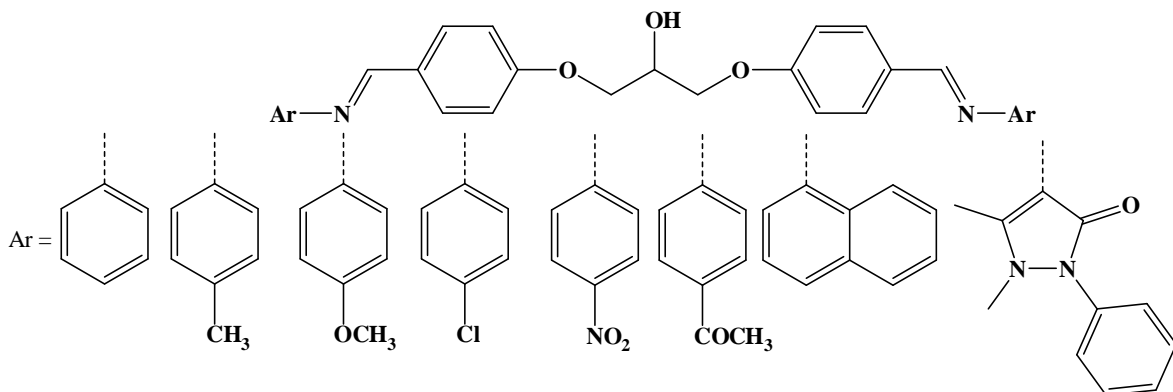
Значення сталої q_m у спектрі поглинання бензолу в залежності від замінника

Замінник	-COH	-NH ₂	-OCH ₃	-CH ₃	-Cl
Значення q_m	-20	24	21	5	6

Як видно, метоксильний замінник ідеально підходить для оцінки впливу природи замінників на полімеризаційні параметри відповідних мономерів як антипод альдегідної групи.

Деякі характеристики сполук **Bis-H**, **Bis-OCH₃** та **Bis-CHO** наведено у Таблиці 2.2.

Подальшим кроком був синтез сполук, що відповідають загальній формулі:



BisAzm-H **BisAzm-CH₃** **BisAzm-OCH₃** **BisAzm-Cl** **BisAzm-NO₂** **BisAzm-COCH₃** **BisAzm-Nph** **BisAzm-AP**

Синтез 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів проводився відповідно до розробленої та оптимізованої методики, а саме конденсацією 1 еквіваленту 4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(окси)добензальдегіду з 1,5-2 (залежно від донорно-акцепторних характеристик замісника) еквівалентами 4-заміщених ароматичних амінів у бензолі в присутності мурашиної кислоти з використанням насадки Діна-Старка.

Час протікання реакції та вихід залежали від донорно-акцепторних властивостей замісників. Наприклад, для синтезу 1,3-біс(4-((4-метоксифеніл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-олу, необхідно було 2 години, тоді як процес одержання 1,3-біс(4-((4-ацетилфеніл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-олу займав 4 години, а 1,3-біс(4-((4-нітрофеніл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-олу - приблизно 5-5,5 годин.

Чим кращим електронодонором є замісник, тим більший був вихід реакції за меншу кількість часу.

Також, донорно-акцепторні властивості замісника впливають на кількість каталізатора, доданого в реакційну суміш. Так, для випадку *p*-толуїдину або *p*-анізидину, у *para*-положенні до аміногрупи яких знаходився донорний замісник, достатньо додати 0,3-0,4 мл (3-4 краплі) мурашиної кислоти, а для *p*-нітроаніліну або *p*-аміноацетофенону необхідна кількість

каталізатора зростає до 0,8-1,1 мл.

Інші каталізатори, такі як оцтова та п-толуолсульфонова кислоти, продемонстрували меншу каталітичну ефективність.

Деякі характеристики синтезованих 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів наведено в Таблиці 2.2.

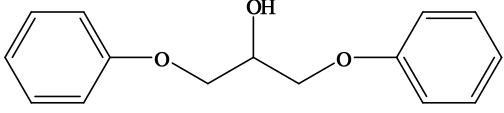
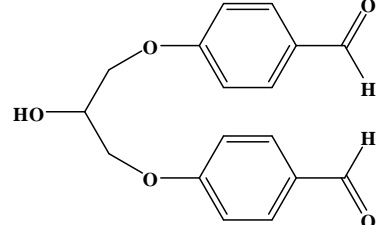
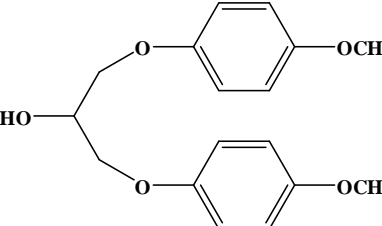
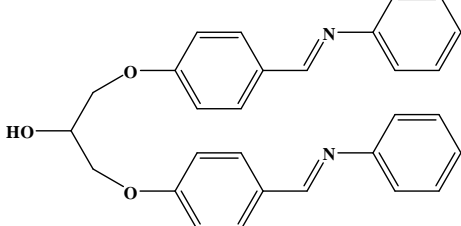
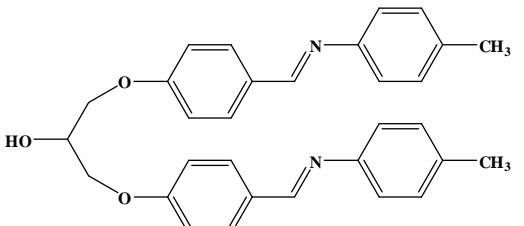
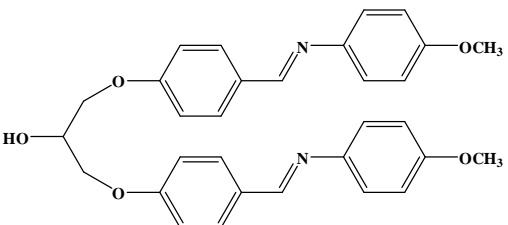
Підібрано оптимальні умови, за яких виходи гідроксипохідних були максимальними. Як розчинники для конденсації 4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-діл)біс(окси)добензальдегіду з 4-заміщеними анілінами були випробувані бензол, ксилол та дихлоретан. Використання ксилолу показало найгірші результати, в ряді випадків реакція не проходила взагалі. Це можна пояснити недостатньою розчинністю вихідних сполук у ксилолі. Дихлоретан показав набагато менші значення виходів у порівнянні з бензолом. Тому як розчинник було обрано саме бензол. Але слід зазначити, що **Bis-CHO** має обмежену розчинність у бензолі. Тому на початкових стадіях реакція відбувалась гетерофазно. Після початку додавання розчину ароматичного аміну відбувається поступове розчинення вихідних компонентів. Тобто, скоріше за все проміжний продукт, у якому прореагувала лише одна альдегідна група, має більшу розчинність, ніж **Bis-CHO** та деякі кінцеві продукти (**BisAzm-CH₃**, **BisAzm-OCH₃**, **BisAzm-Cl**, **BisAzm-NO₂**). Деякі азометини розчинні у киплячому бензолі (**BisAzm-H**, **BisAzm-Nph**, **BisAzm-COCH₃**), інші починають утворювати осад у процесі кипіння розчинника (**BisAzm-CH₃**, **BisAzm-NO₂**).

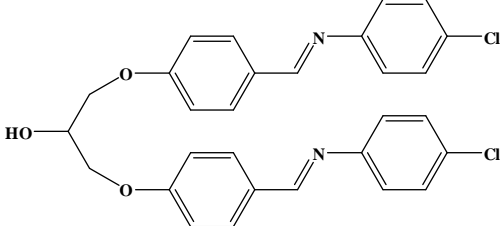
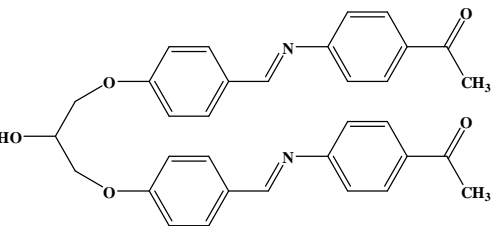
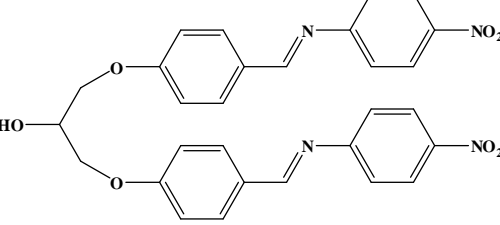
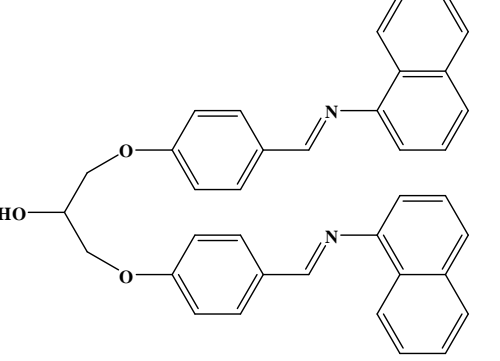
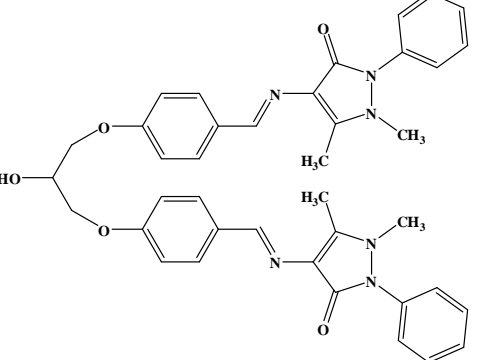
Слід зазначити, що важливим є об'єм розчинника у реакційній суміші. Оптимальним є 15 мл розчинника на 0,007 моль (2 г) **Bis-CHO**. Меншого об'єму не достатньо для розчинення вихідного добензальдегіду навіть при кипінні, а у випадку більшого об'єму дещо зростає час проведення реакції.

В Таблиці 2.2. наведено структури, молекулярні маси, розчинник в реакції, виходи та температури плавлення гідроксильних похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів.

Таблиця 2.2.

Характеристики гідроксильних похідних 4',4'-заміщених 1,3-біс(4-
((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів.

Шифр	Формула	М. М.	Розчинник в реакції	Вихід, %	T _{пл.} , °C
1	2	3	4	5	6
Bis-H		244	Діоксан	56	80-81
Bis-CHO		300	Вода	64	142-143
Bis-OCH₃		304	EtOH	72	81-83
BisAzm-H		450	Бензол	85	134-135
BisAzm-CH₃		478	Бензол	85	179-181
BisAzm-OCH₃		510	Бензол	96	208-209

BisAzm -Cl		519,5	Бензол	98	171-173
BisAzm -COCH₃		534	Бензол	95	168-170
BisAzm -NO₂		540	Бензол	56	181-183
BisAzm -Nph		550	Бензол	85	149-151
BisAzm -AP		670	Бензол	72	227-229

Одержані кристалічні сполуки мають колір від світлого бежу через жовтий до яскраво помаранчевого. Стійкі при збереженні за кімнатних умов. Не розчинні у воді, спиртах, погано розчинні в бензолі, але розчинні у диметилсульфоксиді, диметилформаміді, тетрагідрофурані та обмежено розчинні у дихлоретані. Будову синтезованих сполук доведено спектральними методами.

2.2. Синтез метакрилових похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів

Тенденції останнього часу демонструють гостру потребу у нових, більш прогресивних та ефективних, ніж сучасні, матеріалах, зокрема у полімерах. Тому створення полімерних матеріалів з заданими властивостями привертає до себе все більшу увагу дослідників. АзOMETИНИ, схожі за структурою до синтезованих нами, продемонстрували відмінні РК-властивості [237-240], а використання полімерів з «вигнутою» структурою (банано-подібних) стає все більшим трендом в останній час. Але найчастіше мова йде про поліазометини з вигнутим фрагментом в основному ланцюзі, в той час як заміщені 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-оли – приклад банано-подібних фрагментів у бічному ланцюзі полімеру. Одержання нового ряду метакрилових мономерів, а також дослідження можливостей їх введення у полімерний ланцюг, було однією з основних цілей нашої роботи. Мономери синтезували ацилюванням вихідних сполук активними ацилюючими агентами – хлорангідридом метакрилової кислоти, метакриловим ангідридом або безпосередньо метакриловою кислотою.

При одержанні метакрилатів, як акцептор хлористого водню може використовуватися диметиланілін або триетиламін. З розчинників, як правило, використовують діоксан, ацетон, дихлоретан або тетрагідрофуран, так як в ньому зазвичай добре розчинні вихідні і кінцеві продукти.

Солянокислий триетиламін, що утворюється, ні в діоксані, ні у ТГФ не розчинний, що спрощує виділення і очистку мономерів.

Було порівняно виходи продуктів у процесі синтезу метакрильованих похідних **Bis-H**, **Bis-OCH₃** та **Bis-CHO**. Використання ХМАК виявилось недостатньо ефективним, так як після 7-8 годин синтезу, яких зазвичай вистачає для одержання цільового продукту, вихід був 60-67 %. У випадку **Bis-OCH₃** було випробувано методику, яку в подальшому використовували для синтезу метакрилових похідних азометинів, а саме ацилювання за допомогою МАК у дихлоретані в присутності DCC та DMAP. Але за 37 годин синтезу прореагували лише 40% активних гідроксильних груп. Для даної серії сполук оптимальним є використання МА як ацилюючого агента.

Розчинниками у реакції ацилювання 4,4'-заміщених 1,3-дифеноксипропан-2-олів можуть виступати діоксан, ТГФ та ДМФА. Оптимальним розчинником можна вважати діоксан, так як при подальшому висаджуванні у воду осад формується краще та швидше, ніж у випадку ДМФА. Як каталізатор було використано концентровану сірчану кислоту, під дією якої ТГФ частково втрачав свою розчинюючу здатність, тому його використання також не є пріоритетним.

Сполуки **MBis-H**, **MBis-OCH₃** та **MBis-CHO** мають вишневий колір та в'язку консистенцію. Стійкі при збереженні за кімнатних умов. Не розчинні у воді, гексані, розчинні у ТГФ, діоксані, ДМСО, ДМФА. Деякі характеристики сполук **MBis-H**, **MBis-OCH₃** та **MBis-CHO** наведено в Таблиці 2.3.

Ацилювання 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів не вдалося провести за допомогою МА або ХМАК через особливості протікання реакцій азометанів з електрофільними агентами. Ацилювання основ Шиффа ангідридами та хлорангідридами кислот починається з атаки по атому азоту та призводить до приєднання ацилюючого агента до подвійного зв'язку -CH=N- [241]. І, хоча в літературі описані приклади одержання метакрилатів азометанів шляхом ацилювання дією ХМАК, перевірка цих методик показала їх повну непридатність.

Щоб гарантовано зберегти -CH=N- фрагмент у полімері, можливим є попередній синтез **MBis-CHO** з послідуєчим його введенням у реакцію конденсації з 4-заміщеним ароматичним аміном в EtOH. Але, навіть за умов присутності інгібітору полімеризації - гідрохінону, спостерігалась часткова полімеризація мономеру при конденсації.

Тому було вирішено проводити ацилювання гідроксильних похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксипропан-2-олів шляхом тривалої дії (~ 48-60 годин) метакрилової кислоти. Як каталізатори використовували *N,N'*-біциклогексилкарбодіїмід (DCC) та 4-*N,N'*-диметиламінопіридин (DMAP), непрореаговані залишки яких легко видалялись з реакційної суміші після закінчення реакції шляхом відфільтровування.

Як розчинники були випробувано ДМФА, ТГФ та ДХЕ. Більші виходи були одержано у випадку ДХЕ (за виключенням мономера **MBisAzm-AP**, який було синтезовано у суміші ДХЕ:ДМФА=13:3). Використання ДМФА та ТГФ в принципі не підходить для отримання мономерів на основі **BisAzm-H** та **BisAzm-Nph**. Найменший вміст води у системі призводить до часткового руйнування азометинового фрагменту. Так, використання при синтезі мономеру **MBisAzm-H** розчинника ДМФА призводило до деструкції імінних зв'язків на 36-40%. Використання у аналогічних умовах ТГФ як розчинника сприяло утворенню 25% альдегідних груп у результуючому мономері. Лише використання ДХЕ дало змогу отримати мономер **MBisAzm-H**, який не містив продуктів розкладу азометинового фрагменту. Це можна пояснити тим, що ДМФА та ТГФ змішуються з водою, і у розчинниках містилась певна кількість води. ДХЕ не змішується з водою, тому під час реакції слідові кількості води не можуть сприяти деструкції азометанів. Також слід відмітити, що більш леткий, у порівнянні з ДМФА, ДХЕ можна краще видалити з системи, і залишки розчинника не заважають під час подальшої очистки мономерів.

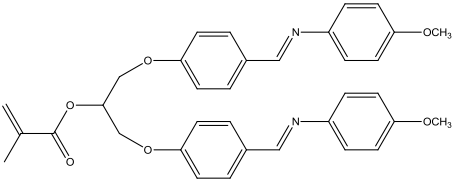
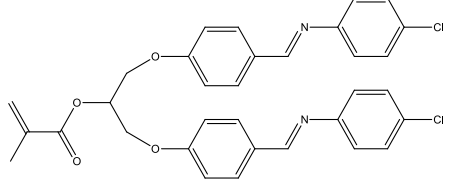
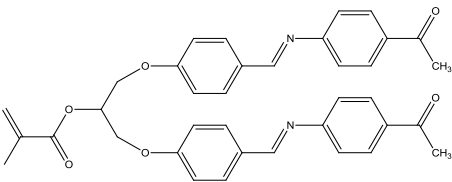
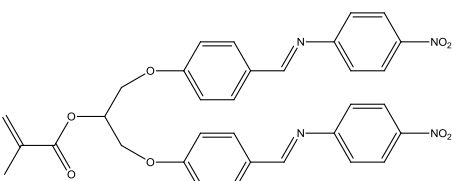
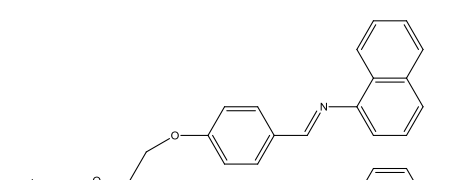
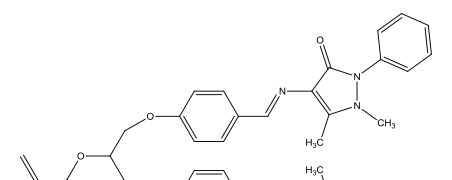
Але і цей метод не дає змогу отримати метакрилові похідні всіх азометанів. Так, у випадку наявності акцепторних замісників, а саме для сполук **BisAzm-COCH₃** та **BisAzm-NO₂**, спостерігається деструкція імінного зв'язку, про що свідчать сигнали, характерні для альдегідної групи, які спостерігаються в області 9,89 м.ч. у протонних спектрах ЯМР.

Деякі характеристики метакрильних похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((Е)-(феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів наведено в Таблиці 2.3.

Таблиця 2.3.

Характеристики метакрильних похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів

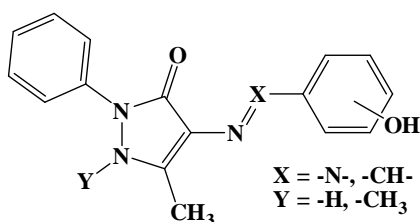
Шифр	Формула	М.М.	Розчинник в реакції	Вихід, %	T _{пл.} , °C
1	2	3	4	5	6
MBis-H		312	Діоксан	87	14-15
MBis-CHO		368	Діоксан	54	18-19
MBis-OCH₃		372	Діоксан	51	20-21
MBisAzm-H		519	ДХЕ+ МАК	48	123-125
MBisAzm-CH₃		547	ДХЕ+ МАК	56	139-140

MBisAzm -OCH₃		579	ДХЕ+ МАК	71	127-129
MBisAzm -Cl		587,5	ДХЕ+ МАК	54	129-130
MBisAzm -COCH₃		603	ДХЕ+ МАК	—	—
MBisAzm -NO₂		609	ДХЕ+ МАК	—	—
MBisAzm -Nph		619	ДХЕ+ МАК	48	79-80
MBisAzm -AP		739	ТГФ+ МАК	98	131-132

Одержані кристалічні сполуки мають світлий колір, що варіюється від світло-сірого до світло-жовтого. Стійкі при збереженні за кімнатних умов. Не розчинні у воді, спиртах, гексані, але розчинні у диметилсульфоксиді, диметилформаміді, тетрагідрофурані, дихлоретані. Будову синтезованих сполук доведено спектральними методами.

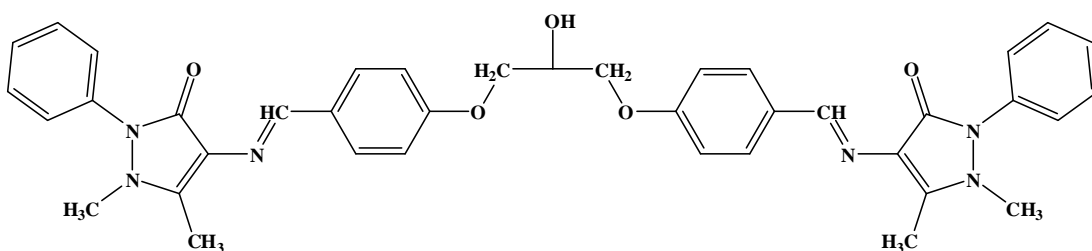
2.3. Синтез гідроксильних похідних азосполук та азометину, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент

Даний клас сполук було обрано для проведення порівняльної характеристики азобензенів та азометинів з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом, а також вивчення впливу кількості аналогічних хромофорних груп у одній молекулі на характеристики сполуки. До того ж, було цікаво



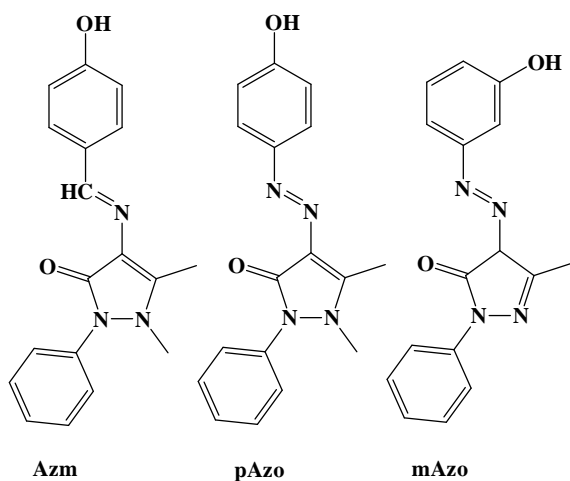
встановити вплив наявної у *para*-положенні до хромофорного зв'язку кето-групи на оптичні властивості та здатність до зворотної фотоіндукованої *транс-цис* ізомеризації.

По аналогії з **BisAzm-AP**, що містить 2 хромофорних фрагменти:



було синтезовано азометин **Azm** з однією хромофорною групою аналогічної будови. Структурні формули сполук **mAzo**, **pAzo** та **Azm** наведено нижче.

Якщо для одержання більш складної молекули **BisAzm-AP** необхідно було проводити синтез у бензолі з азеотропною відгонкою води з насадкою Діна-Старка та використанням мурашиної кислоти як каталізатора, то у випадку **Azm** все було простіше. Синтез проходив у етанолі, як каталізатор було обрано 4-толуолсульфофосфат (p-TSA).



Азосполуки **mAzo** та **pAzo**, відмінностями яких є лише положення гідроксильної групи та наявність/відсутність метильної групи біля атому азоту, являються структурними аналогами **Azm**, що робить можливим порівняння впливу на властивості вихідних

сполук та полімерів на їх основі варіювання зв'язків $-C=N-$ та $-N=N-$, а також положення метакрильного фрагменту відносно хромофорного зв'язку.

При одержанні азосполуки **mAzo** було випробувано дві методики синтезу. Процес діазотування в обох методиках ідентичний і його виконано за стандартною методикою [242], як вихідний амін використовували *m*-амінофенол. Відмінності були на стадії додавання солі діазонію до розчину 1-феніл-3-метил-5-піразолону. У випадку, коли розчин 1-феніл-3-метил-5-піразолону був етанольним і містив еквімолярну кількість гідроксиду натрію, вихід не перевищував 52%. При використанні як розчинника суміші ацетон:вода=1:1 [243] з додаванням мінімальної кількості NaOH вдалось досягти виходів у 90-91%. Пояснити це можна тим, що дещо гірша розчинність 1-феніл-3-метил-5-піразолону у етанолі, в порівнянні з ацетоном, та наявність еквімолярної кількості NaOH не дає можливості утворити достатню кількість інтермедіатів при азосполученні, і приблизно половина молекул солі діазонію витрачається на побічні процеси.

В синтезі азосполуки **pAzo**, на відміну від сполуки **mAzo**, вихідним аміном було обрано похідну 1-феніл-3-метил-5-піразолону, а саме 4-аміноантипін. Використання 4-амінофенолу для синтезу 4-гідроксипохідної не є доцільним, так як за стандартною методикою синтезу солей діазонію гідроксигрупа відразу ж втрачає протон і сіль діазонію перетворюються на амфіони (цвіттер-іони), що виділяються з реакції в більш стабільному неполярному стані. Для діазотування використовується реакція

гідрохлориду п-амінофенолу з нітритом натрію без додавання кислоти та в присутності еквівалентної кількості хлориду цинку або невеликої кількості солі міді, але виходи зазвичай малі і становлять близько 20%. Методика діазотування 4-аміноантипірину стандартна. Деякі характеристики сполук **mAzo**, **pAzo** та **Azm** наведено в Таблиці 2.4.

Таблиця 2.4.

Характеристики гідроксильних азосполук, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент

Шифр	Формула	М. М.	Розчинник в реакції	Вихід, %	T _{пл.} , °C
1	2	3	4	5	6
mAzo		294	Вода+HCl+ ацетон	90	211- 213
pAzo		308	Вода+HCl	58	292- 294
Azm		307	EtOH	68	219- 221

Одержані сполуки є кристалічними. Колір **mAzo** темно вишневий, а **pAzo** та **Azm** - яскраво-помаранчевий. Речовини стійкі при збереженні за кімнатних умов. Не розчинні у воді, гексані, обмежено розчинні спиртах та бензолі, розчинні у диметилсульфоксиді, диметилформаміді, тетрагідрофурані, дихлоретані. Будову синтезованих сполук доведено спектральними методами.

2.4 Синтез метакрилових мономерів на основі сполук, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент

Для даної групи сполук, як і для сполук **Bis**-серії, було випробувано кілька методик ацилювання. А саме ацилювання за допомогою МА та ХМАК. Так, як азосполуки, на відміну від азометанів, стійкі до дії таких сильних ацилюючих агентів, випробування ацилювання слабшою за силою МАК не проводились.

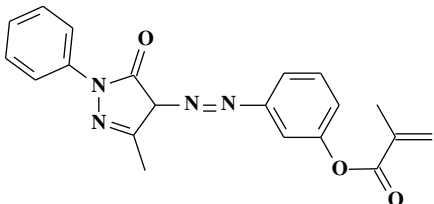
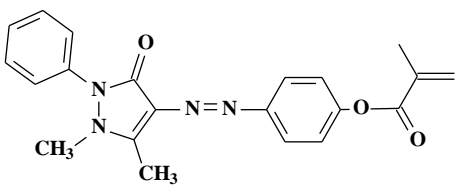
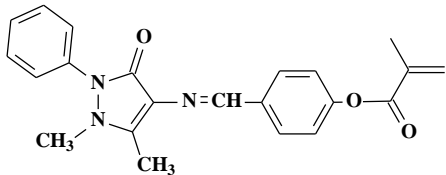
Як для **mAzo**, так і для **pAzo** використання МА як ацилюючого агенту виявилось не достатньо ефективним. Вихід продукту був невисоким через складність очистки метакрилатів від утвореної в процесі реакції МАК. Особливо це стосувалось речовини **mAzo**. Це може бути пов'язане з особливостями структури азо-сполук, а саме наявністю кето-енольної таутомерії. Тому, як робочу методику, було обрано ацилювання за допомогою ХМАК у присутності триетиламіну NEt_3 .

Ацилювання азометину **Azm** за допомогою МА та ХМАК не є можливим, як уже було зазначено у розділі 2.2. Тому було випробувано 2 можливі методики синтезу метакрилової похідної. Перша включала в себе ацилювання вже готового азометину за допомогою МАК у присутності DCC та DMAP. Друга полягала у синтезі 4-метакрилоксибензальдегіду з подальшою його конденсацією з 4-аміноантипірином. Так, як друга методика потребувала менше часу та забезпечувала більший вихід кінцевого продукту, було вирішено використовувати саме її для одержання сполуки **MAzm**. Деякі характеристики сполук **MmAzo**, **MPAzo** та **MAzm** наведено у Таблиці 2.5.

Для того, щоб переконатися у чистоті мономерів, що у подальшому забезпечить відсутність впливу домішок на процес полімеризації, було зроблено елементарний аналіз.

Таблиця 2.5.

Характеристики метакрилових мономерів на основі азосполук, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент

Шифр	Формула	М. М.	Розчинник в реакції	Вихід, %	T _{пл.} , °C
1	2	3	4	5	6
MmAzo		362	ТГФ	38	157-158
MpAzo		376	ТГФ	94	167-168
MAzm		375	EtOH	60	195-196

Одержані сполуки є кристалічними. Колір **MmAzo** та **MpAzo** темно-вишневий, а у випадку **MAzm** світло-помаранчевий. Речовини стійкі при збереженні за кімнатних умов. Не розчинні у воді, гексані, обмежено розчинні спиртах та бензолі, розчинні у диметилсульфоксиді, диметилформаміді, тетрагідрофурані та дихлоретані. Будову синтезованих сполук доведено спектральними методами.

2.5. Експериментальна частина

2.5.1. Вихідні речовини та методи їх очистки

Ацетон. Для видалення води ацетон кип'ятили із зворотнім холодильником протягом 2 годин у присутності пентаоксиду фосфору (10

г/л) і переганяли при нормальному тиску: $T_{\text{кип}}=55-56^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст., n_D^{20} 1,3591 [236].

Ацетонітрил. Ацетонітрил переганяли над п'ятиокисом фосфору в апараті, захищеному від дії повітря трубкою, заповненою п'ятиокисом фосфору. Перегонку повторювали до тих пір, поки P_2O_5 не перестане забарвлюватися, після чого ацетонітрил переганяли над безводним поташем для видалення слідів п'ятиоксиду фосфору [245]. $T_{\text{кип}}=81-82^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст.

Бензол. Для видалення з бензолу олефінів та води його перемішували з концентрованою сірчаною кислотою у розрахунку 100 мл. кислоти на 1 літр бензолу, після чого видаляли кислоту за допомогою ділильної лійки. Операцію повторювали доти, доки шар кислоти не буде мати слабке забарвлення. Потім бензол переганяли.

Н-Гексан. Розчинник висушували кип'ятінням із зворотнім холодильником протягом декількох годин над натрієвим дротом і очищали перегонкою при нормальному тиску: $T_{\text{кип}}=67-68^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст., n_D^{20} 1,3751.

Діоксан. Розчинник очищали кип'ятінням з металічним натрієм із зворотнім холодильником протягом 12 годин, потім переганяли при нормальному тиску: $T_{\text{кип}}=102^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст., n_D^{20} 1,4224.

N,N'-Диметилформамід. Для очистки розчинник кип'ятили зі зворотнім холодильником (~ 8 годин) над гідридом кальцію (10 г/л), а потім відганяли на колонці довжиною 30 см у вакуумі водоструйого насосу: $T_{\text{кип}}=54-55^{\circ}\text{C}/20$ мм рт. ст., n_D^{20} 1,4269.

1,2-Дихлоретан. Розчинник висушували кип'ятінням із зворотнім холодильником протягом 3 годин в присутності пентаоксиду фосфору (20 г/л), а потім відганяли при нормальному тиску. Характеристики продукту: $T_{\text{кип}}=83-84^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст., n_D^{20} 1,4444.

Етанол. Спирт кип'ятили з зворотнім холодильником у присутності свіжопрокаленого СаО.

Етилацетат. Розчинник спочатку промивали 5 %-вим водним розчином Na_2CO_3 , потім насиченим розчином хлориду кальцію, після чого висушували над безводним K_2CO_3 і переганяли над P_2O_5 .

Ізопропанол. Ізопропанол витримували над хлористим натрієм. Перегонка верхнього шару дає 91% азеотропної суміші з водою, яку далі переганяли над CaO [245]. $T_{\text{кип}}=83^\circ\text{C}/760$ мм рт. ст.

Метанол. У колбу зі зворотним холодильником вміщували 0,5 г йоду, 5 г магнію і 50-75 мл метанолу. Нагрівали до зникнення забарвлення йоду. Якщо реакція не починається, додавали ще 0,5 г йоду і нагрівали до тих пір, поки весь магній не переходив в метилат. Потім додавали ще 90 мл метанолу і кип'ятили із зворотним холодильником 30 хвилин. Для видалення основних домішок додатково переганяли над трибромбензойною кислотою [246]. $T_{\text{кип}}=65^\circ\text{C}/760$ мм рт. ст.

Оцтова кислота (льодяна). Продажну оцтову кислоту поміщали в холодильник, щоб вона повільно кристалізувалась. Рідину, що залишилася, відділяли декантацією. Залишки води видаляли двохгодинним кип'ятінням із зворотнім холодильником у присутності пентаоксиду фосфору (10 г/л): $T_{\text{кип}}=117-118^\circ\text{C}/760$ мм рт. ст., $T_{\text{пл}}=16-17^\circ\text{C}$.

Стирол. Для очистки від домішок альдегідів стирол промивали 2-3 рази 5% розчином NaHSO_3 , для очистки від інгібіторів - 10% розчином NaOH (на 4 частини стиrolу застосовували 1 частину розчину луку). Потім мономер промивали дистильованою водою до нейтральної реакції за фенолфталеїном. Промитий стирол сушили безводним сульфатом магнію. Висушений стирол переганяли в вакуумі при температурі не вище 60°C . Під час перегонки колбу-приймач охолоджували льодяною водою. $T_{\text{кип}}=50-55^\circ\text{C}/15$ мм.рт.ст., $n_D^{20}=1,5470$.

Тетрагідрофуран. Для очистки від перекисів, розчинник кип'ятили з 0,5 % суспензією Cu_2Cl_2 в тетрагідрофурані протягом 30хв, після цього розчинник переганяли. Розчинник висушували над гранулами KOH при

кип'ятінні зі зворотним холодильником, після цього розчинник переганяли над гідридом кальцію. $T_{\text{кип}} = 66^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4140$ [246].

Т о л у о л . Для очистки толуолу було використано ту ж методику, що і для бензолу. Але оскільки толуол легше сульфується, то його обробку сірчаною кислотою проводили при температурі менше за 30°C . При перегонці використовували CaCl_2 як осушувач.

Х л о р о ф о р м . Розчинник висушували кип'ятінням із зворотнім холодильником протягом 5 годин у присутності безводного хлориду кальцію (20 г/л), потім переганяли: $T_{\text{кип}} = 60 - 61^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,4455$ [247].

М е т и л м е т а к р и л а т . Для очистки від гідрохінону і метакрилової кислоти ММА промивали 3 рази 5 % розчином Na_2CO_3 (на 4 об'єму мономеру застосовували 1 об'єм розчину соди), потім дистильованою водою до нейтральної реакції. Промитий ММА сушили над безводним сульфатом натрію, а потім над безводним сульфатом магнію. Висушений мономер переганяли в вакуумі водоструйного насосу при температурі не вище 60°C . Характеристики продукту: $T_{\text{кип}} = 100^{\circ}\text{C}/760$ мм. рт. ст., $n_D^{20} 1,4140$.

Н о н і л м е т а к р и л а т . Для очистки від гідрохінону і метакрилової кислоти НМА промивали 3 рази 5 % розчином Na_2CO_3 (на 4 об'єму мономеру застосовували 1 об'єм розчину соди), потім дистильованою водою до нейтральної реакції. Промитий НМА сушили над безводним сульфатом магнію. Висушений мономер переганяли в вакуумі водоструйного насосу.

3 - а м і н о ф е н о л . 3-амінофенол при нагріванні розчиняли в толуолі. При охолодженні розчину випадав світло-сірий кристалічний осад, який відфільтровували, та сушили в сушильній шафі. $T_{\text{пл}} = 122^{\circ}\text{C}$.

1 - н а ф т а л і н а м і н . Очистку проводили перекристалізацією з ізопропанолу з додаванням вугілля. Гарячий розчин з розчиненим 1-нафталінаміном фільтрували, отриманий продукт утворювався у вигляді безбарвних кристалів. $T_{\text{пл}} = 47-49^{\circ}\text{C}$.

А н і л і н . Анілін кип'ятили із зворотним холодильником протягом 10 годин з 10% ацетону, потім підкисляли соляною кислотою. Анілін

екстрагували діетиловим етером доки він не перестав забарвлюватися (по конго червоному). Гідрохлорид очищали повторною перекристалізацією, дією луку виділяли анілін, сушили і переганяли. Для більш повного очищення середню фракцію двічі переганяли над цинком [248]. $T_{\text{кип}}=184-185^{\circ}\text{C}/760$ мм рт. ст.

Азо-біс-ізобутиронітрил. Азо-біс-ізобутиронітрил розчиняли при нагріванні в етанолі до одержання насиченого розчину. Гарячий розчин фільтрували і залишали в склянці накритій фільтрувальним папером. Кристали, які випадали з розчину, відфільтровували і сушили в вакуумі при кімнатній температурі. $T_{\text{пл}}=103^{\circ}\text{C}$.

Реагенти, які використовувалися без додаткової очистки (виробник – Aldrich Chemical Company, Inc.):

Метакриловий ангідрид – 94%, $T_{\text{кип}}=87^{\circ}\text{C}/13$ мм рт. ст., n_D^{20} 1,4536, d 1,035.

Фенотіазин (10Н-добензо-[b,e]-1,4-тіазин) – 98%, $T_{\text{пл}}=180-185^{\circ}\text{C}$, т. кип. 371°C .

4-толуолсульфокислота – 98,5%, $T_{\text{топл}} = 103 - 106^{\circ}\text{C}$.

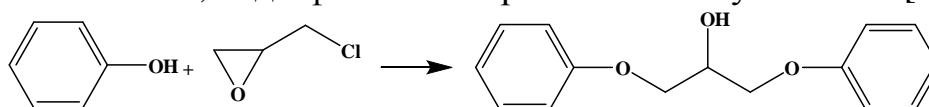
Триетиламін, $T_{\text{кип}}= 88,8^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,401$, $d=0,726$ г/мл, 25°C

4-аміноантипирин (4-Аміно-2,3-диметил-1-феніл-3-піразол-5-он) – $T_{\text{пл}}=105-110^{\circ}\text{C}$.

1-феніл-3-метил-5-піразолон – $T_{\text{пл}}=125-127^{\circ}\text{C}$.

2.5.2. Методики синтезу гідроксильних похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів

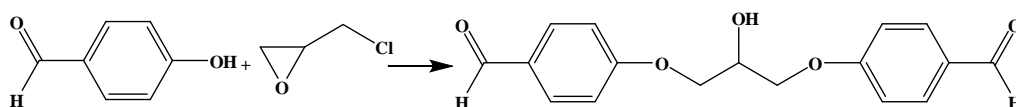
Синтез 1,3-дифеноксипропан-2-олу **Bis-H** [249]



В 2-горлій колбі на 250 мл зі зворотнім холодильником, розчиняють 0,44 моля (40,42 г) фенолу у 45 мл діоксану. Суміш перемішують при 95°C з 0,22 молями (12,32 г) дрібно перетертого гідроксиду калію. Потім, попередньо підвищивши температуру до 100-105°C, повільно додають 0,22 моля (20,35 мл) епіхлоргідрину (ЕХГ) протягом ~1 години. Після закінчення прикrapування розчин інтенсивно перемішують при тій же температурі ще протягом 2 годин. Нерозчинний у діоксані КСІ відфільтровують, а діоксан відганяють. GDP промивають гарячим 15%-вим розчином КОН та екстрагують за допомогою етилацетату (EtAc). Після цього перекристалізують з 80 мл гексану. 1,3-Дифеноксипропан-2-ол – білувата склоподібна речовина. Вихід 52 %.

$R_f = 0,57$ (система ацетон:бензол:гексан = 10:7:5).

Синтез 4,4'-((2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(окси))
добензальдегіду **Bis-CHO** [250]



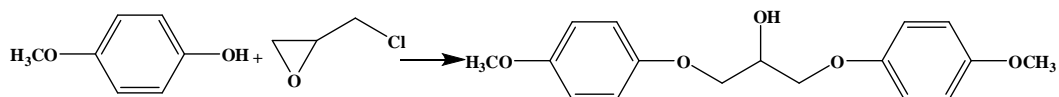
В 2-горлій колбі на 500 мл до розчину попередньо розтертого в ступці 0,16 моль КОН (9,23 г) у 300 мл води додають 0,16 моль 4-гідроксібензальдегіду (20 г). Розчин нагрівають до 60°C і витримують при інтенсивному перемішуванні 40 хвилин, після чого повільно прикrapують за допомогою крапельної лійки 0,08 моль ЕХГ (5,8 мл) протягом години. Реакційну суміш залишають перемішуватися ще на 4 години при температурі 70°C. Осад, що виділився, відфільтрують, промивають водою і висушують на повітрі. Неочищений продукт перекристалізують із суміші етанол/вода (1:1). 4,4'-((2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(окси))добензальдегід – це аморфна речовина бежевого кольору. Вихід 64,28 %.

$R_f = 0,51$ (система етилацетат:гексан = 2:1).

$R_f = 0,32$ (система етилацетат:гексан = 1:1).

$R_f = 0,08$ (система етилацетат:гексан = 1:2).

Синтез 1,3-біс(4-метоксифенокси)пропан-2-олу **Bis-OCH₃** [251]

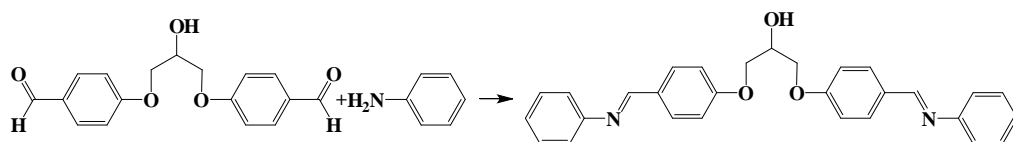


В 2-горлій колбі на 100 мл, оснащій зворотнім холодильником, до розчину попередньо розтертого в ступці 0,02 моля NaOH (0,4 г) у 20 мл EtOH додають 0,02 моля 4-метоксифенолу (2,48 г). Розчин нагрівають до 60°C і витримують при інтенсивному перемішуванні 20 хвилин, після чого повільно прикрапають за допомогою крапельної воронки 0,01 моль ЕХГ (0,80 мл) протягом години. Після закінчення додавання ЕХГ суміш перемішують при температурі кипіння EtOH ще 4,5 години. Після охолодження розчину гольчасті кристали сіруватого кольору, що утворились, відфільтровують та промивають EtOH (2 порції по 5 мл).

Вихід 71,71 %.

$R_f = 0,45$ (система етилацетат:гексан = 1:1).

Синтез 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олу **BisAzm-H**

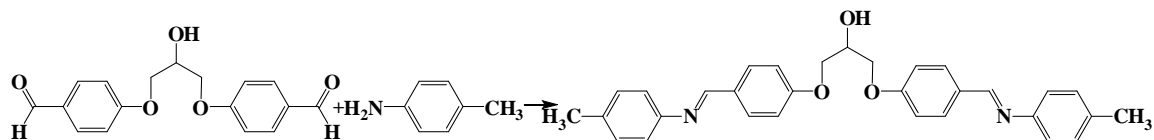


У 2-горлій колбі на 100 мл, оснащій апаратом Діна-Старка, розчиняють при нагріванні 0,0034 моля GDBA (1,04 г) у 25 мл бензолу та додають 4 краплі HCOOH як каталізатора. 0,013 Молів аніліну (1,24 мл) додають до киплячої суміші повільно протягом 30 хвилин. Після чого реакційну суміш інтенсивно перемішують ще протягом 3 годин, контролюючи перебіг реакції за ТШХ. Після закінчення реакції приблизно половину бензолу відганяють, і розчин лишають охолоджуватись. Кристали сіруватого кольору, що утворились, відфільтровують, промивають 2 рази і-PrOH та висушують.

Вихід 84,56 %.

$R_f = 0,69$ (система етилацетат:гексан = 1:1).

Синтез 1,3-біс(4-((4-толіліміно)метил)фенокси)
пропан-2-олу **BisAzm-CH₃**

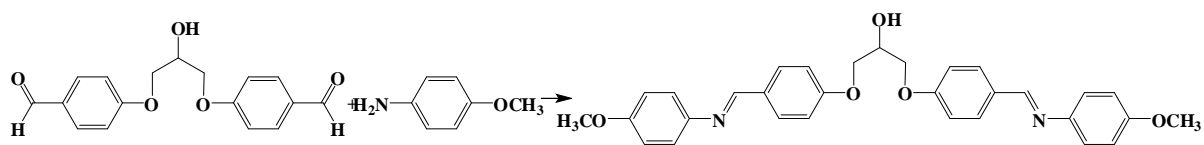


У 2-горлій колбі на 250 мл, оснащій апаратом Діна-Старка, розчиняють при нагріванні 0,0067 моля GDBA (2 г) у 15 мл бензолу та додають 4 краплі НСООН як каталізатора 0,0138 молів *n*-толуїдину (1,52 г), який попередньо розчинили в мінімальній кількості бензолу (16 мл), повільно прикрапують до реакційної суміші протягом 30 хвилин. Після закінчення прикапування нагрів та інтенсивне перемішування продовжують ще протягом 2 годин, контролюючи перебіг реакції за ТШХ. Кристалічний осад бежевого кольору відфільтрують та висушують.

Вихід 85,36 %.

$R_f = 0,52$ (система етилацетат:гексан = 1:1).

Синтез 1,3-біс(4-(((4-метоксифеніл)іміно)метил)
фенокси) пропан-2-олу **BisAzm-OCH₃**



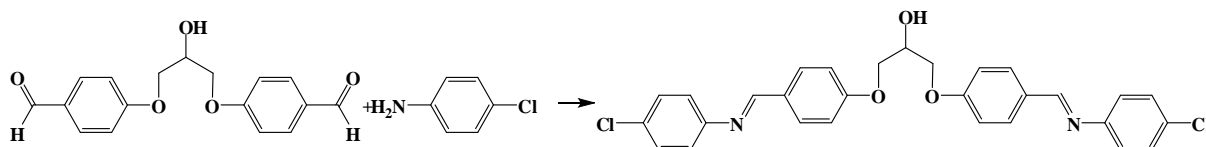
У колбі на 100 мл, оснащій апаратом Діна-Старка, розчиняють при нагріванні 0,0067 моля GDBA (2 г) у 25 мл бензолу та додають 4 краплі НСООН як каталізатора. 0,0138 Молів гідрохлориду *n*-анізидину (2,22 г) розчиняють у 15 мл гарячої води, додають еквівалентну кількість КОН та відфільтровують *n*-анізидин, що випав. Амін відразу однопорційно вносять у киплячу реакційну суміш, яку лишають при інтенсивному перемішуванні та нагріванні ще на 3 години, контролюючи перебіг реакції за ТШХ. З гарячого

розчину відфільтровують кристали сіруватого кольору, промивають їх 2 рази і-PrOH та висушують.

Вихід 95,61 %.

$R_f = 0,23$ (система етилацетат:гексан = 1:1).

Синтез 1,3-біс(4-(((4-хлорфеніл)іміно)метил)фенокси)
пропан-2-олу **BisAzm-Cl**

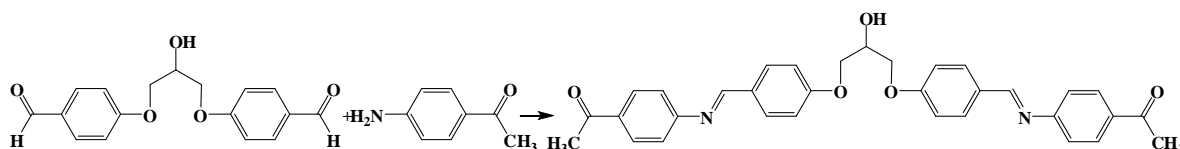


У 2-горлій колбі на 250 мл, оснащений апаратом Діна-Старка, розчиняють при нагріванні 0,0067 моля GDBA (2 г) у 20 мл бензолу та додають 4 краплі HCOOH як каталізатора. 0,014 Молів *p*-хлораніліну (1,81 г), який попередньо розчиняють в мінімальній кількості гарячого бензолу (12 мл), повільно прикрапують до реакційної суміші протягом 20 хвилин. Після закінчення прикапування нагрів та перемішування продовжують ще протягом 2,5 годин, контролюючи перебіг реакції за ТШХ. Кристалічний осад бежевого кольору, що виділився після охолодження розчину, відфільтровують, промивають 2 рази і-PrOH та висушують.

Вихід 68,85 %.

$R_f = 0,55$ (система етилацетат:гексан = 1:1).

Синтез 1,3-біс(4-(((4-ацетилфеніл)іміно)метил)фенокси)
пропан-2-олу **BisAzm-COCH₃**



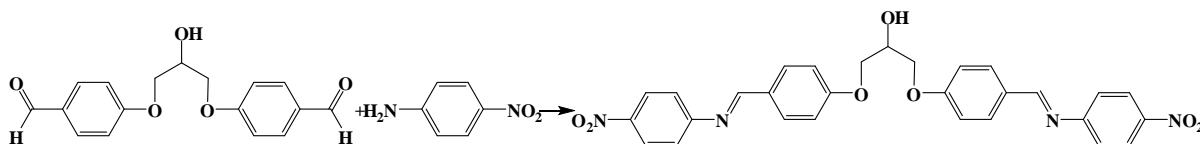
У 2-горлій колбі на 250 мл, оснащений апаратом Діна-Старка, розчиняють при нагріванні 0,0067 моля GDBA (2 г) у 20 мл бензолу та додають 8 крапель HCOOH як каталізатора. 0,014 Молів *p*-аміноацетофенону (1,89 г), який попередньо розчинили в мінімальній кількості гарячого бензолу (8 мл), повільно прикрапують до реакційної суміші протягом 30 хвилин.

Після закінчення прикапування нагрів та перемішування продовжують ще протягом 6,5 годин, контролюючи перебіг реакції за ТШХ. Після закінчення реакції розчин охолоджують та залишають на добу. Кристалічний осад світло-рожевуватого кольору, що виділився, відфільтровують, промивають 3 рази гарячим EtOH та висушують.

Вихід 61,41 %.

$R_f = 0,3$ (система етилацетат:гексан = 1:1).

Синтез 1,3-біс(4-(((4-нітрофеніл)іміно)метил)фенокси) пропан-2-олу **BisAzm-NO₂**

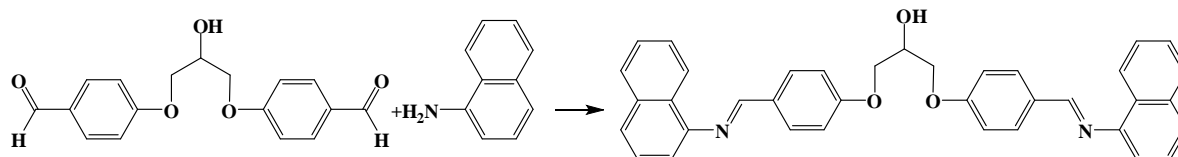


У колбу на 100 мл, оснащену апаратом Діна-Старка, поміщають 0,0067 моля GDBA (2 г) та 0,014 молів 4-нітроаніліну (1,93 г), розчиняють при нагріванні у 25 мл бензолу та додають 9 крапель HCOOH як каталізатора. Суміш нагрівають при інтенсивному перемішуванні 8 годин, контролюючи перебіг реакції за ТШХ. Жовтий осад, що утворився, відфільтровують та промивають 3 рази гарячим EtOH, після чого висушують.

Вихід 55,49 %.

$R_f = 0,48$ (система етилацетат:гексан = 2:1).

Синтез 1,3-біс(4-(((нафтален-1-іліміно)метил)фенокси) пропан-2-олу **BisAzm-Nph**



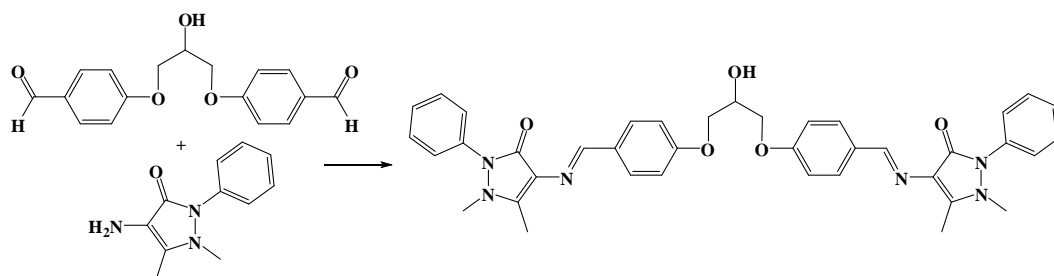
У колбі на 100 мл, оснащеній апаратом Діна-Старка, розчиняють при нагріванні 0,0067 моля GDBA (2 г) та 0,014 молів 1-нафтиламіну (2,01 г) у 10 мл бензолу та додають 3 краплі HCOOH як каталізатора. Суміш нагрівають при інтенсивному перемішуванні 1,5 години, контролюючи перебіг реакції за

ТШХ. Відразу після закінчення реакції відфільтровують непрореаговані залишки вихідних речовин. Фільтрат лишають на добу. Бежево-сірий осад, що утворився після охолодження розчину, відфільтровують та промивають 3 рази гарячим *i*-PrOH, після чого висушують.

Вихід 84,55 %.

$R_f = 0,59$ (система етилацетат:гексан = 1:1).

Синтез 1,3-біс(4-(((1,5-диметил-3-оксо-2-феніл-2,3-дигідро-1H-піразол-4-іл)іміно)метил)фенокси)пропан-2-олу **BisAzm-AP**



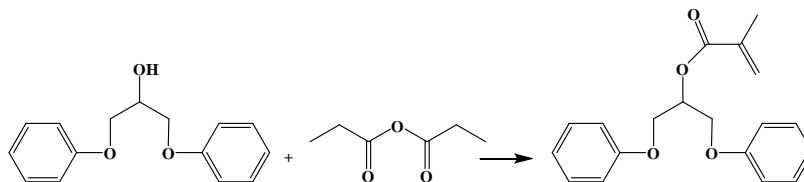
У колбі на 100 мл, оснащений апаратом Діна-Старка, розчиняють при нагріванні 0,0067 моля GDBA (2 г) у 18 мл бензолу та додають 5 крапель HCOOH. 0,014 Молів 4-аміноантипірину (2,72 г), який попередньо розчинили в мінімальній кількості гарячого бензолу (10 мл), повільно прикрапують до реакційної суміші протягом 30 хвилин. Суміш інтенсивно перемішують при нагріванні протягом 3 годин, контролюючи перебіг реакції за ТШХ. Після закінчення реакції охолоджений розчин виливають у 70 мл гексану, відфільтровують осад, що утворився, та промивають останній 40 мл киплячого *i*-PrOH, після чого висушують. Порошкоподібний G-ААР має яскравий помаранчевий колір.

Вихід 71,91 %.

$R_f = 0,16$ (система етилацетат:гексан = 1:1).

2.5.3. Методики синтезу метакрилових похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів

Синтез 1,3-дифеноксипропан-2-іл метакрилату **MBis-H**

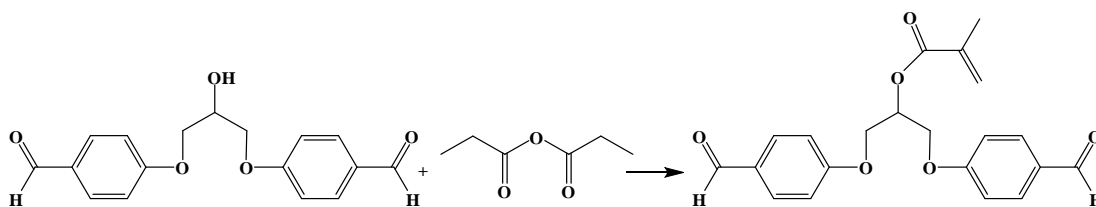


0,006 моль 4,1,3-дифеноксипропан-2-олу (1,5 г) розчиняють в діоксані (5 мл), додають фентіазин як інгібітор полімеризації та концентровану сірчану кислоту як каталізатор ацилювання. Розчин нагрівають до 65⁰С, після чого додають 1,84 мл (0,012 моль) ангідриду метакрилової кислоти (МА). Нагрів продовжують за температури 70-75⁰С протягом 4 годин, контролюючи перебіг реакції за ТШХ. Після припинення реакції речовину висаджують у холодну воду (100 мл), промивають 3 рази 10%-вим розчином соди, перекристалізують з бензолу та висушують.

Вихід 86,59 %.

R_f = 0,92 (система ацетон:бензол:гексан = 10:7:5).

Синтез 1,3-біс(4-формілфенокси)пропан-2-іл метакрилату **MBis-CHO**



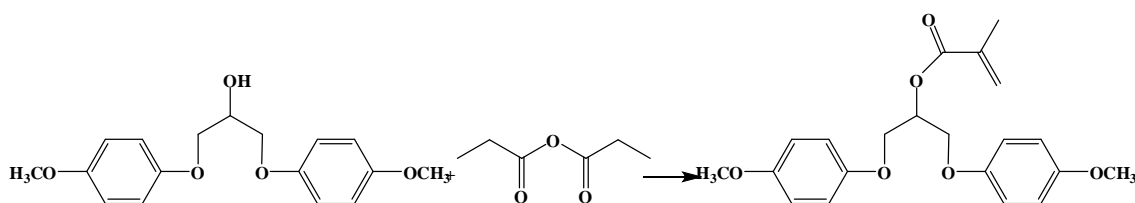
0,0033 моль 4,4'-((2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(окси))добензальдегіду (1,01г) розчиняють в діоксані (5 мл), додають фентіазин як інгібітор полімеризації та концентровану сірчану кислоту як каталізатор ацилювання. Розчин нагрівають до 65⁰С, після чого додають МА (1,3 мл, 0,008 моль). Нагрів продовжують за температури 70-75⁰С протягом 4 годин,

контролюючи перебіг реакції за ТШХ. Після припинення реакції речовину висаджують у холодну воду (100 мл), промивають 3 рази 10%-вим розчином соди та висушують. Очистку проводять перекристалізацією з бензолу.

Вихід 54 %.

$R_f = 0,78$ (система етилацетат:гексан=1:1)

Синтез 1,3-біс(4-метоксіфенокси)пропан-2-іл метакрилату **MBis-ОСН₃**

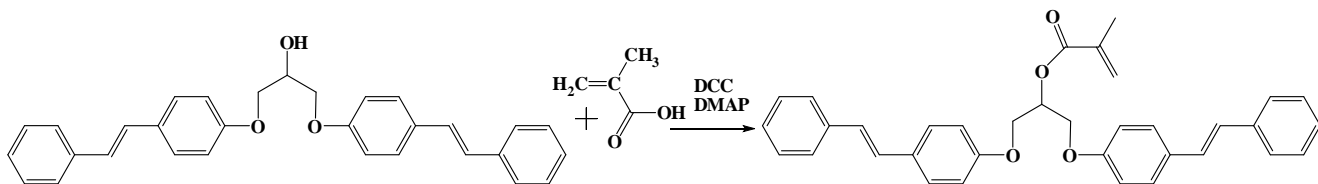


0,0033 моль 1,3-біс(4-метоксіфенокси)пропан-2-олу (1 г) розчиняють в діоксані (5 мл), додають фентіазин як інгібітор полімеризації та концентровану сірчану кислоту як каталізатор ацилювання. Розчин нагрівають до 65⁰С, після чого додають МА (1,3 мл, 0,008 моль). Нагрів продовжують за температури 70-75⁰С протягом 4 годин, контролюючи перебіг реакції за ТШХ. Після припинення реакції речовину висаджують у холодну воду (100 мл), промивають 3 рази 10%-вим розчином соди та висушують. Очистку проводять перекристалізацією з бензолу.

Вихід 51 %.

$R_f = 0,66$ (система етилацетат:гексан=1:1)

Синтез 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-іл метакрилату **MBisAzm-H**



До охолодженої до 0 ... + 5⁰С суміші 0,0013 моль (0,11 г) метакрилової кислоти, 0,0011 моль (0,23 г) DCC і 0,001 моль (0,12 г) DMAP в 5 мл ДХЕ додають протягом 1 години розчин 0,0011 моль (0,53 г) BISAZM-H у 25 мл

ДХЕ. Після того суміш перемішують ще 60 годин при кімнатній температурі. Нерозчинний залишок DCC та DMAP відфільтрують, розчинник відігнають за допомогою роторного випаровувача, а одержаний продукт 2 рази промивають гарячим і-PrOH (порціями по 15 мл) та висушують. **M-BISAZM-H** – це порошок білого кольору.

Синтез 1,3-біс(4-((4-толліміно)метил)феноксид)пропан-2-іл метакрилату **MBisAzm-CH₃**

Синтез проводять аналогічно (MBisAzm-H). Отримана речовина - кристали пісочного кольору.

Синтез 1,3-біс(4-(((4-метоксифеніл)іміно)метил)феноксид)пропан-2-іл метакрилату **MBisAzm-OCH₃**

Синтез проводять аналогічно (MBisAzm-H). Отримана речовина - кристали брудно-білого кольору.

Синтез 1,3-біс(4-(((4-хлорфеніл)іміно)метил)феноксид)пропан-2-іл метакрилату **MBisAzm-MA**

Синтез проводять аналогічно (MBisAzm-H). Отримана речовина - порошок брудно-білого кольору.

1,3-біс(4-((нафтален-1-іліміно)метил)феноксид)пропан-2-іл метакрилату **MBisAzm-Nph**

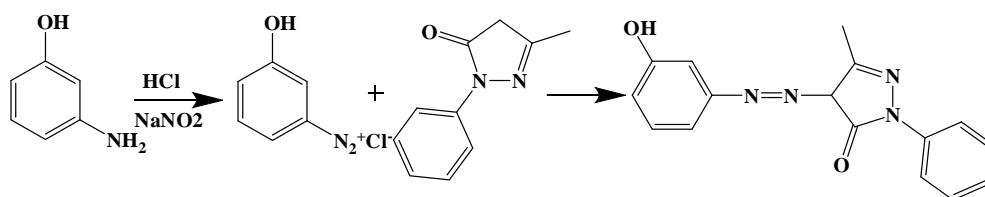
Синтез проводять аналогічно (MBisAzm-H). Отримана речовина - порошок рожевувато-сірого кольору.

Синтез 1,3-біс(4-(((1,5-диметил-3-оксо-2-феніл-2,3-дигідро-1H-піразол-4-іл)іміно)метил) феноксид)пропан-2-іл метакрилату **MBisAzm-AP**

До охолодженої до 0 ... + 5°C суміші 0,0042 моль (0,36 г) метакрилової кислоти, 0,0032 моль (0,65 г) DCC і 0,0025 моль (0,3 г) DMAP в 3 мл ДХЕ додають протягом 1 години розчин 0,0022 моль (1,54 г) **BisAzm-AP** у суміші 36 мл ДХЕ та 3 мл ДМФА. Після того суміш перемішують ще 60 годин при кімнатній температурі. Нерозчинний залишок DCC та DMAP відфільтрують, розчинник відігняють за допомогою роторного випаровувача, а одержаний продукт 2 рази промивають гарячим *i*-PrOH (порціями по 15 мл) та висушують. **MBisAzm-AP** – це порошок світло-помаранчевого кольору.

2.5.4. Методики синтезу гідроксильних похідних азосполук та азометину, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент

Синтез 4-((3-гідроксифеніл)діазеніл)-3-метил-1-феніл-1Н-піразол-5(4Н)-ону **mAzo** [244, 252-254]



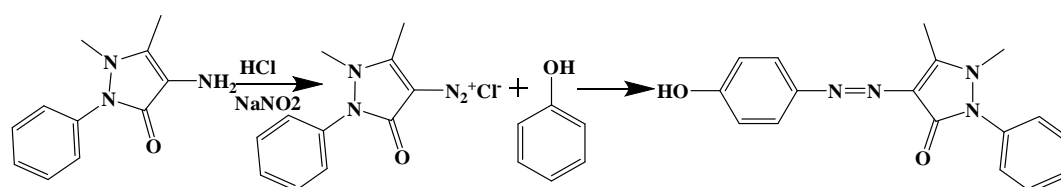
0,02 моля *m*-амінофенолу (2,18 г) розчиняють в суміші 6 мл соляної кислоти та 25 мл води, одержаний розчин охолоджують на льодяній бані до температури 0...+5°C. По краплях, при постійному інтенсивному перемішуванні додають розчин 0,02 моля нітриту натрію (1,4 г) у 7 мл води. Після додавання останньої порції розчин солі діазонію витримують при тій же температурі і перемішуванні ще 30-40 хвилин. Після закінчення діазотування, по краплях додають заздалегідь приготовлений розчин 1-феніл-3-метилпіразолону-5 (0,02 моля, 3,48 г) у суміші 40 мл ацетону та 40 мл води. До суміші додають мінімальну кількість гідроксиду калію, необхідну для розчинення 1-феніл-3-метилпіразолону-5 (~3 г). Після закінчення прикапування реакційну суміш перемішують протягом 30 хвилин при

0...+5°C, потім додають ацетат натрію до нейтрального значення рН (було використано 1,9 г NaAc). Осад темно-вишневого кольору відфільтровують, промивають 2 рази дистильованою водою та висушують. Отриману азо-сполуку перекристалізують із суміші і-PrOH:вода =1:1. Вихід 90,31 %.

$R_f = 0,67$ (система етилацетат:гексан = 1:2).

$R_f = 0,88$ (система етилацетат:гексан = 2:1).

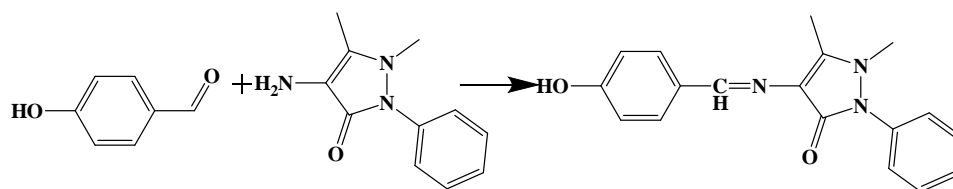
Синтез 4-((4-гідроксифеніл) діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону **pAzO** [255-262]



0,02 моля 4-аміноантипірину (4,03 г) розчиняють в суміші 5,5 мл соляної кислоти та 40 мл води. Одержаний розчин охолоджують на льодяній бані до 0...+5°C, та витримують при сталій температурі та інтенсивному перемішуванні 15 хвилин. Далі, по краплях, при постійному інтенсивному перемішуванні, додають розчин 0,02 моля нітриту натрію (1,38 г) у 5 мл води. Одержану сіль діазонію витримують при 0...+5°C та перемішуванні ще 30 хвилин, після чого прикрапають розчин феноляту калію (0,02 моля фенолу (1,88 г) та 0,02 моля гідроксиду калію (1,12 г)) у 30 мл води. Швидкість прикапування становить ~2-3 краплі за 10 секунд. Після закінчення додавання феноляту калію суміш перемішують ще 30 хвилин. Темно-червоний осад, що утворився, відфільтровують, висушують та перекристалізують з етанолу.

Вихід 58 %.

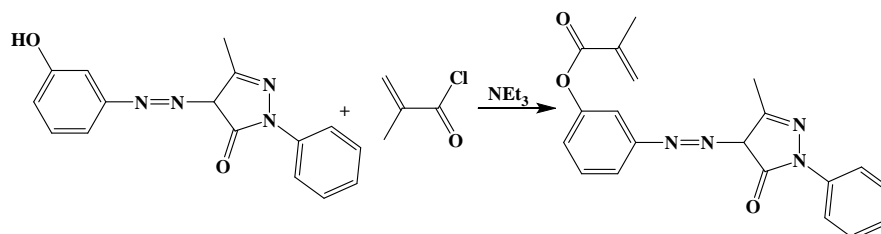
Синтез 4-((4-гідроксібензіліден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону **Azm** [263-264]



В колбі на 100 мл, оснащєній зворотнім холодильником, розчиняють 0,015 моль 4-аміноантипірину (2,12 г) та 0,015 моль *n*-оксибензальдегіду (3,05 г) у 40 мл EtOH. Як каталізатор конденсації додають *p*-TSA. Суміш перемішують при нагріванні протягом 4,5 годин, контролюючи перебіг реакції за допомогою ТШХ. Помаранчевий розчин лишають відстоюватись на добу. Кристалічний осад голкоподібної структури, що утворився, відфільтровують, промивають 2 рази EtOH. Продукт висушують та використовують в подальшому без додаткової очистки. Вихід 68 %.

2.5.5. Методики синтезу метакрилових мономерів на основі азосполук та азометину, що містять в своєму складі 1-фєніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент

Синтез 2-((3-метакрилоїлокси-фєніл)діазєніл)-5-метил-2-фєнілпіразолідин-3-ону **MmAzo**



В колбі на 100 мл розчиняють 0,0068 моль **mAzo** (2,00 г,) в 55 мл ТГФ, додають 0,008 моль триєтиламіну (1,1 мл) та перемішують на магнітній мішалці при 0-5°C протягом 30 хв. 0,0078 моль ХМАК (0,75 мл) додають до суміші по краплях протягом години, після чого витримують суміш при 4-6°C ще 6 годин. Від реакційної маси відфільтровують осад хлориду триєтиламонію. Розчинник відганяють на роторному випаровувачі. **MmAzo** перекристалізують з бензолу. Утворєні кристали мають вишневий колір.

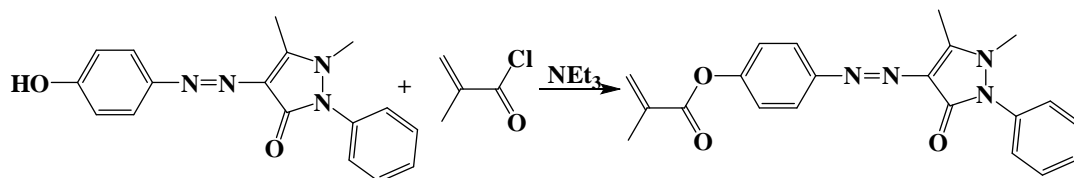
Вихід 38 %.

$R_f = 0,76$ (система етилацетат:гексан = 1:2).

Елементний аналіз. Розраховано: C=66.29%, H=5.01%, N= 15.46%

Знайдено: C=65.91%, H=4.85%, N= 14.33%

Синтез 4-((4-гідроксифеніл)діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3(2Н)-ону **МрАзо**



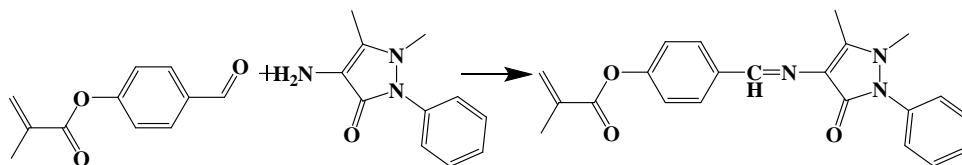
В колбу на 100 мл розчиняють 0,0041 моль **рАзо** (1,26 г) в 55 мл ТГФ, додають 0,0056 моль триетиламіну (0,78 мл) та перемішують на магнітній мішалці при 0-5°C протягом 30 хв. 0,0055 моль ХМАК (0,52 мл) додають до суміші по краплях протягом 1 години, після чого витримують суміш при 4-6°C ще 4 години. Від реакційної маси відфільтровують осад хлориду триетиламонію. Розчинник відганяють на роторному випаровувачі. **МрАзо** перекристалізують з бензолу. Утворені кристали мають вишневий колір.

Вихід 93,51 %.

Елементний аналіз. Розраховано: C=67.01%, H=5.36%, N= 14.88%

Знайдено: C=66.94%, H=5.29%, N= 15.08%

Синтез 4-((4-гідроксibenзіліден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3(2Н)-ону **МАzm**



В колбі на 50 мл, оснащений зворотним холодильником, розчиняють 0,008 моль 4-метакрилоксибензальдегіду (1,55 г) та 0,016 моль 4-аміноантипірину (3,29 г) в 25 мл ЕtОН. Також додають каталітичну кількість *p*-TSA та гідрохінону для запобігання полімеризації. Суміш нагрівають до 75°C при перемішуванні протягом 4 годин, та лишають відстоюватись. Через 12 годин відфільтровують голчасті кристали світлого помаранчевого кольору,

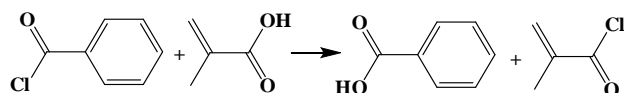
промивають їх 2 рази EtOH. Продукт висушують та використовують в подальшому без додаткової очистки. Вихід 59,98 %.

Елементний аналіз. Розраховано: C=70.38 1%, H=5.64%, N= 11.19%

Знайдено: C=70.84%, H=5.63%, N= 11.22%

2.5.6. Синтез допоміжних сполук

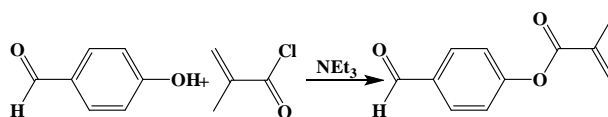
Синтез хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК)



В 0,5 л колбу, оснащену ялинковим дефлегматором висотою 35 см, відвідна трубка якого з'єднана з зворотнім холодильником, вміщують 36,10 г (35,50 мл, 1,00 моль) метакрилової кислоти і 281,50 г (230,90 мл, 2,00 моля) хлористого бензоїлу. На кінчику шпателя додають гідрокінон як інгібітор полімеризації. Суміш нагрівають на масляній бані до слабкого кипіння і відганяють метакрилоїлхлорид, який утворився до досягнення в парах температури 100°C.

Сирий метакрилоїлхлорид переганяють із колби з тим же дефлегматором, збираючи фракцію з $T_{\text{кип.}}=95-97^{\circ}\text{C}$ [265].

Синтез 4-метакрилоксибензальдегіду



В колбі на 50 мл розчиняють 4-гідроксибензальдегід (4,88 г, 0,04 моль) в 15 мл ТГФ, додають триетиламін (0,08 моль) та перемішують на магнітній мішалці при 0-5°C протягом 30 хв. ХМАК (0,08 моль) додають до суміші по краплях протягом 1 години, після чого витримують суміш при температурі 4-6°C ще 6 годин. Від реакційної маси відфільтровують осад хлориду триетиламонію. Розчинник відганяють на роторному випаровувачі. Маслянистий залишок жовтого кольору висушують. Вихід 90%. $T_{\text{пл.}}$ 17-18°C [266].

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ РАДИКАЛЬНОЇ ГОМО- ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ БІС-АЗОМЕТИНІВ ТА АЗОСПОЛУК, ЩО МІСТЯТЬ В СВОЄМУ СКЛАДІ 1-ФЕНІЛ-3-МЕТИЛ-5-ПІРАЗОЛОНОВИЙ ФРАГМЕНТ

Акрилові та метакрилові мономери широко відомі своєю високою реакційною здатністю та активно використовуються в різних сферах науки і техніки для створення матеріалів із заданими властивостями. Структурно-зabarвлені метакрилові азометинові та азополімери, що містять фотохромні фрагменти, хімічно зв'язані з макроланцюгом, зарекомендували себе як гарні об'єкти для фізико-хімічних досліджень. Фотохромні молекули, які ковалентно приєднанні до полімерного основного ланцюга як бічні спейсери, або введені в основний ланцюг, демонструють низку переваг перед системами, де фотоактивна молекула фізично введена у полімерну матрицю. Серед переваг можна окремо виділити зменшення втрат розсіяння при дослідженні систем, що викликано високою гомогенністю за рахунок відсутності фазового розділення. Також, важливою є можливість нанесення полімерів з фотоактивними фрагментами на підложку у вигляді тонких плівок без помітної агрегації, що особливо проблематично у випадку фізично введених у полімерну матрицю фотохромів при підвищенні концентрації останніх. Завдяки поєднанню стабільності та чутливості таких систем, гарній плівкоутворюючій здатності та термостійкості, а також можливості досягнення заданої концентрації хромофорів у полімерній системі, що не змінюється в часі за рахунок випаровування або сублімації, шляхом варіювання співвідношення комономерів у випадку одержання кополімерів, такі матеріали є придатними для виготовлення оптичних носіїв інформації, фоторезистів та фоточутливих елементів для використання у голографії, орієнтації рідких кристалів тощо.

Використовуючи методи молекулярного дизайну можна створювати

полімери із заданими властивостями. Так, використовуючи у реакції полімеризації кілька комономерів, що мають різні властивості, та варіюючи їх співвідношення у реакційній суміші, можна отримувати полімерні матеріали з однаковим якісним складом елементарних ланок, але з різним комплексом корисних властивостей. Так, можна регулювати реологічні та температурні властивості матеріалів, фоточутливість, тощо.

У даній роботі нами було вивчено можливість введення в полімерний ланцюг симетричних біс-азометинів, а саме 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів, а також азобензенів та азометинів з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом, шляхом радикальної термоініційованої гомо- та кополімеризації відповідних метакрилових мономерів в розчині.

Було доведено, що полімери які містять 4,4'-заміщені 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-оли, як і полімери, що містять азобензени та азометини з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом, можуть бути одержані як гомополімеризацією метакрильних похідних відповідних сполук, так і шляхом кополімеризації цих мономерів з метилметакрилатом (ММА).

3.1. Термоініційована радикальна гомополімеризація метакрилових похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил) фенокси) пропан-2-олів

Дослідження полімеризаційної здатності нових мономерів проводили дилатометричним методом шляхом вивчення кінетики їх гомополімеризації в 10 мас. % розчинах у ДМФА в присутності АІБН у атмосфері аргону.

Дилатометричний метод – досить чутливий та швидкий і, що найголовніше, дозволяє вивчати кінетику процесів при низьких ступенях

перетворення. Метод полягає у визначенні контракції (усадки) полімеризаційної суміші в дилатометрі в часі реакції полімеризації, за рахунок зміни об'єму розчину при переході від мономеру до полімеру. Співвідношення між контракцією та виходом полімеру можна встановити гравіметрично. Кут нахилу кінетичної кривої залежності конверсії (%) від часу дає кількісну оцінку швидкості полімеризації.

Так, як досліджувані мономери слабозрочинні у більшості органічних розчинників, через необхідність проводити дослідження всіх мономерів за однакових умов та з міркувань можливості порівняння отриманих результатів з раніше проведеними експериментами, як розчинник було обрано ДМФА.

Для оцінки впливу замісників у 4,4'-положенні мономерів на кінетичні параметри при гомополімеризації було досліджено кінетику гомополімеризації модельних мономерів на основі 1,3-біс(фенокси)пропан-2-олів.

Так, для вивчення полімеризаційної здатності мономерів, що містять фрагменти 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів, нами було досліджено кінетику радикальної термоініційованої гомополімеризації модельних мономерів **MBis-H**, **MBis-CHO**, **MBis-OCH₃** та нових фотохромних мономерів: **MBisAzm-H**, **MBisAzm-Nph**, **MBisAzm-Cl**, **MBisAzm-CH₃**, **MBisAzm-OCH₃**, **MBisAzm-AP** дилатометричним методом в 10%-них розчинах ДМФА при температурі 80°С у присутності 1% ініціатора АІБН від маси мономеру в атмосфері аргону. Результати досліджень частково присутні у публікаціях [267-268].

Одержані кінетичні криві для модельних мономерів **MBis-H**, **MBis-CHO**, **MBis-OCH₃** наведено на Рис. 3.1.

В таблиці 3.1. наведено вихід полімерів, швидкість, приведену швидкість та сумарну константу швидкості, розраховані за кінетичними кривими гомополімеризації мономерів **MBis-H**, **MBis-CHO**, **MBis-OCH₃** та, для порівняння, кінетичні параметри полімеризації метилметакрилату.

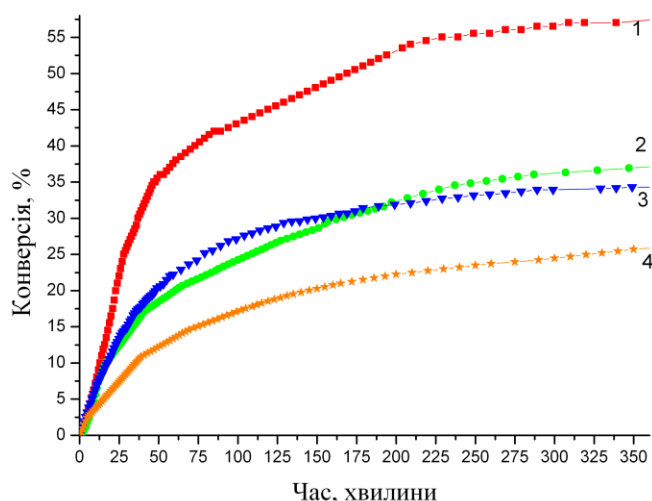


Рис. 3.1. Кінетичні криві радикальної термоініційованої гомополімеризації 10% розчинів метакрилатів у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН (Аргон). 1 – **MBis-CHO**, 2 - **MBis-H**, 3 - **MMA**, 4 - **MBis-OCH₃**.

Як видно з даних, наведених у таблиці 3.1, полімеризація нових модельних мономерів на основі симетричних 4,4'-заміщених 1,3-біс(фенокси)пропан-2-ол метакрилатів відбувається зі швидкістю, що перевищує швидкість полімеризації метилметакрилату, лише у випадку альдегідних акцепторних замісників. Для мономерів **MBis-H** та **MBis-OCH₃** швидкість полімеризації нижча, ніж у **MMA**.

При гомополімеризації мономеру **MBis-CHO** конверсія склала 56% за 250 хвилин, для мономеру **MBis-H** - 35% за той же час, а для мономеру **MBis-OCH₃** - 23%, що навіть менше, ніж для **MMA**.

Таблиця 3.1.

Молекулярні маси мономерів, вихід полімеру, швидкість, приведена швидкість та сумарна константа швидкості термоініційованої радикальної полімеризації модельних мономерів **MBis-H**, **MBis-CHO**, **MBis-OCH₃** при 80°C

Мономер	М.М.	Вихід за 250 хв, %	$V_p \times 10^5$, моль \times л $^{-1} \times$ с $^{-1}$	$V_{пр} \times 10^4$, с $^{-1}$	$K_{\Sigma} \times 10^4$, л/моль \times с
MMA	100	33	10,8	1,08	5,10
MBis-OCH ₃	372	23	2,10	0,78	3,67
MBis-H	312	35	9,23	0,92	4,35
MBis-CHO	368	56	3,63	1,34	6,30

Як видно, і конверсія, і значення швидкості гомополімеризації найвищі

у випадку мономера **MBis-CHO**, який містить акцепторні замісники у 4,4'-положенні, а саме альдегідні групи. Для мономера **MBis-H**, який не містить замісників, значення конверсії та констант швидкості дещо нижчі, але значно перевищують аналогічні показники для мономера **MBis-OCH₃**, який містить донорні метоксильні групи. Таким чином, можна зробити висновок що, не дивлячись на просторову віддаленість функціональних груп замісників у 4,4'-положенні від метакрильного фрагменту, полімеризаційна активність мономерів знижується при переході від акцепторних до донорних замісників в бензольних кільцях

На Рис. 3.2. наведено кінетичні криві полімеризації азометинвмістних мономерів **BisAzm-H**, **BisAzm-Nph**, **BisAzm-Cl**, **BisAzm-CH₃**, **BisAzm-OCH₃**, **BisAzm-AAP**.

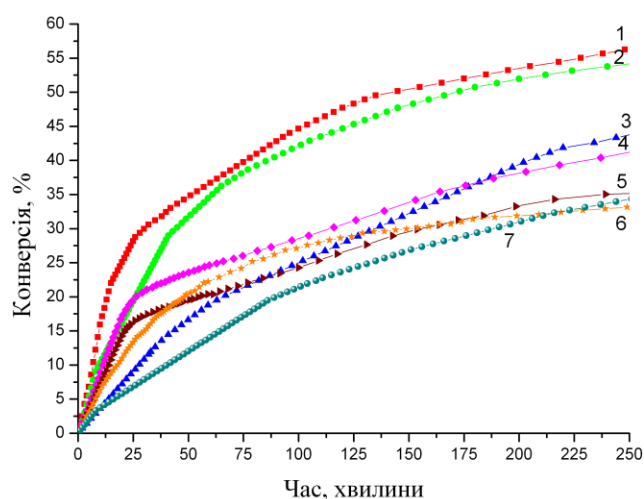


Рис. 3.2. Кінетичні криві гомополімеризації 10% розчинів метакрилатів у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН (Аргон). 1 - **MBisAzm-Cl**, 2 - **MBisAzm-H**, 3 - **MBisAzm-Nph**, 4 - **MBisAzm-OCH₃**, 5 - **MBisAzm-CH₃**, 6 - **MBisAzm-AP**, 7 - **MMA**.

В таблиці 3.2. наведено кінетичні параметри процесу полімеризації, розраховані за кінетичними кривими гомополімеризації мономерів **MBisAzm-H**, **MBisAzm-Nph**, **MBisAzm-Cl**, **MBisAzm-CH₃**, **MBisAzm-OCH₃**, **MBisAzm-AP** та, для порівняння, кінетичні параметри полімеризації метилметакрилату.

Полімеризація нових мономерів на основі симетричних азометинвмістних метакрилатів відбувається зі швидкістю, що перевищує швидкість полімеризації метилметакрилату у всіх випадках, крім **MBisAzm-AP**, коли в ролі 4,4'-замісника виступає громіздкий фрагмент, що створює стеричні утруднення при полімеризації.

Таблиця 3.2.

Молекулярні маси мономерів, вихід полімеру, швидкість, приведена швидкість та сумарна константа швидкості термоініційованої радикальної полімеризації мономерів **MBisAzm-H**, **MBisAzm-Nph**, **MBisAzm-Cl**, **MBisAzm-CH₃**, **MBisAzm-OCH₃**, **MBisAzm-AP**

Мономер	М.М.	Вихід за 250 хв, %	$V_p \times 10^5$, моль \times л $^{-1} \times$ с $^{-1}$	$V_{пр} \times 10^4$, с $^{-1}$	$K_{\Sigma} \times 10^4$, л/моль \times с
ММА	100	27	1,08	1,08	5,10
MBisAzm-Cl	587	56	4,32	2,54	11,95
MBisAzm-H	519	54	3,76	1,95	9,20
MBisAzm-Nph	619	44	0,98	1,74	8,25
MBisAzm-CH ₃	547	35	2,05	1,23	5,83
MBisAzm-OCH ₃	579	41	2,62	1,52	7,15
MBisAzm-AP	739	34	0,95	0,93	4,41

Найшвидше полімеризуються мономер **MBisAzm-Cl** та **MBisAzm-H**. Але слід відмітити, що під час полімеризації ці мономер частково зазнають деструкції (у випадку мономера **MBisAzm-Cl** деструкція становила приблизно 38% та 32% у випадку мономера **MBisAzm-H**), що чітко видно по зникненню сигналів у ПМР спектрах при 8,24-8,26 м.ч., протонів, що відповідають імінній групі –CH=N–, та появи сигналів при 9,71 м.ч., що відповідають сигналам протонів альдегідної групи –CHO. Також слід відмітити, що при гомополімеризації на 25% відбулась деструкція імінного зв'язку мономера **MBisAzm-Nph**. Таким чином, при гомополімеризації деструктують мономер з акцепторним замісником у 4,4'-положенні, або ж зовсім без замісників, як наприклад мономер **MBisAzm-H** та **MBisAzm-Nph**.

Мономер **MBisAzm-Nph** полімеризується майже в 2 рази повільніше, ніж **ММА**, але до більших конверсій.

Для встановлення природи руйнування імінного зв'язку, за допомогою

^1H -ЯМР спектроскопії було досліджено зміни у спектрах мономера **MBisAzm-Cl** у часі при в умовах полімеризації. Було приготовано два розчини мономера у DMCO-d_6 , в один з яких було додано каталітичні кількості ініціатора АІБН. Для свіжих розчинів були зняті ПМР спектри, після чого з ампул відкачали повітря та заповнили їх аргоном. Розчини термостатували при температурі 80°C протягом години, після чого охолодили та повторно зняли ^1H -ЯМР спектри (Рис. 3.3.). У випадку розчину мономера **MBisAzm-Cl** жодних змін у протонних спектрах виявлено не було. Отже, при температурі 80°C **MBisAzm-Cl** не полімеризується без ініціатора і деструкція імінного зв'язку при 80°C відсутня. Сигнал метильних груп ініціатора у ПМР-спектрі спостерігається при 1,70 м.ч.

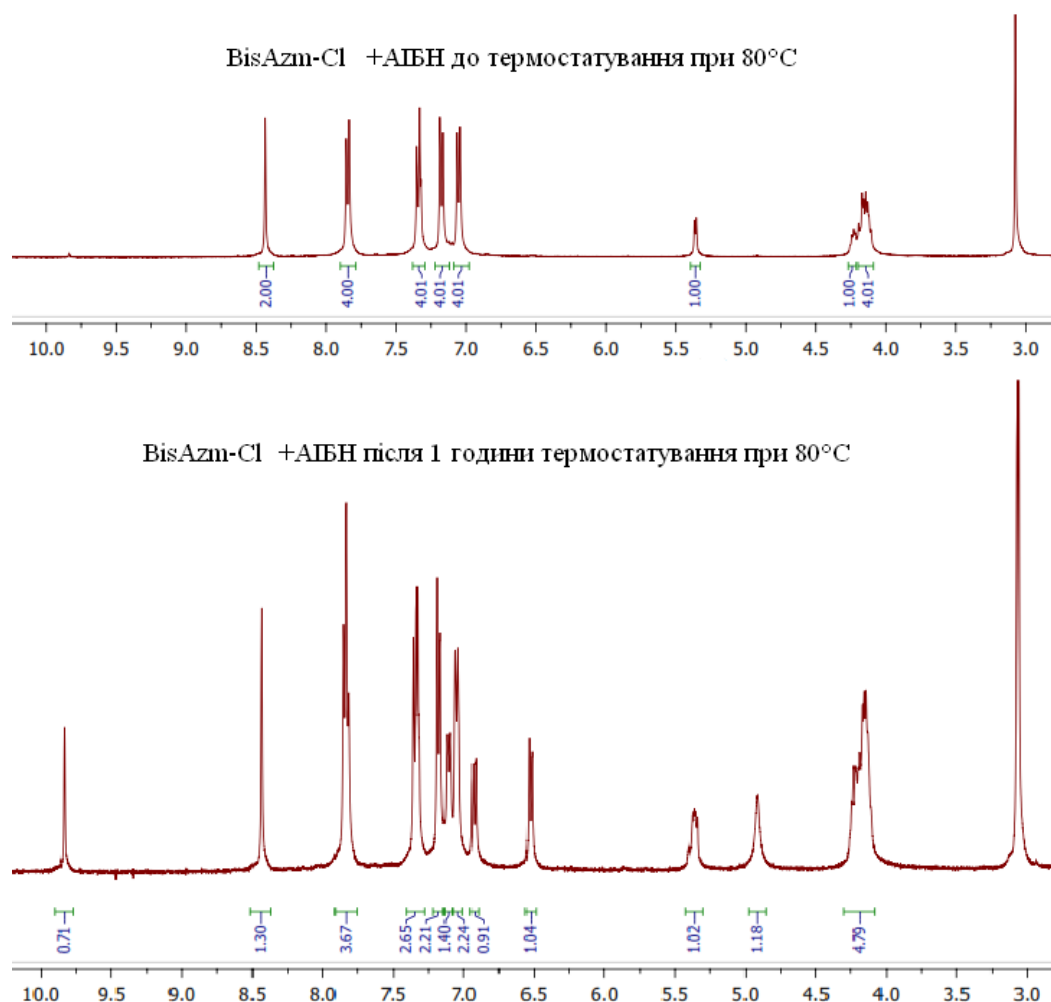


Рис. 3.3. ПМР спектри розчину суміші мономера **MBisAzm-Cl** з ініціатором АІБН у DMCO-d_6 до та після 1 години термостатування при 80°C (аргон).

Після години термостатування у присутності ініціатора спостерігалась деструкція приблизно 25% імінних груп. Кількість проредагованих метакрильних груп склала 15%, що не співпадає з даними кінетичних кривих. Але цю відмінність легко пояснити неспівпадінням умов проведення реакції (інший розчинник, присутність у розчиннику більшої кількості води).

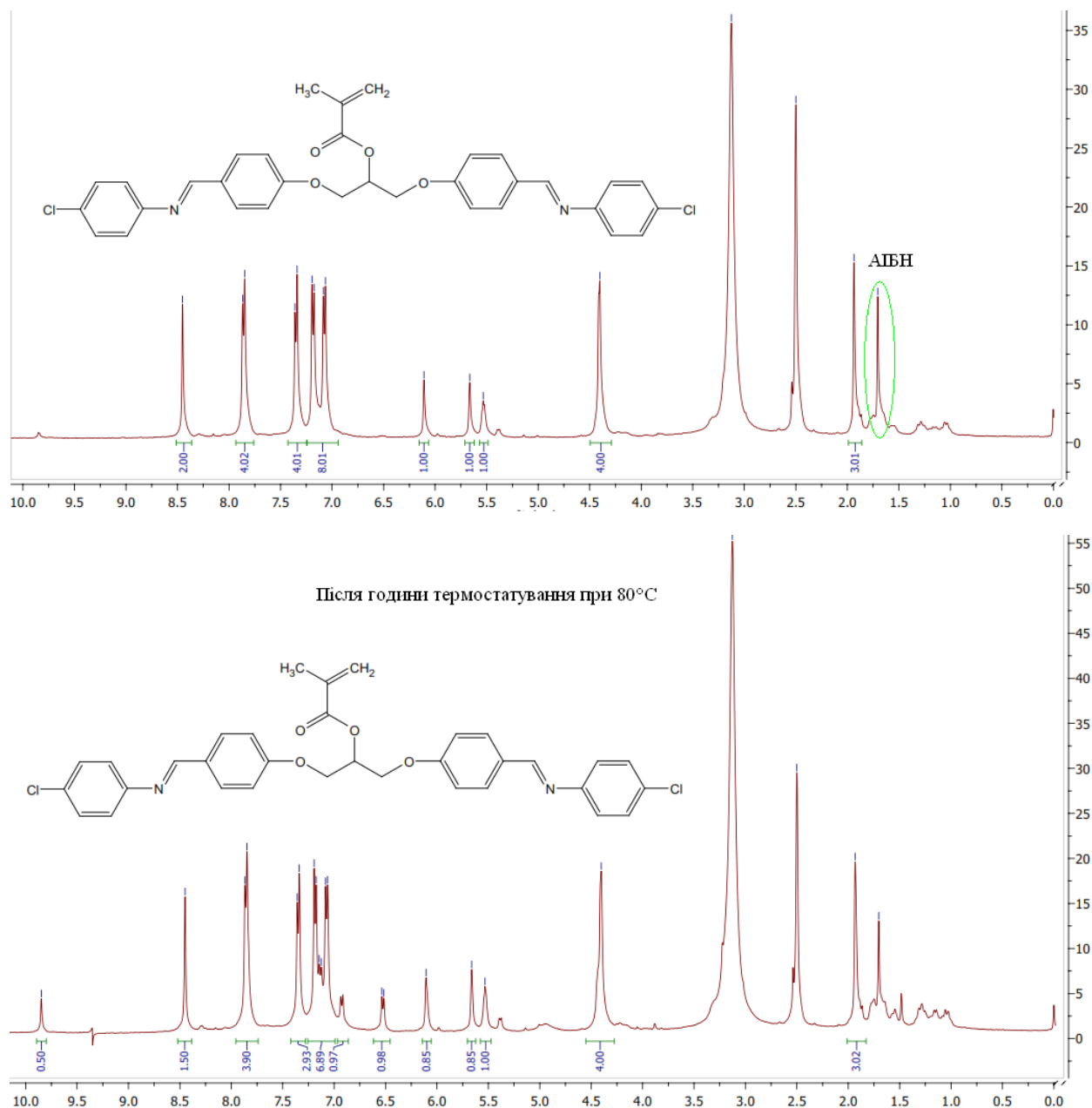


Рис. 3.4. ПМР спектри розчину суміші азометину **BisAzm-Cl** з ініціатором АІБН у ДМСО-d₆ до та після 1 години термостатування при 80°C (аргон).

Важливим було визначити, яку роль на процес деструкції імінного зв'язку відіграє фактор розкриття подвійного зв'язку у процесі полімеризації.

Адже при його розкритті змінюється гібридизація, що може «відчувати» азометиновий фрагмент. Іншим чинником, що запускає процес деструкції, може бути наявність радикалів, що генеруються під час розкладу ініціатора АІБН.

Вихідну сполуку **BisAzm-Cl** у суміші з каталітичними кількостями АІБН для генерації радикалів розчинили у ДМСО- d_6 . Після запису спектру ПМР з ампули відкачали повітря, заповнили її аргоном, термостатували протягом години при 80°C та записали ^1H -ЯМР спектр (Рис. 3.4.).

Після години термостатування у присутності ініціатора деструктувало приблизно 35% імінних груп. Таким чином, можна зробити висновок, що причиною деструкції являється атака радикалів, що генеруються при термічному розкладі АІБН, на подвійний зв'язок $-\text{CH}=\text{N}-$. Донорні фрагменти у 4,4'-положенні до азометинового фрагменту мають стабілізуючу дію на фрагмент $-\text{CH}=\text{N}-$ при дії радикалів.

Мономери з донорними групами, а саме **MBisAzm-OCH₃** та **MBisAzm-CH₃**, демонструють меншу швидкість полімеризації, але полімеризуються швидше за метилметакрилат.

Найнижчі показники спостерігаються для мономеру з найбільшою молекулярною масою, **MBisAzm-AP**. Причиною невисоких конверсій та низької швидкості полімеризації може бути стеричний фактор та ускладненість дифузії мономеру до центрів росту ланцюга у розчині під час полімеризації через велику молекулярну масу.

Для одержаних полімерів було виміряно значення температури склування $T_{\text{скл}}$ та молекулярно-масові параметри, які наведено у таблиці 3.3. Середньочислові молярні маси (M_n) та коефіцієнт полідисперсності (Đ) зразків полімерів були визначені за допомогою методу ГПХ з УФ-детектуванням, а температури склування – методом ДСК.

Таблиця 3.3.

$T_{\text{скл}}$ та молекулярно-масові параметри для гомополімерів на основі мономерів **MBis-H**, **MBis-CHO**, **MBis-OCH₃**, **MBisAzm-H**, **MBisAzm-Nph**,

MBisAzm-Cl, MBisAzm-CH₃, MBisAzm-OCH₃ та MBisAzm-AP

Полімер	T _{скл}	M _n (kDa)	M _w (kDa)	Đ (M _w /M _n)
Poly-Bis-H	83	Не розчинний		–
Poly-Bis-CHO	78	>100000		–
Poly-Bis-OCH ₃	43	12,63	34,35	2,72
Poly-BisAzm-Cl	100	>100000		–
Poly-BisAzm-H	96	>100000		–
Poly-BisAzm-Nph	117	Не розчинний		–
Poly-BisAzm-CH ₃	95	8,05	24,32	3,02
Poly-BisAzm-OCH ₃	70	5,34	9	1,69
Poly- BisAzm-AP	146	5,07	5,9	1,16

Визначити значення молекулярно-масових параметрів вдалося не для всіх полімерів. Так, гомополімери на основі **MBis-H** та **MBisAzm-Nph** виявились нерозчинними. У випадку гомополімерів з підвищеним вмістом альдегідних груп, а саме **Poly-Bis-CHO**, **Poly-BisAzm-H** та **Poly-BisAzm-Cl**, точні значення також не вдалось встановити. Це може бути пов'язано з взаємодією альдегідних груп, присутніх у полімері, з наповнювачем колонки. Порівнюючи полімери **Poly-BisAzm-OCH₃** та **Poly-BisAzm-CH₃**, видно що значення молекулярних мас у випадку **Poly-BisAzm-CH₃** вищі у майже 3 рази, а коефіцієнт полідисперсності більше майже у 2 рази у порівнянні з полімером **Poly-BisAzm-OCH₃**. Гомополімер **Poly-Bis-OCH₃**, що містить найбільш сильний донорний замісник серед трьох модельних полімерів, продемонстрував найбільші значення молекулярних мас, але полідисперсність становить його 2.72.

Полімер **Poly-BisAzm-AP** продемонстрував найменші значення молекулярних мас, але коефіцієнт полідисперсності 1.16 свідчить про досить вузький молекулярно-масовий розподіл у полімері.

Температура склування, у випадку модельних сполук, найменша для полімеру з донорним замісником **Poly-Bis-OCH₃**. Для азометинових полімерів також спостерігаються найменші значення $T_{\text{скл}}$ за наявності донорного замісника у випадку **Poly-BisAzm-OCH₃**. Для ще одного полімеру з донорним замісником, **Poly-BisAzm-CH₃**, та для полімеру без замісника у 4,4'-положенні **Poly-BisAzm-H** значення відрізняються на один градус. При переході до акцепторного замісника у **Poly-BisAzm-Cl** $T_{\text{скл}}$ зростає. Для полімерів з найбільшою молекулярною масою та найоб'ємнішими фрагментами біля імінного зв'язку, а саме для **Poly-BisAzm-Nph** та **Poly-BisAzm-AP**, значення $T_{\text{скл}}$ найбільші.

3.2. Термоініційована радикальна кополімеризація метакрилових похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно) метил) фенокси) пропан-2-олів з метилметакрилатом

Кополімеризаційну здатність одержаних мономерів вивчали за допомогою дослідження кінетики термоініційованої радикальної кополімеризації з метилметакрилатом у співвідношенні мономерів 1:1 (моль) в 10 мас. % розчинах у ДМФА в присутності АІБН у атмосфері аргону дилатометричним методом. Метилметакрилат було обрано як комономер через можливість порівняння кінетичних характеристик кополімеризації одержаних мономерів з раніше синтезованими та дослідженими метакриловими мономерами та через спорідненість реакційних груп, що беруть участь у процесі полімеризації. Також слід відмітити, що полімери з метакрилатним ланцюгом стійкі у широкому діапазоні умов, і такі матеріали підходять для дослідження фізико-хімічних властивостей полімерів за умов опромінення різними джерелами світла без деструкції як у вигляді розчинів, так і в плівках.

При дослідженні кополімеризації вихідний мольний склад мономерної

суміші становив 1:1. Кінетичні криві процесу кополімеризації наведено на Рис. 3.5.

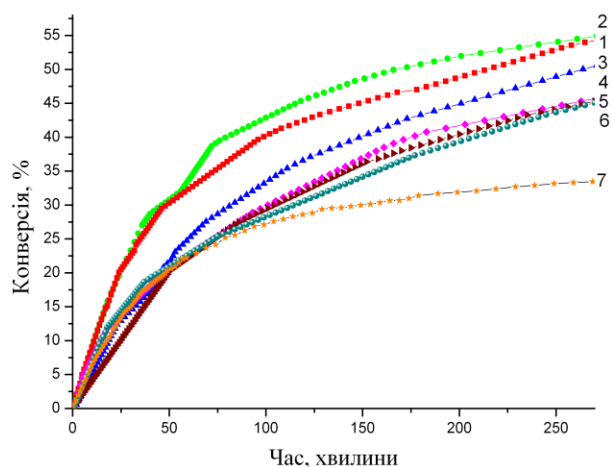


Рис. 3.5. Кінетичні криві кополімеризації 10% розчинів нових метакрилатів з MMA (1:1) у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН (Аргон). 1 - **MBisAzm-Cl**, 2 - **MBisAzm-H**, 3 - **MBisAzm-Nph**, 4 - **MBisAzm-OCH₃**, 5 - **MBisAzm-CH₃**, 6 - **MBisAzm-AP**, 7 - **MMA**.

З рисунку 3.5 видно, що процес кополімеризації відбувається з достатньою швидкістю і до значних конверсій.

Як і у випадку процесу гомополімеризації, мономери **MBisAzm-H** та **MBisAzm-Cl** характеризуються найбільшими та близькими показниками швидкості полімеризації (Таблиця 3.5.). Також, для них спостерігається руйнування імінного зв'язку. У випадку мономеру **MBisAzm-H** відсоток альдегідних груп склав 55%, у випадку **MBisAzm-Cl** – 41%, а для **MBisAzm-Nph** 40%, що чітко видно у спектрах ПМР по зменшенню інтенсивності сигналу для імінного зв'язку та зростанню інтенсивності сигналу протонів альдегідної групи. Далі у ряду стоять мономери **MBisAzm-OCH₃** та **MBisAzm-AP**. Слід відмітити, що мономер **MBisAzm-AP** полімеризувався найповільніше у процесі гомополімеризації, але ця тенденція не збереглась для процесу кополімеризації з метилметакрилатом. Найповільніше за даного співвідношення комономерів кополімеризуються з MMA мономери **MBisAzm-Nph** та **MBisAzm-CH₃**, відповідно.

Співвідношення мономерних ланок у полімерному ланцюгу не відповідає співвідношенню комономерів у реакційній суміші, хоча значення дуже близькі. Так, у Таблиці 3.4. наведено вихідне співвідношення реагуючих компонентів та практичне значення співвідношення мономерних ланок у кополімері, визначене методом H^1 -ЯМР спектроскопії.

Таблиця 3.4.

Молекулярні маси комономерів та склад кополімерів при еквімолярному (1:1) складі вихідної суміші

Кополімер	M1 (BisAzm-R)	M2 (MMA)	Співвідношення у кополімері
MBisAzm-Cl:MMA	587	100	1:0,70
MBisAzm-H:MMA	519		1:0,68
MBisAzm-Nph:MMA	619		1:1,02
MBisAzm-CH ₃ :MMA	547		1:1,03
MBisAzm-OCH ₃ :MMA	579		1:1,09
MBisAzm-AAP:MMA	739		1:1

Як видно, у випадку мономера **MBisAzm-AP**, за обраних умов проведення процесу кополімеризації, практичне співвідношення фрагментів мономерних ланок у кополімері повністю співпадає з вихідним та становить 1:1. Також досить близьким до вихідного є співвідношення ланок у кополімері при кополімеризації з MMA мономеру **MBisAzm-OCH₃**, що свідчить про досить близькі активності комономерів.

Найбільше відхилення практичного співвідношення комономерів від вихідного (у два рази) спостерігається для мономеру **MBisAzm-Cl**.

Виходячи з співвідношення мономерних ланок у кополімері, було розраховано значення середньої молекулярної маси M_{Σ} ланки (Таблиця 3.5.), яке необхідне для подальшого розрахунку кінетичних параметрів кополімеризації. Значення M_{Σ} вираховується як сума добутків молекулярних мас комономерів на коефіцієнт, що відповідає вмісту мономерних ланок кожного з комономерів у полімерному ланцюзі. Так, для кополімеру з співвідношенням ланок x:y, значення M_{Σ} становить:

$$M_{\Sigma} = M_{mAzO} * x + M_{pAzO} * y$$

Таблиця 3.5.

Молекулярні маси мономерів, вихід полімеру, швидкість, приведена швидкість та сумарна константа швидкості термоініційованої радикальної кополімеризації MMA з мономерами **MBisAzm-H**, **MBisAzm-Nph**,

MBisAzm-Cl, MBisAzm-CH₃, MBisAzm-OCH₃, MBisAzm-AP (1:1)

Склад полімеризаційної суміші	М.М полімеризату.	Вихід за 250 хв, %	$V_p \times 10^5$, моль \times л ⁻¹ \times с ⁻¹	$V_{пр} \times 10^4$, с ⁻¹	$K_{\Sigma} \times 10^4$, л/моль \times с
MBisAzm-Cl:MMA	657	53	2,28	1,49	7,05
MBisAzm-H:MMA	587	54	2,62	1,54	7,25
MBisAzm-Nph:MMA	721	49	1,25	0,89	4,24
MBisAzm-CH ₃ :MMA	650	44	1,04	0,68	3,18
MBisAzm-OCH ₃ :MMA	688	45	1,95	1,34	6,32
MBisAzm-AP:MMA	839	43	1,37	1,15	5,43

Для одержаних кополімерів було виміряно значення температури склування $T_{скл}$ та молекулярно-масові параметри, які наведено у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6.

$T_{скл}$ та молекулярно-масові параметри для кополімерів **MBisAzm-H, MBisAzm-Nph, MBisAzm-Cl, MBisAzm-CH₃, MBisAzm-OCH₃, MBisAzm-AP з MMA**

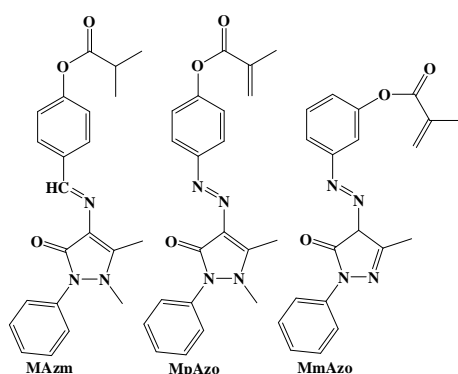
Кополімер	$T_{скл}$	M_n (kDa)	M_w (kDa)	Đ (M_w/M_n)
MBisAzm-Cl:MMA	109	>100000		-
MBisAzm-H:MMA	104	>100000		-
MBisAzm-Nph:MMA	131	>100000		-
MBisAzm-CH ₃ :MMA	102	11,39	21,28	1,87
MBisAzm-OCH ₃ :MMA	86	9,55	16,93	1,77
MBisAzm-AP:MMA	143	9,19	13,25	1,44

Як і у випадку гомополімерів, для кополімерів з підвищеним вмістом альдегідних груп, а саме **MBisAzm-Cl, MBisAzm-H** та **MBisAzm-Nph**, визначити точне значення молекулярно-масових параметрів не вдалось. Кополімери **MBisAzm-AP, MBisAzm-OCH₃** та **MBisAzm-CH₃** мають коефіцієнти полідисперсності менше 2, що свідчить про відносно вузький молекулярно-масовий розподіл. Як і у випадку гомополімерів, найменше значення коефіцієнту полідисперсності продемонстрував полімер на основі

MBisAzm-AP, маючи при цьому найнижчі показники значень молекулярних мас. Найбільші молекулярні маси мав кополімер на основі **MBisAzm-CH₃**.

Значення температур склування підвищились у середньому на 7-16° при переході від гомо- до кополімерів для всіх мономерів, окрім **MBisAzm-AP**, для якого $T_{\text{скл}}$ зменшилась на три градуси. Таким чином, можна припустити що гнучкість ланцюга у кополімері **MBisAzm-AP:MMA** відносно гомополімеру змінюється не суттєво у порівнянні з іншими гомо- та кополімерами даної серії.

3.3. Термоініційована радикальна гомополімеризація метакрилових похідних сполук, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент



Дослідження полімеризаційної здатності одержаних мономерів проводили шляхом вивчення кінетики їх гомополімеризації в 10 мас, % розчинах у ДМФА в присутності АІБН у атмосфері аргону дилатометричним методом.

Для оцінки впливу структурної ізомерії (*мета*- або *пара*-) та типу подвійного зв'язку (-N=N- або -N=CH-) на кінетичні параметри полімеризації було досліджено кінетику гомополімеризації мономерів, що містили 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент.

На Рис. 3.6, наведено кінетичні криві для мономерів з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом **MmAzo**, **MpAzo**, та **MAzm**.

Полімеризація всіх нових мономерів з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом відбувається зі швидкістю, що перевищує швидкість полімеризації метилметакрилату та до значних конверсій.

В таблиці 3.7. наведено кінетичні параметри процесу полімеризації, розраховані за кінетичними кривими гомополімеризації мономерів **M1**, **M2**,

МЗ та, для порівняння, кінетичні параметри полімеризації метилметакрилату.

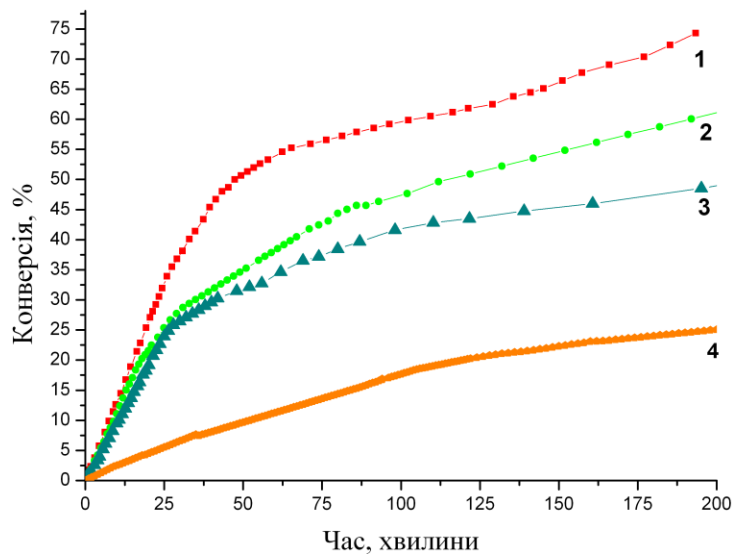


Рис. 3.6. Кінетичні криві гомополімеризації 10% розчинів метакрилатів у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН (Аргон), 1 – **MmAzo**, 2 – **MpAzo**, 3 – **MAzm**, 4 – **MMA**.

Таблиця 3.7.

Молекулярні маси мономерів, вихід полімеру, швидкість, приведена швидкість та сумарна константа швидкості терміноційованої радикальної полімеризації **MMA**, **ФМА** та мономерів **MmAzo**, **MpAzo**, та **MAzm**

Мономер	М.М.	Вихід за 200 хв, %	$V_p \times 10^5$, моль \times л $^{-1} \times$ с $^{-1}$	$V_{пр} \times 10^4$, с $^{-1}$	$K_{\Sigma} \times 10^4$, л/моль \times с
MMA	100	25	10,8	1,08	5,10
ФМА	162	-	3,70	0,61	11,05
MmAzo	375	75	6,21	2,25	10,59
MpAzo	376	61	5,07	1,91	8,99
MAzm	362	49	4,17	1,56	7,37

Мономери даної серії більш активні та мають більші значення K_{Σ} у порівнянні з біс-азометиновими мономерами, можливо завдяки більшій стеричній доступності метакрилового фрагмента.

Найбільші значення конверсій та кінетичних параметрів продемонстрував мономер **MmAzo**. Така полімеризаційна активність **MmAzo** у порівнянні з іншими мономерами може бути пов'язана зі ступенем спряження у молекулі. **MmAzo** – мономер, в якому полімеризаційно-здатний фрагмент розміщений у *мета*-положенні до хромофорної групи, а не у *пара*-

положенні, як у випадку **MpAzo** та **MAzm**. Також свій вплив може мати ступінь акцепторності фенілпіразол-3-онового фрагмента, а саме наявність або відсутність метильної групи при азоті гетеро циклу. Але ключову роль все таки зіграла саме відсутність супряження, адже значення K_{Σ} для **MmAzo** та фенілметакрилату (**ФМА**) майже співпадають.

АзOMETиновий мономер **MAzm** полімеризується з найменшою швидкістю. Це свідчить, що при переході від азобензенів до азометинів спостерігається негативний вплив типу фотохромного зв'язку (-N=N- або -N=CH-) на кінетичні параметри гомополімеризації. Це може бути пов'язано з тим, що фрагмент CH більш донорний, ніж =N-, тому знижує значення K_{Σ} .

Для одержаних полімерів було виміряно температури склування $T_{\text{скл}}$ та молекулярно-масові параметри, які наведено у таблиці 3.8.

Отримати молекулярно-масові характеристики вдалося лише для гомополімеру на основі **MAzm**. Гомополімер на основі *para*-заміщеного азобензолвмісного мономеру **MpAzo** виявився не розчинним у елюенті, а його *meta*-ізомер **MmAzo** скоріш за все взаємодіяв з матеріалом колонки, в результаті чого значень M_n , M_w та \bar{D} визначено не було. Значення молекулярно-масових параметрів для гомополімера на основі азометинвмісного мономеру **MAzm** дуже схожі на аналогічні показники для його біс-аналога **MBisAzm-AP**, хоча значення коефіцієнту полідисперсності дещо вищі.

Таблиця 3.8.

$T_{\text{скл}}$ та молекулярно-масові параметри для полімерів на основі мономерів **MmAzo**, **MpAzo**, та **MAzm**.

Мономер	$T_{\text{скл}}$	M_n (kDa)	M_w (kDa)	\bar{D} (M_w/M_n)
MmAzo	96	>100000		-
MpAzo	-	Не розчинний		-
MAzm	168	4,8	5,77	1,20

Температура склування гомополімеру *meta*-ізомерного **MmAzo** найнижча і становить 96°C. Для його *para*-заміщеного аналога **MPAzo** встановити $T_{\text{скл}}$ не вдалося, адже гомополімер деструктував (докладніше – Розділ 5) при температурі близько 185°C.

3.4. Термоініційована радикальна кополімеризація метакрилових похідних, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент, з метилметакрилатом

Кополімеризаційну здатність одержаних мономерів з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом досліджували за допомогою вивчення кінетики термоініційованої радикальної кополімеризації з метилметакрилатом у співвідношенні мономерів 1:1 (моль) в 10 мас. % розчинах у ДМФА в присутності АІБН у атмосфері аргону дилатометричним методом.

Кінетичні криві процесу кополімеризації мономерів **MmAzo**, **MPAzo**, та **MAzm** з **MMA** та гомополімеризації **MMA** наведено на Рис. 3.7.

З рисунку 3.7. видно, що процес кополімеризації відбувається зі значною швидкістю і до значних конверсій, та з більшою швидкістю ніж відбувається гомополімеризація **MMA**.

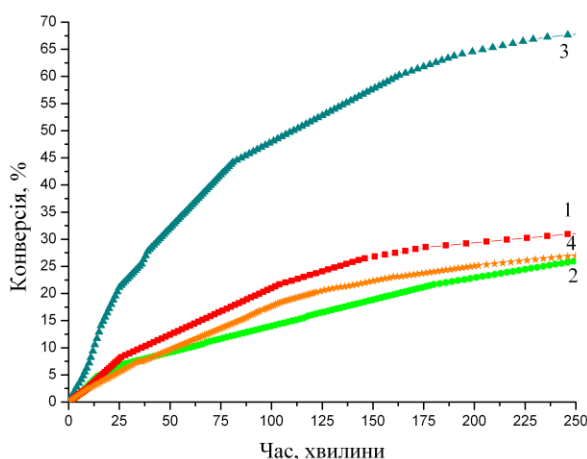


Рис. 3.7. Кінетичні криві кополімеризації 10% розчинів метакрилатів у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН (Аргон), 1 – **MmAzo**, 2 - **MPAzo**, 3 – **MAzm**, 4 – **MMA**.

Співвідношення мономерних ланок у полімерному ланцюгу не відповідає співвідношенню комономерів у реакційній суміші, хоча значення дуже близькі. Так, у Таблиці 3.9. наведено вихідне співвідношення

реагуючих компонентів та практичне співвідношення мономерних ланок у кополімері, визначене методом H^1 -ЯМР спектроскопії.

Таблиця 3.9.

Вихідне співвідношення реагуючих компонентів і практичне співвідношення фрагментів мономерних ланок у кополімері

Кополімер (1:1)	MMAZO (MNo)	MPAZO (MMA)	Співвідношення у кополімері
MmAzo:MMA	362	100	1:1,2
MpAzo:MMA	376		1:1,3
MAzm:MMA	375		1:1,3

Кінетичні параметри кополімеризації, наведені у Таблиці 3.10, свідчать що найбільш активним за даних умов є мономер **MAzm**, єдиний представник класу азометинових сполук у даній серії мономерів. Азо-мономери **MmAzo** та **MpAzo** продемонстрували майже вдвічі менші значення параметрів. При цьому зберіглась тенденція, відповідно до якої *meta*-заміщений ізомер **MmAzo** досягав більших значень конверсій, але швидкість на стаціонарній ділянці була меншою, ніж у випадку **MpAzo**.

Таблиця 3.10.

Молекулярні маси мономерів, вихід полімеру, швидкість, приведена швидкість та сумарна константа швидкості термоініційованої радикальної кополімеризації мономерів **MmAzo**, **MpAzo**, та **MAzm** з **MMA**

Склад полімеризаційної суміші	М.М поліме- ризату.	Вихід за 250 хв, %	$V_p \times 10^5$, моль \times л $^{-1} \times$ с $^{-1}$	$V_{пр} \times 10^4$, с $^{-1}$	$K_{\Sigma} \times 10^4$, л/моль \times с
MmAzo:MMA	482	31	0,94	0,45	2,14
MpAzo:MMA	506	26	1,10	0,56	2,62
MAzm:MMA	505	68	2,32	1,17	5,52

Кінетичні параметри кополімеризації, наведені у Таблиці 3.10, свідчать що найбільш активним за даних умов є мономер **MAzm**, єдиний представник

класу азометинових сполук у даній серії мономерів. Азо-мономери **MmAzo** та **MrAzo** продемонстрували майже вдвічі менші значення параметрів. При цьому зберіглась тенденція, відповідно до якої *meta*-заміщений ізомер **MmAzo** досягав більших значень конверсій, але швидкість на стаціонарній ділянці була меншою, ніж у випадку **MrAzo**.

Для одержаних кополімерів було виміряно значення температури склування $T_{\text{скл}}$ та молекулярно-масові параметри, які наведено у таблиці 3.11.

Таблиця 3.11.

$T_{\text{скл}}$ та молекулярно-масові параметри для кополімерів **MmAzo**, **MrAzo**, та **MAzm** з **MMA**

Кополімер	$T_{\text{скл}}$	M_n (kDa)	M_w (kDa)	Đ (M_w/M_n)
MmAzo:MMA	89	>100000		-
MrAzo:MMA	-	Не розчинний		-
MAzm:MMA	164	14,19	18,40	1,30

Як і у випадку гомополімерів, не вдалося визначити точні значення молекулярних мас та коефіцієнтів полідисперсності для кополімерів **MmAzo:MMA** (скоріше за все через взаємодію з матеріалом колонки) та **MrAzo:MMA** (через нерозчинність). У випадку кополімеру **MAzm:MMA** значення молекулярних мас зростають у більше ніж 3 рази у порівнянні з гомополімером. Зміни коефіцієнту полідисперсності при цьому незначні.

Температуру склування кополімеру **MrAzo:MMA** не вдалося визначити через деструкцію при $\sim 185^\circ\text{C}$ (докладніше – Розділ 5). Значення $T_{\text{скл}}$ для кополімерів **MmAzo:MMA** та **MAzm:MMA** зменшуються на $4-5^\circ$ відносно відповідних гомополімерів.

3.5. Розрахунок відносних констант кополімеризації та параметрів Q та e Алфрея-Прайса для мономеру **MAzm**

Для розрахунку відносних констант кополімеризації r_1 та r_2 та

параметрів Q та e схеми Алфрея-Прайса було досліджено кополімеризацію мономерів **MAzm** та **MMA** у різних мольних співвідношеннях. Полімеризацію проводили у ДМФА при 80°C в атмосфері аргону у присутності ініціатора АІБН (1% мас.). Час полімеризації підбирали таким чином, щоб вихід кополімеру становив до 10%. Після цього розчин охолоджували, висаджували полімер у етанол та відфільтровували. Очищали кополімер двократним переосадженням з ДМФА у спирт. Слід відмітити, що розрахувати дані параметри можна і теоретично, але важливо мати саме експериментальні значення для підбору найбільш підходящих базисів для розрахунку [269].

Склад кополімерів розраховували за даними ПМР спектрів. Для розрахунку складу співставляли інтегральну інтенсивність сигналу при 9,52 м.ч., що відповідає протонам імінного зв'язку $-CH=N-$ мономеру **MAzm**, та сигналу при 3,60 м.ч., що відповідає протонам естерної метильної групи **MMA**. У Таблиці 3.12. наведено виходи кополімерів, час проведення полімеризації, вихідні співвідношення ко-мономерів та розраховані співвідношення мономерних ланок у кополімері **MAzm:MMA**.

Таблиця 3.12.

Виходи кополімерів, час проведення полімеризації, вихідні співвідношення комономерів та розраховані співвідношення мономерних ланок у кополімері **MAzm:MMA**.

Вихідне співвідношення комономерів	Час проведення полімеризації, хв	Вихід полімеру, %	Співвідношення мономерних ланок у кополімері
3:1	15	11	3:1,95
2:1	16	14	2:1,29
1:1	17	20,6	1:1,05
1:2	18	14	1:1,66
1:3	20	9,6	1:2,69

Для розрахунку констант кополімеризації r_1 та r_2 було використано метод Файнмана-Росса. Виходячи з вихідних мольних співвідношень мономерів f_1 та мольних часток в мономерних ланок у кополімері F_1 було побудовано пряму в координатах x – y , де:

$$y = r_2 - r_1 * x$$

$$y = \frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1};$$

де

$$x = \left(\frac{f_1}{1-f_1} \right)^2 * \frac{1-F_1}{F_1}$$

f_1 – мольна частка мономера **M3** у вихідній суміші; F_1 – мольна частка мономера у кополімері.

Для розрахунку констант полімеризації r_1 та r_2 розрахунковим методом використовували рівняння складу кополімеру

$$[M_1]/[M_2] * ([m_2]/[m_1] - 1) = -r_1 * ([M_1]/[M_2])^2 * [m_2]/[m_1] + r_2,$$

$$\text{де } y = [M_1]/[M_2] * ([m_2]/[m_1] - 1) \text{ і } x = ([M_1]/[M_2])^2 * [m_2]/[m_1]$$

Відрізок, який відсікається на вісі ординат, дорівнює r_2 , а тангенс кута нахилу прямої дорівнює r_1 .

Розраховані відповідно до рівняння Файнмена-Росса параметри наведено у Таблиці 3.13.

Таблиця 3.13.

Параметри для розрахунку констант кополімеризації з **MMA** для мономеру **MAzm**

Співвідношення комономерів	$f = M_1/M_2$	$F = m_1/m_2$	$f^2/(1-f)^2 * (1-F)/F$	$f(1-2F)/(1-f)F$
MAzm:MMA=3:1	0.75	0.665	4,53383	-1,48872
MAzm:MMA=2:1	0.66	0.59	2,61856	-0,59222
MAzm:MMA=1:1	0.5	0.49	1,04082	0,04082
MAzm:MMA=1:2	0.33	0.37	0,41306	0,34611
MAzm:MMA=1:3	0.25	0.3	0,25926	0,44444

На Рис.3.8. зображено діаграму залежності складу кополімеру від складу суміші мономерів, а на Рис. 3.9. - криву для визначення констант

кополімеризації.

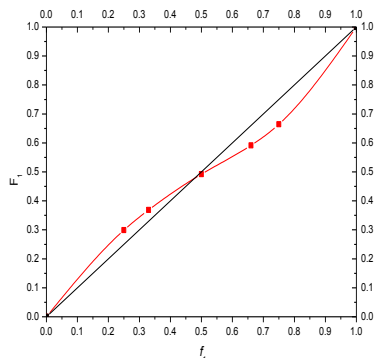


Рис. 3.8. Діаграма залежності “миттєвого” складу кополімеру MAzm:MMA від складу мономерної суміші.

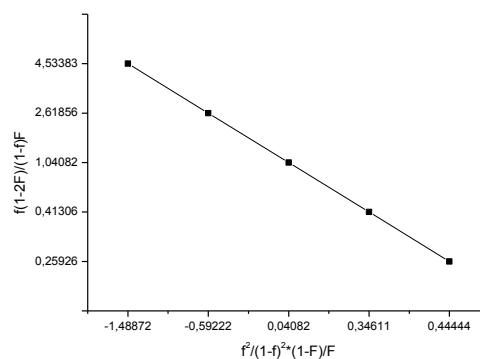


Рис.3.9. Графік для визначення констант r_1 та r_2 за методом Файнмена-Росса для кополімеризації мономера MAzm з MMA.

Після розрахунку значень сталих кополімеризації були розраховані параметри Альфрея-Прайса, а саме резонансний фактор Q та полярний фактор e .

Для комономеру MMA значення параметрів були взяті з літературних даних та приймалися рівними $Q=0.74$ та $e=0.4$. Одержані значення параметрів наведено в Таблиці 3.14. Значення, отримані розрахунковим методом і методом Файнмена-Росса майже співпадають.

Метод Файнмена-Росса:

$$r_1=0.44 \quad r_2=0.54$$

$$Q=1.6 \quad e=2.22$$

Розрахунковий метод:

$$r_1=0.43 \pm 0.02 \quad r_2=0.54 \pm 0.02$$

$$Q=1.62 \quad e=2.3$$

Таблиця 3.14.

Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 , а також параметри активності Q та полярності e в системі MAzm:MMA

Шифр мономеру	Метод Файнмена-Росса		Розрахунковий метод		r_1*r_2	$1/r_2$	Q	e
	r_1	r_2	r_1	r_2				
MAzm	0,44	0,54	0,43±0,02	0,54±0,02	0,23	1,85	1,6	2,22

Як видно з таблиці 3, значення зворотної константи $1/r_2$, показує, що мономер MA_{zm} активно приєднуються до радикала MMA. Значення добутку $r_1 \cdot r_2$ говорить про значну схильність азометину до чергування з ланками MMA. Одержані данні свідчать про можливість отримання кополімерів нових метакрилатів азометинів з вініловими мономерами заданого складу.

3.6. Експериментальна частина

3.6.1. Методика дилатометричного дослідження кінетики термоініційованої гомополімеризації

Можливість застосування дилатометричного методу для дослідження кінетики полімеризації базується на зменшенні об'єму реакційної суміші (усадка, або ж контракція) під час полімеризації внаслідок різниці між значеннями об'єму розчинів мономеру та полімеру. Контракція пропорційна виходу полімеру, який визначають гравіметричним методом. Метод дилатометричного дослідження кінетики полімеризації являється ідеальним для цієї мети, так як дозволяє працювати з дуже малими кількостями мономерів та швидкими процесами, а також визначати навіть невелику ($\sim 0,01\%$) ступінь перетворення мономера.

Дилатометри об'ємом 2-3 мл. виготовлені з термостійкого скла, калібрували заздалегідь (константа дилатометра відповідає кількості мілілітрів розчину у одній поділці катетометра). Дилатометр вміщували в сорочку, що термостатувалась та була з'єднана з ультратермостатом "U-15" (термостатуюча рідина - дистильована вода). Нестабільність робочої температури не перевищувала $+0,1^\circ\text{C}$. Температуру води в сорочці, що термостатувалась, контролювали за допомогою термометру типу ТЛ-6 з точністю до $+0,1^\circ\text{C}$ з врахуванням поправки, що вказана в атестаті. Виміри контракцій робили за допомогою катетометру "КМ-8" з точністю до 0,001 мм. Виміри часу робили за допомогою секундоміру. Похибка вимірювань за 30 хвилин не перевищувала 1 секунди.

В пікнометрі готували розчин мономеру, куди вміщували мономер (у випадку гомополімеризації) або суміш мономеру та метилметакрилату (у випадку кополімеризації), які зважували з точністю до 0,0001 г, а також ініціатор (АІН) в кількості 1% від маси мономеру або суміші мономерів, відповідно. Ініціатор АІН попередньо очищали перекристалізацією з етанолу. При 20°C вміст доводили до риски попередньо очищеним диметилформамідом. Результуючий розчин у всіх випадках був 10%-им. Розчин переносили в дилатометр за допомогою довгої воронки. Дилатометр підєднували до вакуумного насосу та до балону з аргоном через трьохходовий кран. Вміст дилатометра спочатку вакуумували, а потім заповнювали аргоном. Процес повторювали три-чотири рази, останньою стадією було заповнення дилатометра аргоном.

Підготовлений дилатометр термостатували при 20°C і брали за допомогою катетометра відрахунок значень за меніском та найближчою рискою. Після цього дилатометр закріплювали у сорочці, що термостатувалась, і де попередньо була досягнута необхідна робоча температура (80°C), та за допомогою катетометра спостерігали за термічним розширенням розчину мономеру в дилатометрі. Після закінчення термічного розширення, яке, зазвичай, триває близько 2-3 хвилин, вмикали секундомір. Значення, які відповідають місцю розташуванню меніску відносно шкали катетометра, фіксували з інтервалом 1 хвилина на початку вимірювань, поступово збільшуючи до 2, 5 та 10 хвилин при зменшенні контракції.

Після останнього зафіксованого значення дилатометр швидко поміщали у холодну воду для зупинки процесу полімеризації. Після охолодження розчину вміст дилатометра кількісно переносили в стакан з осаджувачем. Розчин відстоювали, осад відфільтровували через завчасно висушений та зважений скляний фільтр Шотта (16 пор) і сушили у вакуумній сушильній шафі при $T=50^{\circ}\text{C}$ до постійної ваги. За виходом полімеру, який визначили гравіметрично, розраховували конверсію в часі експерименту.

3.6.2. Розрахунок складу кополімерів за даними ПМР-спектроскопії

^1H -ЯМР спектри було записано на спектрометрі “Varian Mercury -400” у дейтерованому розчиннику ДМСО- d_6 відносно тетраметилсилану як внутрішнього стандарту. Загальна методика визначення складу кополімерів за спектрами ^1H -ЯМР була зроблена по аналогії з наведеною в роботі [270].

Сигнал естерних метильних протонів метилметакрилатного фрагмента проявляються в ПМР спектрі полімеру в області близько 3,5-3,6 м.ч. у вигляді синглету (інтегральна площа S_1). Сигнали протонів імінної групи знаходяться при 8,40-8,45 м.ч. також у вигляді синглету (інтегральна площа S_2). Таким чином трьом протонам метильної групи для MMA фрагменту відповідає інтегральна площа S_1 , тоді як одному протону азометинового фрагмента відповідає інтегральна площа S_2 . Отже, трьом метильним протонам досліджуваного мономеру відповідає інтегральна площа $3 \times S_2$. Враховуючи, що співвідношення мономерів в кополімері відповідає співвідношенню інтенсивностей інтегральних кривих, які віднесено до одного протону в кожному з мономерів, можна розрахувати склад кополімеру. Тобто, співвідношення протонів може бути описано відповідно до формули:

$$S_1/3 - S_2$$

за умови, що S_2 дорівнює 1 (для мономеру MAzm). У випадку мономерів біс-азометинів на 3 протони метильної групи припадає 2 протони іміногрупи (у випадку, коли у процесі полімеризації не відбувається її руйнування) або 4 протони метиленових груп при 4,3 м.ч. (якщо має місце деструкція імінного зв'язку). Тоді формула матиме вигляд:

$$S_1/3 - S_2/2$$

Для розрахунку співвідношення мономерних ланок у азо-кополімері розрахунок ведеться відносно ароматичних протонів. Сигнали ароматичних протонів знаходяться у вигляді мультиплетів в інтервалі 6,7-8,7 м.ч.

(загальна інтегральна площа S_2). Трьом протонам метильної групи для MMA фрагменту відповідає інтегральна площа S_1 , а одному протону ароматичної системи відповідає інтегральна площа $S_2/9$, де 9 - загальна кількість ароматичних протонів. Отже загальний вигляд формули буде наступним:

$$S_1/3 - S_2/9$$

3.6.3. Визначення стаціонарної швидкості полімеризації та K_Σ

Для кінетичних досліджень реакції полімеризації зручним є визначення швидкості полімеризації при невеликій конверсії мономеру за умов стаціонарності процесу. Швидкість полімеризації V_p визначали за тангенсом кута нахилу прямої залежності кількості мономеру, що заполімеризувався (конверсія) від часу на стаціонарній ділянці кінетичної кривої при конверсії мономеру менше за 10%:

$$V_p = -dM/dt = -\delta M/\delta t = \Delta U\% \cdot [M]/100 \cdot \Delta t,$$

де $[M]$ - концентрація мономеру а $\Delta U\%$ і Δt – залежність конверсії від часу відповідно, де Δt в (с),

Приведену швидкість розраховували як добуток молекулярної маси мономерної ланки (М.м.) на швидкість полімеризації V_p , що дозволяє врахувати вплив розміру мономеру на швидкість полімеризації:

$$V_{np} = V_p \cdot M.m.$$

Сумарну константу швидкості полімеризації K_Σ визначали за формулою:

$$K_\Sigma = V_p / [M] [I]^n$$

де $[I]$ та $[M]$ – мольні концентрації ініціатору та мономеру, n - порядок реакції за ініціатором, який вважали рівним 0,5. Порядок реакції за мономером вважали рівним одиниці.

3.6.4. Методика розрахунку відносних констант кополімеризації r_1 та r_2 та параметрів Q та e схеми Алфрея-Прайса

Відносні константи кополімеризації розраховували за методом Файнмена-Росса.

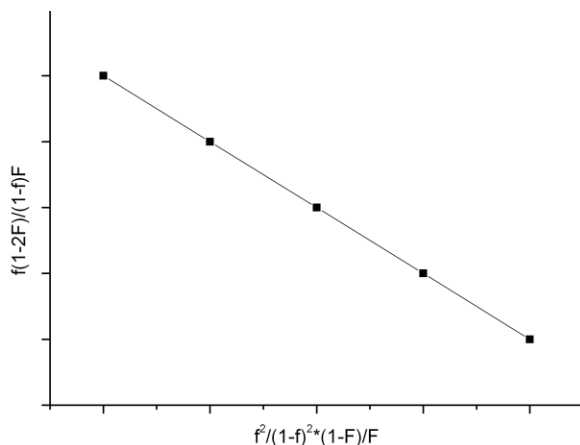
$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$

Рівняння розв'язується графічно. В наведеному рівнянні

$$F = \frac{M_1}{M_2} \text{ - мольне співвідношення мономерів у вихідній суміші,}$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} \text{ - мольне співвідношення їх ланок у кополімері.}$$

Для розв'язання будують пряму в координатах $x - y$. Значення r_2 знаходять за відрізком, що відсікається на осі y , r_1 розраховується як тангенс кута нахилу побудованої прямої. За рівнянням Алфрея-Прайса, використовуючи



розраховані значення відносних констант кополімеризації r_1 та r_2 для пари мономер : метилметакрилат, використовуючи відомі для метилметакрилату значення параметрів $Q_2=0.74$ та $e_2=0.4$ було розраховано параметри Q_1 та e_1

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} * \exp[-e_1 e_1 - e_2]$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} * \exp[-e_2 e_2 - e_1]$$

3.6.5. Визначення молекулярних мас та температур склування полімерів

Термічні властивості одержаних полімерів були визначені за допомогою методу ДСК з використанням системи термоаналізуючого калориметру Mettler Toledo DSC 1 STARe та газоаналізатору GC200. Температури склування були визначені як максимум піку на термограмі при нагріванні 20 К за хвилину.

Значення середньочислової молекулярної маси (M_n) та полідисперсності (D) полімеру були визначені за допомогою ГПХ. Комплекс установки для визначення значень середньочислової молекулярної маси та полідисперсності складався з насосу Waters 515 HPLC pump, з Agilent 1260 Autosampler та з модуля колонкового клапану Varian ProStar 500. Останній складався з трьох колонок Waters - Styragel Guard Column, 20 μm , 4.6 mm \times 30 mm, Styragel HR3, 5 μm , 7.8 mm \times 300 mm and Styragel HR4E, 5 μm , 7.8 mm \times 300 mm. Детектування на виході з колонки проводилось за допомогою Varian ProStar 325 UV-Vis detector (довжина хвилі для детектування – 290 нм) та диференційного детектора показника заломлення Wyatt Optilab rEX. Рухома фаза — ТГФ зі швидкістю потоку 1,0 мл/хв (35°C). Система була відкалібрована з використанням стандартних зразків поліметилметакрилату з молекулярними масами від 1120 до 138600 г/моль. Перед ін'єкцією зразки доводили до концентрації близько 5 мг/мл та фільтрували через нейлонові фільтри з розміром пор 0,45 мкм.

РОЗДІЛ 4

ДОВЕДЕННЯ БУДОВИ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК СПЕКТРАЛЬНИМИ МЕТОДАМИ

4.1. Спектральні дослідження похідних 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі) пропан-2-олів та їх метакрилових похідних

4.1.1. Доведення будови за допомогою H^1 -ЯМР- спектроскопії

У випадку гідроксильних похідних сигнал протонів $-OH$ групи знаходиться переважно в області 5,33-5,42 м.ч. Виключенням слугують лише **Bis-H** (5.16 м.ч.), **Bis-OCH₃** (5.10 м.ч.) та азометин **BisAzm-AP** (5.16 м.ч.).

Характерним для гідроксильних похідних є досить близьке положення сигналів протонів $-CH_2-$ та $-CH-$ груп. Майже у всіх випадках вони зливаються у мультиплет в області 4.13-4.25 м.ч. При ацилюванні гідроксильної групи відбувається зміщення сигналу протонів $-CH-$ групи у область 5.58-5.51 м.ч., а у випадку **MBis-OCH₃** – 5.39 м.ч. Сигнали протонів $-CH_2-$ групи спостерігаються при 4.45-4.41 м.ч. (крім 4.01 м.ч. у випадку **MBis-OCH₃** та 4.15 м.ч. у випадку **MBisAzm-AP**) у вигляді дублетів або мультиплетів. Для мономера **MBisAzm-CH₃** характерне розділення сигналу протонів двох $-CH_2-$ груп на два дублет при 4.40 м.ч. та мультиплет при 4.17 м.ч.

Сигнал протону $-CH=N-$ групи для азометинів коливається у діапазоні 8.41-8.44 м.ч. у випадку нейтральних або донорних замісників у 4,4'-положенні, та в області 8.46-8.54, у випадку акцепторних замісників та нафталіну. Суттєво відрізняється значення сигналу протону **BisAzm-AP** - 9.51 м.ч., що близьке до значення сигналу протону альдегідної групи **Bis-CHO** - 9.89 м.ч.

Сигнали протонів ароматичних систем знаходяться у області 7.84-7.03 м.ч. у випадку **BisAzm-AP**, нейтральних або донорних замісників у 4,4'-положенні, та у області 8.31-7.07 м.ч., у випадку акцепторних замісників та нафталіну.

Протони $\text{CH}_2=$ групи метакрилатного фрагменту дають два синглети в області 6.12–6.09 м.ч. та 5.68–5.65 м.ч. Синглет протонів метакрилатного метилу знаходиться близько 1.95–1.93 м.ч.

Хімічні зсуви протонів вихідних сполук та їх метакрилових похідних наведено у Таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Хімічні зсуви протонів вихідних сполук, 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно) метил) фенокси) пропан-2-олів та їх метакрилових похідних

Шифр сполуки	Сигнали протонів у ^1H-ЯМР спектрі (400 MHz, DMSO d-6)
Bis-H	7.23 (s, 4H, Ar), 6.90 (s, 6H, Ar), 5.28 (s, 1H, -OH), 4.17 (t, 1H, CH), 4.03 (m, 4H, CH_2)
Bis-CHO	9.89 (s, 2H, COH), 7.85-7.83 (d, 4H, Ar), 7.13-7.11 (d, 4H, Ar), 5.44 (d, 1H, -OH), 4.23 (s, 1H, CH), 4.19 (m, 4H, CH_2)
Bis-OCH₃	6.85-6.82 (d, 4H, Ar), 6.79-6.76 (d, 4H, Ar), 5.10-5.08 (d, 1H, -OH), 4.00 (m, 1H, CH), 3.93 (m, 4H, CH_2), 3.72 (s, 6H, OCH_3)
BisAzm-H	8.41 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.84 (d, 4H, Ar), 7.34 (t, 5H, Ar), 7.15 (t, 5H, Ar), 7.05 (d, 4H, Ar), 5.33 (s, 1H, OH), 4.19 (m, 5H, $2\text{CH}_2 + \text{CH}$)
BisAzm-CH₃	8.42 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.84-7.82 (d, 4H, Ar), 7.16-7.14 (d, 4H, Ar), 7.07 (t, 8H, Ar), 5.36 (s, 1H, OH), 4.23-4.13 (m, 5H, $2\text{CH}_2 + \text{CH}$), 2.36 (s, 6H, CH_3)
BisAzm-OCH₃	8.44 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.84-7.82 (d, 4H, Ar), 7.18-7.16 (d, 4H, Ar), 7.05-7.03 (d, 4H, Ar), 6.90-6.88 (d, 4H, Ar), 5.37 (s, 1H, OH), 4.23 (s, 1H, CH), 4.19-4.13 (m, 4H, CH_2), 3.80 (s, 6H, OCH_3)
BisAzm-Cl	8.43 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.86-7.84 (d, 4H, Ar), 7.35-7.33 (d, 4H, Ar),

	7.18-7.16 (d, 4H, Ar), 7.06-7.04 (d, 4H, Ar), 5.33 (d, 1H, OH), 4.24 (s, 1H, CH), 4.22-4.13 (m, 4H, CH ₂)
BisAzm-COCH₃	8.46 (s, 2H, CH=N), 7.97-7.95 (d, 4H, Ar), 7.90-7.88 (d, 4H, Ar), 7.24-7.22 (d, 4H, Ar), 7.09-7.07 (d, 4H, Ar), 5.38 (s, 1H, OH), 4.24 (s, 1H, CH), 4.21-4.12 (m, 4H, CH ₂), 2.57 (s, 6H, CH ₃)
BisAzm-NO₂	8.51 (s, 2H, CH=N), 8.26-8.24 (d, 4H, Ar), 7.92-7.90 (d, 4H, Ar), 7.36-7.34 (d, 4H, Ar), 7.11-7.09 (d, 4H, Ar), 5.42 (d, 1H, OH), 4.20 (m, 5H, 2CH ₂ +CH)
BisAzm-Nph	8.54 (s, 2H, CH=N), 8.31-8.29 (d, 2H, Ar), 7.99-7.97 (d, 4H, Ar), 7.85-7.83 (d, 2H, Ar), 7.69-7.68 (d, 2H, Ar), 7.48-7.46 (m, 6H, Ar), 7.13-7.07 (m, 6H, Ar), 5.38 (d, 1H, OH), 4.22 (s, 1H, CH), 4.20-4.18 (m, 4H, CH ₂)
BisAzm-AP	9.51 (s, 2H, CH=N), 7.77-7.75 (d, 4H, Ar), 7.50-7.47 (t, 4H, Ar), 7.40-7.38 (d, 4H, Ar), 7.33-7.31 (t, 2H, Ar), 7.02-7.00 (d, 4H, Ar), 5.16 (s, 1H, OH), 4.22 (s, 1H, CH), 4.16-4.14 (m, 4H, CH ₂), 3.15 (s, 6H, CH ₃), 2.47 (s, 6H, CH ₃),
MBis-H	7.35 (d, 4H, Ar), 7.01 (m, 6H, Ar), 6.26 (s, 1H, =CH ₂), 5.71 (s, 1H, =CH ₂), 5.58 (s, 1H, CH), 4.41 (s, 4H, CH ₂), 2.1 (s, 3H, CH ₃)
MBis-CHO	9.85 (s, 2H, COH), 7.85-7.83 (d, 4H, Ar), 7.14-7.12 (d, 4H, Ar), 6.09 (s, 1H, =CH ₂), 5.65 (s, 1H, =CH ₂), 5.54 (s, 1H, CH), 4.43 (s, 4H, CH ₂), 1.93 (s, 3H, CH ₃)
MBis-OCH₃	6.84-6.80 (d, 8H, Ar), 6.08 (s, 1H, =CH ₂), 5.64 (s, 1H, =CH ₂), 5.39 (s, 1H, CH), 4.01 (d, 4H, CH ₂), 3.71 (s, 6H, OCH ₃), 1.92 (s, 3H, CH ₃)
MBisAzm-H	8.43 (s, 2H, CH=N), 7.87 (d, 4H, Ar), 7.35 (t, 5H, Ar), 7.15 (t, 5H, Ar), 7.07 (d, 4H, Ar), 6.12 (s, 1H, =CH ₂), 5.67 (s, 1H, =CH ₂), 5.54 (s, 1H, CH), 4.41 (d, 4H, CH ₂), 1.95 (s, 3H, CH ₃)
MBisAzm-CH₃	8.41 (s, 2H, CH=N), 7.84-7.82 (d, 4H, Ar), 7.14-7.12 (d, 4H, Ar), 7.05-7.07 (t, 8H, Ar), 6.12 (s, 1H, =CH ₂), 5.65 (s, 1H, =CH ₂), 5.54

	(s, 1H, CH), 4.40-4.41 (d, 2H, CH ₂), 4.17-4.15 (m, 2H, CH ₂), 2.36 (s, 6H, CH ₃), 1.95 (s, 3H, CH ₃)
MBisAzm-OCH₃	8.48 (s, 2H, CH=N), 7.86-7.84 (d, 4H, Ar), 7.21-7.19 (d, 4H, Ar), 7.09-7.07 (d, 4H, Ar), 6.93-6.91 (d, 4H, Ar), 6.11 (s, 1H, =CH ₂), 5.68 (s, 1H, =CH ₂), 5.54 (s, 1H, CH), 4.41 (m, 4H, CH ₂), 3.80 (s, 6H, OCH ₃), 1.94 (s, 3H, CH ₃)
MBisAzm-Cl	8.46 (s, 2H, CH=N), 7.87-7.85 (d, 4H, Ar), 7.37-7.35 (d, 4H, Ar), 7.20-7.18 (d, 4H, Ar), 7.09-7.07 (d, 4H, Ar), 6,11 (s, 1H, =CH ₂), 5,67 (s, 1H, =CH ₂), 5,54 (s, 1H, CH), 4.41 (d, 4H, CH ₂), 1,94 (s, 3H, CH ₃)
MBisAzm-Nph	8.55 (s, 2H, CH=N), 8.30-8.29 (d, 2H, Ar), 8.00-7.98 (d, 4H, Ar), 7.86-7.84 (d, 2H, Ar), 7.69-7.68 (d, 2H, Ar), 7.48-7.46 (m, 6H, Ar), 7.15-7.08 (m, 6H, Ar),), 6,14 (s, 1H, =CH ₂), 5,69 (s, 1H, =CH ₂), 5,58 (s, 1H, CH), 4.45 (d, 4H, CH ₂), 1,96 (s, 3H, CH ₃)
MBisAzm-AP	9.50 (s, 2H, CH=N), 7.77-7.75 (d, 4H, Ar), 7.51-7.49 (t, 4H, Ar), 7.38-7.36 (d, 4H, Ar), 7.33-7.31 (t, 2H, Ar), 7.03-7.01 (d, 4H, Ar), 6.11 (s, 1H, =CH ₂), 5.66 (s, 1H, =CH ₂), 5.51 (s, 1H, CH), 4.16-4.14 (m, 4H, CH ₂), 2.46 (s, 6H, CH ₃), 1.93 (s, 3H, CH ₃)

4.1.2. Доведення будови азометинів за допомогою ІЧ-спектроскопії

Характеристичні смуги поглинання, що мають відповідати коливанням –ОН групи, явно зміщені в область 3480-3366 см⁻¹, що дозволяє припустити наявність поліасоціатів. Лише у випадку **Bis-H** можна говорити про димерну структуру молекули, так як смуга –ОН зв'язку спостерігається при 3518 см⁻¹.

При менших значеннях частот можна спостерігати мало інтенсивні смуги, що належать валентним коливанням С-Н у –СН₂– та >СН– груп в області 2944-2920 см⁻¹ та 2881-2844 см⁻¹, відповідно. Деформаційні коливання зв'язків С-Н у випадку вторинної >СН– групи спостерігаються в інтервалі 1322-1294 см⁻¹.

Наявність естерної функціональної групи обумовлює появу в спектрах як вихідних сполук, так і мономерів, смуг, що проявляються в діапазонах $1049-1006\text{ см}^{-1}$ (середньої інтенсивності), які обумовлені валентними коливаннями зв'язків C-O-C.

Ароматичне кільце в у всіх сполуках **BisAzm**-серії проявляється наступними характеристичними смугами:

- $3072-3020\text{ см}^{-1}$ (малої інтенсивності), відповідає валентним коливанням $=\text{C}-\text{H}$ зв'язків ароматичного кільця;

- $1620-1590\text{ см}^{-1}$ (середньої інтенсивності), яку пов'язують із площинним коливанням скелету $\text{C}=\text{C}$, але в даному випадку смуга не може бути ідентифікована на фоні смуги коливань зв'язків іміно-групи $\text{C}=\text{N}$;

- $1512-1506\text{ см}^{-1}$ (середньої інтенсивності), яку пов'язують із площинним коливанням ароматичного скелету $\text{C}=\text{C}$;

- $1134-1108\text{ см}^{-1}$ (середньої інтенсивності) відповідає плоским деформаційним коливанням зв'язків C-H у 1,4 заміщених ароматичних системах;

- $854-820\text{ см}^{-1}$ (середньої інтенсивності) відповідає неплоским деформаційним коливанням зв'язків C-H у 1,4 заміщених ароматичних системах;

- 692 см^{-1} (середньої інтенсивності) відповідає плоским деформаційним коливанням зв'язків C-H у монозаміщених ароматичних системах (**Bis-H** та **BisAzm-H**).

Супряжені кільця нафталінових систем для **BisAzm-Nph** та його мономеру спричиняють появу слабкої смуги близько 776 см^{-1} , що відповідає деформаційним коливанням зв'язків C-H ароматичної системи.

Наявність замісників у *пара*-положенні до іміно-групи також може бути визначена за допомогою характеристичних смуг у спектрі. Це можуть бути або коливання зв'язків $\text{C}=\text{O}$ групи альдегідів та кетонів (1680 см^{-1} для **Bis-CHO** та 1676 см^{-1} для **BisAzm-COCH₃**), або валентними коливаннями C-H у

Ar-OCH₃ та Ar-CH₃ групах (2881 см⁻¹ для **Bis-OCH₃**, 2838 см⁻¹ для **BisAzm-OCH₃** та 2914 см⁻¹ для **BisAzm-CH₃**), або ж смугами коливань гетеро атомів (688 см⁻¹ для **BisAzm-Cl** та 1572 см⁻¹ для **BisAzm-NO₂**).

Іміно-групу можна легко ідентифікувати по досить інтенсивним сигналам при 1606-1598 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням зв'язків CH=N групи.

Присутність метакрилоїльного фрагменту в мономерах обумовлює появу смуг карбонільної групи, кон'югованої з подвійним C=C зв'язком. Карбонільна група в ІЧ спектрах має одну смугу поглинання, обумовлену валентними коливаннями ν (C=O). В насичених естерах ν (C=O) знаходиться в області 1720-1750 см⁻¹, проте наявність спряження повинно знижувати цю частоту на 10-20 см⁻¹. Тому в ІЧ спектрі мономерів до ν (C=O) можна віднести інтенсивну смугу поглинання при 1718-1716 см⁻¹. Також характеристичною є поява смуги малої інтенсивності при 1420-1424 см⁻¹, яку пов'язують із площинним деформаційним коливанням зв'язків CH₂ групи в системі CR₁R₂=CH₂ та смуг малої інтенсивності при 948-944 см⁻¹, які відповідають позаплощинним деформаційним коливанням зв'язків C-H в системі CR₁R₂=CH₂, тобто в метакриловому фрагменті мономерів.

В спектрах всіх мономерів проявляються валентні коливання зв'язків =C-H ароматичного кільця в інтервалі 3070-3038 см⁻¹. При менших значеннях частот спостерігаються дві малоінтенсивні смуги, що належать валентним симетричним та антисиметричним коливанням зв'язків C-H у -CH₃- та -CH₂- групах в області 2856-2888 см⁻¹ та 2920-2930 см⁻¹, відповідно.

Характеристичні частоти коливань функціональних груп вихідних сполук та їх метакрилових похідних наведено у Таблиці 4.2.

Таблиця 4.2.

Характеристичні частоти коливань функціональних груп вихідних сполук, 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно) метил)фенокси) пропан-2-олів та їх метакрилових похідних

Шифр сполуки	Частоти коливань функціональних груп
Bis-H	3518 (O-H), 3062 (Ar ν), 2944 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2874 (>CH- ацикл. ν), 1322 (>CH- ацикл. δ), 1118 (монозаміщена Ar, C-H δ), 1034 (етерна C-O-C ν), 752 (Ar-O δ), 692 (монозаміщена Ar, C-H δ)
Bis-CHO	3488 (O-H), 3072 (Ar ν), 2936 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2844 (>CH- ацикл. ν), 2760 (альдегід CH ν), 1680 (C=O ν), 1316 (>CH- ацикл. δ), 1134 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1006 (етерна C-O-C ν), 900 (альдегід CH δ), 832 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
Bis-OCH₃	3494 (O-H), 3069 (Ar ν), 2936 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2881 (Ar-OCH ₃ , -CH ₃ ν_s), 2837 (>CH- ацикл. ν), 1294 (>CH- ацикл. δ), 1119 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1049 (етерна C-O-C ν), 829 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
BisAzm-H	3474 (O-H), 3056 (Ar ν), 2934 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2878 (>CH- ацикл. ν), 1606 (CH=N ν), 1306 (>CH- ацикл. δ), 1108 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1036 (етерна C-O-C ν), 832 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 692 (монозаміщена Ar, C-H δ)
BisAzm-CH₃	3480 (O-H), 3020 (Ar ν), 2936 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2914 (Ar-CH ₃ , C-H ν_{as}), 2876 (>CH- ацикл. ν), 1606 (CH=N ν), 1308 (>CH- ацикл. δ), 1110 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1036 (етерна C-O-C ν), 836 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
BisAzm-OCH₃	3450 (O-H), 3066 (Ar ν), 2938 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2878 (>CH- ацикл. ν), 2838 (Ar-OCH ₃ , -CH ₃ ν_s), 1606 (CH=N ν), 1302 (>CH- ацикл. δ), 1110 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1032 (етерна C-O-C ν), 838 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
BisAzm-Cl	3438 (O-H), 3042 (Ar ν), 2936 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2876 (>CH- ацикл. ν), 1604 (CH=N ν), 1308 (>CH- ацикл. δ), 1094 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1038 (етерна C-O-C ν), 840 (1,4-заміщена

	Ar, C-H δ), 688 (C-Cl ν)
BisAzm-COCH₃	3466 (O-H), 3038 (Ar ν), 2938 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2876 (>CH- ацикл. ν), 1676 (C=O ν), 1604 (CH=N ν), 1306 (>CH- ацикл. δ), 1268 (Арилалкілкетон), 1108 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1034 (етерна C-O-C ν), 840 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
BisAzm-NO₂	3410 (O-H), 3070 (Ar ν), 2928 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2876 (>CH- ацикл. ν), 1600 (CH=N ν), 1572 (-NO ₂ ν_{as}), 1340 (-NO ₂ ν_s), 1310 (>CH- ацикл. δ), 1110 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1038 (етерна C-O-C ν), 854 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
BisAzm-Nph	3438 (O-H), 3038 (Ar ν), 2936 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2878 (>CH- ацикл. ν), 1602 (CH=N ν), 1306 (>CH- ацикл. δ), 1110 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1040 (етерна C-O-C ν), 776 (Nph, C-H δ)
BisAzm-AP	3366 (O-H), 3060 (Ar ν), 2920 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2876 (>CH- ацикл. ν), 2814 (N-CH ₃ , -CH ₃ ν_{as}), 1646 (C=O ν), 1604 (CH=N ν), 1594 (-N=N-), 1300 (>CH- ацикл. δ), 1104 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1034 (етерна C-O-C ν), 832 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
MBis-H	3062 (Ar ν), 2936 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2880 (>CH- ацикл. ν), 1720 (C=O ν), 1498 (CR ₁ R ₂ =CH ₂ , CH ₂ δ), 1115 (монозаміщена Ar, C-H δ), 1046 (етерна C-O-C ν), 756 (Ar-O δ), 692 (монозаміщена Ar, C-H δ)
MBis-CHO	3074 (Ar ν), 2930 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2832 (>CH- ацикл. ν), 2740 (альдегід CH ν), 1722 (C=O ν), 1690 (C=O ν), 1428 (CR ₁ R ₂ =CH ₂ , CH ₂ δ), 1312 (>CH- ацикл. δ), 1160 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1038 (етерна C-O-C ν), 946 (C=CH ₂ , C-H δ), 832 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
MBis-OCH₃	3047 (Ar ν), 2936 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2835 (>CH- ацикл. ν), 1722 (C=O ν), 1428 (CR ₁ R ₂ =CH ₂ , CH ₂ δ), 1294 (>CH- ацикл. δ), 1162 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1046 (етерна C-O-C ν), 835 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)

MBisAzm- H	2930 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2852 (>CH- ацикл. ν), 1720 (C=O ν), 1602 (CH=N ν), 1310 (>CH- ацикл. δ), 1108 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1040 (етерна C-O-C ν), 832 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 694 (монозаміщена Ar, C-H δ)
MBisAzm- CH₃	3020 (Ar ν), 2922 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2874 (>CH- ацикл. ν), 2856 (Ar-CH ₃ , C-H ν_{as}), 1718 (C=O ν), 1598 (CH=N ν), 1420 (CR ₁ R ₂ =CH ₂ , CH ₂ δ), 1304 (>CH- ацикл. δ), 1096 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1016 (етерна C-O-C ν), 944 (C=CH ₂ , C-H δ), 820 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
MBisAzm- OCH₃	3066 (Ar ν), 2930 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2876 (>CH- ацикл. ν), 2836 (Ar-OCH ₃ , -CH ₃ ν_s), 1716 (C=O ν), 1606 (CH=N ν), 1424 (CR ₁ R ₂ =CH ₂ , CH ₂ δ), 1294 (>CH- ацикл. δ), 1108 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1034 (етерна C-O-C ν), 948 (C=CH ₂ , C-H δ), 838 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)
MBisAzm- Cl	2930 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2852 (>CH- ацикл. ν), 1718 (C=O ν), 1604 (CH=N ν), 1308 (>CH- ацикл. δ), 1090 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1046 (етерна C-O-C ν), 836 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 686 (C-Cl ν)
MBisAzm- Nph	3046 (Ar ν), 2928 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2874 (>CH- ацикл. ν), 1718 (C=O ν), 1602 (CH=N ν), 1304 (>CH- ацикл. δ), 1110 (1,4-заміщена Ar, C-H δ), 1040 (етерна C-O-C ν), 774 (Nph, C-H δ)
MBisAzm- AP	2928 (-CH ₂ - ацикл. ν_{as}), 2852 (>CH- ацикл. ν), 1718 (C=O ν), 1654 (C=O ν), 1608 (CH=N ν), 1596 (-N=N-), 1300 (>CH- ацикл. δ), 1040 (етерна C-O-C ν), 834 (1,4-заміщена Ar, C-H δ)

4.1.3. Дослідження фотохімічних властивостей за допомогою УФ-спектроскопії

УФ-спектри азометинів є інформативними в середньо- та довгохвильовій області області поглинання.

Взагалі, електронні спектри ароматичних основ Шиффа характеризуються наявністю в основному двох областей поглинання в короткохвильовій області (близько 250 нм) - інтенсивне поглинання, яке відповідає за π - π^* перехід в ароматичній системі, та в довгохвильовій (300-500 нм) - слабка смуга, що приписується n - π^* переходу. Введення азометинової групи в ароматичну систему викликає батохромний зсув смуг, що відповідають π - π^* переходу.

УФ-спектри всіх одержаних сполук знімали в розчинах ТГФ, ДХЕ чи ацетонітрилі в кварцевих кюветах товщиною 1 см при 293 К в діапазоні довжин хвиль 200-800 нм. Концентрації азометинів коливались від $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л до 5×10^{-5} моль/л. Максимум поглинання для синтезованих сполук знаходиться в області 273 – 350 нм.

Спектри поглинання усіх синтезованих біс-азометинів наведено на рис. 4.1.

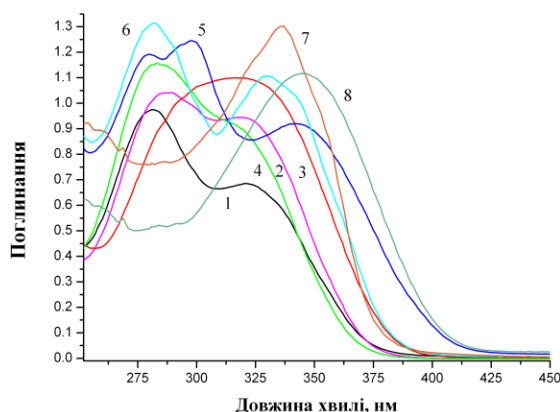


Рис. 4.1. Спектри поглинання розчинів біс-азометинів ($C = 1,25 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ. 1-BisAzm-CH₃, 2-BisAzm-COCH₃, 3-BisAzm-H, 4-BisAzm-Cl, 5-BisAzm-Nph, 6-BisAzm-OCH₃, 7-BisAzm-AP, 8- BisAzm-NO₂

Для дослідження кінетики фотоіндукованої ізомеризації використовували свіжоприготовані розчини азометинів у таких розчинниках, як ДХЕ та ТГФ.

Фотоіндуковану ізомеризацію біс-азометину без замісників **BisAzm-H** вивчати у розчині ТГФ при опроміненні світлом з довжиною хвилі 254 нм. (Рис. 4.2). Розчин опромінювали протягом 5 хвилин, після чого спостерігали за темновим процесом. Збільшення оптичної густини на довжині хвилі 242 нм та зменшення в діапазоні 285 -375 нм змін можна пояснити переходом від *E-E* форми до *E-Z* форми.

Після припинення опромінення ще 20 хвилин спостерігається зменшення оптичної густини на довжині хвилі 285 нм, що свідчить або про інерційний процес ізомеризації або руйнування імінного зв'язку. Через місяць було знято спектри цього ж розчину.

Як видно з Рис. 4.3., при стоянні у темному місці, навіть у випадку неопроміненого розчину помітно зміни спектрів поглинання (крива 2). Таку поведінку можна пояснити можливим процесом руйнування імінного зв'язку. Розчин азометину, що був опромінений, не зазнав реверсивних процесів, як очікувалось. Це може свідчити про фотоіндуковану деструкцію імінного зв'язку по аналогії з деструкцією у процесі полімеризації, швидкість якої вища при опроміненні розчинів.

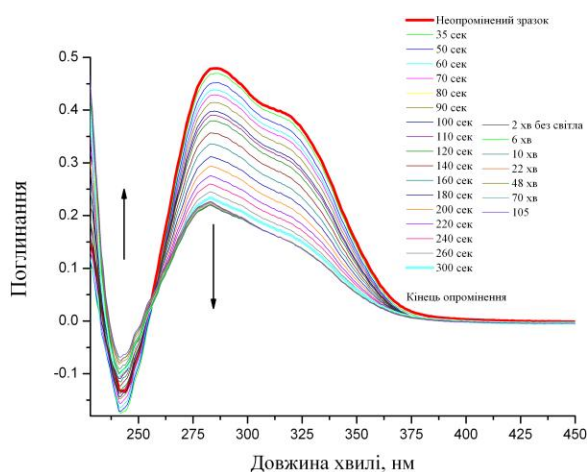


Рис. 4.2. Спектри поглинання розчину **BisAzm-H** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

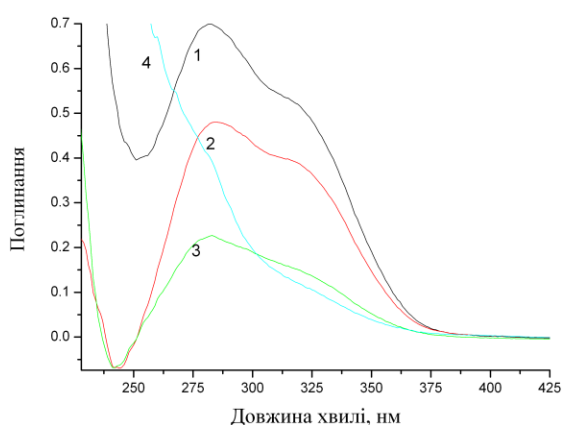


Рис. 4.3. Спектри поглинання розчину **BisAzm-H** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ: 1. Свіжоприготований розчин; 2. Розчин після місяця стояння у темному місці, неопромінений; 3. Свіжоприготований розчин після 5 хв. опромінювання; 4. Розчин після місяця стояння у темному місці, опромінений

Кінетику фотоізомеризації азометину **BisAzm-CH₃** вивчали також у ТГФ при опроміненні світлом з довжиною хвилі 254 нм (Рис 4.4.).

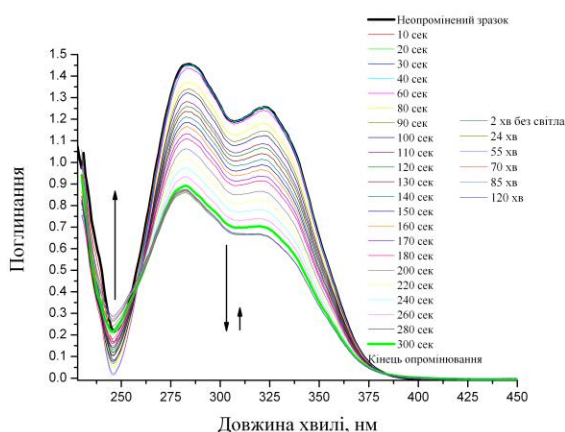


Рис. 4.4. Спектри поглинання розчину **BisAzm-CH₃** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

У порівнянні з незаміщеним **BisAzm-H** спостерігається більш чітке розділення максимумів. При опроміненні світлом з довжиною хвилі 254 нм протягом перших 30-40 хвилин спостерігається повільний процес зменшення поглинання у максимумах при 285 та 322 нм. Після цього починається більш швидкий процес, що супроводжується такими ж змінами у спектрі поглинання.

Після припинення опромінення, як і у випадку **BisAzm-H**, спочатку має місце інерційний процес. Через 20 хв. спостерігається процес, який можна було б вважати *Z-E* ізомеризацією, але відсоток молекул, що повернулися до вихідного стану настільки мізерний, що їм можна знехтувати.

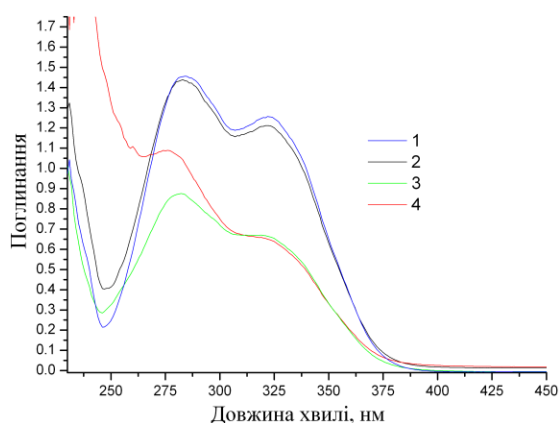


Рис. 4.5. Спектри поглинання розчину **BisAzm-CH₃** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ: 1. Свіжоприготований розчин; 2. Розчин після місяця стояння у темному місці, неопромінений; 3. Свіжо приготований розчин після 5 хв. опромінювання; 4. цей розчин після місяця стояння у темному місці.

Через місяць після опромінювання розчин було досліджено повторно. Зміна спектрів поглинання неопроміненого розчину азометину **BisAzm-CH₃** (Рис 4.5.) відносно свіжо приготованого незначна у порівнянні з азометаном **BisAzm-H** (Рис 4.3.). Незначна зміна спектрів поглинання розчину при тривалому стоянні може свідчити про стабілізуючу дію донорного замісника

на азометин у розчині за умови відсутності збуджуючих факторів, таких як опромінення.

Фотоіндуковану ізомеризацію сполуки **BisAzm-OCH₃** вивчати у розчині ТГФ, порівнюючи вплив двох довжин хвиль опромінювання – 254 нм (спектри на Рис.4.6) та хвилі 390 нм (спектри на Рис.4.7).

Процес дії світла на розчин сполуки **BisAzm-OCH₃** супроводжується зниженням інтенсивності поглинання у області максимумів (272 та 332 нм) та зростання у області 254 нм. До певного моменту спостерігається ізобестична точка, яка вказує на проходження саме процесу фотоізомеризації. Після 6 хвилин опромінювання розчину ТГФ (Рис 4.6.) ізобестична точка зникає, що свідчить про початок процесу деструкції.

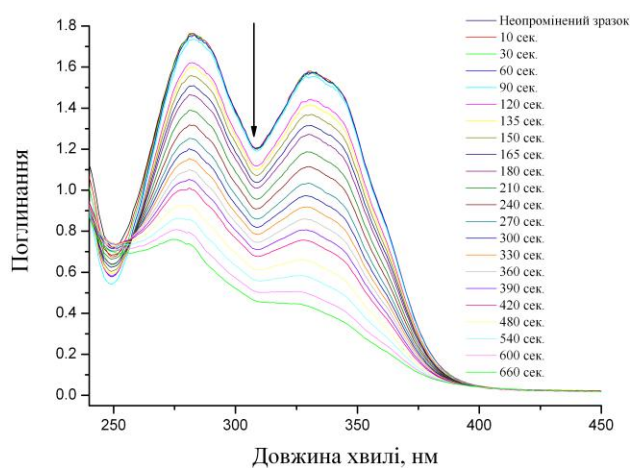


Рис. 4.6. Спектри поглинання розчину **BisAzm-OCH₃** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

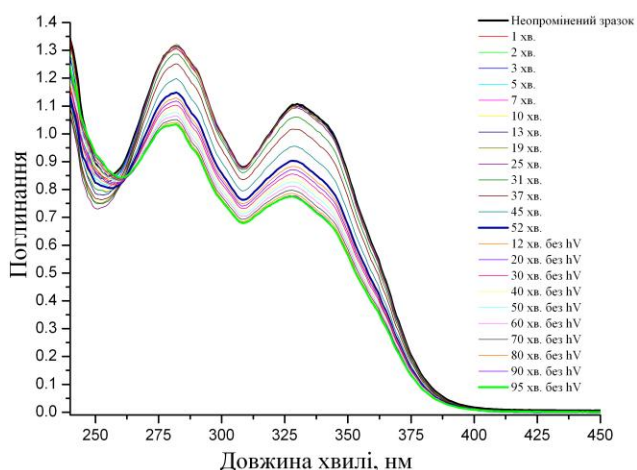


Рис. 4.7. Спектри поглинання розчину **BisAzm-OCH₃** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм

Аналогічним є процес ізомеризації сполуки **BisAzm-OCH₃** у розчині ТГФ при опроміненні на довжині хвилі 390 нм. Так, протягом 52 хвилин опромінення спостерігається наявність ізобестичної точки, а після закінчення опромінювання - тільки процес деструкції. Причиною такої поведінки може

бути те, що опромінення на довжині хвилі 390 нм, на відміну від 254 нм, призводить тільки до переходу молекул речовини в перший збуджений стан.

Біс-азометин **BisAzm-Cl** досліджували у розчинах ДХЕ та ТГФ. На Рис 4.8. наведено кінетику фотоіндукованої ізомеризації при опроміненні світлом з довжиною хвилі випромінювання 390 нм у розчині ДХЕ. Спостерігається два максимуми поглинання – при 280 нм та 332 нм. Під час опромінення розчину оптична густина у максимумі при 280 нм зростає, процес також супроводжується гіпсохромним зсувом максимуму до 268 нм. Оптична густина у максимумі при 332 нм зменшується та спостерігається батохромний зсув до 353 нм.

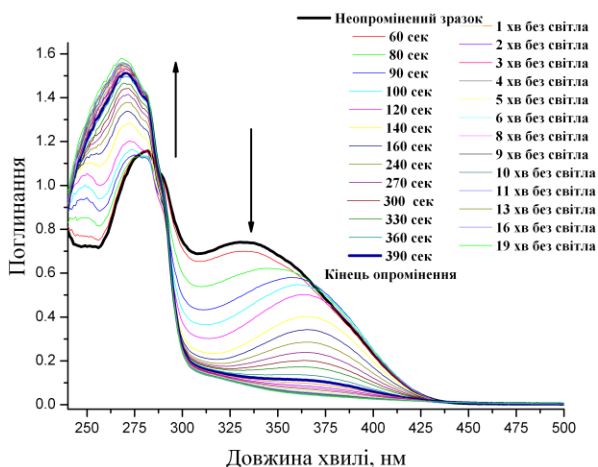


Рис. 4.8. Спектри поглинання розчину **BisAzm-Cl** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ДХЕ після закінчення опромінення УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

Таким чином, при дії світла з довжиною хвилі 254 нм відбувається фотоліз розчину сполуки **BisAzm-Cl** в ДХЕ, який проходить з меншою швидкістю при вимкненні світла.

При опроміненні розчину **BisAzm-Cl** у ТГФ світлом з довжиною хвилі випромінювання 390 нм змін у спектрі не спостерігалось.

Фотоіндуковану ізомеризацію **BisAzm-Nph** вивчали у розчинах ТГФ при опроміненні світлом з довжиною хвилі 254 нм (Рис. 4.9).

У спектрах **BisAzm-Nph** спостерігається 3 максимуми поглинання – 280, 300 та 343 нм. При опроміненні на довжині хвилі 254 нм спостерігається зменшення оптичної густини у всіх трьох максимумах.

Після 6 хвилин опромінювання спостерігали за зворотнім процесом (Рис. 4.10.). Як видно, спочатку відбувається різке зниження значення оптичної

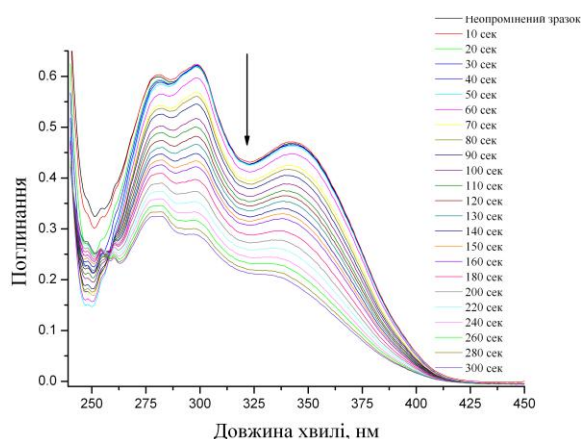


Рис. 4.9. Спектри поглинання розчину **BisAzm-Nph** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

густини при 280 нм та зростання при 343 нм. Після чого значення оптичної густини при 343 нм поступово зростає, у той час, як при 280 нм лишається майже незмінним.

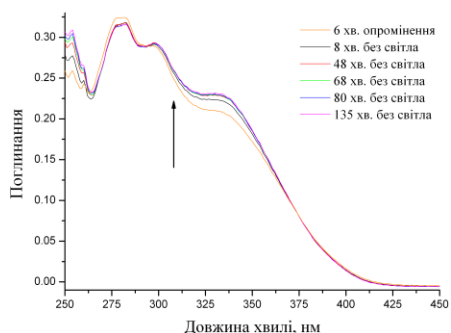


Рис. 4.10. Спектри поглинання розчину **BisAzm-Nph** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ після закінчення опромінення УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

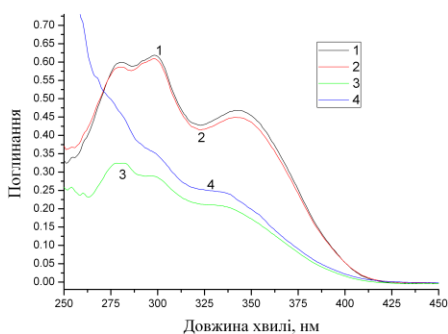


Рис. 4.11. Спектри поглинання розчину **BisAzm-Nph** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ: 1. Свіжоприготований розчин; 2. Розчин після місяця стояння у темному місці, неопромінений; 3. Свіжоприготований розчин після 5 хв. опромінювання; 4. Цей розчин після місяця стояння у темному місці.

Через місяць були повторно записані спектри поглинання неопромінених та опромінених розчинів. Неопромінений розчин майже не зазнав змін в результаті стояння, у той час як у випадку раніше опроміненого розчину відбувся значний фотоліз.

Спектри поглинання розчину сполуки **BisAzm-COCH₃** у ТГФ характеризуються одним максимумом поглинання при 318 нм.

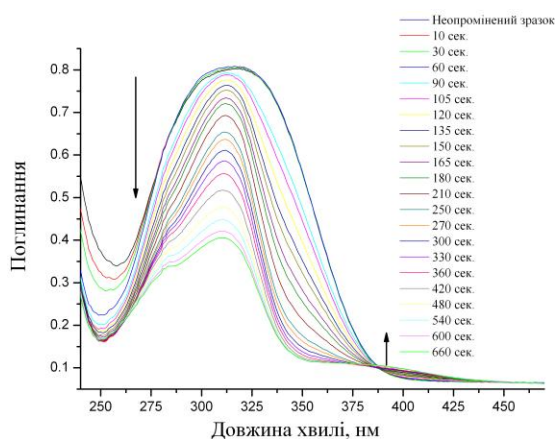


Рис. 4.12. Спектри поглинання розчину **BisAzm-COCH₃** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

При опроміненні світлом з довжиною хвилі 254 нм, через 11 хвилин після початку опромінювання можна спостерігати зміщення максимуму поглинання з 318 нм до 310 нм, а також появу другого максимуму поглинання при 282 нм. При цьому ізобестична точка спостерігається до кінця опромінення, що може свідчити про те, що дана сполука з акцепторним замісником менше схильна до швидкого фотолізу, ніж біс-азометини з донорними замісниками.

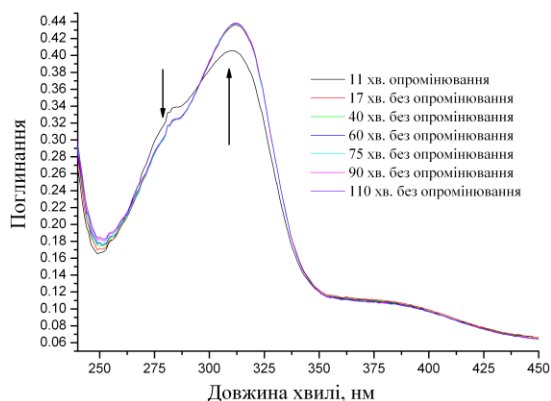


Рис. 4.13. Спектри поглинання розчину **BisAzm-COCH₃** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ після закінчення опромінення УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

Після закінчення опромінення спостерігався зворотній процес реізомеризації (Рис. 4.13), який за годину пройшов на 7,7%, а за 110 хвилин - на 8,2%. Час напівреакції становив 514 секунд. При повторному записі спектрів поглинання через 2 дні, як і у попередніх випадках, було зафіксовано відсутність спектрів, які б відповідали *E,E*-формі. Спектри свідчили про проходження деструкції біс-азометину.

У випадку дії світла на розчин сполуки **BisAzm-AP** у ТГФ спостерігається один максимум поглинання, як видно на Рис. 4.14

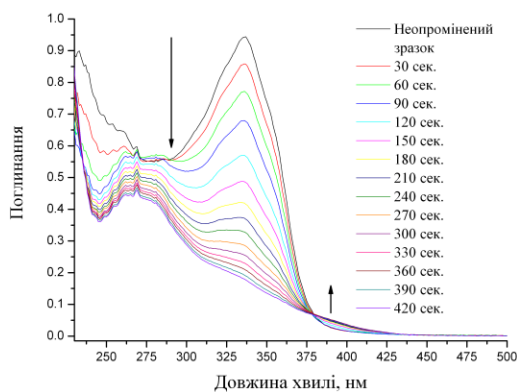


Рис. 4.14. Спектри поглинання розчину **BisAzm-AP** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

Майже повністю фотоіндукована ізомеризація відбувається за 7 хв. Спостерігається зростання інтенсивності у області 380-425 нм та її падіння у максимумах поглинання – при 265 та 336 нм.

Після закінчення опромінювання зразка спостерігали за змінами спектрів. Видно, що не спостерігається збільшення інтенсивності на довжині хвилі 337 нм, що свідчить про те, що ці зміни не є процесом *Z,E*-ізомеризації. (Рис 4.15).

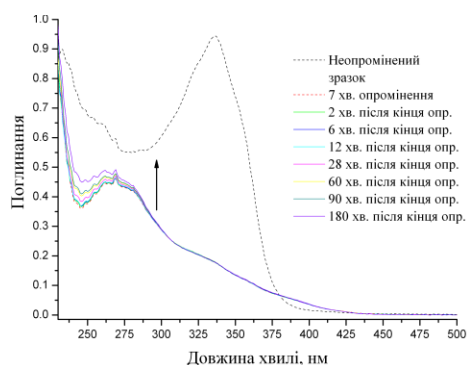


Рис. 4.15. Спектри поглинання опроміненого розчину **BisAzm-AP** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ після вимкнення світла.

Спектри поглинання розчину **BisAzm-AP** у ДХЕ мають інший вигляд, що видно з Рис.4.16.

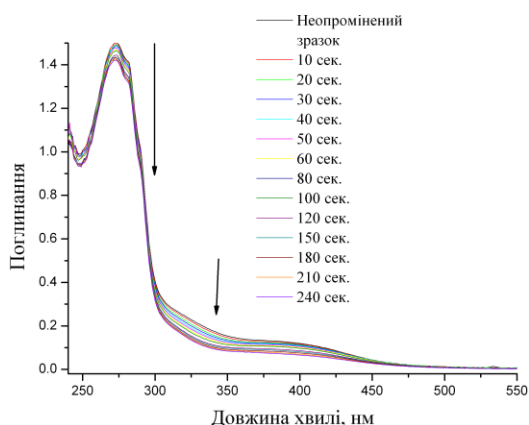


Рис. 4.16. Спектри поглинання розчину **BisAzm-AP** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) ДХЕ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм.

Чітко виражений у спектрах розчинів у ТГФ максимум поглинання при 336 нм відсутній. Під час опромінення світлом спостерігається зниження

інтенсивності поглинання як у максимумі при 273 нм, так і у області 390-450 нм, де присутній слабо виражений максимум поглинання.

Кінетику фотоіндукованої ізомеризації **BisAzm-NO₂** було вивчено у розчинах ДХЕ при опроміненні світлом з максимумом випромінення 390 нм. Протягом першого часу спостерігавлось поступове зменшення інтенсивності поглинання у максимумі (350 нм) та зростання при 275 нм, чітко видно ізобестичну точку при 295 нм (Рис.4.17).

Після вимкнення світла зменшення інтенсивності поглинання у максимумі та зростання при 275 нм все ще спостерігається, але ізобестична точка змістилась у 325 нм. Це може свідчити про перехід від ізомеризації до деструкції.

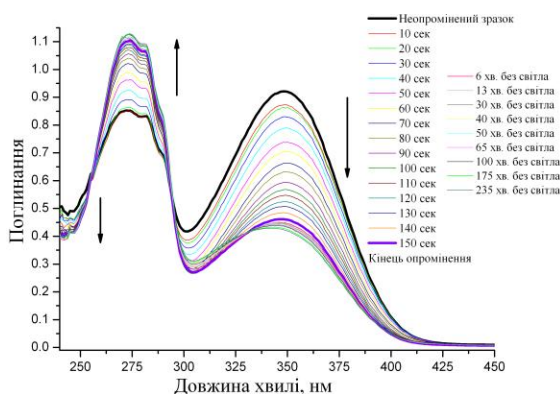


Рис. 4.17. Спектри поглинання розчину **BisAzm-NO₂** ($C = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм.

Кінетику фотоіндукованої ізомеризації було також досліджено в плівках на прикладі сполуки **BisAzm-NO₂**. Плівка була полита з 10%-го розчину азометину з ДХЕ та висушена протягом 3 днів у сушильній шафі при температурі 70°C. Як джерело опромінювання було обрано світлом з максимумом випромінення 390 нм. Відстані від джерела опромінювання до зразка становила 1 см.

При дії світла спостерігалось зменшення інтенсивності поглинання у максимумі при 390 нм та збільшення у максимумі при 300 нм (Рис.4.18).

Уже через тиждень після проведення експерименту спостерігалась повна ре-ізомеризація сполуки **BisAzm-NO₂**, що було видно з спектрів поглинання (Рис. 4.19, стартова лінія). Повторне опромінення плівки провели через 2

тижні після першого з метою перевірки циклічності та відтворюваності результатів. Джерело опромінювання лишилось тим самим.

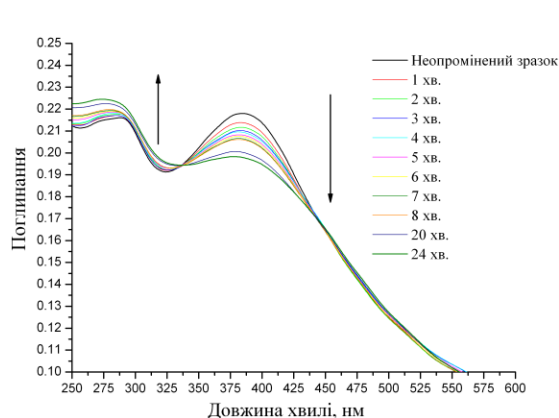


Рис. 4.18. Спектри поглинання плівки сполуки **BisAzm-NO₂** при опроміненні світлом з довжиною хвилі 390 нм.

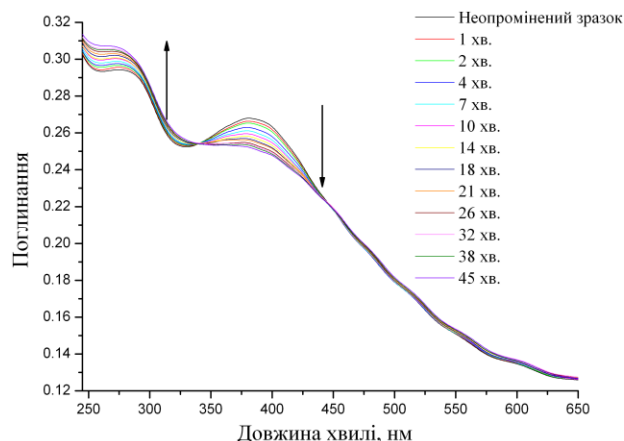


Рис. 4.19. Спектри поглинання плівки сполуки **BisAzm-NO₂** при опроміненні світлом з довжиною хвилі 390 нм (повторено через 2 тижні).

Відразу було записано спектри поглинання плівки сполуки **BisAzm-NO₂** після вимкнення світла. Як видно з Рис. 4.20, уже за годину процес реізомеризації пройшов на 42%.

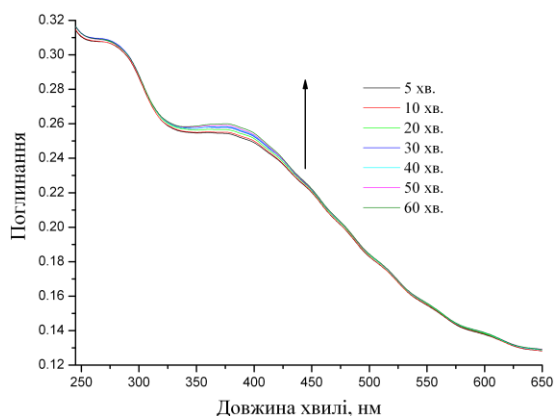


Рис. 4.20. Спектри поглинання опроміненої плівки сполуки **BisAzm-NO₂** після вимкнення світла.

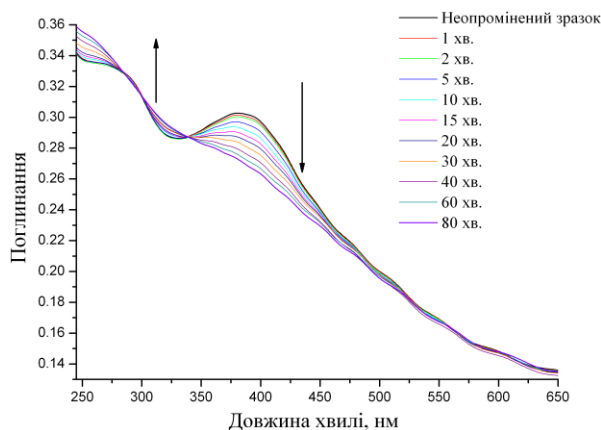


Рис. 4.21. Спектри поглинання плівки сполуки **BisAzm-NO₂** при опроміненні світлом з довжиною хвилі 254 нм (повторено через півтора року).

Але з часом швидкість зворотного процесу зменшувалась. Так, через 2 місяці після першого експерименту швидкість ре-ізомеризації через годину після закінчення опромінювання становила вже 27% замість 42%, а через 4 місяці – 14,5%.

При опромінювання зразка через півтора року після його приготування як джерело опромінювання використовували світло з максимум випромінювання становить 254 нм. На Рис.4.21. видно, що опромінення плівки світлом з довжиною хвилі 254 нм призводить до більш глибокої *E-Z* ізомеризації, ніж у випадку використання світла з довжиною хвилі 390 нм. Це пояснюється тим, що сполука краще поглинає світло з довжиною хвилі 254 нм (максимум у спектрі поглинання **BisAzm-NO₂**), ніж з довжиною хвилі 390 нм (плече у спектрі поглинання **BisAzm-NO₂**).

Зворотній процес значно сповільнився у порівнянні з тим, як він відбувався у випадку свіжополитих плівок. Як видно з Рис.4.22, через 2 дні після закінчення опромінювання ре-ізомеризація пройшла на 10,5%, через тиждень – на 21%, через місяць – на 36%.

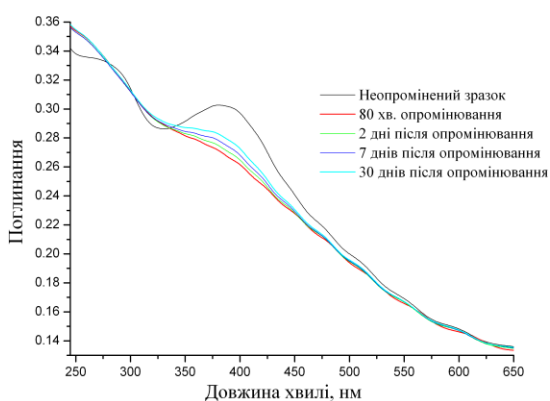


Рис. 4.22. Спектри поглинання опроміненої плівки сполуки **BisAzm-NO₂** після вимкнення світла.

Плівку кополімеру **MBisAzm-AP-MMA** опромінювали світлом з довжинами хвилі 390 та 254 нм. При опроміненні світлом з довжиною хвилі 390 нм спектральних змін майже не відбувалось. А при використанні джерела з довжиною хвилі 254 нм відбувалась фотоізомеризація (Рис. 4.23.). Час, необхідний для повного повернення до вихідного спектру поглинання плівки кополімеру (*E,E*-ізомеру), становив 5 днів.

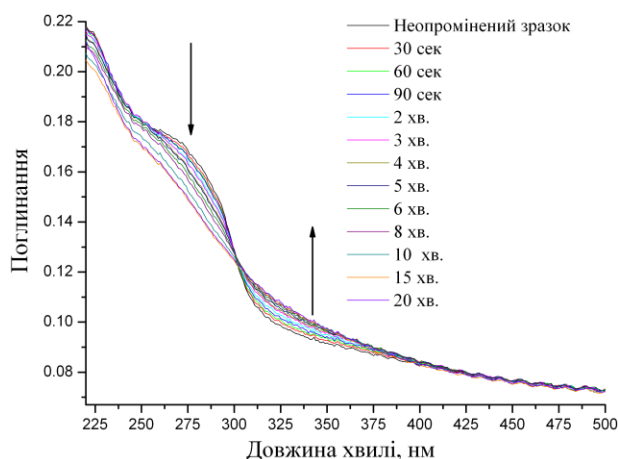


Рис. 4.23. Спектри поглинання плівки кополімеру **MBisAzm-AP-MMA** при опроміненні світлом з довжиною хвилі 254 нм

Для перевірки того, чи відбувається насправді ізомеризація біс-азометинів під дією світла, чи відразу спостерігається процес фотолізу,

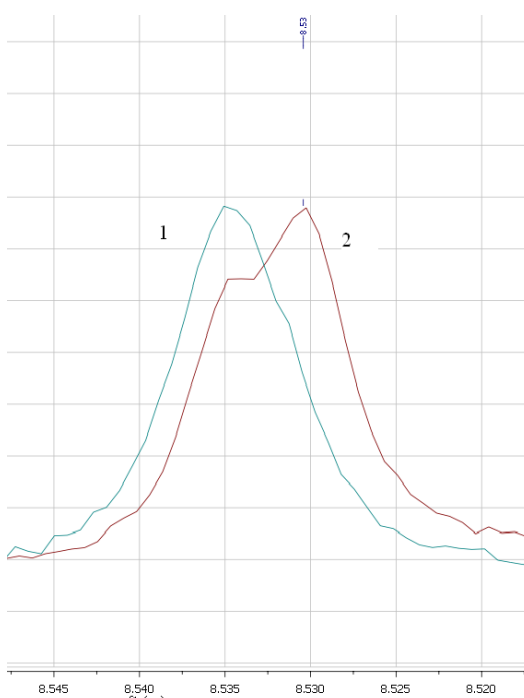


Рис. 4.24. Фрагмент спектрів ПМР до та після опромінення розчину **BisAzm-Cl** у ДМСО- d_6 .

помилково прийнятий за ізомеризацію, було проведено додаткові дослідження з використанням методу ПМР-спектроскопії.

Було знято ПМР-спектри свіжоприготованих розчинів біс-азометинів **BisAzm-H**, **BisAzm-OCH₃** та **BisAzm-Cl** у ДМСО- d_6 , після чого їх опромінювали повним спектром лампи ДРШ-500 протягом двох годин та повторно знімали ПМР спектр. Сигнал, що відповідав протону імінної групи, змістився від 8,53 до 8,54 м.ч., що свідчить про *E-Z*-ізомеризацію.

Сигналів, протонів альдегідної групи у спектрі не спостерігалось. Через 24 години знову було знято спектри ПМР усіх трьох розчинів. Сигнал імінного протону знаходився при 8,53 м.ч., тобто відбувся зворотній процес *Z-E* ізомеризації. У випадку незаміщеного та хлор-заміщеного біс-азометинів **BisAzm-H** та **BisAzm-Cl** спостерігався сигнал альдегідної групи у області близько 9,95 м.ч. Таким чином, зворотній процес ізомеризації

супроводжувався деструкцією імінного зв'язку, яка становила для **BisAzm-H** та **BisAzm-Cl** 36% та 43% відповідно. У випадку біс-азометину **BisAzm-OCH₃** деструктувало приблизно 0,5% імінних груп. Зняті ще через тиждень ПМР спектри показали ступінь деструкції для біс-азометинів **BisAzm-H** та **BisAzm-Cl** 44% та 57%, відповідно, а для **BisAzm-OCH₃** -7%. На Рис. 4.25 наведено фрагмент ПМР-спектрів, де чітко видно появу сигналу, що відповідає альдегідній групі, при 9.87 м.ч. через тиждень після опромінення розчину

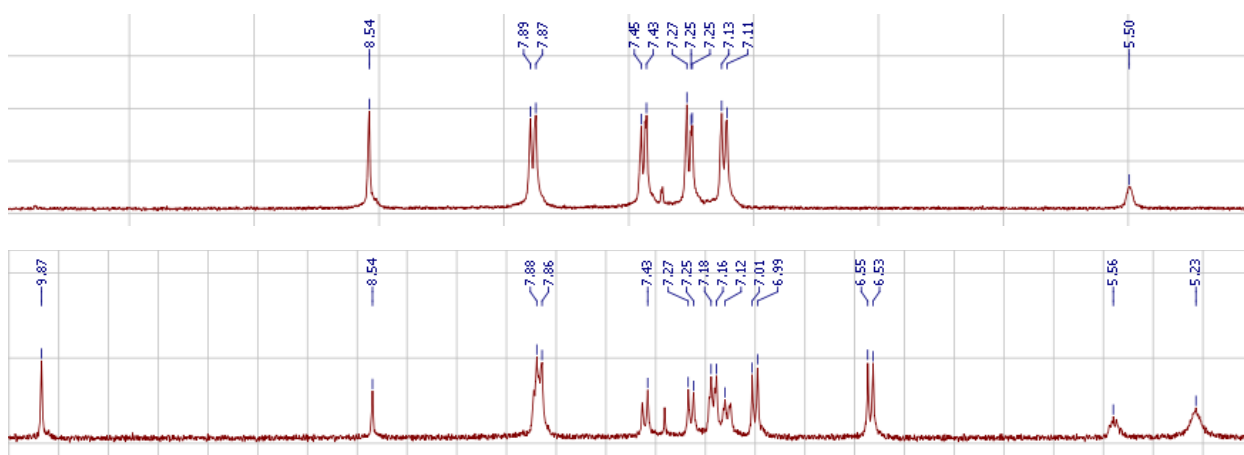


Рис. 4.25. Фрагмент спектрів ПМР до опромінення розчину **BisAzm-Cl** у ДМСО-d₆ та через тиждень

Було також вивчено зміну флуоресцентних властивостей біс-азометинів при їх опроміненні в розчинах ТГФ. Спектри флуоресценції емісії зареєстровано при збудженні на довжинах хвиль, що відповідають другому максимуму в спектрі поглинання (254 нм).

У всіх випадках при опроміненні розчинів спостерігалось значне збільшення інтенсивності флуоресценції та збудження флуоресценції. Якщо вихідні розчини не флуоресцували, то після 22 хвилин опромінення світлом з довжиною хвилі 254 нм спостерігалось зростання інтенсивності флуоресценції у більше ніж 6 разів.

Висновки

Таким чином, використання досліджуваних біс-азометинів у розчинах недоцільне через поступове руйнування імінного зв'язку. Така деструкція

прискорюється при дії світла. Можна припустити, що при дії світла на бісазаметини, в результаті збудження $S_0 \rightarrow S_1$, та особливо в вищі збуджені стани ($S_0 \rightarrow S_2$ і далі), відбувається розкриття подвійного зв'язку імінної групи, що призводить, крім утворення Z-ізомеру, до часткового його гідролізу з подальшим утворенням вихідних аміну та біс-бензальдегіду. Слід відмітити, що через незначний час опромінення спектри поглинання мають вигляд, який може відповідати утворенню Z-ізомеру, але вони кардинально змінюється через деякий час зберігання в темряві. При стоянній розчину E,E-ізомеру у темряві без опромінення процес гідролізу також відбувається, але повільно. За наявності у розчиннику води швидкість деструкції більша. Так, при стоянній неопромінених розчинів біс-азометинів у ТГФ марки «хч» уже через 3-5 місяців спостерігається майже повна деструкція. У спектрально-чистому та дистильованому ТГФ час, необхідний на руйнування імінного зв'язку, зростає приблизно до 1 року.

4.2. Квантовохімічне дослідження нових модельних «вигнутих» біс-азометинів для застосування в нелінійній оптиці

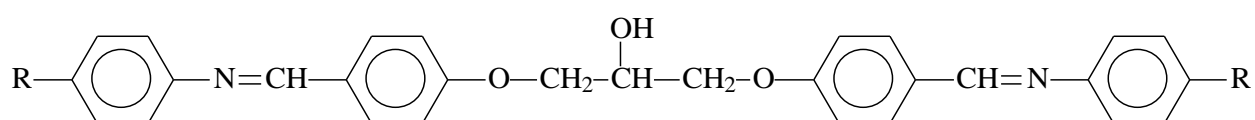
4.2.1. Квантовохімічне дослідження фотоізомеризації нових модельних «вигнутих» біс-азометинів

В останні роки значно зростають вимоги до нових функціональних матеріалів. Серед них матеріали на основі ароматичних азометинів, що володіють напівпровідниковими властивостями, термічною стабільністю, термотропним потенціалом і здатністю утворювати металоорганічні комплекси. Інтерес до азометинів обумовлений, також, їх фото- і термохромними властивостями, як у твердому стані, так і в розчинах.

Органічні молекули з супряженими системами донорів і акцепторів електронів, пов'язаних через хромофорний місток, мають застосування в нелінійно оптичних (НЛО) пристроях другого порядку, так як

внутрішньомолекулярний ефект π -електронного переносу заряду викликає великі і швидкі нелінійно оптичні відгуки. Саме тому поляризовані полімери, що містять азометинові мономерні ланки, що є іноді комплексними сполуками, можуть бути використані як електролюмінесцентні матеріали, рідкі кристали і особливо перспективні для застосування в різних пристроях в електроніці, оптоелектроніці і фотоніці, а також для виготовлення нелінійно оптичних матеріалів.

Новим напрямком у розвитку оптично активних матеріалів може бути використання «вигнутих» (Bent-shaped) мономерів, які вже активно досліджуються в області орієнтації рідких кристалів. Тому становить інтерес оцінити можливості застосування мономерів, що містять дві азометинових групи в матеріалах для нелінійної оптики. Об'єктами дослідження були обрані біс-азометини загальної формули:



де R = -H (**BisAzm-H**), -Cl (**BisAzm-Cl**), -CH₃ (**BisAzm-CH₃**), -OCH₃ (**BisAzm-OCH₃**) і -NO₂ (**BisAzm-NO₂**)

Для молекул *E,E*, *E,Z*- і *Z,Z*-ізомерів цих сполук була проведено оптимізацію їх геометрії напівемпіричним методом РМЗ та в рамках методу функціонала електронної густини b3lyp в стандартному орбітальному базисі cc-pvdz.

У таблиці 4.3 наведені розраховані значення ΔH , $\Delta\Delta\text{H}$, дипольних моментів, та H_f ΔH_f для всіх ізомерів модельних сполук. Аналізуючи таблицю можна сказати, що повна оптимізація геометрії структур ізомерів всіх сполук в напівемпіричному наближенні РМЗ, як і в інших напівемпіричних методах, поміщає *E,Z*-ізомери нижче за енергією, ніж *E,E*-ізомери (крім сполуки **BisAzm-OCH₃**). Причому різниця в теплотах утворення ізомерів становить до 4 Ккал / моль.

Оптимізація геометрії структур ізомерів всіх сполук в рамках методу

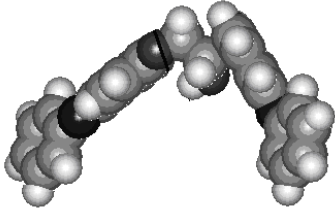
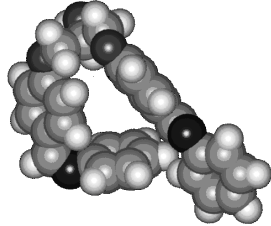
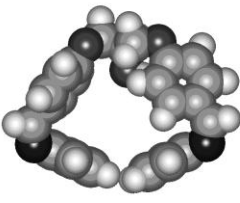
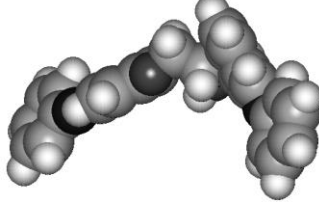
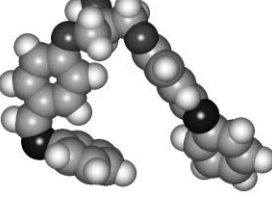
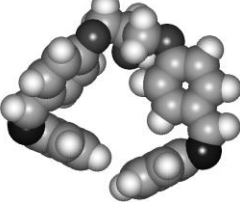
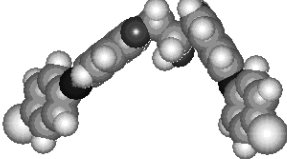
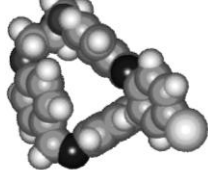

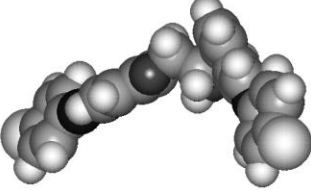
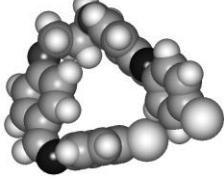
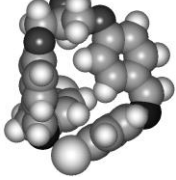
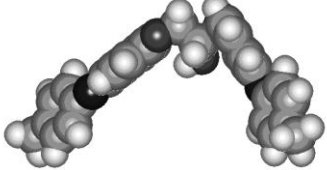
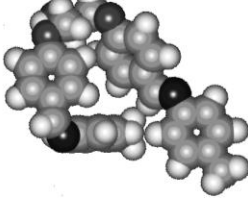
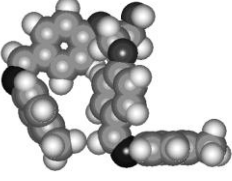
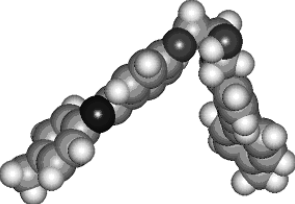
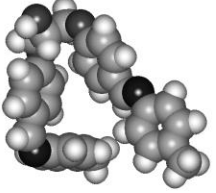
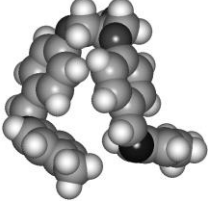
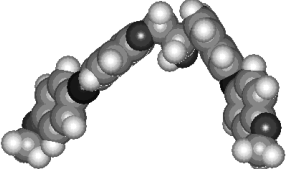
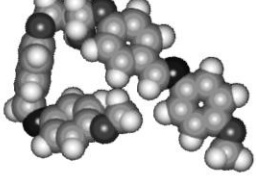
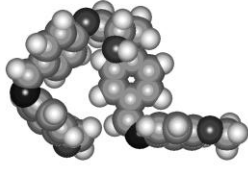
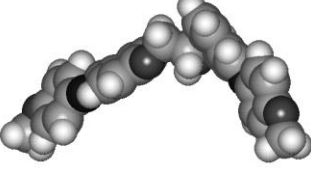
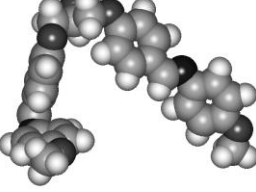
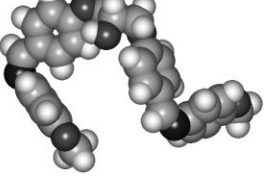
функціонала електронної густини b3lyp/cc-pvdz, справедливо поміщає *E,E*-ізомери нижче за енергією, ніж *E,Z*-ізомери, а останні нижче, ніж *Z,Z*-ізомери (крім сполуки **BisAzm-OCH₃**). Причому різниця в енергії ізомерів становить до 17 Ккал / моль.

Таблиця 4.3.

Значення ΔH , $\Delta\Delta H$, E_{tot} , ΔE_{tot} , дипольних моментів, H_f і ΔH_f для всіх ізомерів модельних сполук

Шифр сполуки	Ізомер	ΔH , hartree/particle	$\Delta\Delta H$ ккал/моль	H_f ккал/моль (PM3)	ΔH_f ккал/моль (PM3)	Дипольний момент, D	
						PM3	DFT
BisAzm-H	<i>E,E</i> -	-1455,455953	0	23,57	0,85	1,32	2,11
	<i>E,Z</i> -	-1455,445543	6,53	22,72	0	1,30	3,53
	<i>Z,Z</i> -	-1455,434722	13,32	23,45	0,73	3,67	6,26
BisAzm-Cl	<i>E,E</i> -	-2374,708054	0	10,14	2,4	2,30	3,41
	<i>E,Z</i> -	-2374,698043	6,28	7,74	0	2,53	6,56
	<i>Z,Z</i> -	-2374,686506	13,52	11,15	3,41	4,64	5,81
BisAzm-CH₃	<i>E,E</i> -	-1534,035987	0	4,76	3,8	1,09	0,84
	<i>E,Z</i> -	-1534,019132	10,58	0,96	0	1,31	3,34
	<i>Z,Z</i> -	-1534,011142	15,59	5,10	4,14	2,40	4,45
BisAzm-OCH₃	<i>E,E</i> -	-1684,441433	0	-52,32	0	1,58	1,09
	<i>E,Z</i> -	-1684,429828	7,28	-51,01	1,31	2,59	1,92
	<i>Z,Z</i> -	-1684,417699	14,89	-49,58	2,74	5,97	4,32
BisAzm-NO₂	<i>E,E</i> -	-1864,488803	0	5,40	1,81	7,48	5,67
	<i>E,Z</i> -	-1864,486687	1,33	3,59	0	11,65	13,79
	<i>Z,Z</i> -	-1864,471238	11,02	6,44	2,85	9,27	12,64

Значення дипольних моментів найменші для *E,E*-ізомерів дають і DFT і PM3 розрахунки. Оптимізовані структури наведено на Рисунку 4.26.

I PM3			
I b3lyp			
II PM3			
II b3lyp			
III PM3			
III b3lyp			
IV PM3			
IV b3lyp			

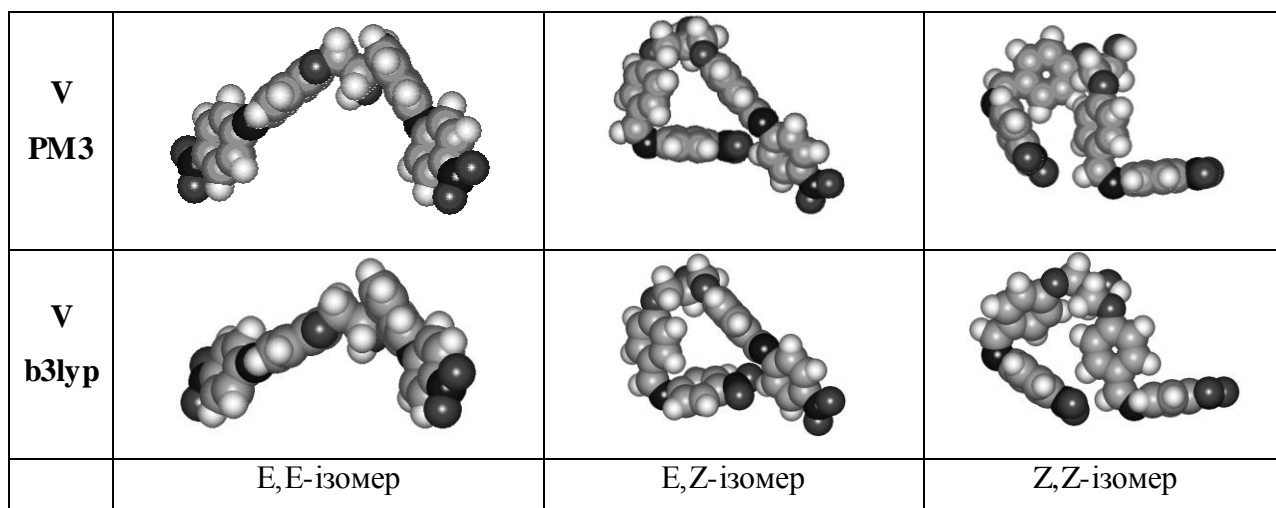


Рис. 4.26. Оптимізовані структури молекул *E,E*-, *E,Z*- та *Z,Z*-ізомерів

Видно, що у всіх випадках *E,Z*-ізомеризація супроводжується згинанням і просторовим наближенням груп. При цьому зростає стеричне (Ван-дер-ваальсівське) відштовхування між просторово близькими групами. Так, при повній *E,Z*-ізомеризації площа поверхні молекул, за розрахунковими даними, зменшується в середньому на 12%, а об'єм на 5%, що повинно зменшувати термодинамічну вигідність розглянутих ізомерів. Також, спостерігається збільшення дипольного моменту, напрямок якого залежить від акцепторності замісника в пара- положенні бензольного кільця. Видно, що розрахунки методом PM3 і методом функціоналу електронної густини дають досить близьку геометрію молекул.

Для всіх ізомерів модельних сполук, наведених на рисунку 4.26, в наближенні INDO/S були розраховані довжини хвиль і відповідні сили осцилятора 20 переходів у спектрах поглинання в вакуумі. Далі, на їх основі були побудовані теоретичні спектри поглинання модельних сполук з використанням програми Gebedit.

На рисунку 4.27 показані нормалізовані експериментальні спектри поглинання 5 модельних сполук.

Видно, що в спектрах всіх модельних сполук є інтенсивний перехід з максимумом близько 281-287 нм та довгохвильова смуга поглинання (ДХСП) близько 325 нм. Введення в молекулу біс-азометинів метокси- або нітрогрупи

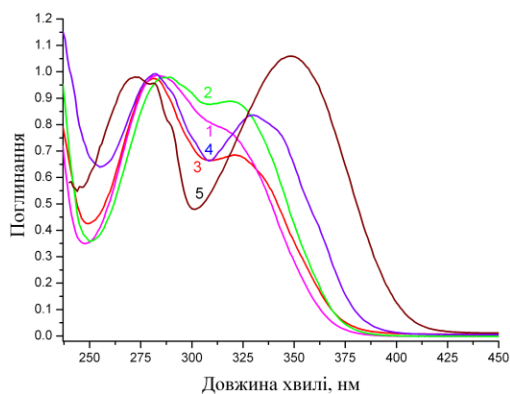
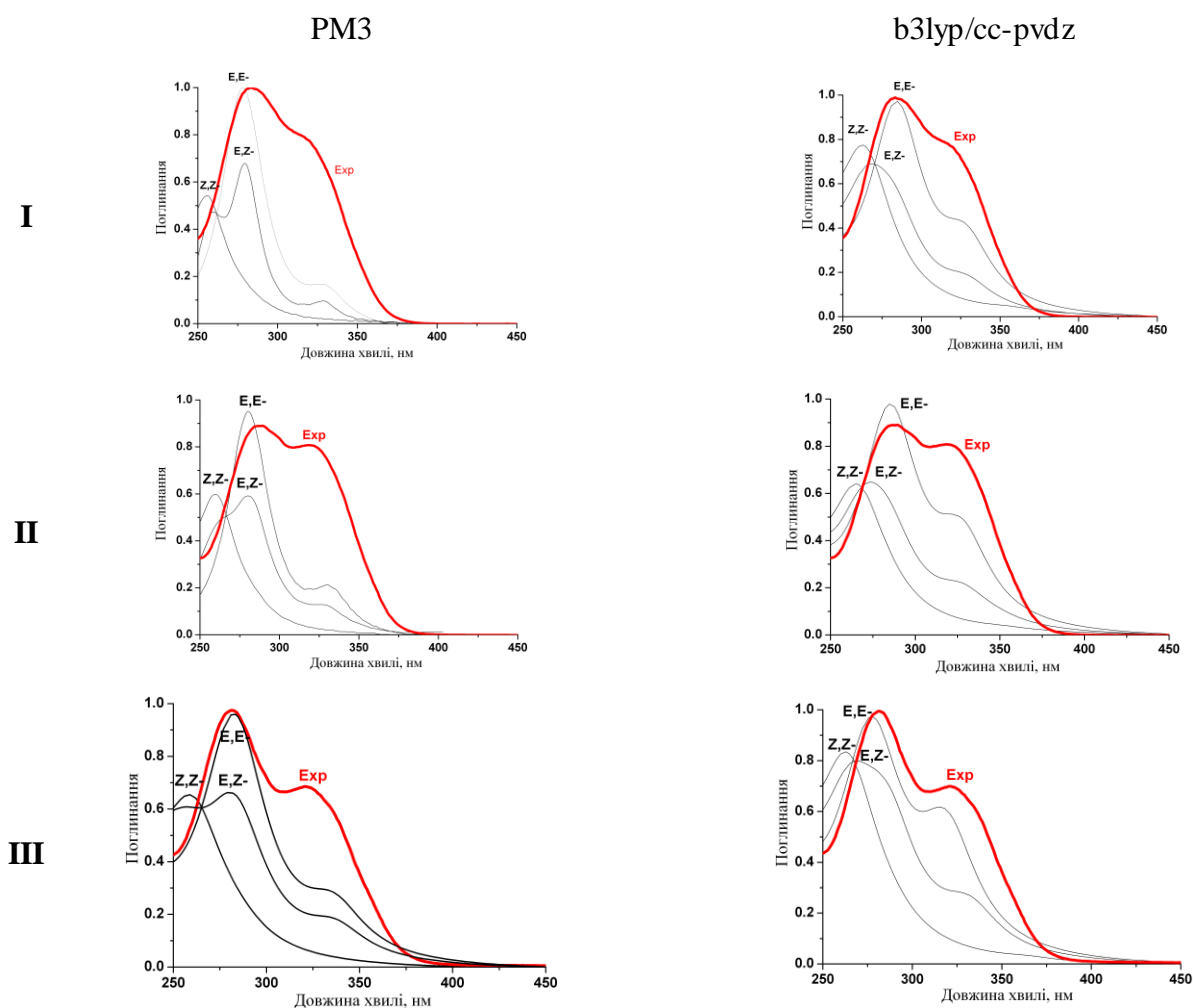


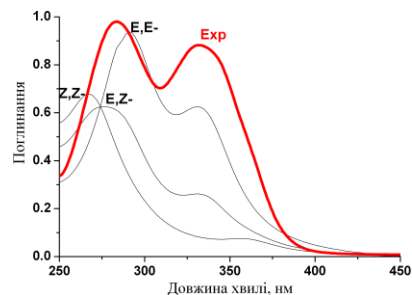
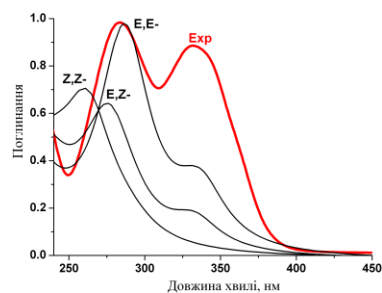
Рис. 4.27. Нормалізовані експериментальні спектри поглинання розчинів біс-азометинів у ТГФ ($1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л). 1 - **BisAzm-H**, 2 - **BisAzm-Cl**, 3 - **BisAzm-CH₃**, 4 - **BisAzm-OCH₃**, 5 - **BisAzm-NO₂**.

(рис. 4.2 спектр 4 и 5) призводить до батохромного зсуву ДХСП на 11 та 30 нм, відповідно. На рисунку 4.28 наведено розрахункові УФ-спектри для 5 біс-азометинів.

Розраховані методом INDO/S спектри поглинання (Рисунок 4.28) передбачають при *E,Z*-фотоізомеризації модельних сполук повне зникнення довгохвильового максимуму поглинання в районі 325-350 нм і значне зменшення інтенсивності другого, найбільш інтенсивного максимуму при



IV



V

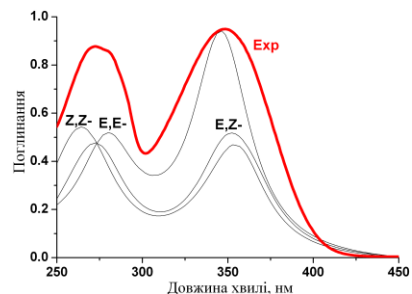
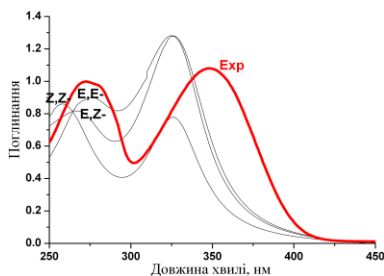


Рис. 4.28. Теоретичні спектри поглинання *E,E*, *E,Z*- і *Z,Z*-ізомерів біс-азометинів у вакуумі. Exp - експериментальні спектри розчинів біс-азометинів у ТГФ. I - BisAzm-H, II - BisAzm-Cl, III – BisAzm-CH₃, IV – BisAzm-OCH₃, V - BisAzm-NO₂.

275-290 нм. Ізомеризація *E,Z*-сполук в *Z,Z*-форму повинна супроводжуватися також появою та зростанням інтенсивної смуги поглинання з максимумом в районі 258-270 нм. При, *Z,E*-ізомеризації повинна спостерігатися зворотна картина.

Видно, що в УФ-спектрах розрахованих в наближенні INDO/S для біс-азометинів, геометрія яких оптимізована методом PM3 (Рисунок 4.28, колонка 1), дещо занижені довжини хвиль довгохвильових максимумів поглинання і значно занижені їх інтенсивності, в порівнянні з експериментальними спектрами.

Найбільш близький збіг з експериментальними спостерігається для спектрів розрахованих в наближенні INDO/S з геометрією оптимізованою в b3lyp/cc-pvdz (Рисунок 4.27, колонка 2).

На рисунку 4.28а наведено розрахункові (PM3/INDO/S, вакуум) спектри поглинання ізомерів сполуки хлорпохідної **BisAzm-Cl**.

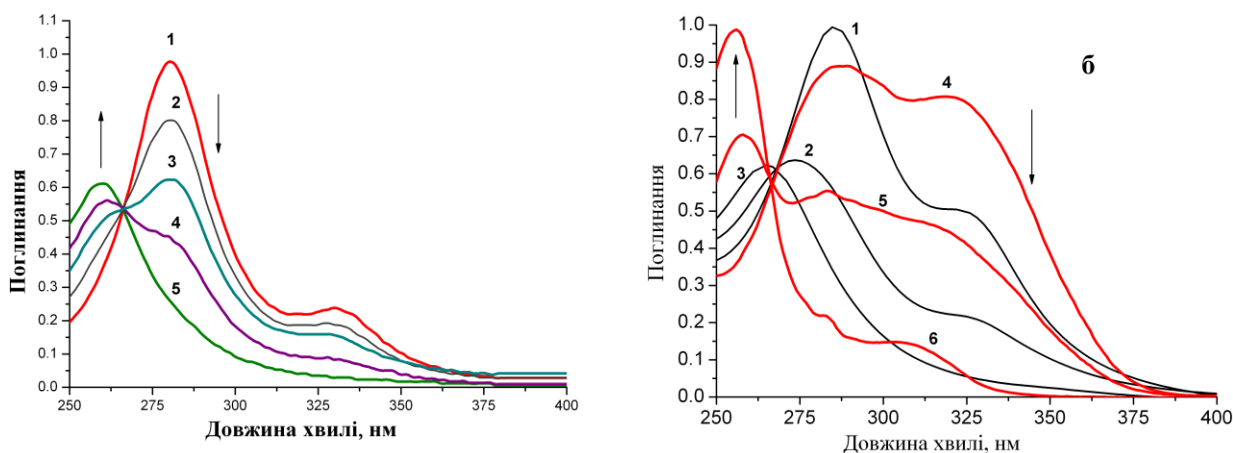


Рис. 4.29. Розраховані (PM3/INDO/S, вакуум) - (а) и (b3lyp/cc-pvdz/INDO/S, вакуум) - (б) (криві 1-3), а також експериментальні спектри криві 4-5 (4б), поглинання розчинів хлорпохідної **BisAzm-Cl** в дихлоретані до і після опромінення УФ-світлом довжиною хвилі 365 нм. а - розрахункові спектри поглинання: 1 - *E,E*-ізомеру, 2 - *E,E* і *E,Z*-ізомерів у співвідношенні 1:1, 3 - *E,Z*-ізомеру, 4 - *E,Z*- і *Z,Z*-ізомерів в співвідношенні 1:1, 5 - *Z,Z*-ізомеру. б – 4 УФ спектр вихідного розчину, 5 - спектр через 19 хв опромінення.

Для порівняння, на рисунку 4.29 наведено розрахункові (b3lyp/cc-pvdz/INDO/S, вакуум) і експериментальні спектри поглинання розчину цієї сполуки в діхлоретані до (крива 1), і після 19 хвилин опромінення світлом довжиною хвилі 365 нм (криві 4, 5).

Як видно, при опроміненні розчину сполуки **BisAzm-Cl** на довжині хвилі 365 нм відбувається його *E,Z*-ізомеризація. Спостерігається непогана відповідність розрахункових і експериментальних значень. При цьому, навіть близькі значення ізобестічних точок (265-267 нм).

На рисунку 4.30 наведено експериментальні і розрахункові спектри поглинання ізомерів сполуки **BisAzm-CH₃**.

Як видно, опромінення розчину *n*-метилпохідної I **BisAzm-CH₃** на довжині хвилі 365 нм (Рис. 4.30) супроводжується *E,Z*-ізомеризацією. Спостерігається непоганий збіг розрахункових (криві 6-8) і експериментальних спектрів поглинання.

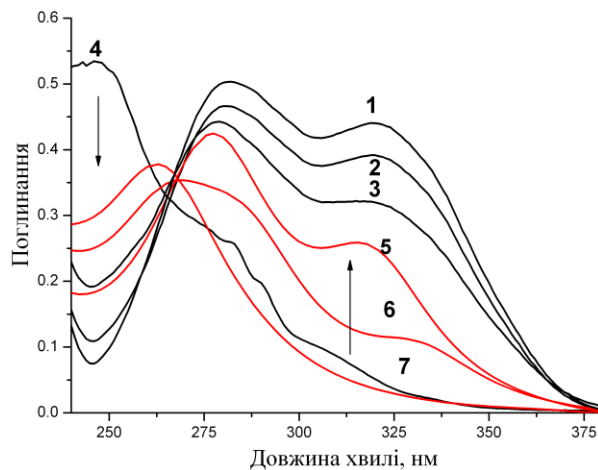


Рис. 4.30. Експериментальні спектри поглинання розчину в ТГФ ($4.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л) - криві 1-4 і розрахункові (b3lyp/cc-pvdz/INDO/S, вакуум) - криві 5-7 спектри сполуки **BisAzm-CH₃**. 1 - спектр розчину до опромінення, 2 - спектр цього розчину після 13 хв після опромінення на довжині хвилі 365 нм, 3 - спектр цього розчину після 75 хв після опромінення на довжині хвилі 365 нм, 4 - спектр цього розчину після опромінення, 5 - спектр *E, E*-ізомеру, 6 - спектр *E, Z*-ізомеру, 7- спектр *Z, Z*-ізомеру.

4.2.2. Оцінка значень поляризованості і гіперполяризованості модельних азометинів

Останнім часом в області молекулярної лінійної і нелінійної оптики велика увага приділяється вивченню органічних матеріалів як кристалічних, так і полімерних, з нелінійними оптичними властивостями, необхідними для створення різних оптикоелектричних пристроїв (електрооптичних модуляторів, оптичних перемикачів, приладів для перетворення оптичних частот і ін.). Так, проводиться інтенсивна дослідницька діяльність, присвячена пошуку ефективних, стабільних і простих органічних молекул з великою гіперполяризованістю.

Однак, до цього часу немає точних даних про внесок хімічної структури молекули в ефективність нелінійної оптичної поляризованості другого порядку χ^2 . Це ускладнює створення нових матеріалів з оптимальними молекулярною і надмолекулярною структурами для

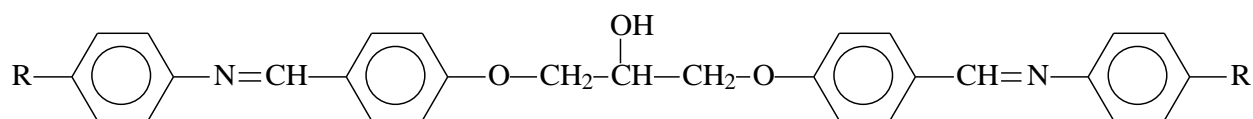
застосування в приладах нелінійної оптики. Відомо, що великі значення β -тензора значення молекулярної поляризуємості другого порядку можуть спостерігатися в молекулах з протяжною системою π -електронів, що мають донорні і акцепторні фрагменти. В електричному полі відбувається значний перерозподіл електричного заряду основного стану завдяки π -спряженню. Перша гіперполяризуємость β пов'язана з внутрішньомолекулярним переносом заряду (ВПЗ), що виникає в результаті руху електронної хмари через π -зв'язаний каркас від донорів електронів до акцепторних груп і її взаємодії із зовнішнім електричним полем. Крім того, для прояву об'ємної поляризуємості χ^2 необхідна нецентросиметрична надмолекулярна організація системи: нецентросиметричні кристали або поляризація молекул сильним електричним полем в якійсь полімерній матриці. Однак, зазвичай, полярні органічні молекули з великим дипольним моментом при кристалізації прагнуть утворювати антипаралельні структури і нецентросиметрична кристалізація може бути порушена агрегацією диполів, що перешкоджає прояву значної об'ємної поляризуємості χ^2 . Тому, більш перспективним виглядає другий шлях: поляризація в електричному полі молекул що знаходяться в полімерній матриці, які мають великий дипольний момент і значну молекулярну поляризуємість другого порядку.

Для надійного прогнозування молекулярної гіперполяризуємості потрібні адекватні базиси, які повинні включати як дифузні, так і поляризаційні функції. У міру того як базис стає більше, можна очікувати кращого опису молекули і, відповідно, більш точних результатів.

Параметри, отримані розрахунковими методами, заснованими на теорії функціонала щільності (DFT), з урахуванням енергії електронної кореляції, характеризуються більшою точністю в порівнянні з методами, заснованими на наближенні Хартрі-Фока (метод самоузгодженого поля, ССП). Найбільш часто використовуваними DFT методами, заснованими на функціоналі скоригованого градієнта електронної щільності є методи, запропоновані Бекке і Лі, Янга і Парра, звані BLYP. Необхідність обліку ефектів

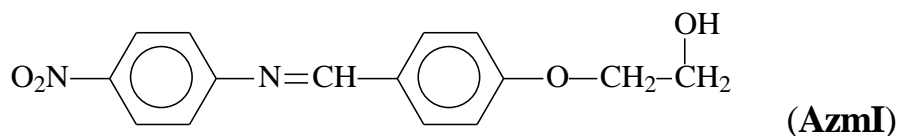
електронної кореляції була визнана давно, зараз фактично всі сучасні базиси орієнтовані на розрахунки з урахуванням кореляційних ефектів. Для їх кращої передачі істотне включення в базис дифузних *sp*-функцій. Такі базиси називаються кореляційно узгодженими (*correlation consistent*, звідси префікс *CC*). Так, в базисі *cc-pvDz* число примітивних функцій - 9s4p, стислих - 3s2p і поляризуючих функцій - 1d.

Об'єктами дослідження були обрані раніше синтезовані нами біс-азометини загальної формули:



, де R = -H (**BisAzm-H**), -Cl (**BisAzm-Cl**), -CH₃ (**BisAzm-CH₃**), -OCH₃ (**BisAzm-OCH₃**), -NO₂ (**BisAzm-NO₂**) і COCH₃ (**BisAzm-COCH₃**)

Для оцінки значень поляризуємості і гіперполяризуємості модельних азометинів для порівняння було взято транс-ізомери моноазометину 2-(4-[(4-нітрофеніл)іміно]метилфенокси)-етанол формули:



Розраховані значення дипольного моменту, поляризуємості (альфа), першої (бета) і другої (гамма) гіперполяризуємості для *E,E*- *E,Z*- і *Z,Z*-ізомерів «вигнутих» біс-азометинів та *E*-ізомеру моноазометину **AzmI** методом PM3 і b3lyp/cc-pvdz наведено в Таблиці 4.4. Для зручності, в таблиці значення поляризуємості і гіперполяризуємості наведено в статкулонах (Франклін) (ESU). Відомо, що значення величин дипольних моментів і тензора поляризуємості розрахованих в напівемпіричних наближеннях менше ніж експериментальні та розраховані в неемпіричних наближеннях. Однак, розрахунки проведені в одному і тому ж наближенні дають приблизно однакову постійну помилку по відношенню до експерименту і, тому, дозволяють визначити, якою буде значення поляризуємості і гіперполяризуємостей серії близьких за будовою сполук.

Таблиця 4.4.

Розрахункові значення (PMЗ і b3лyр/сс-pvdz) поляризуємості (альфа), першої (бета) і другої (гамма) гіперполяризуємості для *E,E-* *E,Z-* і *Z,Z-* ізомерів деяких «вигнутих» бісазометінов (I - BisAzm-H, II - BisAzm-Cl, III – BisAzm-CH₃, IV – BisAzm-OCH₃, V - BisAzm-NO₂, VI - BisAzm-COCH₃) і *E-*ізомеру моноазометину AzmI (VII)

Шифр сполуки	Ізомер	Дипольний момент, D		Поляризуємість, ESU					
		μ PMЗ	μ b3лyр/сc-pvdz	isotropic α ₀ , *10 ⁻²² PMЗ	isotropic α ₀ , *10 ⁻²² b3лyр/сc-pvdz	β _{тот.} , *10 ⁻³⁰ PMЗ	β _{тот.} , *10 ⁻³⁰ b3лyр/сc-pvdz	γ*10 ⁻³⁵ PMЗ (THG)	γ*10 ⁻³⁵ b3лyр/сc-pvdz
I	<i>E,E-</i>	1,32	2,1	0,55	0,60	14,99	7,70	10,86	20,11
	<i>E,Z-</i>	1,30	3,58	0,54	0,54	16,09	15,0	5,29	8,59
	<i>Z,Z-</i>	3,67	6,29	0,54	0,51	8,64	11,1	2,58	3,66
II	<i>E,E-</i>	2,30	3,35	0,59	0,66	9,36	3,64	14,97	27,43
	<i>E,Z-</i>	2,53	6,48	0,58	0,58	7,24	4,40	7,22	11,32
	<i>Z,Z-</i>	4,64	5,84	0,58	0,54	4,72	10,8	3,88	3,51
III	<i>E,E-</i>	1,09	0,8	0,59	0,64	12,8	8,30	12,92	20,10
	<i>E,Z-</i>	1,31	3,34	0,58	0,59	13,3	13,9	6,09	11,56
	<i>Z,Z-</i>	2,40	4,51	0,58	0,54	8,81	12,0	3,52	3,79
IV	<i>E,E-</i>	1,58	1,1	0,61	0,69	7,23	10,3	14,77	33,07
	<i>E,Z-</i>	2,59	1,86	0,60	0,62	5,32	14,7	7,78	15,96
	<i>Z,Z-</i>	5,97	4,36	0,59	0,58	5,60	8,2	3,55	7,15
V	<i>E,E-</i>	7,48	5,63	0,60	0,68	33,3	38,9	15,28	40,55
	<i>E,Z-</i>	11,7	13,7	0,59	0,62	33,1	64,4	8,29	17,99
	<i>Z,Z-</i>	9,27	12,5	0,58	0,59	15,25	37,7	4,56	9,08
VI	<i>E,E-</i>	6,84	7,88	0,63	0,72	25,69	25,76	14,90	36,43
	<i>E,Z-</i>	4,53	8,62	0,62	0,65	20,24	46,98	8,25	16,43
	<i>Z,Z-</i>	4,82	8,26	0,62	0,62	12,01	29,30	4,35	7,65
VII	<i>E</i>	6,46	8,30	0,31	0,35	32,49	34,87	5,29	17,01

Аналізуючи табличні дані можна сказати, що:

1) **Дипольний момент** всіх біс-азометинів при *E,E*- *Z,Z*-фотоізомеризації зростає, причому в деяких випадках в 3-4 рази і є найбільшим у *Z,Z*-ізомерів сполук з донорними групами (BisAzm-H, BisAzm-Cl і BisAzm-OCH₃). У сполук з акцепторними замісниками (BisAzm-NO₂ і BisAzm-COCH₃) максимальний дипольний момент спостерігається для *E,Z*-ізомерів і зростає зі збільшенням акцепторності. На рис. 4.27 - 4.32 можна побачити зміни величини і напрямку дипольного моменту для *E,E*-ізомерів досліджуваних біс-азометинів.

2) **Значення статичної поляризуємості α_0** незначно падають в ряду ізомерів *E,E* - *E,Z* - *Z,Z*-, незалежно від способу оптимізації геометрії і незначно зростають зі збільшенням акцепторності для *E,E*-ізомерів досліджуваних біс-азометинів. Значення отримані методом DFT незначно більші, ніж напівемпіричним методом PM3.

3) **Значення повної першої β_{tot} гіперполяризуємості** для *E,E*-, *E,Z*- і *Z,Z*-ізомерів бісазометинів значно відрізняються між собою і зростають при переході від *E,E*- до *E,Z*- ізомеру. Найбільші значення β_{tot} спостерігаються для *E,Z*-ізомерів сполук з акцепторними замісниками (BisAzm-NO₂ і BisAzm-COCH₃). Кореляції між значеннями отриманими методом DFT в кореляційно узгодженому базисі cc-pvdz і напівемпіричним методом PM3 не спостерігається.

4) **Значення середньої другої γ гіперполяризуємості** для *E,E*, *E,Z*- і *Z,Z*-ізомерів біс-азометинів значно відрізняються між собою і приблизно в 2 рази падають при переході від *E,E*- до *E,Z*- ізомеру та приблизно в 2 рази падають при переході від *E,Z*- до *Z,Z*- ізомеру. Найбільші значення середньої другої γ гіперполяризуємості спостерігаються у *E,E*-ізомерів. Причому, значення зростають зі збільшенням, як акцепторності замісників (BisAzm-CH₃<BisAzm-NO₂<BisAzm-COCH₃), так і їх донорності (BisAzm-OCH₃). Значення отримані методом DFT приблизно в 2 рази більші, ніж напівемпіричним методом PM3.

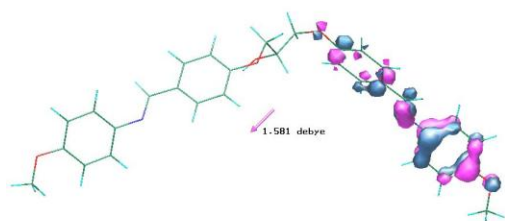
5) Порівняння значень поляризуємості в ряду *E,E*-ізомерів показує перевагу всіх представлених в таблиці бісазومتінов над відомим моноазометином **AzmI** за показниками альфа (~ в 2 рази) і гамма (~ в 2-3 рази) і порівняльні значення параметра бета для нітрозамещеного бісазометину.

б) Порівняння значень дипольних моментів і поляризованостей отриманих методом DFT і напівемпіричним методом PM3 показало, що, в цілому, останній метод придатний для попередньої оцінки наявності у органічної молекули гіперполяризуємості першого і другого порядку, тому що вимагає приблизно в 3600 разів менших витрат часу, ніж використаний в роботі метод B3LYP з базисом cc-pvdz.

На рисунках 4.31-4.36 наведено електронні діаграми HOMO і LUMO. Видно, що в молекулах біс-азометинів I – IV де I - BisAzm-H, II - BisAzm-Cl, III – BisAzm-CH₃, IV – BisAzm-OCH₃ (Рис.4.31-4.36) при збудженні спостерігається незначне зміщення електронної густини від замісника, а також від спиртового атома кисню в сторону азометинового фрагмента, що призводить до низьких значень першої гіперполяризуємості ($\beta_{\text{TOT}} = 3,64 - 10,30 * 10^{-30}$ esu).

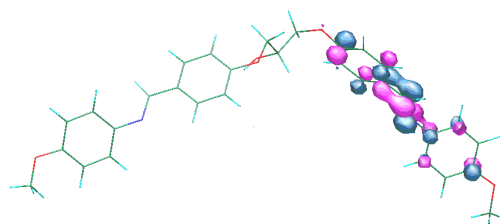
У молекулах біс-азометинів BisAzm-NO₂ та BisAzm-COCH₃ (Рис.4.35-4.36) з електроноакцепторними замісниками і великими значеннями дипольного моменту, при збудженні спостерігається значний зсув електронної густини від спиртового атома кисню до акцепторного замісника, що призводить до високих значень першої гіперполяризуємості ($\beta_{\text{TOT}} = 25,8 - 38,90 * 10^{-30}$ esu). Це наглядно видно на рис 4.42, на якому показано різницю

Діаграма HOMO



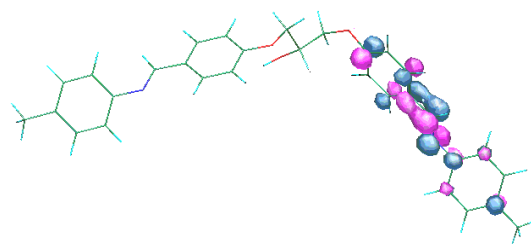
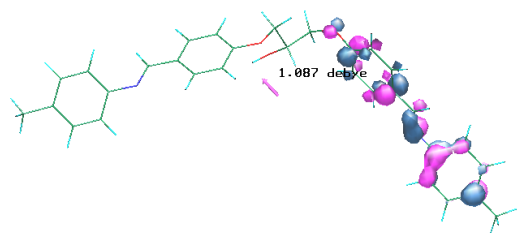
4.31

Діаграма LUMO



IV $\mu = 1,58$ D

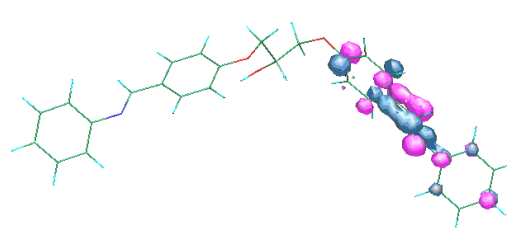
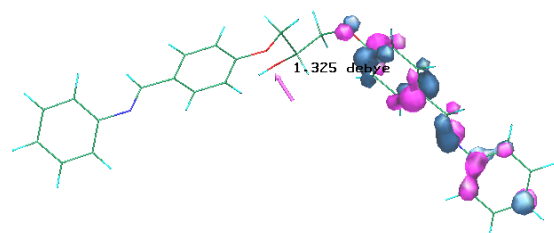
$\beta_{TOT} = 10,30 * 10^{-30}$ esu



4.32

III $\mu = 1,09$ D

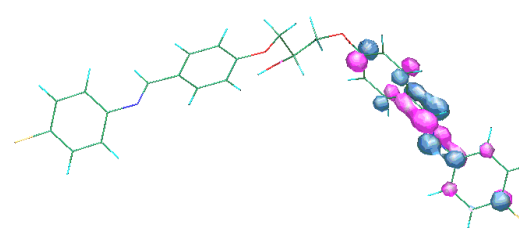
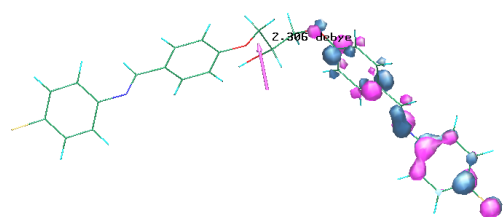
$\beta_{TOT} = 8,30 * 10^{-30}$ esu



4.33

I $\mu = 1,32$ D

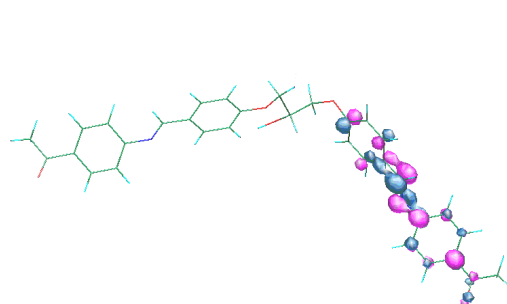
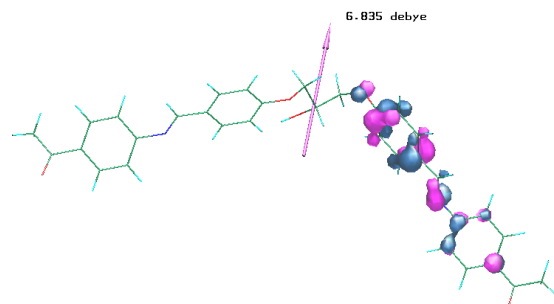
$\beta_{TOT} = 7,70 * 10^{-30}$ esu



4.34

II $\mu = 2,30$ D

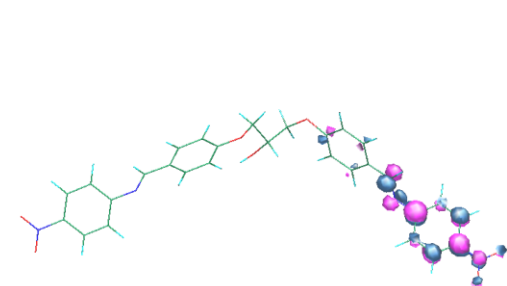
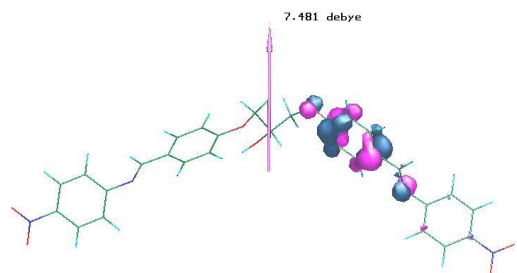
$\beta_{TOT} = 3,64 * 10^{-30}$ esu



4.35

VI $\mu = 6,84$ D

$\beta_{TOT} = 25,76 * 10^{-30}$ esu



4.36

V $\mu = 7,48$ D

$\beta_{TOT} = 38,90 * 10^{-30}$ esu

Рис. 4.31 - 4.36. Діаграми НОМО и LUMO молекул *EE*-ізомерів біс-азометинів I – VI. (I - BisAzm-H, II - BisAzm-Cl, III – BisAzm-CH₃, IV – BisAzm-OCH₃, V - BisAzm-NO₂, VI - BisAzm-COCH₃)

електронної густини та дипольного моменту молекули біс-азометину V при переході в перший збуджений стан.

На Рис. 4.37-4.42 наведено діаграми різниці електронної густини та дипольного моменту молекул *E,E*-ізомерів біс-азометинів I – VI при переході в перший збуджений стан (I - BisAzm-H, II - BisAzm-Cl, III – BisAzm-CH₃, IV – BisAzm-OCH₃, V - BisAzm-NO₂, VI - BisAzm-COCH₃).

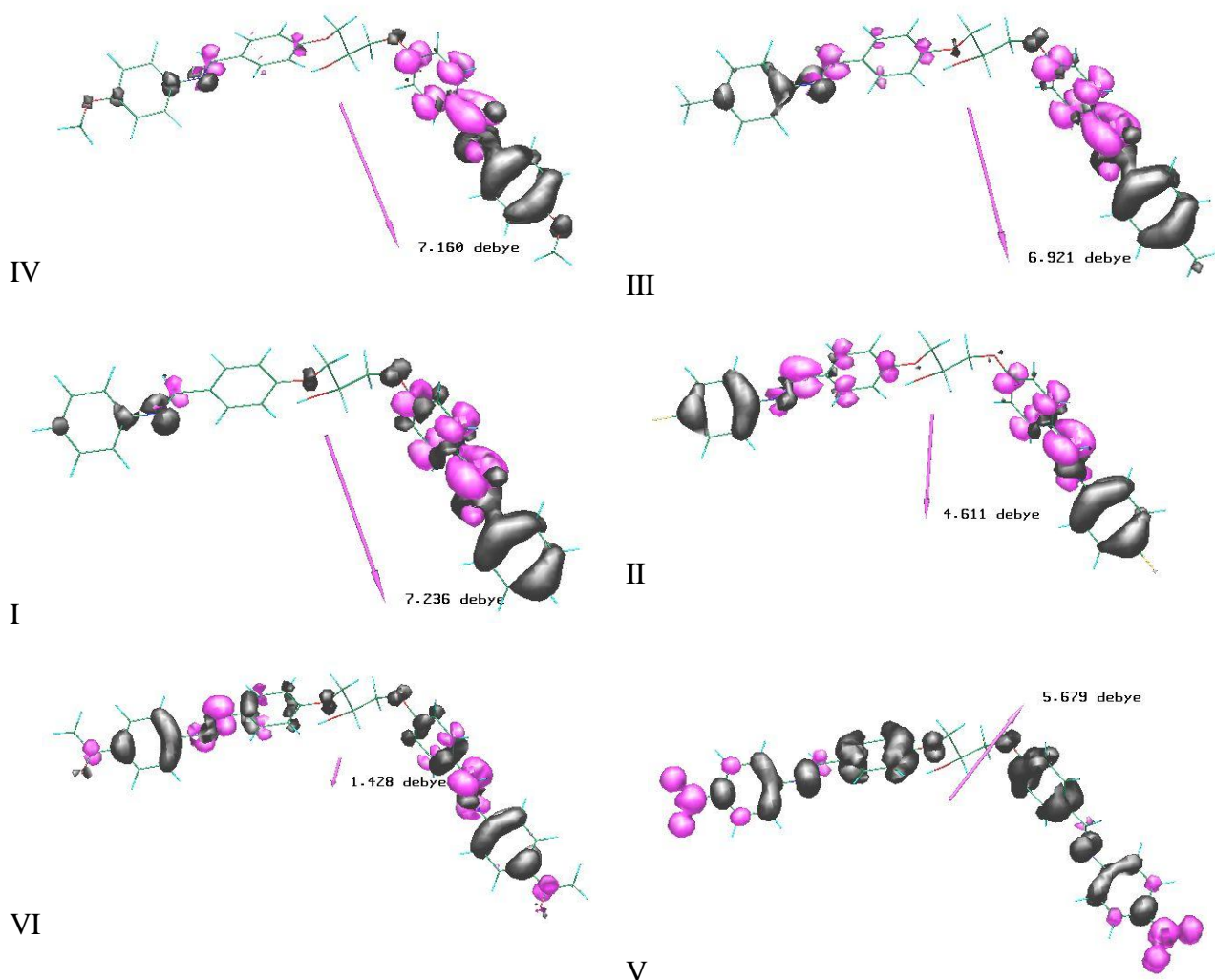


Рис. 4.37 - 4.42. Діаграми різниці електронної густини та дипольного моменту молекул *EE*-ізомерів біс-азометинів I – VI при переході в перший збуджений стан (I - BisAzm-H, II - BisAzm-Cl, III – BisAzm-CH₃, IV – BisAzm-

OCH₃, V - BisAzm-NO₂, VI - BisAzm-COCH₃). Малиновий колір – збільшення, а чорний – зменшення електронної густини.

Відомо, що енергетичний зазор НОМО-LUMO відображає хімічну активність молекули. LUMO як акцептор електронів являє собою здатність отримувати електрон, НОМО представляє здатність донора електрона. Більш того, більш низьке значення енергетичної щілини НОМО і LUMO пояснює можливе перенесення заряду, що відбувається всередині молекули.

Тому на Рис. 4.43 наведені значення НОМО і LUMO молекул *E,E*-ізомерів досліджуваних біс-азометинів I-VI, отримані методами PM3 і B3LYP. Видно, що в останньому випадку енергетична щілина менше на 3 Ев, але відносні різниці енергій НОМО і LUMO молекул *E,E*-ізомерів при розрахунку обома методами однакові (див. Рис. 4. 44).

На рисунку 4.45 наведено відносні різниці енергій НОМО і LUMO молекул *E,E*-ізомерів від електроноакцепторності замісників. Видно, що залежність має екстремальний характер. Найменший енергетичний зазор спостерігається для молекул *E,E*-ізомерів досліджуваних біс-азометинів з сильним донорним і акцепторним замісником.

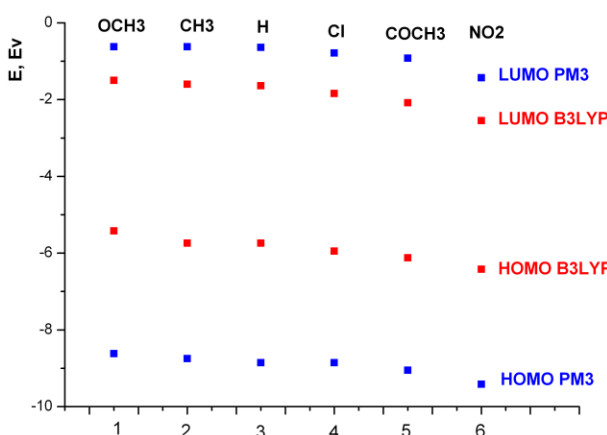


Рис.4.43. Значення енергій НОМО і LUMO молекул *E,E*-ізомерів досліджуваних біс-азометинів I - VI.

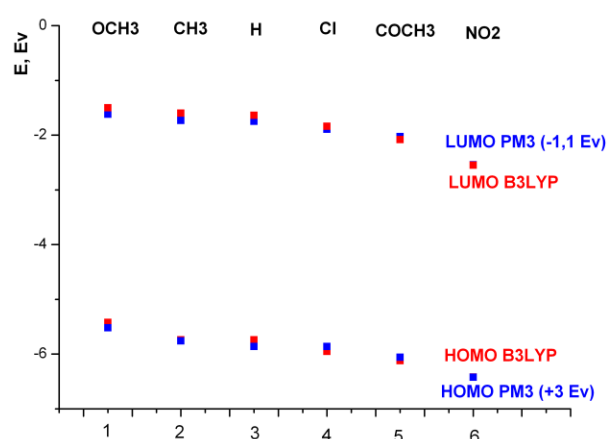


Рис.4.44. Значення енергій НОМО і LUMO молекул *E,E*-ізомерів досліджуваних біс-азометинів I - VI.

На рисунку 4.46 наведено залежність значень повної першої гіперполяризуємості (отриманих методами PM3 і B3LYP) від різниці енергій HOMO і LUMO молекул E,E-ізомерів досліджуваних біс-азометинів. Видно, що помітною гіперполяризуємістю володіють тільки біс-азометини що мають меншу різницю енергій HOMO і LUMO.

Отримані результати (гіперполяризуємість першого порядку для біс-азометинів становить $25,8 \times 10^{-30}$ esu і $38,90 \times 10^{-30}$ esu, що майже в 185-280 разів більше, ніж у стандарту - сечовини ($0,14 \times 10^{-30}$ esu)) показують, що досліджені біс-азометини можуть бути використані для отримання

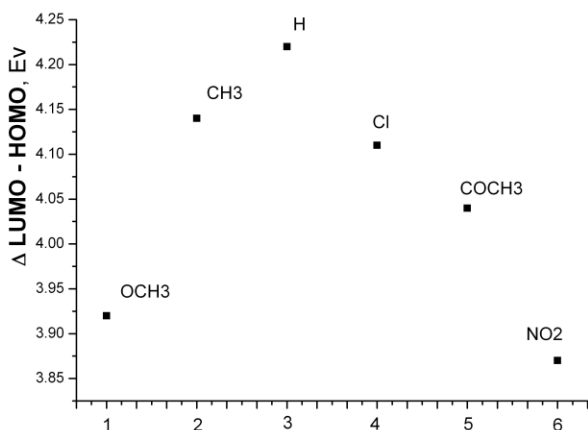


Рис. 4.45. Значення різниці енергій HOMO і LUMO молекул E,E-ізомерів досліджуваних біс-азометинів (метод DFT)

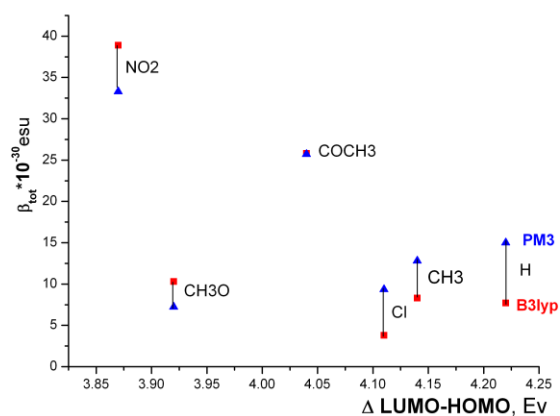


Рис. 4.46. Значення повної першої гіперполяризуємості від різниці енергій HOMO і LUMO молекул E,E-ізомерів досліджуваних біс-азометинів

стабільних полімерних систем, здатних генерувати другий гармонічний сигнал (SHG) з довжиною хвилі $\lambda = 532$ нм, оскільки вони характеризуються повною оптичною чистотою (без поглинання) на цій довжині хвилі.

4.3. Спектральні дослідження гідроксильних азосполук та азометину, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент, та їх метакрилових похідних

4.3.1. Доведення будови за допомогою H^1 -ЯМР-спектроскопії

Всі гідроксильні сполуки характеризуються синглетом у області 9.04-9.60 м.ч., що відповідає гідроксильному протону.

Сполука **mAzo** перебуває переважно у енольній формі, через що сигнал протону при азоті знаходиться у області 13.34 м.ч. Для випадку **pAzo** та **Azm** спектр відображає 2 синглети, які відповідають метильним протонам. Сигнал метильних протонів групи $>C-CH_3$ піразолонового кільця з'являється у вигляді вузького синглету в області δ 2.12 та 2.44 м.ч., відповідно, в той час як сигнал метильних протонів групи $>N-CH_3$ спостерігається у вигляді синглету в області δ 3.13 м.ч. У азо-сполуці протони метильної групи знаходяться у області 2.33 м.ч.

Сигнали протонів $CH_2=$ групи метакрилатного фрагменту дають два синглети в області 6.33 м.ч. та 5.86–5.88 м.ч. Сигнал протонів метакрилатного метилу (синглет) знаходиться близько 2.04–2.06 м.ч.

Хімічні зсуви протонів вихідних сполук та їх метакрилових похідних наведено у Таблиці 4.5.

Таблиця 4.5.

Хімічні зсуви протонів вихідних гідроксильних азосполук та азометину, що містять в своєму складі 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент та їх метакрилових похідних

Шифр сполуки	Сигнали протонів у H^1 -ЯМР спектрі (400 MHz, DMSO d-6)
mAzo	13.34 (s, 1H, N-NH), 9.51 (s, 1H, -OH), 7.94-7.92 (d, 2H, Ar), 7.40 (t, 2H, Ar), 7.18 (t, 2H, Ar), 6.96 (s, 1H, Ar), 6.92 (d, 2H, Ar), 6.61 (s, 1H, Ar), 2.33 (s, 3H, $-CH_3$)
pAzo	9.04 (s, 1H, -OH), 7.05-7.03 (d, 2H, Ar), 6.97-6.95 (t, 2H, Ar), 6.83-6.81 (t, 3H, Ar), 6.28-6.26 (d, 2H, Ar), 2.80 (s, 3H, $N-CH_3$),

	2.12 (s, 3H, C-CH ₃)
Azm	9.64 (s, 1H, CH=N), 9.45 (s, 1H, -OH), 7.65-7.63 (d, 2H, Ar), 7.50-7.46 (t, 2H, Ar), 7.39-7.37 (d, 2H, Ar), 7.31-7.29 (t, 1H, Ar), 6.81-6.79 (d, 2H, Ar), 3.13 (s, 3H, N-CH ₃), 2.44 (s, 3H, C-CH ₃)
MmAzo	13.34 (s, 1H, N-NH), 7.93-7.91 (d, 2H, Ar), 7.46-7.40 (m, 5H, Ar), 7.17 (t, 1H, Ar), 6.93 (d, 1H, Ar), 6.33 (s, 1H, =CH ₂), 5.86 (s, 1H, =CH ₂), 2.33 (s, 3H, -CH ₃), 2.06 (s, 3H, =C-CH ₃)
MpAzo	7.77-7.76 (d, 2H, Ar), 7.55-7.54 (t, 2H, Ar), 7.44 (t, 1H, Ar), 7.39-7.37 (d, 2H, Ar), 7.23-7.22 (d, 2H, Ar), 6.33 (s, 1H, =CH ₂), 5.88 (s, 1H, =CH ₂), 3.41 (s, 3H, N-CH ₃), 2.70 (s, 3H, C-CH ₃), 2.06 (s, 3H, =C-CH ₃)
MAzm	9.56 (s, 1H, CH=N), 7.87-7.86 (d, 2H, Ar), 7.51-7.49 (t, 2H, Ar), 7.39-7.37 (d, 2H, Ar), 7.33 (t, 1H, Ar), 7.18-7.16 (d, 2H, Ar), 6.31 (s, 1H, =CH ₂), 5.84 (s, 1H, =CH ₂), 3.19 (s, 3H, N-CH ₃), 2.48 (s, 3H, C-CH ₃), 2.04 (s, 3H, =C-CH ₃)

4.3.2. Доведення будови за допомогою УФ-спектроскопії

УФ-спектри азо-сполук, як і азометинів, є інформативними в середньо- та довгохвильовій області області поглинання.

УФ-спектри всіх одержаних сполук знімали в розчинах ТГФ та ДХЕ, у випадку сполуки **mAzo** розчинники варіювались з метою встановлення впливу полярності розчинника на рівновагу у кето-енольній таутомерії. Виміри проводили у кварцевих кюветах товщиною 1 см при 293 К в діапазоні довжин хвиль 220-800 нм. Концентрація становила від 5×10^{-5} моль/л. Максимум поглинання для синтезованих сполук знаходиться в області 235 – 295 нм.

Спектри поглинання азо-сполуки **mAzo** у різних розчинниках наведено на Рис. 4.47.

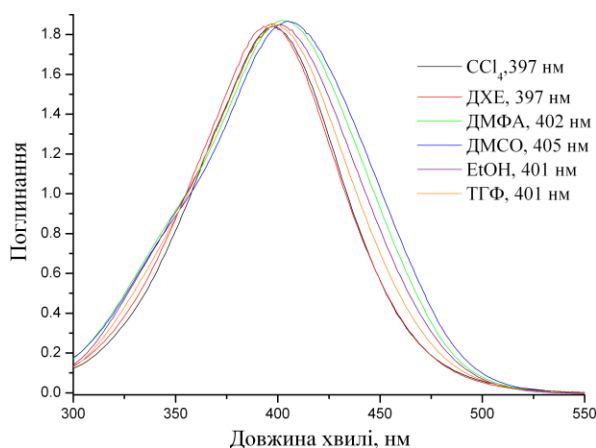


Рис. 4.47. Спектри поглинання розчинів **mAzo** ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) у різних розчинниках

Кожен з розчинів опромінювали як світлом з довжиною хвилі 390 нм, розчин **mAzo** у етанолі опромінювали також світлом з довжиною хвилі 254 нм. У випадку розчинів сполуки **mAzo** в етанолі та CCl_4 не спостерігалось жодних змін у спектрі поглинання взагалі, а для розчинів у ТГФ зміни незначні.

У розчині **mAzo** у ДМФА фотоізомеризація проходила, ізобестичні точки спостерігалась при 280 та 308 нм (Рис 4.48). Час напівреакції становив 182 хвилини.

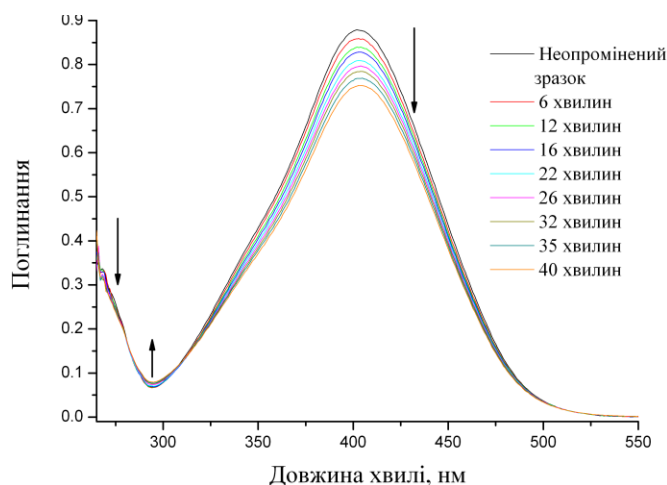


Рис. 4.48. Спектри поглинання розчину **mAzo** ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) ДМФА при опромінненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм.

Слід відмітити, що зворотня термо *Z,E*-ізомеризація у ДМФА за кімнатної температури не відбувається, так як ні через добу, ні через тиждень вигляд спектрів поглинання не змінився.

Спектри поглинання розчину у **mAzo** у ДМСО також свідчать про перебіг *E,Z*-фотоізомеризація (Рис 4.49). Час напівреакції майже у 4 рази перевищував значення для розчину ДМФА та становив 625 хвилин.

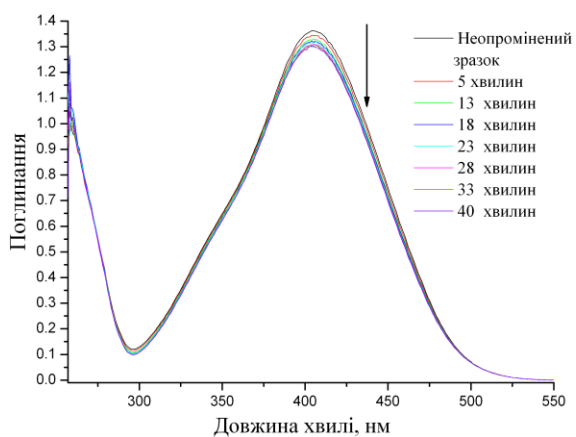


Рис. 4.49. Спектри поглинання розчину **mAzo** ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) ДМСО при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм.

Після припинення дії джерела випромінювання на зразок зворотня реакція не відбулась, також не спостерігалась вона і через добу після припинення опромінювання розчину.

Розчин **mAzo** у ДХЕ під дією світла з довжиною хвилі 390 нм також піддається фотоіндукованим перетворенням (Рис 4.50).

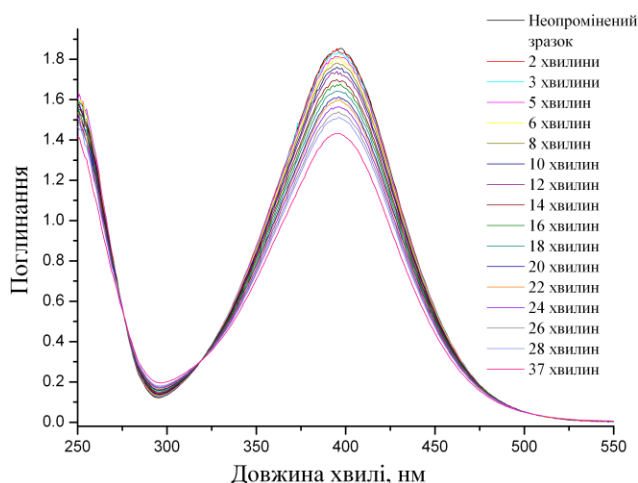


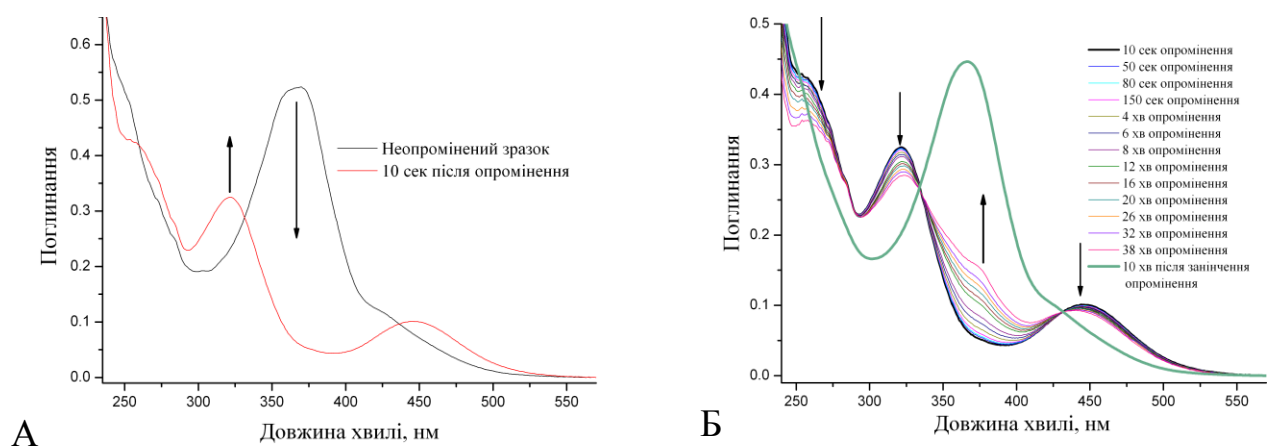
Рис. 4.50. Спектри поглинання розчину **mAzo** ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) ДХЕ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм.

Ізобестичні точки спостерігаються при 320 та 276 нм. Після вимкнення джерела випромінювання зміни у спектрах поглинання не спостерігались ні через годину, ні через добу. Час напівреакції найменший серед розчинів **mAzo** та становив 92 хвилини.

Відомо, що азо-сполука може існувати у кількох формах через можливість проходження кето-енольної таутомерії. Різна швидкість при фотоізомеризації у різних розчинниках та необотність процесу свідчать про вплив розчинника на форму, в якій перебуває молекула.

У випадку розчину азо-сполуки **pAzo** у етанолі при опроміненні світлом з довжиною хвилі 254 нм змін не відбувалось. При опроміненні розчину азо-

сполуки **pAzo** у ТГФ світлом з довжиною хвилі 390 нм спостерігалась фотоізомеризація (Рис 4.51а). Так, після 10 секунд опромінення розчину світлом з довжиною хвилі 390 нм спостерігалось різке падіння інтенсивності поглинання у області максимуму при 362 нм та поява другого максимуму поглинання при 448 нм (Рис 4.51б). Подальше опромінення світлом з довжиною хвилі 390 нм не конкурентно здатне в порівнянні з швидкою темічною *Z,E*-ізомеризацією, тому відбувається повернення сполуки у вихідну форму, навіть при дії світла, що видно на Рис. 4.52б. Швидкість останнього процесу біла при вимкненні світла.



4.51. Спектри поглинання розчину **pAzo** ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм перших протягом 10 секунд (А) та при подальшому опроміненні

Після припинення опромінення були повторно записані спектри поглинання розчину через 5 і 10 хвилин. Спостерігалось повернення до вихідного спектру, як видно на Рис 4.52.

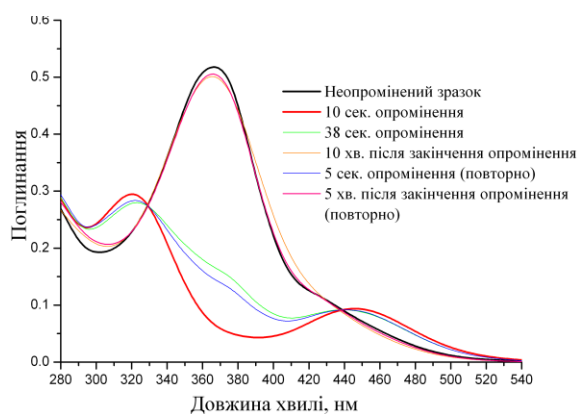


Рис. 4.52. Спектри поглинання розчину **pAzo** ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ до, під час та після закінчення опромінення УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм

Дослід повторили ще кілька разів, і було показано, що у розчинах ТГФ азо-сполука **pAzo** працює як перемикач, при цьому час переходу з *E*-ізомеру в *Z*-ізомер при опроміненні становить 5-10 секунд, а час, необхідний на повернення до вихідної *E*-форми – близько 10 хвилин.

Фотоізомеризацію азометину **Azm** також було вивчено у розчинах ДХЕ та ТГФ. Опромінення розчинів як у ТГФ, так і у ДХЕ світлом з довжиною хвилі 390 нм не призвело до змін у спектрах поглинання. Результату вдалось досягти опромінюючи розчини ТГФ світлом з довжиною хвилі 254 нм, як видно на Рис 4.53.

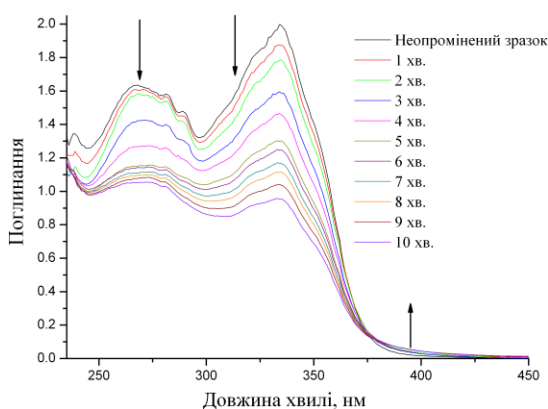


Рис. 4.53. Спектри поглинання розчину **Azm** ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ до та під час опромінення УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм

При опроміненні розчину **Azm** спостерігається зменшення інтенсивності поглинання у максимумах при 267 нм та 335 нм і незначне збільшення інтенсивності поглинання при 390 нм. На спектрі присутня ізобестична точка при 380 нм. Процес є реверсивним, і через тиждень після опромінення розчину ре-ізомеризація відбулась на 94%.

Висновки

Дослідження фотоізомеризації азо-сполуки **mAzo** показали, що досягти зворотньої ізомеризації у розчинах не є можливим. Також для сполуки **pAzo** було показано неперспективність її використання у пристроях для запису інформації, адже повернення до вихідного *E*-ізомеру після опромінення відбувається дуже швидко. На противагу азо-сполуці, азометин схожої будови продемонстрував набагато меншу швидкість як *E,Z*-, так і *Z,E*-ізомеризації, що свідчить про можливість його використання в матеріалах для запису інформації.

4.4. Експериментальна частина

4.4.1. Спектральні дослідження

Будову одержаних вихідних сполук 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-(феніліміно)метил) фенокси) пропан-2-олів та їх метакрилових похідних доведено за результатами дослідження УФ-, ІЧ- та ЯМР-спектрів.

¹H-ЯМР спектри всіх речовин записували на спектрометрі “Varian Mercury-400” у дейтерованому розчиннику диметилсульфоксиді, використовуючи тетраметилсилан як внутрішній стандарт. ІЧ-спектри знімали на FTIR спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX. УФ-спектри записано на спектрофотометрі “Varian Cary 50 Uv-Vis” в розчинах ТГФ, ДХЕ в інтервалі концентрацій $2.5-5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Розчини біс-азметинів та азо-сполук опромінювали світлодіодом EDEV-1LS1 (максимум випромінювання становить 390 нм) та лампою Osram PURITEC HNS S (потужність випромінювання у діапазоні довжин хвиль 200...280 нм становить 2.5 Вт, максимум випромінювання становить 254 нм). При чому розчини у ДХЕ опромінювали лише світлодіодом, так як при використанні лампи OSRAM спостерігалась деструкція розчинника. У випадку розчинів у ТГФ та інших розчинників опромінювання проводили і світлодіодом, і лампою OSRAM, але потужність світлодіоду була не завжди достатньою для запуску процесу ізомеризації.

4.4.2. Квантовохімічні розрахунки

Для порівняння було проведено розрахунок в рамках методів РМЗта функціонала електронної щільності (DFT, гібридний обмінно-кореляційний функціонал b3lyp стандартний орбітальний базис cc-pvdz). Розрахунки проводили з використанням програмного пакета Gaussian-09.

Для перевірки глобальності знайденого мінімуму енергії та відповідності оптимізованої структури точці мінімуму на поверхні потенційної енергії перевірялася відсутність уявних частот в коливальному спектрі.

Довжини хвиль 20 електронних переходів і відповідні сили осцилятора в спектрах поглинання були розраховані методом INDO/S [30] інкорпорованим в програму ArgusLab. При цьому в СІ обчисленнях були використані 20 орбіталей (HOMO-9 - HOMO і LUMO - LUMO+9). Розраховані енергії переходів і сили осциляторів були використані для побудови оптичних спектрів поглинання за допомогою програми Gebedit.

Були розраховані загальний статичний дипольний момент, поляризуємість, перша і друга гіперполяризуємість для ізольованих молекул в газовій фазі. В результаті розрахунків були отримані значення дипольного моменту, шість компонент вектора поляризуєності, десять компонент першої гіперполяризуємості β і 15 компонент другої гіперполяризуємості γ . Тензорні компоненти статичної першої гіперполяризуємості β , обчислені беручи до уваги відносини симетрії Клейнмана і квадратичну норму Декартового виразу для β -тензора. Відповідні вирази, які використано для розрахунку, наведено нижче.

Повний статичний дипольний момент:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{0.5}$$

Ізотропна поляризуємість:

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Повна статична перша
гіперполяризуємість:

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{0.5}$$

, де $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$
 $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz}$
 $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz}$

Середня друга гіперполяризуємість:

$$\gamma = 1/5(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz}))$$

РОЗДІЛ 5
ФОТОФІЗИЧНІ ТА НЕЛЕНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
АЗОМЕТИНІВ ТА АЗОСПОЛУК, ЩО МІСТЯТЬ В СВОЄМУ СКЛАДІ
1-ФЕНІЛ-3-МЕТИЛ-5-ПІРАЗОЛОНОВИЙ ФРАГМЕНТ ТА 4,4'-
ЗАМЩЕНИХ 1,3-БІС(4-
((ФЕНІЛІМІНО)МЕТИЛ)ФЕНОКСИ)ПРОПАН-2-ОЛІВ

**5.1.1 Виготовлення полімерних середовищ для
поляризаційної голографії**

В інформаційних технологіях, зокрема в оптоволоконних лініях збору і передачі даних, необхідним є використання оптичних елементів для перерозподілу світлових потоків. Такими елементами можуть бути дифракційні ґратки. Дифракційні ґратки можуть бути виготовлені у вигляді тонких полімерних плівок, в яких оптична неоднорідність створюється або методом тиснення, або фізико-хімічними методами.

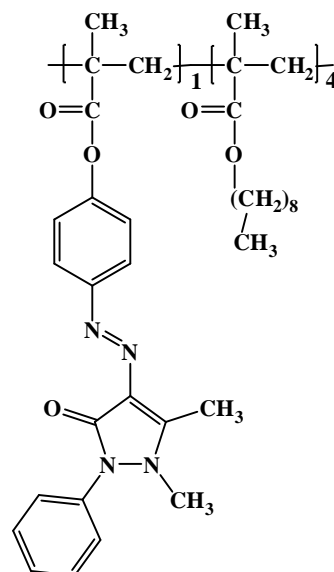
Поляризаційно чутливі матеріали можуть бути використані в голографічних методах запису, зберігання і відображення оптичної інформації. В останньому випадку значно підвищується щільність запису. І у випадку дифракційних ґраток, і у випадку поляризаційної голографії, можуть бути використані тонкі плівки полімерних композитів (ППК), які мають відповідні властивості. ППК, що містять ковалентно зв'язані з основним полімерним ланцюгом азобензольні бічні групи, мають оптично активні властивості, які можна використовувати для цих цілей [271-273]. Під дією лінійно поляризованого світла в цих плівках з'являється наведена поляризація, викликана зміною концентрацій *транс*- і *цис*-ізомерів. Цей ефект є визначальним для використання розглянутих матеріалів як реєструючих середовищ (РС) для поляризаційної голографії, в яких можна досягти гігантської щільності запису інформації. Раніше було встановлено, що аморфні плівки азополімерів можуть утворювати стійкі моделі рельєфу поверхні при дії світла [274]. Голограми, записані на таких полімерах, є стабільними при зберіганні нижче температури розм'якшення ($T_{роз}$). Однак, велика кількість азобензольних функціоналізованих полімерів мають $T_{роз}$ в

межах від 70 до 250°C. Тому, перед записом поляризаційних голограм РС підігрівають [276] до температури, яка близька до $T_{роз}$.

Нами було випробувано азо- та азометинові мономери як РС для поляризаційної голографії. Було обрано мономери **MpAzo**, **MAzm** та **MBisAzm-AP**. Всі ці мономери, один азо- та два азометинові, мають схожу структуру та містять гетероциклічний фрагмент. Такий вибір був обумовлений бажанням дослідити зміну властивостей при переході від азо-сполуки до азометину, та від “одинарного” азометину до біс-сполуки. Для отримання РС з $T_{роз}$ близької до кімнатної, було вирішено синтезувати кополімери обраних мономерів з нонілметакрилатом у співвідношенні 1:4. Адже наявність в структурі молекули гнучкого спейсера нонілметакрилату забезпечує відмінні плівкоутворюючі властивості та низькі значення $T_{роз}$. Температура розм'якшення всіх зразків становила 38-39°C.

Слід відмітити, що з трьох зразків позитивний результат продемонстрував лише один – кополімер на основі азозмісного мономеру **MpAzo** (**MpAzo:HMA**). Причиною може бути відсутність відгуку азометинвмісних кополімерів на дію лазера, яким опромінювали зразки, через нечутливість фотохромного фрагмента до опромінення з довжиною хвилі 532 нм (максимум випромінювання лазера).

У зразку РС на основі **MpAzo:HMA** зареєстровані голограми плоского хвильового фронту у випадках $e_1 \parallel e_2$ і $e_1 \perp e_2$. Про поляризаційну природу записаних голограм свідчить гасіння дифракційних порядків при зміні поляризації відновлюючого променя від умови $e_1 \perp e_2$ до $e_1 \parallel e_2$. На Рис.5.1. представлені графіки залежності η (t) для випадку $e_1 \parallel e_2$ (крива 1) та $e_1 \perp e_2$ (крива 2). Для залежності η (t) спостерігається дві складові. Після початку запису величина η швидко



наростає, потім швидкість наростання η зменшується і через ~ 2 хвилини досягається квазістаціонарне значення дифракційної ефективності (η_{\max}).

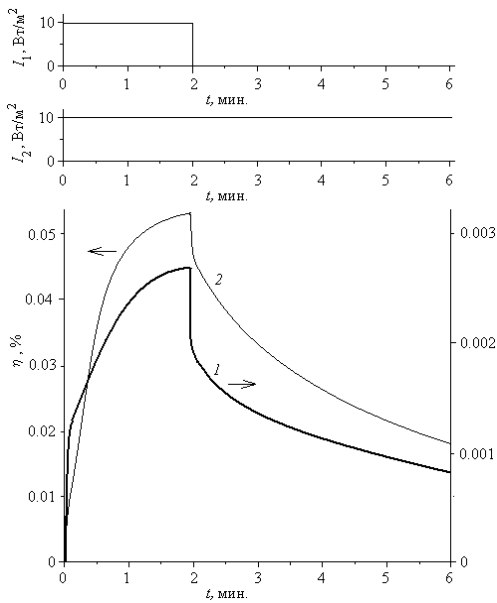


Рис. 5.1. Епюри залежності $I_1(t)$, $I_2(t)$ і $\eta(t)$ в РС на основі плівки **MrAzo:HMA** для випадків $e_1 \parallel e_2$ (крива 1) та $e_1 \perp e_2$ (крива 2)

Після вимкнення об'єктного променя (через 2 хвилини), величина η зменшується. Релаксація прихованого голографічного зображення відбувається набагато повільніше, ніж його утворення при експонуванні. Величина η_{\max} більше для умови $e_1 \perp e_2$, ніж для $e_1 \parallel e_2$. Ця особливість, а саме великі значення η_{\max} для умови $e_1 \perp e_2$ в порівнянні з $e_1 \parallel e_2$, відома для РС на основі азосполук [273-275]. Особливості кінетики $\eta(t)$ спостерігаються в широкому діапазоні $I_1 + I_2$. На Рис.5.2. представлені графіки залежності η_{\max} від $(I_1 + I_2)$. Ці графіки можна апроксимувати прямими лініями, що вказує на виконання закону взаємної сумісності для РС. Останнє є важливим для практичного застосування голографічних реєструючих середовищ, а саме для отримання малоконтрастних голографічних зображень.

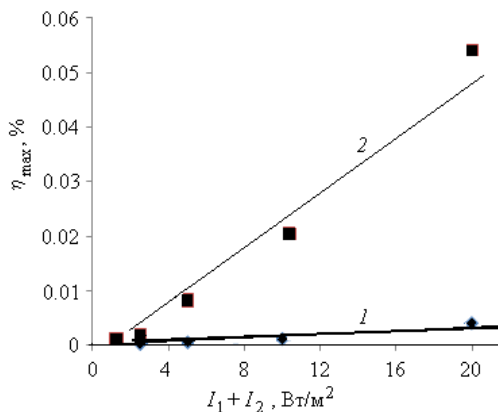


Рис. 5.2. Графіки залежності $\eta_{\max}(I_1 + I_2)$ в РС на основі плівки **NM2** для випадків $e_1 \parallel e_2$ (крива 1) та $e_1 \perp e_2$ (крива 2).

На Рис.5.3.а., як приклад, представлено фотографію екрана, на який спроектовано відтворене зображення голограми плоского хвильового фронту в РС після запису голограми на протязі двох хвилин. Ця фотографія свідчить про малу зашумленість одержуваних зображень, а, отже, про високе значення відношення сигнал/шум. Останнє забезпечується добрими реологічними властивостями плівок. На Рис.5.3.б. представлено 3-D зображення ділянки вільної поверхні плівки на основі кополімеру **МрAzo:НМА** після запису голограми плоского хвильового фронту, що відповідає фотографії на Рис.5.3.а. Це зображення отримане з використанням оптичного мікроскопа після подальшої цифрової обробки. Подібні структури утворюються при записі рельєфних амплітудних голограм фототермопластичним способом на фотопровідних полімерних плівках [277-278] і однорідність таких структур забезпечує високі інформаційні характеристики РС.

Перебудова полімерної матриці сприяє тривалому зберіганню запису голограм. При $e_1 \parallel e_2$ і $e_1 \perp e_2$ азобензольні групи, які беруть участь в фотоіндукованій ізомеризації, орієнтуються у відповідних напрямках, в результаті чого з'являються додаткові деформуючі сили, що діють на основний полімерний ланцюг, що призводить до формування геометричного рельєфу поверхні полімерної плівки в РС.

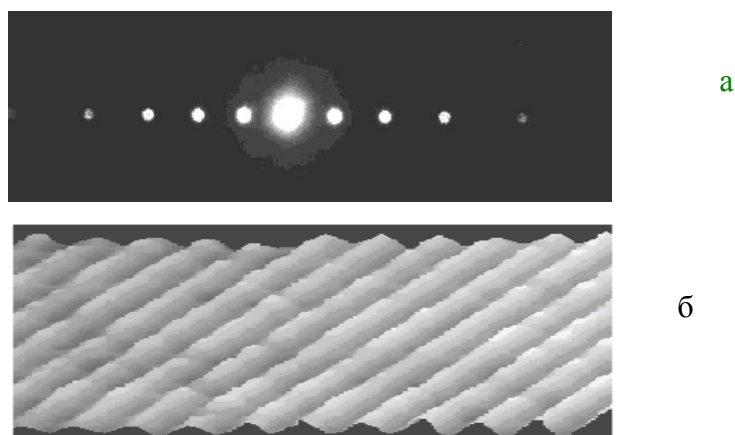


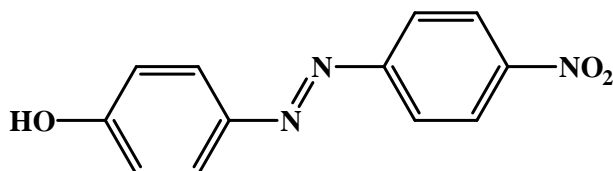
Рис. 5.3. а - Фотографія екрана, на який спроектовано відтворене зображення голограми плоского хвильового фронту в РС після запису голограми на протязі 2 хв. при $I_1+I_2=20$ Вт/м²; б - 3-D зображення ділянки

вільної поверхні РС (відповідне фотографії а), отримане з використанням оптичного мікроскопа і подальшої цифрової обробки.

5.1.2. Виготовлення середовищ з фотоелектричними властивостями

Забарвлені фотопровідні композиції відіграють важливу роль в сучасній науці та техніці. В першу чергу, вони знайшли широке застосування як матеріали для молекулярної фотоніки, фотовольтаїки, електрографії, де такі системи використовуються для оптичного запису інформації. На основі таких фотопровідників отримують електролюмінесцентні середовища, які можуть бути використані для створення таких високотехнологічних виробів, як гнучкі дисплеї, пластичні сонячні елементи, сенсорні системи. Саме тому було вирішено дослідити наявність фотовольтаїчного ефекту для біс-азометинів з акцепторними замісниками **BisAzm-NO₂** та **BisAzm-Cl**, адже саме від них очікувався значний ефект.

Як модельну сполуку для порівняння величини ефекту було обрано 4-[(4-нітрофеніл)діазеніл]фенол Azo-NO₂, описану у роботах автора дисертації [281-282]



Раніше вже було досліджено фотовольтаїчний ефект для плівок олігогліцедилкарбазолу (ОГК), допованого 15% Azo-NO₂ (рис.5.4.).

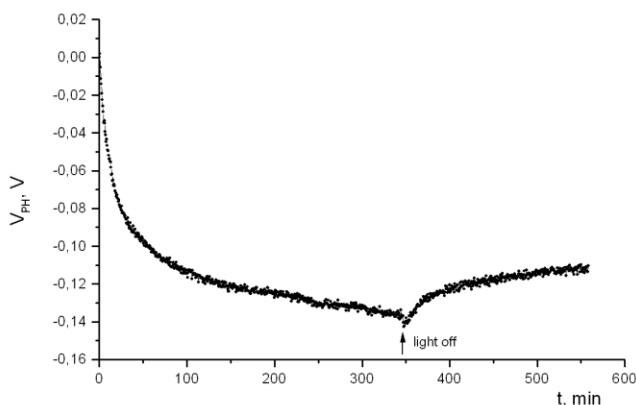


Рис.5.4. Осцилограма кінетики наростання та релаксації фотовольтаїчного відгуку в зразках з вільною поверхнею ФПК на основі Azo-NO₂.

Плівки біс-азометинів **BisAzm-NO₂** та **BisAzm-Cl** характеризуються інтенсивним поглинанням в зеленій області спектру з максимумом поблизу 400-410 нм, яке відповідає довгохвильовому електронному переходу молекул барвників.

Плівки проявляють фотовольтаїчний ефект при опроміненні їх світлом з області поглинання барвника. На рис.5.5. представлена кінетика фотовольтаїчного відгуку в зразках фотопровідних композицій (ФПК) на основі **BisAzm-NO₂**, стрілкою показано момент припинення опромінення світлом білого напівпровідникового світлодіоду ($I = 40 \text{ Вт/м}^2$) з боку прозорого ІТО електроду.

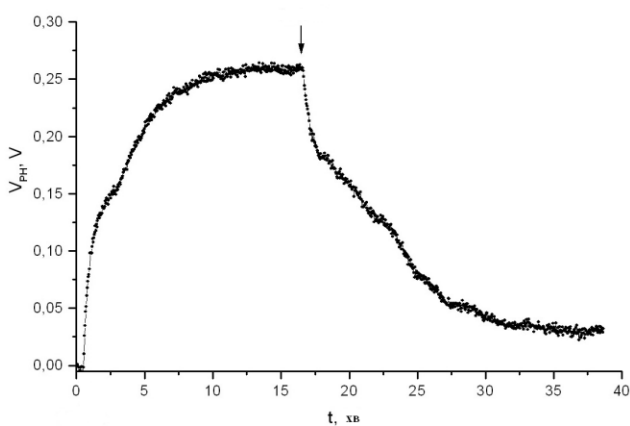


Рис.5.5. Осцилограма кінетики наростання та релаксації фотовольтаїчного відгуку в зразках з вільною поверхнею ФПК на основі BisAzm-NO₂.

З Рис.5.5. видно що фотовольтаїчний відгук має 2 складові: швидку та повільну. Криві наростання та спаду фотовольтаїчного сигналу несиметричні, а релаксація фотовольтаїчного відгуку проходить значно повільніше, ніж його фотоіндукований ріст. Це свідчить про помітний вплив процесів захоплення фотогенерованих рухливих носіїв заряду на енергетичні пастки.

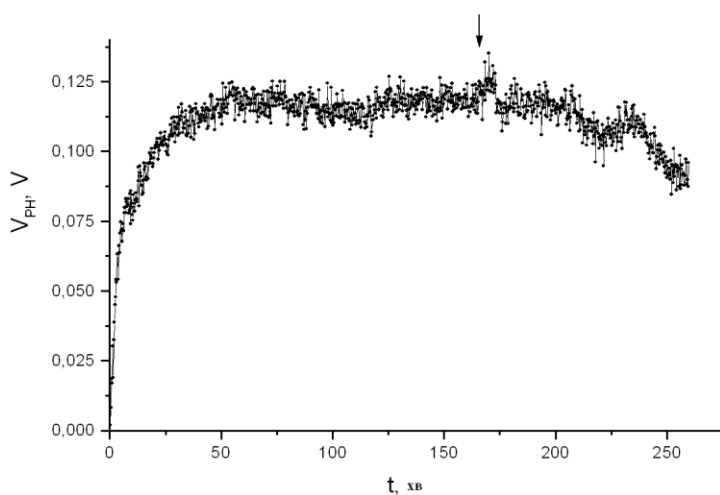


Рис.5.6. Осцилограма кінетики наростання та релаксації фотовольтаїчного відгуку в зразках з вільною поверхнею ФПК на основі BisAzm-Cl.

Як видно, біс-азометин з менш акцепторним замісником **BisAzm-Cl** характеризується вдвічі меншими значеннями величини електричного потенціалу V_{PH} вільної поверхні плівки щодо електрода ІТО, ніж сполука **BisAzm-NO₂** (рис.5.6.). Час наростання майже втричі більший. Але після вимкнення світла спостерігається дуже повільний спад. Це може бути пов'язано з більшим часом релаксації при переході від *Z*-ізомеру, що утворився при опроміненні, до *E*-ізомеру. Як видно, абсолютне значення зміни V_{PH} у випадку чистого **BisAzm-NO₂** більше, ніж для системи ОГК-Azo-NO₂, і досягається за набагато менший час. Хлор-заміщений азометин **BisAzm-Cl** демонструє менші значення V_{PH} ніж система ОГК-Azo-NO₂.

5.1.3. Нелінійно-оптичні властивості матеріалів на основі азо-сполук та азометинів з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом

Дослідження генерації третьої гармоніки (ГТГ) у плівках гомо- та кополімерів азометинів проводили за допомогою методу сканування інтерфейсів. Експериментальна установка для визначення ефективності генерації третьої гармоніки зображена на Рис. 5.7. Збудження здійснювалось на фундаментальній частоті Nd³⁺:АІГ лазера 1064 нм (FWHM 42 пс, частота 13 Гц). Лазерне випромінювання фокусувалось лінзою Л ($f = 3.5$ см) на зразок З. Під час сканування зразок пересувався через область перетяжки вздовж розповсюдження лазерного пучка. В результаті, сигнал ТГ з інтерфейсів зби-

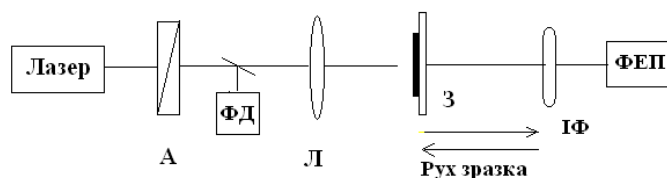


Рис. 5.7. Схема експериментальної установки для дослідження ефективності ГТГ. А – атенюатор, ФД – опорний фотодіод, Л – лінза, З – зразок, ІФ – інтерференційний фільтр, ФЕП- фотоелектронний помножувач.

рався лінзами і реєструвався фотоелектронним помножувачем ФЕП через інтерференційний фільтр ІФ з вузькою смугою пропускання на довжині хвилі третьої гармоніки 355 нм ± 5 нм. Інтенсивність збудження варіювалася за допомогою атенюатора А та контролювалася за допомогою відкаліброваного опорного фотодіоду ФД.

Реверсивність НЛО відгуку зразків за даних умов збудження була показана шляхом послідовного збільшення та зменшення пікової інтенсивності за допомогою атенюатора, що вказує на відсутність незворотних фотоіндукованих змін в середовищі. Це дозволяє застосовувати більш прості моделі для аналізу НЛО процесів. Для більших інтенсивностей збудження нереверсивні зміни можуть бути викликані перебудовою структури плівки під дією опромінювання – за рахунок фотоізомеризації, тощо.

Методика передбачає сканування інтерфейсів плівка–скло та скло–повітря. Отриманий сигнал від інтерфейсу плівка–скло порівнюється з відповідним для інтерфейсу скло–повітря. При цьому вважається, що сприйнятливність повітря $\chi_{\text{air}}^{(3)} \sim 0$, для скла становить $\chi_{\text{gl}}^{(3)} \sim 1.4 \cdot 10^{-14}$ од. СГСЕ [283]. Зростання сигналу третьої гармоніки визначається як інтенсивність випромінювання збудження у кубі, як описано рівнянням, наведеним нижче.

$$I_{3\omega} \sim |\chi_{3\omega}^{(3)}|^2 I_{\omega}^3$$

На Рис. 5.8 у логарифмічному масштабі наведено залежності сигналу ТГ від пікової інтенсивності збудження. В цьому випадку кут нахилу прямолінійної ділянки кривої буде визначати ступінь p залежності інтенсивності сигналу ТГ від інтенсивності накачки.

Як видно, для скла залежність сигналу ТГ є кубічною $I_{3\omega}(I_{\omega}) \sim I_{\omega}^3$ (червона пряма). Залежність ефективності ГТГ для полімеру ПММА є близькою до скла. При додаванні 0.5% pAzo кубічна залежність по I_{ω} спостерігається лише для початкових значень пікової інтенсивності $I_{\omega} < 0.4$ ГВт/см² (блакитна пряма з $p=3.0 \pm 0.1$). При підвищенні інтенсивності

зростання сигналу ТГ уповільнюється, а показник ступеня зменшується до $p=2.2\pm 0.1$ (зелена пряма). Це може свідчити про прояв впливу фотоіндукованих процесів самовпливу, а саме фотоіндукованого поглинання, в плівках на процеси ГТГ.

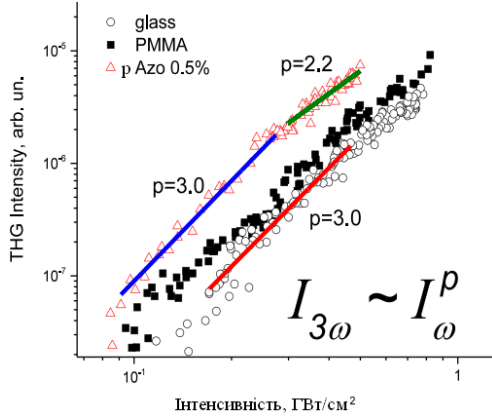


Рис. 5.8. Залежність сигналу генерації третьої гармоніки від інтенсивності лазера (1064 нм). (○) – повітря/ПММА/скло, (■) – повітря/ПММА+pAzo0,5%/скло, (▲) – повітря/ПММА+pAzo1,0%/скло. Лінії – лінійна апроксимація.

В рамках підходу, запропонованого в роботах [284,285], на основі отриманих співвідношень пікових значень інтенсивностей сигналів ТГ на інтерфейсі скло-плівка/повітря $I_{(gl+film)/air}^{3\omega}$ та скло/повітря $I_{gl/air}^{3\omega}$ можна оцінити величину ефективної кубічної НЛО сприйнятливості плівки для процесу ГТГ:

$$\frac{\chi_{gl+film}^{(3)}}{\chi_{gl}^{(3)}} = \frac{J(b, \Delta k_{gl})}{J(b, \Delta k_{film})} \left[1 \pm \left(\frac{I_{(gl+film)/air}^{3\omega}}{I_{gl/air}^{3\omega}} \right)^{1/2} \right],$$

де $J(b, \Delta k) = \int_0^\infty \exp(i\Delta kz)(1 + iz/b)^{-2} dz$ - інтеграл узгодження фаз, $b \sim 2.1$ мм – конфокальний параметр, $\Delta k = 3k_\omega - k_{3\omega} = 6\pi(n_\omega - n_{3\omega})/\lambda$ – параметр фазового роз синхронізму, n_ω та $n_{3\omega}$ – показники заломлення на довжині хвилі накачки та ТГ відповідно. Відносна похибка вимірювань $\chi_{\text{ef}}^{(3)}$ за цим підходом не перевищує 10%.

Для виявлення залежності НЛО параметрів матеріалів від структури азометинів, було вирішено дослідити генерацію третьої гармоніки у гомо- та кополімерах азометинів **Azm** та **BisAzm-AP**. Це дозволить оцінити, чи покращить введення подвійної кількості фотохромних груп (біс-азометин) НЛО властивості цих матеріалів. Також було досліджено плівки

поліметилметакрилату (ПММА), доповані азо-сполукою **pAzo** у різному відсотковому співвідношенні.

На Рис. 5.9. зображено сигнал ГТГ на інтерфейсі відносно положення перетяжки для випадку ПММА, допованого азо-сполукою **pAzo**, та гомо- і кополімерів азометинів **Azm** та **BisAzm-AP**. Даний графік дозволяє оцінити абсолютне значення сигналу ГТГ і, як результат, перспективність матеріалу для використання у нелінійній оптиці.

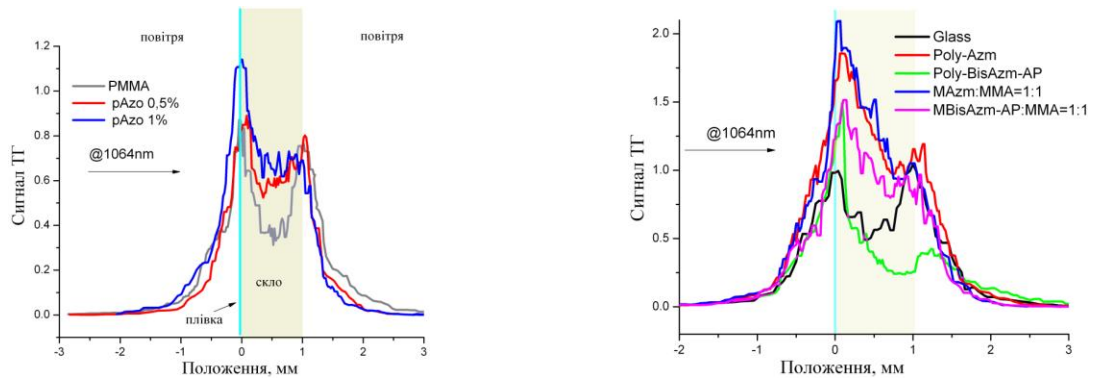


Рис. 5.9. Сигнал генерації третьої гармоніки на інтерфейсах відносно положення перетяжки для плівок ПММА, допованого азо-сполукою **pAzo**, та гомо- і кополімерів азометинів **Azm** та **BisAzm-AP**.

Згідно моделі, описаної в [284, 285] було оцінено ефективну кубічну сприйнятливість $|\chi^{(3)}(3\omega=\omega+\omega+\omega)| \sim 10^{-14}$ од. СГСЕ для ГТГ в плівках при пікових інтенсивностях $I_\omega \sim 0.4$ ГВт/см².

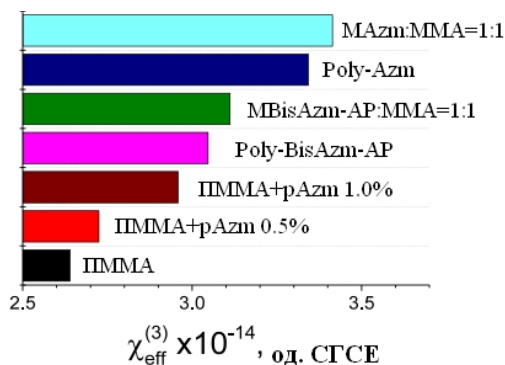


Рис. 5.10. Значення ефективного χ^3 плівок ПММА, допованого азо-сполукою **pAzo**, та гомо- і кополімерів азометинів **Azm** та **BisAzm-AP**

На Рис. 5.10. наведені порівняння ефективності ГТГ плівки ПММА з різними концентраціями азобарвника на скляній підкладці. В цьому випадку збудження здійснюється без умов фазового синхронізму, а основний вклад в ефективність ГТГ формують інтерфейси між плівкою, підкладкою та повітрям.

З наведеного графіку порівняння ефективності ГТГ видно, що при зростанні концентрації азо-сполуки $pAzo$ у плівках ПММА значення $\chi^{(3)}_{\text{ef}}$ зростає для малих концентрацій барвника (Таблиця 5.1.).

Таблиця 5.1.

Значення ефективного χ^3 плівок ПММА, допованого азо-сполукою $pAzo$, та гомо- і кополімерів азометинів Azm та $BisAzm-AP$

Плівка	$\chi^3_{\text{ef}} * 10^{-14}$
ПММА	2,63
ПММА+ $pAzo$ 0,5%	2,72
Poly-BisAzm-AP	3,06
MBisAzm-AP:MMA=1:1	3,11
Poly-Azm	3,36
MAzm:MMA=1:1	3,42

У випадку плівок гомо-та кополімерів ситуація дещо змінюється. Найменша концентрація фотоактивних фрагментів спостерігається у кополімері $MAzm:MMA=1:1$, де ланки азометинвмісного мономеру чередуються з ланками MMA. Найбільша концентрація фотоактивних фрагментів у молекулах гомополімеру біс-азометину Poly-BisAzm-AP. Збільшення значень χ^3_{ef} спостерігається при переході від гомо-полімеру біс-азометину Poly-BisAzm-AP до його кополімеру MBisAzm-AP:MMA=1:1, і далі від гомо-полімеру моно-азометину Poly-Azm до його кополімеру MAzm:MMA=1:1. Тобто при зменшенні концентрації фотохромних фрагментів ефективність ГТГ зростає. Такий ефект може бути пов'язаний з стеричними факторами. Адже надмірна концентрація фотоактивних фрагментів може викликати перенапруження у плівках та робити неможливою високу ефективність генерації третьої гармоніки.

Висновок:

Показано, що використання біс-азометинових сполук як голографічних середовищ при умові використання лазера з довжиною хвилі опромінювання 532 нм не є доцільним, адже сполуки не чутливі у даному діапазоні довжин хвиль. Але азо-сполука $pAzo$ виявилась придатною до створення реєструючих середовищ для голографії з низькими температурами

розм'якшення. Біс-азометини з акцепторними замісниками у 4,4-положенні є перспективними для створення матеріалів для фотовольтаїки. При переході від гомо-полімеру біс-азометину Poly-BisAzm-AP до його кополімеру MBisAzm-AP:MMA=1:1, і далі від гомо-полімеру моно-азометину Poly-Azm до його кополімеру MAzm:MMA=1:1 спостерігається збільшення ефективності генерації третьої гармоніки.

5.2 Експериментальна частина

5.2.1. Методика синтезу кополімерів на основі нонілметакрилату та приготування плівок зразків

Кополімери нонілметакрилату з мономерами **MPAzo**, **MAzm** та **MBisAzm-AP** одержували методом радикальної термоініційованої полімеризації. Для цього в дилатометр поміщали 5 мл свіжоперегнаного ДМФА і 0,27 мл (0,0013 моль) свіжоперегнаного НМА. Далі до розчину додавали відповідний фотохромний мономер (0,00035 моль) та ініціатора – АІБН, у кількості 1%, від загальної маси мономерів. Дилатометр під'єднували до вакуумного насосу та до балону з аргоном через трьохходовий кран. Дилатометр спочатку вакуумували, а потім заповнювали аргоном. Процес повторювали три-чотири рази, останньою стадією було заповнення дилатометра аргоном. Після цього дилатометр закріплювали у сорочці, що термостатувалась, і де попередньо було досягнуто необхідної робочої температури (80°C), при якій дилатометри тримали протягом 6,5 годин. Розчин частково відганяли на вакуумному випаровувачі, після чого висаджували у етанол. Утворений осад кілька разів промивали гарячим гексаном. Вихід полімерів становив 80-86 % (Таблиця 5.2.)

Таблиця 5.2.

Конверсії при синтезі кополімерів НМА з антипіринвісними мономерами за 6,5 годин полімеризації

	MPAzo:НМА	MAzm:НМА	MBisAzm-AP:НМА
Модифікатор	MPAzo	MAzm	MBisAzm-AP
Вихід, %	86	82	79

Для досліджень готували *зразки з вільною поверхнею*: скляна підкладка - плівка MrAzo:HMA. Плівки MrAzo:HMA готували шляхом поливу розчину кополімеру в хлористому метилені на скляні підкладки та сушки зразків протягом 24-х годин в термошафі при температурі 80°C. Товщина отриманих плівок L , яку вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопа, становила 1,8 - 2,0 мкм.

Для запису голограм плоского хвильового фронту в приготованих зразках використовували напівпровідниковий лазер з $\lambda_{\text{макс}} = 532$ нм при співвідношенні інтенсивності світла в об'єктному (I_1) і опорному (I_2) променях 1:1, просторова частота 300 мм^{-1} . Потужність випромінювання лазера 50 мВт. Інтенсивність світла $I_1 + I_2$ перед РС змінювали за допомогою сірих світлофільтрів. Величину дифракційної ефективності (η) голограми плоского хвильового фронту визначали як відношення інтенсивності світла в 1-му порядку дифракції до інтенсивності опорного променя I_2 . Вимірювали залежності η від часу (t) після початку і завершення експонування голограми.

Ці залежності порівнювали для паралельної ($e_1 \parallel e_2$) і перпендикулярної ($e_1 \perp e_2$) орієнтації векторів електричних векторів падаючих об'єктної (e_1) і опорної (e_2) світлової хвилі. Кожний новий вимір проводили на новій ділянці РС для виключення впливу попереднього експерименту (пам'яті зразка про записи голограми). Всі вимірювання проведено за кімнатної температури 20°C.

5.2.2. Виготовлення плівок зразків для дослідження фотоелектричних властивостей біс-азометинів.

Плівки біс-азометинів отримували методом поливу з розчинів в ТГФ на поверхню скляних підкладок з електропровідним шаром $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO). Плівки висушували в термошафі протягом 24-36 годин при температурі 80°C. Товщина плівок вимірювалася за допомогою інтерференційного мікроскопу МШ-4 та складала $\sim 1-2$ мкм.

У приготованих зразках вимірювали величину електричного потенціалу (V_{PH}) вільної поверхні плівки щодо електрода ITO до

опромінення світлом, його (V_{PH}) зміна під час (t) опромінення з боку прозорого електропровідного шару ІТО, а також після вимкнення світла. Для визначення фотовольтаїчних характеристик в зразках з вільною поверхнею плівки застосовували метод вимірювання потенціалу поверхні за допомогою динамічного зонда (модифікований метод Кельвіна [279-280]). Вибір цієї методики для досліджень обґрунтований тим, що в цьому випадку немає впливу контактної різниці потенціалу, яка виникає в зразках сендвіч-структури з електродами з різних матеріалів, на фотопроекти в плівках. Як зонд використано алюмінієву пластину діаметром 4 мм. Частота коливань зонда становила - 4 кГц. Кінетику зміни V_{PH} в зразках з вільною поверхнею плівок ППК реєстрували за допомогою USB-осцилографа VM8020. При дослідженні характеристик фотовольтаїчного відгуку V_{PH} в зразках з вільною поверхнею плівок методом Кельвіна опромінення плівок випромінюванням відповідних світлодіодів здійснювалося в активну область зонда з боку скляної підкладки та прозорого ІТО-електрода [280].

5.2.3. Методика дослідження НЛО властивостей.

Плівки полімерів азометинів та ПММА, допованого азо-сполукою, отримували методом поливу з розчинів в ДХЕ на поверхню скляних підкладок. Плівки висушували в термошафі протягом 24-36 годин при температурі 80°C.

Збудження здійснювалось лазером YAG лазером (Wedge HB, Bright solutions, 1064 нм, ширина імпульсу 1 нс, частота 1 кГц) та фокусувалось лінзою L1 ($f = 5$ см). Розмір перетяжки визначався методом knife-edge, та становив $w_0 \approx 15 \mu m$ і $b \approx 0.6 mm$. В результаті, сигналу ТГ збирався лінзами і зареєструвався фотоелектронним помножувачем ФЕП. Моніторинг коливань вхідної потужності здійснювався за допомогою фотодіоду.

РОЗДІЛ 6 ТЕРМОСТАБІЛІЗУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ АЗОМЕТИНІВ ТА АЗОСПОЛУК

6.1. Вплив нових азометинів та азосполук на термостабільність полістиролу в атмосфері повітря

Дослідження в області старіння та стабілізації полімерів є актуальним завданням через постійне підвищення вимог до їх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної безпечності під час виробництва та експлуатації, і має практичне спрямування на пошук нових ефективних та дешевих стабілізаторів.

Полістирол (ПС) – це великотоннажний промисловий полімер, який широко використовується в багатьох галузях виробництва, будівництві, медицині, як матеріал для лиття, дизайні, електроніці та різноманітному обладнанні, як пакувальний матеріал. Проблема підвищення стійкості даного полімеру до ряду зовнішніх чинників, що сприяють його руйнуванню, у тому числі до температури, досліджується вже давно. Одним з методів термічної стабілізації ПС є хімічна модифікація, тобто ковалентне введення невеликих кількостей структурних одиниць, модифікаторів, в основний ланцюг полімеру.

Для перевірки термостабілізуючих властивостей полістиролу, як додатки було обрано мономер **MmAzo** (полімер **ПС-MmAzo**), **MmAzo** (**ПС-MpAzo**), **MAzm** (**ПС-MAzm**) та **MBisAzm-CH₃** (**ПС-MBisAzm-CH₃**). Їх було додано до стиролу при синтезі полімеру у кількості 3% мольних. Одержані полімери було досліджено за допомогою термоокиснювальної деструкції методом ТГА.

На Рис. 6.1 (А). зображено фрагменти термогравіметричних (ТГ) кривих для чистого полістиролу ПС та його модифікованих зразків **ПС-MmAzo**, **ПС-MpAzo**, **ПС-MAzm** та **ПС-MBisAzm-CH₃**. На Рис. 6.1 (Б). зображено фрагменти ДТГ кривих для ПС та модифікованих зразків.

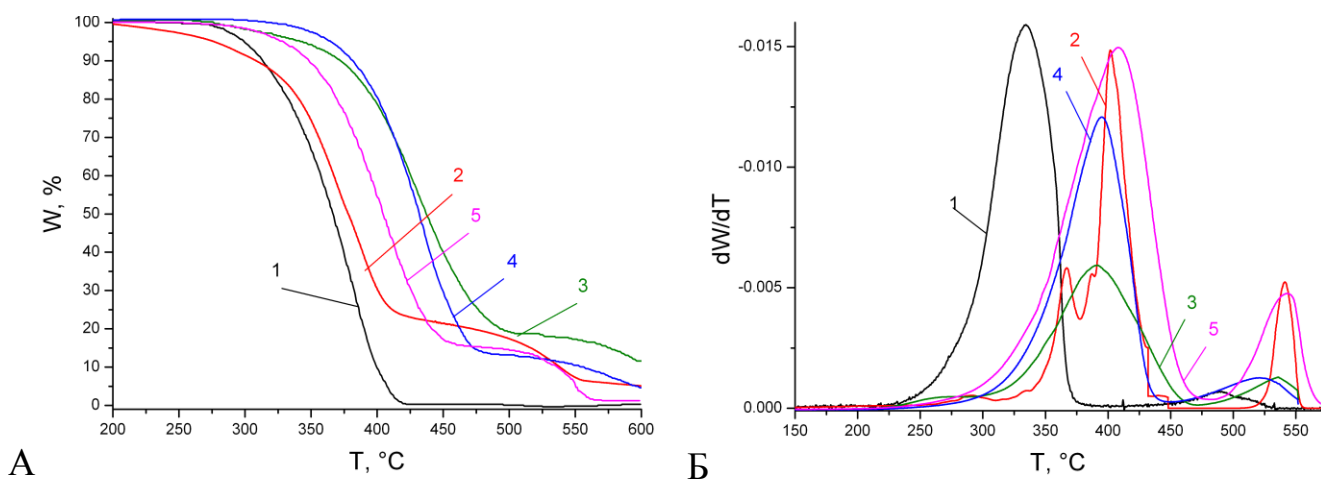


Рис. 6.1. Фрагменти ТГ (А) та ДТГ (Б) кривих деструкції в атмосфері повітря. 1 – ПС, 2 – ПС-МmАzo, 3 – ПС-МрАzo, 4 – ПС-МАzm, 5 – ПС-МBisАzm-СН₃.

Як видно, наявність двох максимумів на ДТГ кривих I - при 333 - 409°C та II - 520-544°C, свідчить про те, що процес термоокиснювальної деструкції модифікованих зразків полістиролу проходить у дві стадії. Температури початку та кінця процесу деструкції визначали лише для першої стадії.

У Таблиці 6.1. наведено характеристичні температури для чистого полістиролу та для його модифікованих зразків.

Таблиця 6.1.

Характеристичні температури деструкції ПС та його модифікованих зразків

Зразок	T _{поч.} , °C	T _{кін.} , °C	Δ T, °C	T _{10%} , °C	T _{20%} , °C	T _{50%} , °C	T _{макс.} , °C
ПС	233	375	142	314	332	367	333
ПС-МmАzo	202	405	203	308	341	378	402
ПС-МрАzo	286	487	201	372	397	437	391
ПС-МАzm	331	471	140	381	401	432	395
ПС-МBisАzm-СН₃	252	445	193	348	369	404	408

З таблиці 6.1 слідує, що температура початку процесу деструкції, у випадку мономеру **МmАzo**, суттєво (на 31°C) нижча, ніж у випадку чистого ПС. Але при цьому сам процес деструкції проходить більш повільно, ніж для не модифікованого полімеру. На кривих ДТГ чітко видно, що основний

процес деструкції починається при 312°C. Значення температур $T_{10\%}$, $T_{20\%}$ та $T_{50\%}$ для ПС та **ПС-MmAzo** досить близькі (різниця у 6-12°C), але $T_{кін}$ для **ПС-MmAzo** на 69°C вища. Мономери **MPAzo** та **MAzm**, що мають майже ідентичну структуру, демонструють різний хід початку процесу. У випадку азо-модифікованого **ПС-MPAzo**, процес деструкції починається раніше, ніж для **ПС-MAzm** і на 53°C пізніше у порівнянні з не модифікованим ПС. При цьому хід процесу деструкції більш плавний, ніж у випадку азометинового модифікатора **MAzm**, і кінець деструкції настає при температурі на 16°C більшій. Для обох полістиролів, **ПС-MPAzo** та **ПС-MAzm**, різниця між значеннями $T_{10\%}$, $T_{20\%}$, у порівнянні з ПС становить приблизно 60-70°C, а у випадку $T_{50\%}$ - 70°C. Значення $T_{макс}$ для **ПС-MPAzo** та **ПС-MAzm** на 9-13°C вищі, ніж для ПС. У випадку модифікатора **MBisAzm-CH₃**, різниця між значеннями $T_{поч.}$ для **ПС-MBisAzm-CH₃** і немодифікованого ПС складає 20°C і зростаючи до 34°C для $T_{10\%}$ зберігається при переході від $T_{10\%}$ до $T_{макс.}$, тобто **MBisAzm-CH₃** виступає як ефективний інгібітор термоокиснювальної деструкції ПС. При цьому всі модифікатори впливають на кінетику перебігу процесу термоокиснювальної деструкції полімеру. Інтервали деструкції ΔT для ПС та **ПС-MAzm** мають досить близькі значення, у той час як для інших зразків перевищують значення для не модифікованого полістиролу.

Таким чином всі мономери крім **MmAzo** можна використовувати як термостабілізуючі добавки для термостабілізації полістиролу. Особливо ефективним є мономер **MBisAzm-CH₃**. Мономер **MmAzo** можна використовувати для зниження температури деструкції відходів полістиролу майже на 80°C.

З огляду на можливість практичного використання досліджуваних мономерів як стабілізаторів полістиролу необхідною умовою є мінімальні зміни характеристик та властивостей полімеру при його стабілізації. Тому було перевірено вплив модифікаторів на значення температур склування, молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл полістиролу, що утворюється. Відповідні дані наведено у Таблиці 6.2.

Таблиця 6.2.

Молекулярно-масові параметри та значення $T_{\text{скл}}$ для полімерів ПС,
 ПС-МmAzo, ПС-MpAzo, ПС-MAzm 3 та ПС-MBisAzm-CH₃

Полімер	$T_{\text{скл.}}, ^\circ\text{C}$	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Đ (Mw/Mn)
ПС	88	4,69	7,52	1,604
ПС-МmAzo	97	7,25	12,94	1,784
ПС-MpAzo	109	4,41	6,65	1,507
ПС-MAzm	107	6,37	9,90	1,555
ПС-MBisAzm-CH ₃	91	5,55	9,26	1,670

Введення модифікатора **MBisAzm-CH₃** найменше впливає на зміну значення $T_{\text{скл}}$, яка зростає лише на 3 $^\circ\text{C}$. Молекулярно-масові показники при цьому зростають приблизно на 20%, а індекс полідисперсності – на 4%. Модифікатор **MmAzo** підвищує температуру склування на 9 $^\circ\text{C}$, але при цьому спостерігається зростання значень молекулярних мас майже на половину, що супроводжується збільшенням ММР. Найбільший вплив на значення $T_{\text{скл}}$ продемонстрували модифікатори **MpAzo** та **MAzm**, які спричинили її зростання на 21 та 19 $^\circ\text{C}$ відповідно. При цьому отримані полімери характеризуються більш вузьким ММР, ніж немодифікований ПС. У випадку азо-сполуки **MpAzo** молекулярна маса полістиролу дещо знижується, а у присутності азометину **MAzm** зростає приблизно на 35%.

Такі незначні молекулярної маси полімеру при введенні ланок стабілізуючих модифікаторів до його макромолекул не перешкоджають практичному використанню додатків для підвищення термостабільності полімерів. Навпаки, сприяють одержанню полістиролів, або ж з більшими молекулярними масами, або ж більш вузьким ММР, залежно від вимог, які ставляться виробником до матеріалу. Це важливі технологічні показники які можуть сприяти покращенню якості одержаного полістиролу у комплексі з термостабілізуючою дією.

Отримані результати свідчать про те, що всі випробувані модифікаторів позитивно впливають на термостабільність полістиролу,

демонструючи ефективну термостабілізуючу дію. Як результат, вони можуть бути використані у промисловості для одержання полістиролу з вищими температурами деструкції. Також, за допомогою цих модифікаторів можна досягти менших значень коефіцієнту полідисперсності та впливати на молекулярну масу полістиролу.

Для встановлення можливого механізму впливу модифікаторів на деструкцію ПС в інертній атмосфері було проведено дослідження продуктів деструкції модифікаторів методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок (ТПД-МС).

В ТПД - МС спектрі азо-сполуки **mAzo** (Рис. 6.2) фіксуються піки з $m/z = 28, 39, 43, 44, 66, 93$ і 94 . Ці піки вказують на утворення іонів, що є залишками фенілів ($39, 93$ та 94 це залишки фенолу, а саме $C_3H_3^+$, $C_6H_5O^+$ та $C_6H_6O^+$). Пік з $m/z = 66$ може вказувати на наявність характеристичного іону $C_5H_6^+$ (циклопентадієн), що є продуктом розкладу все того ж фенолу. Пік при 43 скоріше за все можна віднести до іону CH_3CNH_2 , який міг утворитись при розкладі гетероциклічного піразолонового фрагменту з подальшим захопленням протонів. Піки з $m/z=44$ вказують на утворення іонів $(-NH-NC=O)^+$ з піразолонового фрагменту. Наявність піків з $m/z=28$ свідчить про

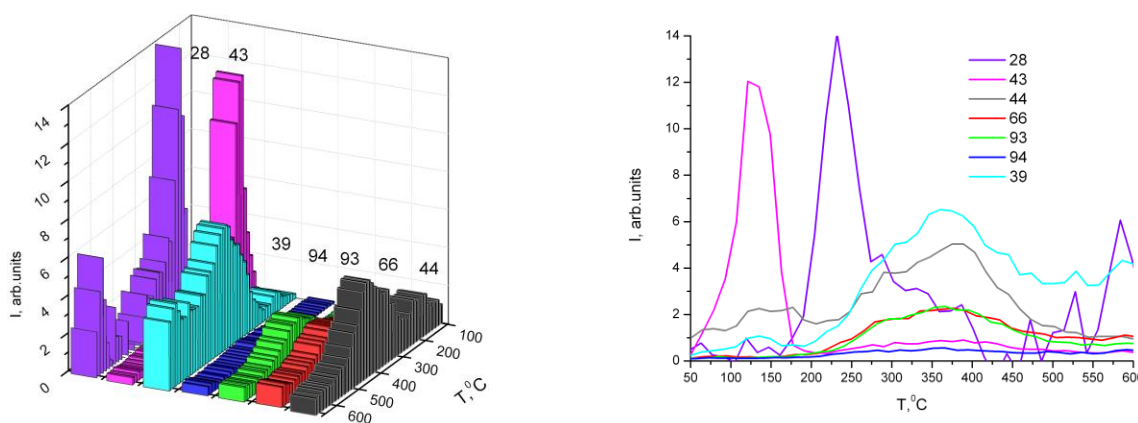


Рис. 6.2. ТПД – МС спектр продуктів деструкції сполуки **mAzo** у вакуумі

процес виділення азоту або CO. З урахуванням структури, більш можливим є виділення CO, що є залишком карбонільного фрагменту при розриві піразолонового циклу.

Виділення азоту починається при температурі уже близько 150°C та характеризується максимумом приблизно при 230°C. Саме тому деструкція полімеру **ПС-MmAzo** спостерігається при температурах нижчих, ніж для не модифікованого ПС. Паралельно при температурах від 200°C починається деструкція фенольних залишків та піразолонового фрагменту. Це сприяє сповільненню процесу деструкції **ПС-MmAzo**.

Для азо-сполуки **pAzo** спостерігається наявність більшої кількості піків, ніж для її *meta*-ізомеру. Як і для **mAzo** присутні піки з $m/z = 39, 51, 77, 93, 94$ (фенольні фрагменти $C_3H_3^+, C_5H_3^+, C_6H_5^+$ (феніл), $C_6H_5O^+$ та $C_6H_6O^+$, відповідно). Піки з $m/z = 106$ та 107 можна співвіднести з іонами фенольних залишків піразолонового фрагменту, а саме $C_6H_6N_2^+$ чи $C_6H_7N_2^+$. Також присутні піки, що відповідають $m/z = 28$ та 119 , які спостерігаються від 182°C та вище. Це демонструє стрімке виділення азоту/СО та ізоціанат іону $C_6H_5NCO^+$ (Рис. 6.3). Таким чином, досить інтенсивна деструкція **pAzo** починається до температури деструкції **ПС-MpAzo** та сприяє зміщенню температури початку деструкції полістиролу на більше ніж 50°C. Так, як деструкція модифікатора дещо розтягнута у часі, деструкція **ПС-MpAzo** закінчується на майже 110°C пізніше, ніж немодифікованого полістиролу.

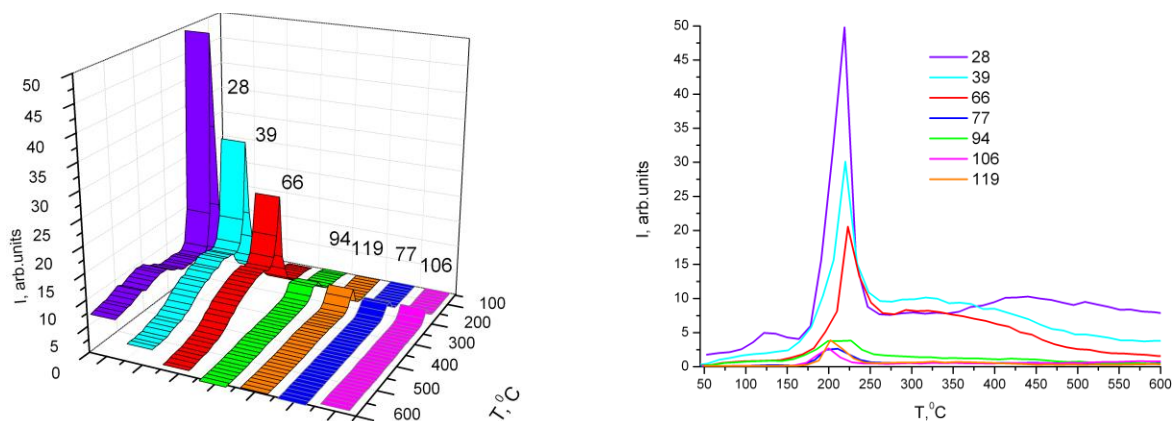


Рис. 6.3. ТПД - МС спектр продуктів деструкції сполуки **pAzo** у вакуумі

Для азометинового аналогу азо-сполуки **pAzo**, а саме основи Шиффа **Azm**, спостерігається наявність тих же піків з $m/z = 39, 93, 119$ (фенольні

фрагменти $C_3H_3^+$, $C_6H_5O^+$ та ізоціанатний $C_6H_5NCO^+$, відповідно). При $170^\circ C$ спостерігається утворення частинок з $m/z = 27$ та 28 , що може відповідати азоту піразолонового цикла та $CH=N$ фрагменту імінного зв'язку. Друга стадія розкладу сполуки включає виділення азоту з піразолонового циклу **Azm**, $CH=N$ фрагменту імінного зв'язку, ізоціанатного іону $C_6H_5NCO^+$ та іону з $m/z = 91$, який відноситься до $C_7H_7^+$, ще одному фрагменту, який утворився при деструкції піразолонового фрагменту (Рис. 6.4.).

Так, як деструкція азометину **Azm** починається раніше, ніж азо-сполуки **pAzo**, відповідний модифікований полістирол **ПС-MAzm** довше лишається захищеним від деструкції протягом термоокиснювального процесу.

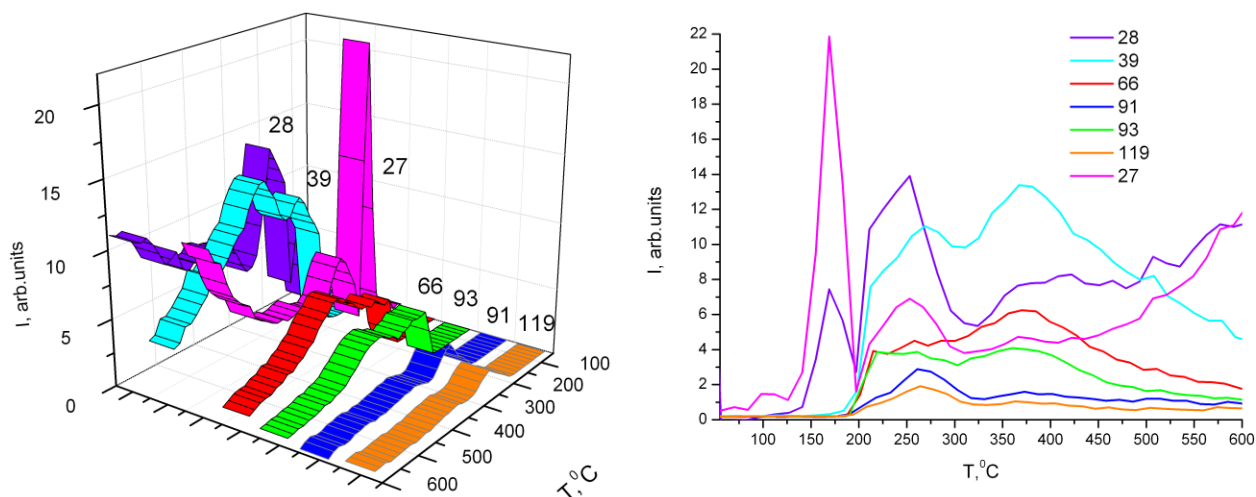


Рис. 6.4. ТПД - МС спектр продуктів деструкції сполуки **Azm** у вакуумі. Після $200^\circ C$ спостерігається стрімка деструкція фенольного фрагменту, що супроводжується виділенням уже зазначених іонів з $m/z = 39$ та 93 .

Для сполуки **BisAzm-CH₃** методика ТПД-МС виявилась мало інформативною. Інтенсивність іонів, які фіксувалися датчиком, була досить малою, що може свідчити про те, що сполука **BisAzm-CH₃** з досить великою молекулярною масою розкладалась на фрагменти, які не здатні долетіти до детектора, а в свою чергу розкладаються на елементарні іони. Було зафіксовано піки низької інтенсивності з $m/z = 106$, що може відповідати залишку 4-амінотолуїдину $C_7H_8N^+$ при руйнуванні імінного зв'язку. Даний іон спостерігається при температурі $238^\circ C$. Також спостерігається сигнал

піку з $m/z = 91$ при 408°C . Цей іон відповідає тольському залишку C_7H_7^+ .

Таким чином, можна зробити висновок, що азометинові сполуки проявили себе як кращі стабілізатори полістиролу, ніж азосполуки. Однією з причин можна вважати те, що азосполуки починають розкладатися при дещо нижчих температурах, іноді раніше за сам полістирол, що погіршує термостабілізуючу дію модифікаторів. Деструкція досліджуваних азометинів майже співпадає з початком деструкції полістиролу, тому відразу блокує руйнування полістиролу.

6.2. Експериментальна частина

6.2.1. Методика синтезу ПС і його модифікованих зразків

ПС та його модифіковані зразки одержували методом радикальної термоініційованої полімеризації. Для цього в колбу ($V=100$ мл) з ефективним зворотнім холодильником поміщали 50 мл свіжоперегнаного етилацетату і 3 мл (0,0262 моль) свіжоперегнаного стиролу. У випадку модифікованого ПС додавали 3% мольні модифікатора. До розчину додавали 1% (від загальної маси мономерів) ініціатора – АІБН. Після повного розчинення компонентів вміст колби кип'ятили протягом 16 годин. Розчинник частково відганяли на вакуумному роторному випаровувачі, і розчин висаджували в 50 мл ізопропанолу. Полімерні зразки відфільтровували та очищали подвійним переосадженням з етилацетату в ізопропанол, після чого відфільтровували на попередньо зважений фільтр Шотта (16 пор) та висушували до постійної маси у вакуумі. Вихід полімерів наведено у Таблиці 6.3.

Таблиця 6.3.

Вихід отриманих полістиролів за 16 годин полімеризації.

	ПС	ПС-МmAzo	ПС-МpAzo	ПС-MAzm	ПС-MBisAzm- CH ₃
Модифікатор	-	MmAzo	MpAzo	MAzm	MBisAzm-CH ₃
Вихід, %	20	16	12	21	14

6.2.2. Визначення параметрів термоокиснювальної деструкції ПС та модифікованого ПС

Термічну поведінку ПС та його модифікованих зразків досліджували методом динамічного термогравіметричного аналізу на ТГ/ДТА термоаналізаторі «Shimadzu DTG-60 Н» в температурному інтервалі 20-600°C при швидкості нагрівання 10°C/хв. в атмосфері повітря (швидкість потоку – 100 мл/хв.). Оксид алюмінію (Al_2O_3) було використано як еталонну речовину. Наважка полімеру становила 20-25 мг.

З експериментальних даних визначали температуру початку ($T_{\text{поч}}$) та кінця ($T_{\text{кін}}$) процесу деструкції, температуру максимальної швидкості процесу за максимумом на кривій ДТГ ($T_{\text{макс}}$) і температури, які відповідають різній втраті маси зразками ($T_{10\%}$, $T_{20\%}$ та $T_{50\%}$) за ТГ кривою.

Температури початку та кінця термоокиснювальної деструкції визначали методом дотичних.

6.2.3. Метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок

Дослідження продуктів деструкції модифікаторів було проведено за допомогою методу термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок (метод іонізації – електронний удар). Зразки поміщали у кварцевий реактор, який під'єднували до однополярного квадрупольного мас-спектрометра MX7304A для реєстрації десорбованих з поверхні каталізаторів частинок. Система вакуумувалась до тиску 10^{-4} - 10^{-5} Па. Зйомку спектрів проводили в температурному інтервалі 20-800°C, при швидкості нагрівання 10°C/хв. Наважка зразка складала 1 мг. Десорбовані леткі сполуки потім іонізували і вибірково фільтрували в квадруполі.

ВИСНОВКИ

На основі досліджень полімерів на основі симетричних біс-азометинів визначено перспективність їх використання у нелінійній оптиці та у пристроях для запису та зберігання інформації.

1) Вперше синтезовано, відпрацьовано методики синтезу та охарактеризовано 3 нові модельні сполуки на основі 4,4'-заміщених 1,3-біс(феноксі)пропан-2-олів, а також 3 їх метакрилових похідних, 8 нових 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олів, а також 8 їх метакрилових похідних. Встановлено, що отримання метакрилатів 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олів з акцепторними замісниками супроводжується деструкцією імінного зв'язку. Також синтезовано та спектрально охарактеризовано азо- та азометинові сполуки, що містять 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент, та 3 нових метакрилата на їх основі.

2) Встановлено кінетичні закономірності радикальної термоініційованої гомо- та кополімеризації метакрилових похідних, а саме виявлено, що швидкість полімеризації нових мономерів знижується зі збільшенням донорності замісника. Показано, що при дії радикалів, що генеруються у процесі розкладу АІБН, відбувається руйнування імінного зв'язку в мономерах з акцепторними замісниками.

3) Вивчено фотоізомеризацію гідроксильних похідних азометинів та азобензенів, а також деяких мономерів та полімерів на їх основі. Виявлено, що при опроміненні розчинів всіх біс-азометинів відбувається *E-Z* ізомеризація, під час проходження якої має місце часткове руйнування імінного зв'язку. В плівках ефект руйнування імінного зв'язку відсутній і спостерігається процес багаторазової *E-Z-E* ізомеризації.

4) Встановлено, що на основі азо-мономера **MrAzo** можуть бути створені реєструючі середовища для запису поляризаційних голограм, що характеризуються гарними інформаційними характеристиками і фоточутливістю у видимому діапазоні. На основі сполук **BisAzm-NO₂** та

BisAzm-Cl можуть бути створені матеріали для фотовольтаїки. Також азометини можуть бути використані у нелінійній оптиці. При переході від гомо-полімеру біс-азометину Poly-BisAzm-AP до його кополімеру MBisAzm-AP:MMA=1:1, і далі від гомо-полімеру моно-азометину Poly-Azm до його кополімеру MAzm:MMA=1:1 спостерігається збільшення ефективності генерації третьої гармоніки

5) Показано, що мономер **MpAzo**, **MAzm** та **MBisAzm-CH₃** можна використовувати як добавки для внутрішньоланцюгової термостабілізації полістиролу. Мономер **MmAzo** можна використовувати для зниження температури деградації виробів з полістиролу майже на 50°C.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Patil, S. Natural Acid Catalyzed Synthesis of Schiff under Solvent-Free Condition: As a Green Approach / S.Patil, S.Jadhav, M.Deshmukh, U.Patil. // Arch. Appl. Sci. Res.–2012– **4** №2–P. 1074–1078.
2. Saleem, L.M.N. Trans-cis isomerization of Schiff's bases (*N*-benzylideneanilines) on addition of lanthanide shift reagents / L.M.N. Saleem // Organic Magnetic Resonance.– 1982.– **19**, N 4.– P. 176–180.
3. Neuse, E.W. Poly(ferrocenylazomethines) / E.W.Neuse, H.Rosenberg, R.R.Carlen. // Macromolecules – 1968.–**1**,№5.– P. 424–430.
4. Miyaji, T. Regeneration of polycondensation of wholly aromatic poly(azomethine)s with 1,5- or 2,6-substituted naphthalene moiety in main chain / T.Miyaji, C.Azuma, E.Asaoka, S.Nakamura. // J. Polym. Sci. A Polym. Chem.– 2000– **38**, №7.– P. 1064–1072.
5. McIntire, F. C. Some Schiff Bases of Free Amino Acids / F. C. McIntire. // J. Am. Chem. Soc. – 1947– **69**, № 36.– P. 1377–1380.
6. Devidas, S.M. Novel One-Pot Synthesis of Schiff Base Compounds Derived from Different Diamine & Aromatic Aldehyde Catalyzed by P2O5/SiO2 under Free-Solvent Condition at Room Temperature / S.M.Devidas, S.H.Quadri, S.A.Kamble, F.M.Syed, D.Y.Vyavhare. // J. Chem. Pharm. Res.– 2011– **3**, №2.– P. 489–495.
7. Korupoju, S.R. Formation of dinuclear macrocyclic and mononuclear acyclic complexes of a new trinucleating hexaaza triphenolic Schiff base macrocycle: structure and NLO properties / S.R.Korupoju, S.Ameerunisha, E.J.Valente, N.Mangayarkarasi, P.S.Zacharias. // J. Chem. Soc., Dalton Trans.– 2000. – P. 2845–2852.
8. Naeimi, H. Novel Organotin(IV)-Schiff Base Complexes: Synthesis, Characterization, Antimicrobial Activity, and DNA Interaction Studies / H.Naeimi, J.Safari, A.Heidarnezhad. // Dyes and Pigments – 2007.–**73**.– P. 251–253.
9. Prakash, A. Application of Schiff bases and their metal complexes / A.Prakash, D.Adhikari. // Int.J. ChemTech Res.–2011. – **3**, №4.– P. 1891–1896.

10. Ganguly, A. The role of a Schiff base scaffold, N-(2-hydroxy acetophenone) glycinate-in overcoming multidrug resistance in cancer / A.Ganguly, P.Chakraborty, K.Banerjee, S.K.Choudhuri. // *Eur. J. Pharm. Sci.*–2014.– **51**.– P. 96–109
11. Turan, E. Synthesis, Characterization of Poly(E)-3-amino-4-((3-bromophenyl)diazanyl)- 1H-pyrazol-5-ol: Investigation of Antibacterial Activity, Fluorescence, and Optical Properties / Turan, E.Kaya, B.Gündüz, N.Çolak, H.Körkoca. // *Fibers and Polymers* – 2012. – **13**, №4. – P. 415–424.
12. Ahamad, T. Thermal, microbial, and corrosion resistant metal-containing poly(Schiff) epoxy coatings / T.Ahamad, S.M.Alshehri. // *J. Coat. Technol. Res.*2012. – **9**, №5. – P. 515– 523.
13. Mughal, M.A. Synthesis, Characterization and Antibacterial and Antifungal Studies of Schiff base Polymers derived from Methylene bis Cinnamaldehyde / M.A.Mughal, A.H.Mughal, Z.M.Ali, G.Z.Memon, M.Y.Khuhawar, H.Saleem. // *IOSR Journal of Engineering* – 2013. – **3**, № 10. – P. 48–55.
14. Sriram, D. Newer aminopyrimidinimino isatin analogues as non-nucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors for HIV and other opportunistic infections of AIDS: design, synthesis and biological evaluation / D.Sriram, T.R.Bal, P.Yogeeswari. // *Il Farmaco* – 2005. – **60**.– P. 377–384
15. Hu, B. A Multilevel Memory Based on Proton-Doped Polyazomethine with an Excellent Uniformity in Resistive Switching / B.Hu, X.Zhu, X.Chen, L.Pan, S.Peng, Y.Wu, J.Shang, G.Liu, Q.Yan, R.–W.Li. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – **134**. – P. 17408–17411.
16. Liu, G. Resistance-Switchable Graphene Oxide–Polymer Nanocomposites for Molecular Electronics / G.Liu, Y.Chen, R.–W.Li, B.Zhang, E.–T.Kang, C.Wang, X.Zhuang. // *ChemElectroChem* – 2014. – **1**, № 3. – P. 514–519.
17. Krygowski, T.M. Through-Resonance Assisted Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine / T.M.Krygowski, K.Woźniak,

R.Anulewicz, D.Pawlak, W.Kołodziejski, E.Grech, A.Szady. // J. Phys. Chem. A, – 1997. – **101**. – P. 9399 – 9404.

18. Turek, W. Propylene Oxidation over Poly(azomethines) Doped with Heteropolyacids / W.Turek, E.Stochmal–Pomarzanska, A.Pron, J.Haber. // J. Catal. – 2000. – **189**. – P. 297–313.

19. Li, G.–Y. Stereoselective Synthesis of Functionalized Pyrrolidines by Ruthenium Porphyrin-Catalyzed Decomposition of α -Diazo Esters and Cascade Azomethine Ylide Formation/1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions / G.–Y.Li, J.Chen, W.–Y.Yu, W.Hong, C.–M.Che. // Org. Lett.– 2003. – **5**, № 12. – P. 2153–2156.

20. Wang, L. A sensitive Schiff-base fluorescent indicator for the detection of Zn^{2+} / L.Wang, W.Qin, W.Liu. // Inorg. Chem. Commun. – 2010. – **13**. – P. 1122–1125

21. Wang, L. Development and Applications of Fluorescent Indicators for Mg^{2+} and Zn^{2+} / L.Wang, W.Qin, X.Tang, W.Dou, W.Liu. // J. Phys. Chem. A, – 2011. – **115**. – P. 1609–1616.

22. Dhar, D.N. Schiff bases and their applications / D.N.Dhar, C.L.Taploo. // J. Sci. Ind. Res.– 1982. – **41**, № 8. – P. 501–506.

23. Dede, B. Novel homo- and hetero-nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies / B.Dede, F.Karipcin, M.Cengiz. // J. Hazard. Mater. – 2009. – **163**. – P. 1148–1156.

24. Ocak, Ü. The Synthesis of New N_2S_2 -Macrocyclic Schiff Base Ligands and Investigation of Their Ion Extraction Capability from Aqueous Media / Ü.Ocak, H.Alp, P.Gökçe, M.Ocak. // Sep. Sci. Technol. – 2006. – **41**. – P. 391–401.

25. Pethe, G.B. Synthesis and Characterization of Some Chelate Polymers of polySchiff base Ligand / G.B.Pethe, A.R.Yaul, J.B.Devhade, A.S.Aswar. // Der Pharma Chemica – 2010. – **2**, № 3. – P. 301–308.

26. Vasiliu, M. Chelate polymers. IV. Siloxanes functionalized with chelating groups derived from hydroxy-ketones, their metal complexes and some polymers / M.Vasiliu, M.Cazacu, M.Marcu, C.Racles, A.Vlad. // *Appl. Organometal. Chem.*, – 2005. – **19**. – P. 614–620.
27. Bajpai, U.D.N. Heat Resistant Coordination Polymers Based on Amino Group Terminated Oligomer of Hexamethyleneadipamide / U.D.N.Bajpai, S.Rai, A.Bajpai. // *Synth. React. Inorg. Met.–Org. Chem.* – 1994. – **24**. – P. 1719–1732.
28. Liu, C.–P. Preparation, Property Characterization and UV-Converting Application of Poly(conjugated azomethineurethane)/Hydroxyl Polyacrylate Resin / M.–K.Wang, Q.Xiao. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – **129**, № 6.– P. 3629–3639.
29. Souza, P. Synthesis and characterization of copper(II) and nickel(II) complexes of the Schiff base derived from 2-(2-aminophenyl)benzimidazole and salicylaldehyde / P.Souza, J.A.Garcia–Vazquez, J.R.Masaguer. // *Transition Met. Chem.* – 1985. – **10**. – P. 410–418.
30. Khuhawar, M.Y. Synthesis and characterization of some new Schiff base / M.Y.Khuhawar, M.A.Mughal, A.H.Channar. // *Eur. Polymer J.* – 2004. – **40**. – P. 805–809.
31. Issam, A. M. Improvement of Thermal Stability of New Heteroaromatic Poly(azomethine urethane)s / A. M.Issam, J.Ismail. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – **100**. – P. 1198–1204.
32. Vasanthi, B.J. Synthesis and characterization of new poly(azomethine ester)s having phenylthiourea units / B.J.Vasanthi, L.Ravikumar. // *Eur. Polymer J.* – 2007. – **43**. – P. 4325–4331.
33. Tachikawa, H. Effects of the residues on the excitation energies of protonated Schiff base of retinal (PSBR) in bR : A TD-DFT study / H.Tachikawa, H.Kawabata. // *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* – 2004. – **79**. – P. 191–195.
34. Hindson, J.C. All-aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly(azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications /

J.C.Hindson, B.Ulgut, R.H.Friend, N.C.Greenham, B.Norder, A.Kotlewskic, T.J.Dingemans.// *J. Mater. Chem.*–2010. – **20**. – P. 937–944.

35. Aly, K.I. Liquid crystalline polymers VII. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing dibenzylidene derivatives in the main chain / A.A.Khalaf, I.A.Alkskas. // *Eur. Polymer J.* – 2003. – **39**. – P. 1035–1044.

36. Aly, K.I. Liquid crystalline polymers V. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing a cycloalkanone moiety in the polymer backbone / A.A.Khalaf, I.A.Alkskas. // *Liq. Cryst.* – 2000. – **27**. – P. 451–458.

37. Ozeryanskii, V.A. Novel Polyfunctional Tautomeric Systems Containing Salicylideneamino and Proton Sponge Moieties / V.A.Ozeryanskii, A.F.Pozharskii, W.Schilf, B.Kamiński, W.Sawka– Dobrowolska, L.Sobczyk, E.Grech. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – P. 782–790.

38. Monthcard, J.–P. Dyes for nonlinear optics prepared from 2-hydroxyethyl methacrylate. Nonlinear properties of the resulting copolymers / J.–P.Monthcard, F.Chatzopoulos, H.El Amine, A.Cachardz, A.Trouillet. // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* – 1994. – **220**. – P. 75–87.

39. Marin, L. New Thermotropic Liquid Crystalline Polyazomethines Containing Luminescent Mesogens / L.Marin, M.D.Damaceanu, D.Timpu. // *Soft. Matter.* – 2009. – **7**. – P. 1–20.

40. Zabulica, A. Novel luminescent phenothiazine-based Schiff bases with tuned morphology. Synthesis, structure, photophysical and thermotropic characterization / A.Zabulica, M.Balan, D.Belei, M.Sava, B.C.Simionescu, L.Marin. // *Dyes and Pigments* – 2013. – **96**. – P. 686–698.

41. Bhatt, V.D. Synthesis, Characterization and Electrical Conductivity of Polyesters Containing Azomethine Linkages / V.D.Bhatt, A.Ray.// *Intern J. Polymeric Mater.* – 2001. – **49**. – P. 355–366.

42. Ravikumar, L. Synthesis, characterization and electrical conductivity of new poly (azomethine ester)s from hydroxy acids / L.Ravikumar, M.B.Prasad,

B.J.Vasanthi, K.Gopalakrishnan, J.Rajeshkumar, V.Sengodan. // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – **115**. – P. 632–636.

43. El-Shekeil, A.G. Conductivity of some Polyazomethines / A.G.El-Shekeil, F.A.Al-Yusufy, S.Saknidy. // *Polym. Int.*, – 1997. – **42**. – P. 39–44.

44. Catanescu, O. Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s / O.Catanescu, M.Grigoras, G.Colotin, A.Dobreanu, N.Hurduc, C.I.Simionescu. // *Eur. Polymer J.*, – 2001. – **37**. – P. 2213–2216.

45. Rudzinski, W.E. Poly(Schiff base)polymer based on substituted biphenyl / W.E.Rudzinski, S.R.Guthrie, P.E.Cassidy. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1988. – **26**. – P. 1677–1680.

46. Catanescu, O. Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly (Schiff base)s / O.Catanescu, M.Grigoras, G.Colotin, A.Dobreanu, N.Hurduc, C.I.Simionescu. // *Eur. Polymer J.* – 2001. – **37**. – P. 2213–2216.

47. Saegusa, Y. Synthesis and characterization of novel 1,3,4-oxadiazole- or 1,3,4-thiadiazolecontaining wholly conjugated polyazomethines / Y.Saegusa, K.Sekiba, S.Nakamura. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1990. – **28**. – P. 3647–3659.

48. Niu, H.–J. Novel poly-Schiff bases containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device / H.–J.Niu, Y.–D.Huang, X.–D.Bai, X.Li. // *Mater. Lett.* – 2004. – **58**. – P. 2979–2983.

49. Iwan, A. Aliphatic–aromatic poly(azomethine)s with ester groups as thermotropic materials for opto(electronic) applications / A.Iwan, M.Palewicz, A.Sikora, J.Chmielowiec, A.Hreniak, G.Pasciak, P.Bilski.// *Synth. Met.* – 2010. – **160**. – P. 1856–1867.

50. Amari, C. Thiophene containing Schiff bases oligomers and polymers. Synthesis, characterization and properties / C.Amari, C.Pelizzi, G.Predieri, S.Destri, W.Porzio. // *Synth. Met.* – 1995. – **72**, № 1. – P. 7–12.

51. Saegusa, Y. Synthesis and characterization of 1,3,4-thiadiazole-containing polyazomethines and copolyazomethines / Y.Saegusa, T.Takashima,

S.Nakamura. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1992. – **30**, № 7. – P. 1375–1381.

52. Bruma, M. Aromatic polymers with side oxadiazole rings as luminescent materials in LEDs / M.Bruma, E.Hamciuc, B.Schulz, T. Kapnick, Y. Kaminorz, J.Robison. // Macromol. Symp. – 2003. – **199**. – P. 511–521.

53. Itabashi, A. Multi-Layer Polymer Light-Emitting Diodes Prepared by Vapor Deposition Polymerization of Polyazomethine Thin Film / A.Itabashi, M.Fukushima, H.Murata. // J. Appl. Phys. – 2008. – **47**, № 2. – P. 1271–1278.

54. Lafuente, E. Polyazomethine/carbon nanotube composites / E.Lafuente, M.Pinol, L.Oriol, E.Munoz, A.M.Benito, W.K.Maser, A.B.Dalton, J.L.Serrano, M.T.Martinez. // Mater. Sci. Engng. – 2006. – **26**. – P. 1198–1201.

55. Lafuente, E. Preparation and characterization of nematic polyazomethine/single-walled carbon nanotube composites prepared by *in situ* polymerization / E.Lafuente, M.Piñol, M.T.Martínez, E.Muñoz, L.Oriol, J.L.Serrano. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2009. – **47**, №9. – P. 2361–2372.

56. Chen, L. Dynamic imine chemistry assisted reaction induced hetero-epitaxial crystallization: Novel approach towards aromatic polymer/CNT nanohybrid shish-kebabs and related hybrid crystalline structures / L.Chen, Z.Chen, X.Li, W.Huang, X.Li, X.Liu.// Polymer. – 2013. – **54**. – P. 1739–1745.

57. Gou, P. Rigid versus Flexible Ligands on Carbon Nanotubes for the Enhanced Sensitivity of Cobalt Ions / P.Gou, N.D.Kraut, I.M.Feigel, A.Star. // Macromolecules. – 2013. – **46**. – P. 1376–1383.

58. Yoshimura, T. Quantum Dot Formation in Polymer Wires by Three-Molecule Molecular Layer Deposition (MLD) and Applications to Electro-Optic/Photovoltaic Devices / T.Yoshimura, A.Oshima, D.–I.Kim, Y.Morita. // ECS Transactions – 2009. – **25**, № 4. – P. 15–25.

59. Kaya, I. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity and Band Gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic Acid / I.Kaya, A.Bilici. // Synth. Metals. – 2006. – **156**. – P. 736–744.

60. Niu, H. Study on Crystallization, Thermal Stability and Hole Transport Properties of Conjugated Polyazomethine Materials containing 4,4-bisaminetriphenylamine / H.Niu, Y.Huang, X.Bai, X.Li, G.Zhang. // Mater. Chem. Phys. – 2004. – **86**. – P. 33–37.
61. Кобзарь, Я.Л. Фторсодержащие полиазометины: синтез и свойства / Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко. // Полімерний журнал. – 2014. – 36, № 4. – С. 331–340.
62. Grigoras, M. Polyimines containing N-hexyl 3,6-carbazolyl-diyl and 1,4-phenylene units in the main polymer chain / M.Grigoras, L.Stafie, M.Totolin. // Rev. Roum. Chim. – 2008. – **53**, № 9. – P. 787–794.
63. Adams, R. Contribution to the structure of benzidine / R.Adams, J.E.Bullock, W.C.Wilson. // J. Am. Chem. Soc. – 1923. – **45**. – P. 35–53.
64. Steinkorpf, W. Thiophene series. XLII. Reactions of 3,4-dibromothiophene-2,5 dialdehyde / W.Steinkorpf, N.Eger. // J. Am. Chem. Soc., – 1938. – **533**. – P. 270–278.
65. Marvel, C.S. Polyazine / C.S.Marvel, H.W.Hill. // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – **72**. – P. 4819–4820.
66. Marvel, C.S. Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives / C.S.Marvel, N.Tarkoy. // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – **79**. – P. 6000–6002.
67. Marvel, C.S. Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives / C.S.Marvel, P.V.Bonsignore. // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – **81**. – P. 2668–2670.
68. Syromiatnikow, W. Polizasady Schiffa.II.Synteza polizasad Schiffa z aromatycznych dwuketonow / W.Syromiatnikow, T.Prot. // Polimery – 1977. – **22**, № 10. – P. 365–368
69. Dutta, P.K. Synthesis and characterization of a novel polyazomethine ether for NLO application / P.K.Dutta, P.Jain, P.Sen, R.Trivedi, P.K.Sen, J.Dutta. // Eur. Polymer J. – 2003. – **39**. – P. 1007–1011.

70. Tanoue, R. In Situ STM Investigation of Aromatic Poly(azomethine) Arrays Constructed by “On-Site” Equilibrium Polymerization / R.Tanoue, R.Higuchi, K.Ikebe, S.Uemura, N.Kimizuka, A.Z.Stieg, J.K.Gimzewski, M.Kunitak. // *Langmuir* – 2012. – **28**. – P. 13844–13851.
71. Li, C.H. Studies on the Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. I. Synthesis and Properties of Polyamide- Azomethine-Ether / C.H.Li, T.C.Chang. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1990. – **28**. – P. 3625–3638.
72. Ravikumar, L. Synthesis and Characterization of New Polyamides with Substitutions in the Pendent Benzylidene Rings / L.Ravikumar, R.Saravanan, K.Saravanamani, M.Karunakaran. // *Des. Monomers Polym.* – 2009. – **12**, № 4. – P. 291–303.
73. Mititelu–Mija, A. Liquid Crystalline Epoxy Azomethine Thermoset / A.Mititelu–Mija, C.N.Cascaval. // *High Perform.Polym.* – 2007. – **19**. – P. 135–146.
74. Mititelu A.: Thesis “Mesomorphe Epoxyde Resins”, Ecole de Mines de Paris, Sophia, Antipolys, France, 2001.
75. Mija, A. Synthesis and characterization of some epoxy resins bearing azomethine groups / A.Mija, C.N.Cascaval, G.Stoica, D.Rosu, B.C.Simionescu. // *Eur. Polym. J.* – 1996. – **32**. – P. 779–783.
76. Mija, A. Liquid crystalline epoxy thermoset with azomethine mesogen / A.Mija, C.N.Cascaval. // *Polimery* – 2009. – **54**, № 11–12. – P. 786–789.
77. Mija, A. Curing reaction of azomethine epoxy liquid crystals / A.Mija, C.N.Cascaval. // *Polimery* – 2007. – **52**, № 4. – P. 251–254.
78. Mija, A. Shear induced structuration of liquid crystalline epoxy thermosets / A.Mija, P.Navard, C.Peiti, D.Babor, N.Guigo. // *Eur. Polymer J.* – 2010. – **46**, № 6. – P. 1380–1387.
79. Ozbulbul, A. A new soluble Schiff base polymer with a double azomethine group synthesized by oxidative polycondensation / A.Ozbulbul, H.Mart, M.Tuncel, S.Serin. // *Des. Monomers Polym.* – 2006. – **9**, № 2. – P. 169–179.

80. Vacareanu, L. New symmetrical conjugated thiophene-azomethines containing triphenylamine or carbazole units: Synthesis, thermal and optoelectrochemical properties / L.Vacareanu, T.Ivan, M.Grigoras. // High Perform.Polym. – 2012. – **24**. – P. 717–729.
81. Palacios, F. The aza-Wittig reaction: an efficient tool for the construction of carbon–nitrogen double bonds / F.Palacios, C.Alonso, D.Aparicio, G.Rubiales, J.M.de los Santos. // Tetrahedron – 2007. – **63**. – P. 523–575.
82. Cossio, F.P. Mechanism and Stereoselectivity of the Aza-Wittig Reaction between Phosphazenes and Aldehydes / F.P.Cossio, C.Alonso, B.Lecce, M.Ayerbe, G.Rubiales, F.Palacios. // J. Org. Chem. – 2006. – **71**, № 7. – P. 2839–2847.
83. Miyake, J. Aza-Wittig Polymerization: A Simple Method for the Synthesis of Regioregular Poly(azomethine)s / J.Miyake, Y.Chujo. // Macromolecules – 2008. – **41**, № 24. – P. 9677–9682.
84. Miyake, J. The Aza-Wittig Polymerization: An Efficient Method for the Construction of Carbon-Nitrogen Double Bonds-Containing Polymers / J.Miyake, Y.Chujo. // Macromolecules – 2008. – **41**, № 24. – P. 5671–5673.
85. Miyake, J. Aza-Wittig Polymerization: Kinetic Study and Efficient End Functionalization of Poly(azomethine)s / J.Miyake, Y.Tsuji, A.Nagai, Y.Chujo. // Macromolecules – 2009. – **42**. – P. 3463–3468.
86. Чернобай, А.В. Строение, поляризуемость и активность винильных мономеров в радикальной полимеризации / А.В.Чернобай. // Высокомолек. Соед. – 1974. – **16А**, № 10. – P. 2217–2221.
87. Zadrozna, I. Novel Optical Material: Polyarylate with Azomethine Side-Chain Groups / I.Zadrozna, M.Myslek. // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – **80**. – P. 1374–1382.
88. Park, K.H. Synthesis and Characterization of New Diphenylfluorene-based Aromatic Polyazomethines / K.H.Park, T.Tani, M.Kakimoto, Y.Imai. // Macromol. Chem. Phys. – 1998. – **199**. – P. 1029–1033.

89. Gutch, P.K. Poly-shiff Bases. V. Synthesis and Characterization of Novel Soluble Fluorine-containing Polyether Azomethines / P.K.Gutch, S.Banerjee, D.C.Gupta, D.K.Jaiswal. // J. Polym. Sci.: Part A – 2001. – **39**. – P. 383–388.
90. Saegusa, Y. Preparation and Characterization of Fluorine-containing Aromatic Condensation Polymers (4). Preparation and Characterization of Fluorine-containing Aromatic Polyazomethines and Copolyazomethines from Perfluoroisopropylene Group-containing Aromatic Diamines and/or Isopropylidene Group-containing Aromatic Diamines and Phthalaldehydes / Y.Saegusa, M.Kuriki, S.Nakamura. // Macromol. Chem. Phys. – 1994. – **195**. – P. 1877–1889.
91. Ishii, J. Film Properties of Polyazomethines (1). Effect of Incorporation of Intramolecular Cyclodehydrating Units - High Performance Polymers / J.Ishii, N.Ohshima, Y.Tanaka, M.Hasegawa. // High Perform.Polym. – 2010. – **22**, № 3. – P. 259–273.
92. Шевченко, В.В. Синтез азометинсодержащих бисфенолов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами / В.В. Шевченко, И.М. Ткаченко, Я.Л. Кобзарь, О.В. Шекера. // Доповіді НАН України. – 2014. – № 1. – С. 142–147.
93. Кобзарь, Я.Л. Синтез бис(пентафторофенил)азометинсодержащих мономеров с перфторированными моно- и бифениленовыми центральными ядрами / Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко. // Доповіді НАН України. – 2015. – № 4. – С. 111–116.
94. Ткаченко, И.М. Азометинсодержащие фторированные в ядро изомерные бисфенолы / И.М. Ткаченко, Я.Л. Кобзарь, О.В. Шекера, В.В. Шевченко. // Украинский Химический журнал 2014. – № 2. – С. 114–120.
95. Кобзарь, Я.Л. Синтез, свойства и структура полиазометинов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами в основной цепи / Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, В.И. Штомпель, О.В. Шекера, В.В. Шевченко. // Полімерний журнал. – 2015. – **37**, № 1. – С. 60–67.

96. Kobzar, Ya.L. Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers / Ya.L. Kobzar, I.M. Tkachenko, V.N. Bliznyuk, O.V. Shekera, T.M. Turiv, P.V. Soroka, V.G. Nazarenko, V.V. Shevchenko. // *Designed Monomers and Polymers*. – 2016. – **19**, №1. – P.1-11.
97. Ayesha Kausar, S.Z. Novel processable and heat resistant poly(phenylthiourea azomethine imide)s: Synthesis and characterization / S.Z.Ayesha Kausar, Z.Ahmad, I.S.Muhammad. // *Polym. Degrad. Stab.* – 2010. – **95**. – P. 1826–1833.
98. Ayesha Kausar, S.Z. Facile synthesis and properties of a new generation of soluble and thermally stable polyimides / S.Z.Ayesha Kausar, Z.Ahmad, I.S.Muhammad.// *Polym. Degrad. Stab.* – 2010. – **95**. – P. 2603–2610.
99. Ravikumar, L. Synthesis of Soluble, Curable, and Thermally Stable Aromatic Polyamides Bearing Thiourea and Pendent 4-Pyridylformylimino Groups / L.Ravikumar, R.Saravanan. // *Int. J. Polym. Mater.* – 2012. – **61**, № 13. – P. 1050–1064.
100. Abd–alla, M.A. Arylidene Polymers. V. Synthesis, Characterization, and Thermal Studies of New Polydibenzylidene cyclopentanone hydrazides Containing Aliphatic, Aromatic, Azo, Azomethine, and Thianthrene Moieties / M.A.Abd–alla. // *J. Macromol. Sci. Part A: Chem.* – 1990. – **27**. – P. 1529–1546.
101. Racles, C. Influence of Chemical Structure on Processing and Thermotropic Properties of Poly(siloxane-azomethine)s / C.Racles, V.Cozan, I.Sajo. // *High Perform.Polym.* – 2007. – **19**. – P. 541–552.
102. Youming, Z. Inclusion Compounds Formation of Poly(azomethine ether)s and β -Cyclodextrin / Z.Youming, D.Xinrong, W.Liangcheng, W.Taibao. // *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* – 2008. – **45**. – P. 289–294.
103. Farcas, A. Synthesis and characterization of a new conjugated polyazomethine / A.Farcas, V.Harabagius. // *Rev. Roum. Chim.* – 2007. – **52**, № 8–9. – P. 887–890.

104. Farcas, A. Poly(Azomethine)s with Rotaxane Architecture Containing a Blocking Group in Every Structural Unit: Synthesis and Characterization / A.Farcas, M.Grigoras. // High Perform.Polym. – 2001. – **13**. – P. 149–158.
105. Patel, J.R. Synthesis and properties of polySchiff bases from furil / J.R.Patel, M.N.Patel. // J. Macromol. Sci. Chem. – 1989. – **A26**, № 5. – P. 817–823.
106. Hui, Z. Polymeric Schiff bases bearing furan moieties / Z.Hui, A.Gandini. // Eur. Polymer J. – 1992. – **28**, № 12. – P. 1461–1469.
107. Mealares, C. Polymeric Schiff bases bearing furan moieties. 2. Polyazines and polyazomethines / C.Mealares, A.Gandini. // Polym. Int. – 1996. – **40**, № 1. – P. 33–39
108. Imai, Y. Synthesis and characterization of soluble aromatic polyazomethines from 2,5bis(4-aminophenyl)-3,4-dephenylthiophene and aromatic aldehydes / Y.Imai, N.N.Maldar, M.Kakimoto. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1984. – **22**. – P. 3771–3778.
109. Dubitsky, Y.A. Synthesis and characterization of new thiophene containing poly(azomethines) / Y.A.Dubitsky, M.Catellani, A.Bolognesi, S.Destri, W.Porzio. // Synth. Met. – 1993. – **55**, № 2–3. – P. 1266–1271.
110. Saegusa, Y. Synthesis and characterization of 1,3,4-oxadiazole-containing polyazomethines / Y.Saegusa, T.Koshikawa, S.Nakamura. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1992. – **30**, № 7. – P. 1369–1373.
111. Aly, K.I. Liquid crystalline polymers IX. Main chain thermotropic poly (azomethine – ether)s containing thiazole moiety linked with polymethylene spacers / K.I.Aly, M.A.Abbady, S.A.Mahgoub, M.A.Hussein. // eXPRESS Polymer Letters. – 2007. – **1**, № 4. – P. 197–207.
112. Zabulica, A. Novel luminescent liquid crystalline polyazomethines. Synthesis and study of thermotropic and photoluminescent properties / A.Zabulica, E.Perju, M.Bruma, L.Marin. // Liq. Cryst. – 2014. – **41**, №2. – P. 252–262.

113. Bhowmik, P.K. Synthesis and characterisation of thermotropic liquid-crystalline properties of azomethine dimers / P.K.Bhowmik, H.Han, A.K.Nedeltchev, H.D.Mandal, J.A.Jimenez–Hernandez, P.M.McGannon, L.Lopez, S.–W.Kang, S.Kumar. // *Liq. Cryst.* – 2009. – **36**, № 12. – P. 1389–1399.
114. Mohammed, I.A. New class of liquid crystalline epoxy resins: Synthesis and properties / I.A.Mohammed, M.F.Ali, W.R.W.Daud. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2012. – **18**. – P. 364–372.
115. Kannan, P. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline poly(azomethine ether)s / P.Kannan, S.Raja, P.Sakthivel. // *Polymer* – 2004. – **45**. – P. 7895–7902.
116. Adams, R. Stereochemistry of Biphenyls. L. Comparison of the Interference of a Methoxyl and Hydroxyl Group / R.Adams, H.Teeter. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1940. – **62**. – P. 2188–2190.
117. Gray G.W., Winsor P.A. (Eds.). *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, 1974
118. Yeap, G.Y. Synthesis and Mesomorphic Properties of Symmetrical Dimers N,N'-Bis(3-Methoxy-4-Alkoxybenzylidene)-1,4-Phenylenediamine / G.Y.Yeap, T.C.Hng, W.A.K.Mahmood, R.Adnan.// *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2006. – **452**. – P. 49–61.
119. Mohammed, I.A. Synthesis and Liquid Crystalline Properties of New Diols Containing Azomethine Groups / I.A.Mohammed, G.Sankar, M.Khairuddean, A.B.Mohamad. // *Molecules* – 2010. – **15**. – P. 3260–3269.
120. Iwan, A. Thermoluminescence measurements of liquid crystal azomethines and poly(azomethines) with different shapes as thermo-detectors / A.Iwan, P.Bilski, M.Kosowski. // *J. Lumin.* – 2010. – **130**. – P. 2362–2367.
121. Marin, L. Designing thermotropic liquid crystalline polyazomethines based on fluorene and/or oxadiazole chromophores / L.Marin, E.Perju, M.D. Damaceanu. // *Eur. Polymer J.* – 2011. – **47**, – P. 1284–1299.
122. May, C.A. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1988.

123. Razak, S.I.A. Electrically Conductive Nanocomposites Of Epoxy/polyaniline Nanowires Doped With Formic Acid: Effect Of Loading On The Conduction And Mechanical Properties / S.I.A.Razak, W.A.W.A.Rahman, M.Y.Yahya. // *NANO: Brief Reports and Reviews* – 2012. – **7**, № 5. – P. 1250039/1–1250039/9
124. Kaya, I. Synthesis and Characterization of the Polyaminophenol Derivatives Containing Thiophene in Side Chain: Thermal Degradation, Electrical Conductivity, Optical-Electrochemical, and Fluorescent Properties / I.Kaya, A.Aydın. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – **121**. – P. 3028–3040.
125. Qi, X. Synthesis of graphene–conjugated polymer nanocomposites for electronic device applications / X.Qi, C.Tan, J.Wei, H.Zhang. // *Nanoscale.* – 2013. – **5**. – P. 1440–1451.
126. Tatsuura, S. Epoxy-amine polymer waveguide containing nonlinear optical molecules fabricated by chemical vapor deposition / S.Tatsuura, W.Sotoyama, T.Yoshimura. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – **60**, № 10. – P. 1158–1160
127. Iwan, A. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications / A.Iwan, D.Sek. // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. – **33**. – P. 289–345.
128. Ribera, D. Synthesis and Crosslinking of a Series of Dimeric Liquid Crystalline Epoxy Resins Containing Imine Mesogens / D.Ribera, A.Montecón, A.Serra. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – **202**. – P. 1658–1671.
129. Choi, E.–J. Liquide crystalline twin epoxy monomers based on azomethine mesogen: Synthesis and curing with aromatic diamines / E.–J.Choi, H.–K.Ahn, J.K.Lee, J.–I.Jin. // *Polymer.* – 2000. – **41**. – P. 7617–7625.
130. Castell, P. Synthesis of new epoxy liquid-crystalline monomers with azo groups in the central mesogenic core. Crosslinking with amines / P.Castell, M.Galiá, A.Serra, // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – **202**. – P. 1649–1657.
131. R.L.R.Pattakaran, R.L.R. Synthesis and characterization of epoxy-containing schiff-base and phenylthiourea groupes for improved thermal

conductivity / R.L.R.Pattakaran, A.R.Burkanudeen. // Polym-Plast. Technol. – 2012. – **51**. – P. 140–145.

132. Zhang, X.H. Improvement of thermal properties and flame retardancy of epoxy-amine thermosets by introducing bisphenol containing azomethine moiety / X.H Zhang, L.H.Huang, S.Chen, G.R.Qi. // Express. Polym. Lett. – 2007. – **1**, № 5. – P. 326–332.

133. Rosu, L. Preparation and characterization of silver sulfathiazole-epoxy resin networks / L.Rosu, C.Ciobanu, D.Rosu, C. N.Cascaval. // Polimery. – 2008. – **53**. – P. 644–648.

134. Shiota, A. Rigid Rod and Liquid Crystalline Thermosets / A.Shiota, C. K.Ober. // Prog. Polym. Sci. – 1997. – **22**. – P. 975–1000.

135. Oleksy, M. Kompozyty żywicy epoksydowej zawierające modyfikowane bentonity / M.Oleksy, M.Heneczowski, H. Galina. // Polimery. – 2006. – **51**. – P. 799–809.

136. Mazela, W. Application of epoxy resins in electronics and optoelectronics. Part II. Ways of reduction of flammability of the resins used in electronic industry / W.Mazela, P.Czub, J.Pielichowski. // Polimery. – 2005. – **50**. – P. 100–109.

137. Kausar, A. Novel processable and heat resistant poly(phenylthiourea azomethine imide)s: Synthesis and characterization / A.Kausar, S.Zulfiqar, Z.Ahmad, M.I.Sarwar. // Polym. Degrad. Stab. – 2010. – **95**. – P. 1826–1833.

138. Kaya, D. Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol / D. Kaya, M. Yıldırım. // Eur. Polymer J. – 2007. – **43**. – P. 127–138.

139. Morley, J.O. Theoretical investigation of the electronic properties of donor-acceptor N-benzylideneanilines and related molecules / J.O.Morley. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1995. – **2**. – P. 731–734.

140. Nalua, H.S., Mivata, S. Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.

141. Yakuphanoglu, F. Determination of the optical constants of Co(II) complex of schiff base obtained from 1,8-diaminonaphthalene thin film by infrared spectra / F.Yakuphanoglu, M.Sekerci. // *J. Mol. Struct.* – 2005. – **751**. – P. 200–203.
142. Singer, K.D. Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films / K.D.Singer, M.G.Kuzyk, W.R.Holland, J.E.Sohn, S.J.Lalama, R.B.Comiuoli, H.E.Katz, M.L.Schilling. // *J. Appl. Phys.* – 1988. – **53**. – P. 1800–1802.
143. Eich, M. Novel second-order nonlinear optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field / M.Eich, B.Rock, D.Yoon, C.G.Willson, G.C.Bjorklund. // *J. Appl. Phys.* – 1989. – **66**. – P. 3241–3247.
144. Jenekhe, S.A. Cubic Nonlinear Optics of Polymer Thin Films. Effects of Structure and Dispersion on the Nonlinear Optical Properties of Aromatic Schiff Base Polymers / S.A.Jenekhe, C.–J.Yang. // *Chem. Mater.* – 1991. – **3**, № 6. – P. 985–987.
145. Yang, C.–J. Probing Structure-Property Relationships in Third-Order Nonlinear Optical Polymers: Third Harmonic Generation Spectroscopy and Theoretical Modeling of Systematically Derivatized Conjugated Aromatic Polyimines / C.–J.Yang, S.A.Jenekhe, J.S.Meth, H.Vanherzeele. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – **38**. – P. 1759–1774.
146. Saadon, H.L. Nonlinear optical properties of new organotellurium compounds containing azomethine and azo groups under CW laser illumination / H.L.Saadon, B.Ali, A.A.Al-Fregi. // *Optics & Laser Technology* – 2014. – **58**. – P. 33–38.
147. Singer, K.D. Second harmonic generation in poled polymer films / K.D.Singer, J.E.Sohn, S.J.Lalama. // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – **49**. – P. 248–250.
148. Hampsch, H.L. Dopant orientation dynamics in doped second-order nonlinear optical amorphous polymers. 1. Effects of temperature above and below T_g in corona-poled films / H.L.Hampsch, G.K.Wong, J.M.Torkelson. // *Macromolecules.* – 1990. – **23**. – P. 3640–3647.

149. Ye, C. Synthesis of molecular arrays with nonlinear optical properties. Second-harmonic generation by covalently functionalized glassy polymers / C.Ye, T.J.Marks, J.Yang, G.K.Wong. // *Macromolecules* – 1987. – **20**. – P. 2322–2324.
150. Singer, K.D. Electro-Optic Effects and Second-Harmonic Generation in Corona-Poled Polymer Films / K.D.Singer, M.Kuzyk, W.R.Holland, J.E.Sohn, S.J.Lalama, R.B.Comizzoli, H.E.Katz, H.L.Schilling. // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – **53**. – P. 1800–1802.
151. Singer, K.D. Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds / K.Singer, J.Sohn, L.King, H.Gordon, H.Katz, C.Dirk. // *J. Opt. Soc. Am.* – 1989. – **B6**. – P. 1339–1350.
152. Lamere, J. F. The effect of the conformation on the quadratic nonlinear optical response of metal carbonyl based chromophores with one-dimensional charge transfer capabilities: a computational investigation / J. F.Lamere, I.Sasaki, P.G.Lacroix, K.Nakatani. // *New J. Chem.* – 2006. – **30**. – P. 921–928.
153. Душенко, Г. Основания Шиффа и их металлокомплексы с нелинейными оптическими свойствами второго порядка / Г.Душенко, О.Михайлова, Д.Стариков, И.Михайлов. // *Вест. Южн. науч. центра РАН.* – 2007. – **3**, № 4. – P. 26–36.
154. Lee, K.–S. Synthesis and characterization of polyurethanes with nonlinear optical active groups / K.–S.Lee, M.Y.–W.Kim, K.–Y.Choi. // *Synth. Met.* – 1993. – **57**. – P. 3998–4003.
155. Hwang, J. Synthesis and characterization of photoconducting nonlinear optical polymers containing indole-benzoxazole moiety / J.Hwang, H.Moon, J.Seo, S.Y.Park, T.Aoyama, T.Wada, H.Sasabe. // *Polymer.* – 2001. – **42**. – P. 3023–3031.
156. M.Issam, A. New Nonlinear Polyurethane: Synthesis and Optical Properties / A. M.Issam, G.Sankar. // *Polym.–Plast. Technol.* – 2010. – **49**. – P. 1606–1610.

157. Mandal, B.K. Cross-Linked Stable Second-Order Nonlinear Optical Polymer by Photochemical Reaction / B.K.Mandal, Y.M.Chen, J.Y.Lee, J.Kumar, S.Tripathy. // *Appl. Phys, Lett.* – 1991. – **58**, № 22. – P. 2459–2460.
158. Lebedeva, G.K. Light Sensitivity of Photoconducting Polymer Systems with Polymethine Dyes Based on Derivatives of 2(4)-Methylquinoline and Indole / G.K.Lebedeva, E.L.Aleksandrova, V.N.Ivanova, O.A.Nagibina, I.M.Sokolova, V.I.Frolov, V.V.Kudryavtsev. // *Phys.Solid State.* – 2007. – **49**, № 11. – P. 2194–2199.
159. Darla, M.R. Synthesis and characterisation of azomethine class thermotropic liquid crystals and their application in nonlinear optics / M.R.Darla, S.Varghese. // *Liq. Cryst.* – 2012. – **39**, № 1. – P. 63–70.
160. Schrader, S.K. Molecular substitution and nonlinear optical properties of chromophores / S.K.Schrader, D.Prescher. // *Proc. SPIE Vol. 2968, Optical Organic and Semiconductor Inorganic Materials*, February 6 – 1997. – P. 44–49 (doi:10.1117/12.266858)
161. Schrader, S.K. New chromophores and polymers for second order nonlinear optics / S.K.Schrader, D.Prescher, V.Zauls. // *Proc. SPIE Vol. 3474, Second-Order Organic Nonlinear Optics*, October 29. – 1998. – P. 160–171 (doi:10.1117/12.328573)
162. Lebedeva, G.K. Photoinduced Birefringence in Comblike Poly-*n*-(fluoroalkyl methacrylates) and Their Hydrocarbon Analogs with Nonlinear Optical Chromophores in Side Chains / G.K.Lebedeva, V.N.Ivanova, S.A.Ivanov, V.A.Lukoshkin, N.N.Smirnov, I.M.Sokolova, L.V.Khokhlova, V.V.Kudryavtsev. // *Phys. Solid State.* – 2004. – **46**, № 3. – P. 569–573 [Физика твердого тела. – 2004. – 46, № 3. – С. 549–553].
163. Rao, D.M. Third order nonlinear optical properties of azomethine derivatives / D.M.Rao, K.N.Sharafudeen, K.Chandrasekharan, S.Varghese. // *Opt. Commun.* – 2013. – **287**. – P. 224–227.

164. Prot, T. Polizasady Schiffa.III.Wlasnosci elektrofotograficzne warstw wytwarzanych z czystych i uczulanych polizasad Schiffa / T.Prot, W.Syromiatnikow, A.Molek. // Polimery. – 1977. – **22**, № 11. – P. 401–405.
165. Prot, T. Polizasady Schiffa.IV.Badanie uczulenia elektrofotograficznych warstw zawierajacych polizasady Schiffa i elektronoakceptory / T.Prot, W.Syromiatnikow, A.Molek. // Polimery. – 1977. – **22**, № 12. – P. 438–442.
166. Niu, H. Photoinduced birefringence properties of poly-Schiff bases containing triphenylamine / H.Niu, Y.Huang, X.Bai, X.Li, Q.Yang. // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – **94**. – P. 2274–2279.
167. Farcas, A. Polyrotaxanes of pyrene-triazole conjugated azomethine and α -cyclodextrin with high fluorescence properties / A.Farcas, N.Jarroux, I.Ghosh, P.Guegan, W.M.Nau, V.Harabagiu. // Macromol. Chem. Phys. – 2009. – **210**, № 17. – P. 1440–1449.
168. Mallet, C. Unparalleled fluorescence of a polyazomethine prepared from the self-condensation of an automer and its potential use as a fluorimetric sensor for explosive detection / C.Mallet, M. Le Borgne, M.Starckm W.G.Skene. // Polym. Chem. – 2013. – **4**. – P. 250–254.
169. Jung, S.–H. Synthesis and characterization of fluorene-based poly(azomethines) / S.–H.Jung, T.–W.Lee, Y.C.Kim, D.H.Suh, H.N.Cho. // Optical Mater. – 2002. – **21**. – P. 169–174.
170. Burroughes, J.H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J.H.Burroughes, D.D.C.Bradley, A.R.Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H.Friend. // Nature. – 1990. – **347**. – P. 539–541.
171. Yang, C.–J. Conjugated Aromatic Poly(azomethines). 1. Characterization of Structure, Electronic Spectra, and Processing of Thin Films from Soluble Complexes / C.–J.Yang, S.A.Jenekhe. // Chem. Mater. – 1991. – **3**, № 5. – P. 878–887.

172. Furukawa, Y. Vibrational key bands and electrical conductivity of polythiophene / Y.Furukawa, M.Akimoto, I.Harada. // *Synth. Met.* – 1987. – **18**. – P. 151–156.
173. Kausar, A. New generation of thermally stable and conducting poly(azomethine-ester)s: nano-blend formation with polyaniline / A.Kausar, S.T.Hussain. // *Polym. Int.* – 2012. – **62**. – P. 1442–1450.
174. Sikora, A. AFM study of the mechanical wear phenomena of the polyazomethine with thiophene rings: Tapping mode, phase imaging mode and force spectroscopy / A.Sikora, A.Iwan. // *High Perform. Polym.* – 2012. – **24**, № 3. – P. 218–228.
175. Dufresne, S. Unsymmetric Pyrrole, Thiophene, and Furan Conjugated Comonomers Prepared Using Azomethine Connections: Potential New Monomers for Alternating Homocoupled Products / S.Dufresne, W.Skene. // *J. Org. Chem.* – 2008. – **73**. – P. 3859–3866.
176. Zotti, G. Electrochemical, Conductive, and Magnetic Properties of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers / G.Zotti, G.Schiavon, S.Zecchin, J.–F.Morin, M. Leclerc. // *Macromolecules.* – 2002. – **35**. – P. 2122–2128.
177. Grigoras, M. Synthesis and characterization of some carbazole-based imine polymers / M.Grigoras, N.–C.Antonoaia. // *Eur. Polymer J.* – 2005. – **41**. – P. 1079–1089.
178. Farcas, A. Synthesis and characterization of a fully aromatic polyazomethine with main chain rotaxane architecture / A.Farcas, M.Grigoras. // *High Perform. Polym.* – 2001. – **13**. – P. 201–210.
179. Farcas, A. Semiconducting polymers with rotaxane architecture / A.Farcas, M.Grigoras. // *J. Optoelectron. Adv. Matt.* – 2000. – **2**, № 5. – P. 525–530.
180. Tripathi, S. Electrical Conductivity in Polyazomethines: A Novel Mechanism Derived from All Valence MO Calculation and IR Study of Polymer–Dopant Interaction / S.Tripathi, I.Vasudev, A.Ray. // *J. Macromol. Sci., Part B:Phys.* – 2011. – **50**. – P. 1196–1214.

181. Seo, H.J. Synthesis of conjugated copolymers with phenothiazine and azomethine units and their Electro-Optic Properties / H.J.Seo, B.J.Jang, J.G.Chang, L.S.Park. // *J. Inf. Disp.* – 2001. – **2**, № 4. – P. 8–14.
182. Jeong, J.W. Synthesis and electroluminescent properties of polyazomethine-type conjugated polymers containing heterocyclic phenothiazine and carbazole moiety / J.W.Jeong, Y.Kwon, J.J.Baek, L.S.Park, E.-W.Lee, Y.S.Han, H.T.Kim. // *J. Nonlinear Opt.Phys.* – 2005. – **14**, № 4. – P. 545–553.
183. Sicard, L. On-Substrate Preparation of an Electroactive Conjugated Polyazomethine from Solution-Processable Monomers and its Application in Electrochromic Devices / L.Sicard, D.Navarathne, T.Skalski, W.G.Skene. // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – **23**. – P. 3549–3559;
184. Higuchi, R. Chemical liquid deposition of aromatic poly(azomethine)s by spontaneous on-site polycondensation in aqueous solution / R.Higuchi, S.Uemura, R.Tanoue, N.Kimizuka, N.Enoki, Y.Miyasato, M.Kunitake. // *Chem. Commun.* – 2012. – **48**. – P. 3103–3105.
185. Baron, M. Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals / M. Baron. // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – **73**. – P. 845–895.
186. Ahamad, T. Synthesis, characterization and anti-microbial studies of a newly developed polymeric Schiff base and its metal-polychelates / T.Ahamad, N.Nishat, S.Parveen. // *J. Coord. Chem.* – 2008. – **61**, № 12. – P. 1963–1972.
187. Nishat, N. Synthesis, Spectral Characterization and Biocidal Activity of Thermally Stable Polymeric Schiff Base and Its Polymer Metal Complexes / N.Nishat, R.Rasool, S.A.Khan, S.Parveen. // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2011. – **21**. – P. 673–681.
188. Shanavas, A. Synthesis, thermal and solar cell application of novel hyperbranched polyurethanes containing azomethine and aryl-ether connectivities / A.Shanavas, M.Vanjinathan, A.Sultan Nasar, S.Amudha, S.Austin Suthanthiraraj. // *High Perform. Polym.* – 2012. – **24**, № 7. – P. 561–570.

189. Vijay Srinivasan, M. Photo and Electrically Switchable Behavior of Azobenzene Containing Pendant Bent-Core Liquid Crystalline Polymers / M.Vijay Srinivasan, P.Kannan, A.Roy. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – **51**, № 4. – P. 936–946.
190. Niori, T. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules / T.Niori, T.Sekine, J.Watanabe, T.Furukawa, H.Takezoe. // *J. Mater. Chem.* – 1996. – **6**. – P. 1231–1233.
191. Pelzl, G. Banana-Shaped Compounds—A New Field of Liquid Crystals / G.Pelzl, S.Diele, W.Weissflog. // *Adv. Mater.* – 1999. – **11**. – P. 707–724.
192. Heppke, G. Novel sulphur-containing banana-shaped liquid crystal molecules / G.Heppke, D.D.Parghi, H.Sawade. // *Liq. Cryst.* – 2000. – **27**. – P. 313–320.
193. Walba, D.M. A bow-phase mesogen showing strong, robust analog electro-optics / D.M.Walba, E.Korblova, R.Shao, N.A.Clark. // *J. Mater. Chem.* – 2001. – **11**. – P. 2743–2747.
194. Amaranatha Reddy, R. Synthesis and mesomorphic properties of banana-shaped compounds derived from 2,7-dihydroxynaphthalene / R.Amaranatha Reddy, B.K.Sadashiva.// *Liq. Cryst.* – 2000. – **27**. – P. 1613–1623.
195. Thisayukta, J. Effect of chemical structure on the liquid crystallinity of banana-shaped molecules / J.Thisayukta, Y.Nakayama, J.Watanabe. // *Liq. Cryst.* – 2000. – **27**. – P. 1129–1135.
196. Nakata, M. Frustration of polarity and chirality in a binary mixture of bent-core mesogens / M. Nakata, D.R. Link, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe. // *J. Mater. Chem.* – 2001. – **11**. – P. 2694–2699.
197. Amaranatha Reddy, R. Banana-shaped mesogens: observation of a direct transition from the antiferroelectric B2 to nematic phase / R.Amaranatha Reddy, B.K.Sadashiva, S.Dhara. // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 1972–1973.

198. Dingemans, T.J. Non-linear boomerang-shaped liquid crystals derived from 2,5-bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole / T.J.Dingemans, E.T.Samulski. // *Liq. Cryst.* – 2000. – **27**. – P. 131–136.
199. Shen, D. Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff's base units: m-terphenyls, 2, 6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives / D.Shen, S.Diele, G.Pelzl, I.Wirth, C.Tschierske. // *J. Mater. Chem.* – 1999. – **9**. – P. 661–672.
200. Matraszek, J. Nematic phase formed by banana-shaped molecules / J.Matraszek, J.Mieczkowski, J.Szydowska, E.Gorecka. // *Liq. Cryst.* – 2000. – **27**. – P. 429–436.
201. Mieczkowski, J. Bent-core liquid crystals forming two- and three-dimensional modulated structures / J.Mieczkowski, J.Szydowska, J.Matraszek, D.Pociecha, E.Gorecka, B.Donnio, D.Guillon. // *Phys. Rev. E.* – 2005. – **67**. – P. 031702/1–031702/5.
202. Diele, S. Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped mesogens / S.Diele, S.Grande, H.Kruth, C.Lischka, G.Pelzl, W.Weissflog, I.Wirth. // *Ferroelectrics.* – 1998. – **212**. – P. 169–177.
203. Keum, C.–D. Novel cross-linked organic materials with pronounced spontaneous polarization based on bis-dipolar molecules / C.–D.Keum, A.Kanazawa, T.Ikeda. // *Adv. Mater.* – 2001. – **13**. – P. 321–323.
204. Gimeno, N. Bent-Core Based Main-Chain Polymers Showing the Dark Conglomerate Liquid Crystal Phase / N.Gimeno, A.Sánchez–Ferrer, N.Sebastián, R.Mezzenga, M.Blanca Ros.// *Macromolecules.* – 2011. – **44**. – P. 9586–9594.
205. Sentman, A.C. Polymerizable Bent-core Mesogens: Switchable Precursors to Ordered Polar Polymer Materials / A.C.Sentman, D.L.Gin. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – **42**. – P. 1815–1819.
206. Choi, E.–J. Main Chain Polymers Containing Banana-Shaped Mesogens: Synthesis and Mesomorphic Properties / E.–J.Choi, J.–C.Ahn, L.–

C.Chien, C.–K.Lee, W.–C.Zin, D.–C.Kim, S.–T.Shin. // *Macromolecules*. – 2004. – **37**. – P. 71–78

207. Amari, C. Optical waveguide fabrication using a polymeric azine containing the 3-dodecylthiophene moiety / C.Amari, C.Pelizzi, G.Predieri, S.Destri, W.Porzio, H.Einsiedel, B.Menges, S.Mittler–Neher. // *J. Mater. Chem.* – 1996. – **6**, № 8. – P. 1319–1324.

208. Bolduc, A. Survey of recent advances of in the field of π -conjugated heterocyclic azomethines as materials with tuneable properties / A.Bolduc, C.Mallet, W.G.Skene. // *Sci. China. Chem.* – 2013. – **56**, № 1. – P. 3–23.

209. Destri, S. Thienylene polyazomethines and polyazines as third-order nonlinear optical materials / S.Destri, M.Pasini, W.Porzio, A.Zappettini, F.D'Amore. // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2007. – **24**, № 7. – P. 1505–1511.

210. Bushin, S.V. Synthesis and Conformation Properties of Alkylene–Aromatic Poly(Ether Esters) with Nonlinear Hetaryl-Containing Mesogenic Fragments in the Backbone / S.V.Bushin, L.N.Andreeva, I.A.Strelina, L.I.Rudaya, A.V.Chernienko, S.M.Ramsh, V.V.Shamanin. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2011. – **84**, № 5. – P. 832–839.

211. Issam, A.M. Synthesis of novel Y-type polyurethane containing azomethine moiety, as non-linear optical chromophore and their properties / A.M.Issam. // *Eur. Polymer J.* – 2007. – **43**. – P. 214–219.

212. Issam, A.M. Synthesis, Characterization and Optical Properties of Novel Nonlinear Polysilylether / A.M.Issam, M.Haris. // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2009. – **19**. – P. 454–458.

213. Pintre, I.C. Liquid crystalline and nonlinear optical properties of bent-shaped compounds derived from 3,4,9-biphenylene / I.C.Pintre, J.Ortega, N.Gimeno, J.L.Serrano, M.Blanca Ros, I.Alonso, C.L.Folcia, J.Etxebarria. // *J. Mater. Chem.* – 2007. – **17**. – P. 2219–2227.

214. Barbera, J. Hydroxy-functionalized liquid crystalline polyazomethines II. Study of new central cores and synthesis of coordination polymers / J.Barbera,

P.Cerrada, L.Oriol, M.Pinol, J.L.Serrano, P.J.Alonso. // *Liq. Cryst.* – 1997. – **22**, № 4. – P. 483–495.

215. Choi, E.–J. Cybotactic nematic phase in main-chain polyesters with bent-core mesogens / E.–J.Choi, Y.–H.Seo, T.Kamal, S.–Y.Park,, J.Watanabe. // *Polymer.* – 2014. – **55**. – P. 1931–1939.

216. Choi, E.–J. Synthesis and properties of azomethine polymers with bent-core mesogens / E.–J.Choi, M.–H.Kwon, C.–W.Ohk, W.–C.Zin. // *J. Inf. Disp.* – 2013. – **14**, № 4. – P. 149–154.

217. Tokita, M. Unusual Chain. Configuration of Main-Chain Liquid Crystal Polyesters Having Y-Shaped Mesogens In Nematic Phase / M.Tokita, K.Kato, R.Ishige, S.Okuda, S.Kawauchi, K.Okoshi, S.Kang, J. Watanbe. // *Polymer.* – 2011. – **52**. – P. 5830–5835.

218. Kang, S. Mesomorphic Properties in Asymmetric Bent-shaped Molecules with Different Linkage Moieties as Side Wings / S.Kang, S.–K.Lee, X.Li, M.Tokita, J.Watanabe. // *Chem. Lett.* – 2009. – **38**, № 8. – P. 852–853.

219. Fodor–Csorba, K. Polymerizable Ester-Type Banana Liquid Crystals: A Comparative Study of Mesophase Behavior / K.Fodor–Csorba, A.Jáklí G.Galli. // *Macromol. Symp.* – 2004. – **218**. – P. 81–88.

220. Danuta, S. Specture and liquid cristalline properties of poly(azomethine-ester)s / S.Danuta. // *Polym. J.* – 1985. – **17**, № 3. – P. 427–432.

221. Hilton, A. New bipyridyl ligands bearing azo- and imino-linked chromophores. Synthesis and nonlinear optical studies of related dipolar zinc complexes / A.Hilton, T.Renouard, O.Maury, H.Le Bozec, I.Ledoux, J.Zyss. // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 2521–2522.

222. Ourari, A. Synthesis, Characterization, and Electrochemical Study of Tetradentate Ruthenium-Schiff Base Complexes: Dioxygen Activation with a Cytochrome P450 Model Using 1- or 2-Methylimidazole as Axial Bases / A.Ourari, M.Khelafi, D.Aggoun, G.Bouet, M.A.Khan. // *Adv. Phys. Chem.*, Article ID 157484, (2011) [doi:10.1155/2011/157484](https://doi.org/10.1155/2011/157484)

223. Oh, M. Chemically tailorable colloidal particles from infinite coordination polymers / M.Oh, C.A.Mirkin. // *Nature*. – 2006. – **438**. – P. 651–654.
224. Heo, J. Reversible interconversion of homochiral triangular macrocycles and helical coordination polymers / J.Heo, Y.M.Jeon, C.A.Mirkin. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – **129**. – P. 7712–7713.
225. Oriol, L. Structural Studies of Copper(II)-Chelated Polymers Derived from Hydroxy-Functionalized Liquid Crystalline Homo- and Copolyazomethines / L.Oriol, P.J.Alonso, J.I.Martinez, M.Pidol, J.L.Serrano. // *Macromolecules*. – 1994. – **27**. – P. 1869–1874.
226. Leung, A.C.W. Poly(salphenyleneethynylene)s: soluble, conjugated metallopolymers that exhibit unique supramolecular crosslinking behavior / A.C.W.Leung, M.J.MacLachlan. // *J. Mater. Chem.* – 2007. – **17**. – P. 1923–1932.
227. Choi, E.-J. Synthesis and Mesomorphic Properties of Main-Chain Polymers Containing V-Shaped Bent-Core Mesogens with Acute-Subtended Angle / E.-J.Choi, E.-C.Kim, C.-W.Ohk, W.-C.Zin, J.-H.Lee, T.-K.Lim. // *Macromolecules*. – 2010. – **43**. – P. 2865–2873.
228. Cozzi, P.G. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects / P.G.Cozzi. // *Chem. Soc. Rev.* – 2004. – **33**. – P. 410–421.
229. Prasad, V. Novel examples of achiral bent-core azo compounds exhibiting B1 and anticlinic–antiferroelectric B2 mesophases / V.Prasad, S.-W.Kang, S.Kumar. // *J. Mater. Chem.* – 2003. – **13**. – P. 1259–1264.
230. Prasad, V. Achiral bent-core azo compounds: observation of photoinduced effects in an antiferroelectric tilted smectic mesophase / V.Prasad, A.Jakli. // *Liq. Cryst.* – 2004. – **31**, № 4. – P. 473–479.
231. Jakli, A. Light-induced changes of optical and electrical properties in bent-core azo compounds / A.Jakli, V.Prasad, D.S.Shankar Rao, G.Liao, I.Janossy. // *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, **71**, 021709/1–021709/1
232. Huang, Y.M. Effects of Photo-Irradiation on the Optical Properties and Electronic Structures of an AzoContaining Bent-Core Liquid Crystal /

Y.M.Huang, B.-G.Zhai, F.-F.Zhou. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2009. – **510**, № 1. – P. 34/[1168]–42/[1176].

233. Prasad, V. Shaped Achiral Azo Compounds Exhibiting Banana Mesophases / V.Prasad. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2001. – **363**, № 1. – P. 167–179.

234. Nagaveni, N.G. Achiral bent-core azo compounds:effect of different types of linkage groups and their direction of linking on liquid crystalline properties / N.G.Nagaveni, A.Roy, V.Prasad. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – **22**. – P. 8948–8959.

235. Овденко В. Полиазометины. Синтез, свойства и применение (обзор) / **Овденко В.**, Сыромятников В., Колендо А. // *Полимерные материалы и технологии* – 2017. – Том 3. – №1. – С. 6-31.

236. Гордон А. Форд Р., *Спутник химика*, Мир, М.,1976, 167-168, 437-444.

237. Коренева Л.Г., Золин В.Ф., Давыдов Б.Л. Нелинейная оптика молекулярных кристаллов - М.: Наука, 1985, - 200 с., стр 58-60.

238. Hartung, H. Crystal structures of mesogens with a bent molecular shape: 4,6-dichloro-1,3-phenylene bis-[4-(4-*n*-alkyloxy-phenyliminomethyl) benzoates] / H. Hartung, A. Stettler, W. Weissflog // *Journal of Molecular Structure.* – 2000. – 526. – P.31–40.

239. Zennyoji, M. Electrooptic and Dielectric Properties in Bent-Shaped Liquid Crystals / Masahito Zennyoji, Yoichi Takanishi, Ken Ishikawa, Jirakorn Thisayukta, Junji Watanabe and Hideo Takezoe // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – 39. – P. 3536–3541.

240. So, B.-K. Novel bent-shaped liquid crystalline compounds: III. Synthesis of Schiff base liquid crystal dimmers / Bong-Keun So, Wha-Jong Kim, Soo-Min Lee, Min-Cheol Jang, Hyun Hoon Song, Joo-Hoon Park // *Dyes and Pigments.* – 2007. – 75. – P. 619-623.

241. Zennyoji, M. Partial mixing of opposite chirality in a bent-shaped liquid crystal molecular system / Masahito Zennyoji, Yoichi Takanishi, Ken

Ishikawa, Jirakorn Thisayukta, Junji Watanabe and Hideo Takezoe // *J. Mater. Chem.* – 1999. – 9. – P.2775-2778.

242. Бартон Д., Оллис У.Д. (ред.) *Общая органическая химия. Том 3. Азотсодержащие соединения* - М.: Химия, 1982. — 736 с., стр 502

243. Valizadeh, H. A new nitrite ionic liquid (IL-ONO) as a nitrosonium source for the efficient diazotization of aniline derivatives and in-situ synthesis of azo dyes / Hassan Valizadeh, Ashkan Shomali // *Dyes and Pigments.* – 2012. – 92. – P.1138-1143.

244. Emeleus, L. Diazopyrazolones as Weak Solvent Extract Ants for Copper from Ammonia Leach Solutions / Emeleus, L.C., Cupertino, D.C., Harris, S.G., Owens, S., Parsons, S., Swart, R.W., Tasker, P.A. and White, D.J. // *Dalton Transactions.* – 2001. – P.1239-1245.

245. Walden P., Birr E. J., *Z. physik. Chem.* – 1929. – 144A. – 269.

246. Maryott A.A., *J. Am. Chem. Soc.* – 1941. – 63. – 3079.

247. De Bataafsche N.V., Petroleum Maatschappij, *дамск. пат.* – 63335. – 15. – 1949.

248. Hantzsch A., Freese H., *Ber. deut. chem. Gesell.* – 1894. – 27. – 2529, 2966.

249. Пакен А.М. – *Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы*, Л. Госхимиздат, 1962, стр 277.

250. Dickerson, T. Regio-reactive resin: A platform for orthogonal loading using the polymer backbone and cross-linker / T. J. Dickerson, N.N. Reed and K. D. Janda // *Bioorg Med Chem Lett.* – 2001. – 11. – P.1507-1509.

251. Tomašić, T. Monovalent mannose-based DC-SIGN antagonists: Targeting the hydrophobic groove of the receptor / Tomašić T, Hajšek D, Švajger U, Luzar J, Obermajer N, Petit-Haertlein I, Fieschi F, Anderluh M. // *Eur J Med Chem.* – 2014. – 75. – P.308-326

252. Abdel-Latif, S. A. Studies of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) Chelates with 3-Phenyl-4-(p-methoxyphenylazo)-5-pyrazolone / S. A. Abdel-Latif, H. B. Hassib // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2002. – 68. – P. 983-995.

253. Stefan, S. L. Determination of some lanthanide ions by conductometric and spectrophotometric measurements of their hydrazo-5-pyrazolone complexes / Shaker Labib Stefan, B. El-Shetary, W.G. Hanna, S.B. El-Maraghy, M.S. Moez // *Microchemical Journal*. – 1987. – 35. – 1. – P. 51–65.
254. Simu, G. M. Synthesis, Physico-Chemical Characterization and *In Vivo* Imagistic Skin Evaluation of a New Disazo Dye Containing Eco-Friendly Precursors / Simu, Georgeta Maria; Agrigoroaie, Gianina; Dragomirescu, Anca; Andoni, Mihaiela // *REVISTA DE CHIMIE*. – 2009. – 60 (12). – P.1309-1312.
255. El Ashry, E. S. H. Synthesis of Antipyrine Derivatives Derived from Dimedone / E. S. H. El Ashry, L. F. Awad, E. I. Ibrahim, O. K. Bdeewy // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2007. – 25. – P. 570—573.
256. Wu, Q. F. Spectrophotometric determination of micro amounts of nitrite in water and soil / Q F Wu, P F Liu // *Journal of Environmental Research And Development*. – 2009. – Vol. 3 No. 4. – P. 1164-1168
257. Baram, N. I. New azo derivatives of gossypol / N. I. Baram, Kh. L. Ziyaev, A. I. Ismailov, D. Ziyamov, Yu. S. Mangutova // *Chemistry of Natural Compounds*. – 2000. – 36. – 2. – P. 185-188.
258. Li, X. Spectral, thermal and optical properties of metal(II)-azo complexes for optical recording media / Xiaoyi Li, Yiqun Wu, Donghong Gu, Fuxi Gan // *Dyes and Pigments*. – 2010. – 86. – P. 182-189.
259. J. Slouka, J. Synthesis of 6-Azaauracil Derivatives of Phenazone / Jan Slouka, Miloslav Hejsek // *Archiv Der Pharmazie (weinheim)*. – 1991. – 324(7). – P. 467-468.
260. Harikumar Nair, M.L. Synthesis, Spectral, Thermal and Electrochemical studies of oxomolybdenum(V) and dioxomolybdenum(VI) complexes of an azo dye derived from 4-amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-pyrazole-5-one / M.L.Harikumar Nair and A. Sheela // *Indian J. Chemistry*. – 2008. – 47A. – P.1787 – 1792.
261. Lee, J.-Y. The Synthesis and Characterizations of Thermally-Stable Yellow Metal Complex Dyes for LCD Color Filters / Jae-Yong Lee , Ji-Hye Kim ,

Ji-Hye Bae , Chun Yoon , Jae-Pil Kim and JaeHong Choi // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2013. – 583. – P. 60–69.

262. Саввина, С. Методы электрофоретического и хроматографического анализа азосоединений. Сообщение 3. Синтез и анализа азосоединений на основе гетероциклических компонентов / Саввина С., Розовский Ю., Соколовская Л., Лихонина Е. // Журнал Аналитической химии. – 1971. – 26. – 1. – С. 164-174.

263. Raja, G. Chinnasamy Jayabalakrishnan - Synthesis, characterization, DNA binding and cleavage properties and anticancer studies of ruthenium(III) Schiff base complexes / Gunasekaran Raja; Ray J. Butcher; Chinnasamy Jayabalakrishnan // *Transition Metal Chemistry.* – 2012. – 37. – 2. – P. 169–174.

264. Raman, N. Transition metal complexes with Schiff-base ligands: 4-aminoantipyrine based derivatives—a review, / N. Raman, S. Johnson Raja and A. Sakthivel // *Journal of Coordination Chemistry.* – 2009. – 62(5) . – P. 691-709.

265. Методы получения химических реактивов и препаратов. Выпуск 26– М. НИИТЭХИМ : ИРЕА, 1974. – 352 с., стр 153-154.

266. Heinenberg, M. Synthesis and modification of polymeric nitrones derived from polymerizable aldehydes / Heinenberg Michael, Ritter Helmut // *Macromol. Chem. Phys.* – 1999. – 200. – P.1792–1805.

267. Овденко В. Синтез и исследование полимеризационной способности новых метакриловых мономеров с азометиновыми молекулярными фрагментами / **Овденко В.**, Колендо А. // *Полимерные материалы и технологии* – 2016. – Том 2. – №4. – С. 57-61.

268. Ovdenko V. New bent-shaped azomethine monomers for optical applications / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2016. – Vol. 640. – P. 113-121.

269. Ovdenko V. Quantum-chemical investigation of correlation between the polar factor ϵ and the charge on β -carbon atom of the vinyl group in substituted styrenes / Filimonova Y., **Ovdenko V.**, Kolendo A., Kronikovskiy O. // *Вісник*

Київського національного університету імені Тараса Шевченка, секція «ХІМІЯ» – 2015 – Том 51 – №1 – С. 76-80.

270. Demirelli, K. Polymers Based on Phenyl Methacrylate: Synthesis via Atom Transfer Radical Polymerization, Characterization, Monomer Reactivity Ratios, and Thermal Stabilities / Kadir Demirelli, Esin Kaya, Mehmet Cosökun // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – 99. – P.3344–3354.

271. Давиденко, И. Электро- и магнитооптические свойства пленок поликомплексов 4-метакрилоилокси-(4'-карбоксо-3'-окси)азобензола с металлами / Давиденко И.И., Давиденко Н.А., Савченко И.А., Сыромятников В.Г. // Журн. прикл. спектроскопии. – 2005. – 72. – № 4. – С. 499.

272. Давиденко, Н. Оптические, электро- и фотофизические свойства пленок поликомплексов производных азобензола с кобальтом / Давиденко Н.А., Давиденко И.И., Савченко И.А., Попенака А.Н., Яндюк А.А. // Оптика и спектроскопия. – 2006. – 101. – № 6. – С. 966.

273. Давиденко Н.А., Савченко И.А., Давиденко И.И., Попенака А.Н., Шумелюк А.Н., Бедарев В.А. // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 4. С. 60.

274. Nikolova L., Ramanujam P.S. Polarization Holography. Cambridge, UK, Cambridge University Press, 2009.

275. Priimagi A., Shevchenko A. // J. Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2014. – P. 163.

276. Simonov A.N., Uraev D.V., Kostromin S.G., Shibaev V.P., Stakhanov A.I. // Laser Physics. – 2002. – 12. – P. 1294.

277. Davidenko N.A., Getmanchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Kunitskaya L.R., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chuprina N.G. // Applied Optics. – 2014. – 53(10). – P. B242.

278. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Studzinsky S.L., Pavlov V.A., Mokrinskaya E.V., Chuprina N.G., Kravchenko V.V. // Applied Optics. – 2016. – 55(12). – P. B31.

279. Давиденко, Н. Фотоэлектрические свойства пленочных гетероструктур на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и

мероцианинового красителя / Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, О.А. Коротченков, Е.В. Мокринская, А.А. Подолян, С.Л. Студзинский, Л.С. Тонкопиева. // Письма в журнал технической физики. – 2012. – 38. – № 20. – С. 30–37.

280. Blythe, T., Bloor, D. *Electrical Properties of Polymers*, 2005, CUP, Cambridge, UK.

281. Овденко В. Полімери з азобензольними фрагментами у бічному ланцюгу / **Овденко В.**, Смокал В., Крупка О., Колендо О. // Вопросы химии и химической технологии. — 2011. — № 3. — С. 31—34.

282. Ovdenko V. Photoconductive, photovoltaic and information properties of new photochromic carbazole-based oligomeric film compositions doped with azo-dye / **Ovdenko V.**, Studzinsky S. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2016. – Vol. 641. – P. 115-125.

283. Bosshard, C.; Gubler, U.; Kaatz, P.; Mazerant, W.; Meier, U. Non-Phase-Matched Optical Third-Harmonic Generation in Noncentrosymmetric Media: Cascaded Second-Order Contributions for the Calibration of Third-Order Nonlinearities // *Phys. Rev.* – 2000. – 61. – P. 10688–10701.

284. T. Y. F. Tsang, Optical third-harmonic generation at interfaces // *Phys. Rev. A.* – 1995. – 52(5). – P. 4116–4125.

285. Y. Barad, H. Eisenberg, M. Horowitz, and Y. Silberberg, Nonlinear scanning laser microscopy by third harmonic generation // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – 70(8) . – P. 922.

ДОДАТКИ

1. ^1H -ЯМР спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-олу Bis-H
2. ^1H -ЯМР спектр 4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(окси)добензальдегіду Bis-CHO
3. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-метоксіфеноксі) пропан-2-олу Bis-OCH₃
4. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-H
5. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-толіліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-CH₃
6. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-метоксіфеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-OCH₃
7. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-ацетофеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-COCH₃
8. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-хлорфеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-Cl
9. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-нітрофеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-NO₂
10. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((нафтален-1-іліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-Nph
11. ^1H -ЯМР спектр 4,4'-(1E,1'E)-(4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(окси)біс(4,1-фенілен))біс(метан-1-ім-1-іліден)біс(азан-1-ім-1-іліден)біс(1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3(2H)-он)у BisAzm-AP
12. ^1H -ЯМР спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-іл метакрилату MBis-H
13. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-формілфеноксі)пропан-2-іл метакрилату MBis-CHO
14. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-формілфеноксі) пропан-2-іл метакрилату MBis-OCH₃
15. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-H
16. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-толіліміно)метил)феноксі)пропан-2-іл

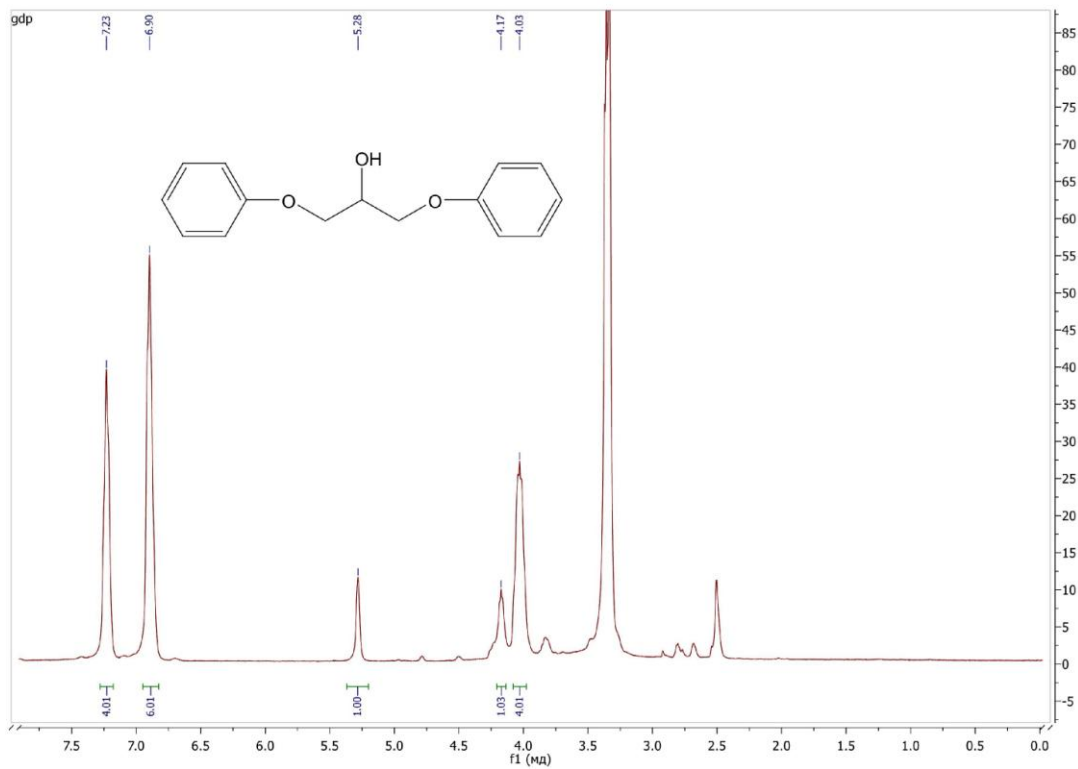
- метакрилату MBisAzm-CH₃
17. ¹H-ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-метоксіфеніл)іміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-OCH₃
 18. ¹H-ЯМР спектр 1,3-біс(4-(((4-хлорфеніл)іміно)метил) феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-Cl
 19. ¹H-ЯМР спектр 1,3-біс(4-(((4-нітрофеніл)іміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-Nph
 20. ¹H-ЯМР спектр 1,3-біс(4-(((1,5-диметил-3-оксо-2-феніл-2,3-дигідро-1H-піразол-4-іл)іміно)метил) феноксі) пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-AP
 21. ¹H-ЯМР спектр 2-((3-гідрокси-феніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-ону mAzo
 22. ¹H-ЯМР спектр 4-((4-гідроксифеніл) діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону pAzo
 23. ¹H-ЯМР спектр 4-((4-гідроксібензіліден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону Azm
 24. ¹H-ЯМР спектр 2-((3-метакрилоїлокси-феніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-ону MmAzo
 25. ¹H-ЯМР спектр 4-((4-метакрилоїлоксифеніл) діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону MpAzo
 26. ¹H-ЯМР спектр 4-((4-метакрилоїлоксибензіліден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону MAzm
 27. ¹H-ЯМР спектр гомополімеру Poly-Bis-CHO
 28. ¹H-ЯМР спектр гомополімеру Poly-Bis-OCH₃
 29. ¹H-ЯМР спектр гомополімеру Poly-BisAzm-H
 30. ¹H-ЯМР спектр гомополімеру Poly-BisAzm-OCH₃
 31. ¹H-ЯМР спектр гомополімеру Poly-BisAzm-Nph
 32. ¹H-ЯМР спектр гомополімеру Poly-BisAzm-Cl
 33. ¹H-ЯМР спектр гомополімеру Poly-BisAzm-AP
 34. ¹H-ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-H:MMA
 35. ¹H-ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-CH₃:MMA

36. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-OCH₃:ММА
37. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-Nph:ММА
38. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-Cl:ММА
39. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-AP:ММА
40. ^1H -ЯМР спектр гомополімеру Poly-pAzo
41. ^1H -ЯМР спектр гомополімеру Poly-Azm
42. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MmAzo:ММА
43. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MpAzo:ММА
44. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MAzm:ММА
45. ІЧ-спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-олу Bis-H
46. ІЧ-спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-олу Bis-CHO
47. ІЧ-спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-олу Bis-OCH₃
48. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-H
49. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-толіліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-CH₃
50. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-метоксіфеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-OCH₃
51. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-ацетофеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-COCH₃
52. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-хлорфеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-Cl
53. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-нітрофеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-NO₂
54. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((нафтаден-1-іліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-Nph
55. ІЧ-спектр 4,4'-(1E,1'E)-(4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(оксі)біс(4,1-фенілен))біс(метан-1-ім-1-іліден)біс(азан-1-ім-1-іліден)біс(1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3(2H)-он)у BisAzm-AP
56. ІЧ-спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-іл метакрилату MBis-H
57. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-формілфеноксі)пропан-2-іл метакрилату MBis-CHO

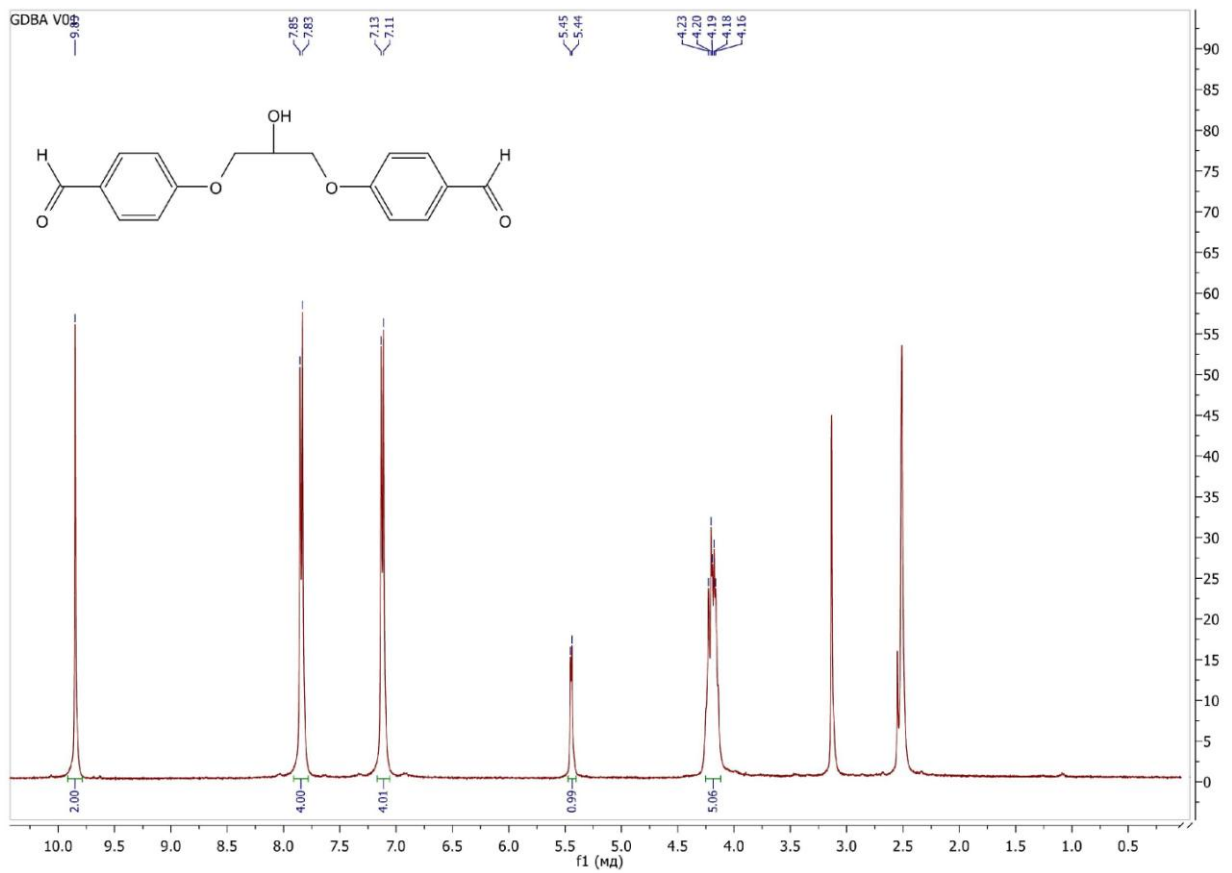
58. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-формілфеноксі) пропан-2-іл метакрилату MBis-OCH₃
59. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-H
60. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-толліміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-CH₃
61. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-метоксіфеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-OCH₃
62. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-(((4-хлорфеніл)іміно)метил) феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-Cl
63. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-(((4-нітрофеніл)іміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-Nph
64. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-(((1,5-диметил-3-оксо-2-феніл-2,3-дигідро-1H-піразол-4-іл)іміно)метил) феноксі) пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-AP
65. ІЧ-спектр 2-((3-гідрокси-феніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-ону mAzo
66. ІЧ-спектр 4-((4-гідроксифеніл) діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону pAzo
67. ІЧ-спектр 4-((4-гідроксibenзіліден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону Azm
68. ІЧ-спектр 2-((3-метакрилоїлокси-феніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-ону MmAzo
69. ІЧ-спектр 4-((4-метакрилоїлоксibenзіліден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону MAzm
70. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-Bis-H
71. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-Bis-CHO
72. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-Bis-OCH₃
73. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-H
74. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-CH₃
75. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-OCH₃

76. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-Nph
77. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-Cl
78. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-AP
79. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-H:MMA
80. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-CH₃:MMA
81. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-OCH₃:MMA
82. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-Nph:MMA
83. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-Cl:MMA
84. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-AP:MMA
85. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-mAzo
86. ІЧ-спектр кополімеру MAzm:MMA = 1:1
87. ІЧ-спектр кополімеру MAzm:MMA = 1:3
88. Список опублікованих праць

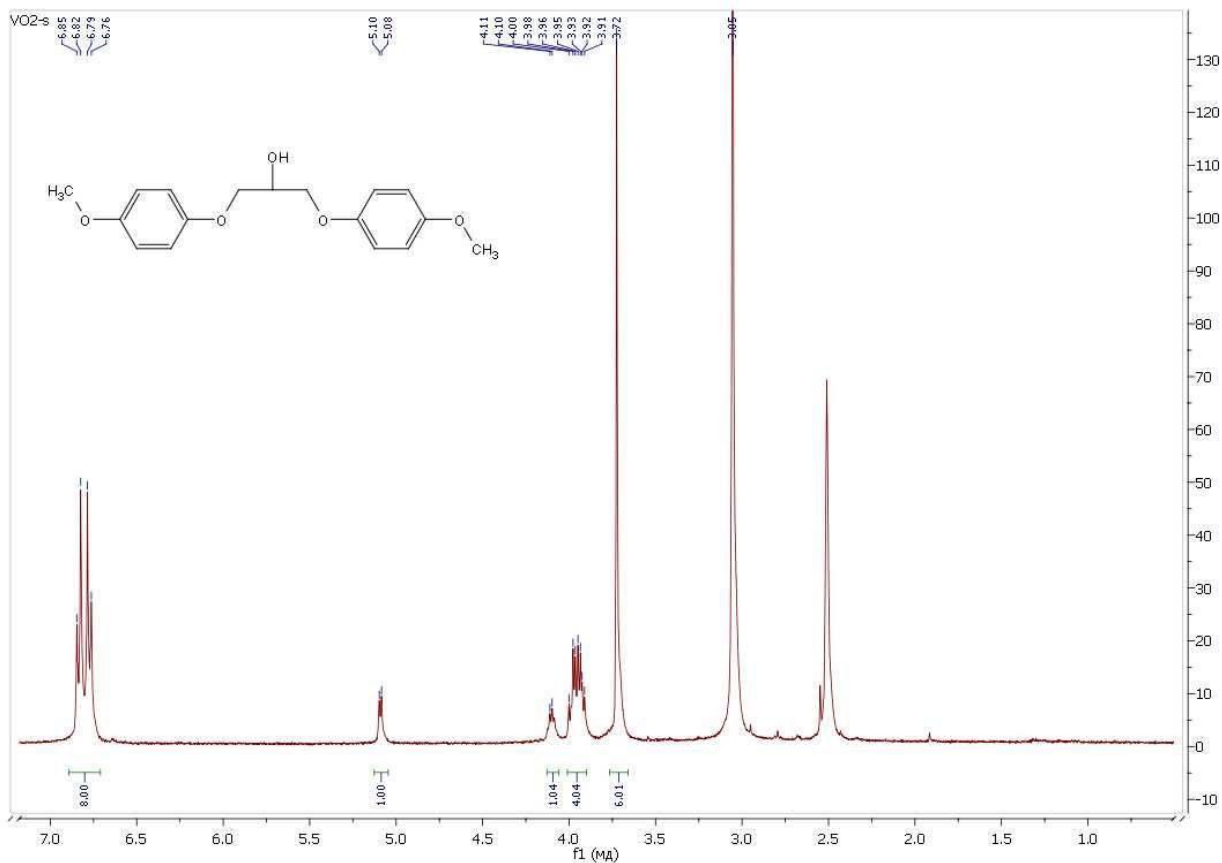
Додаток 1. ^1H -ЯМР спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-олу Bis-H



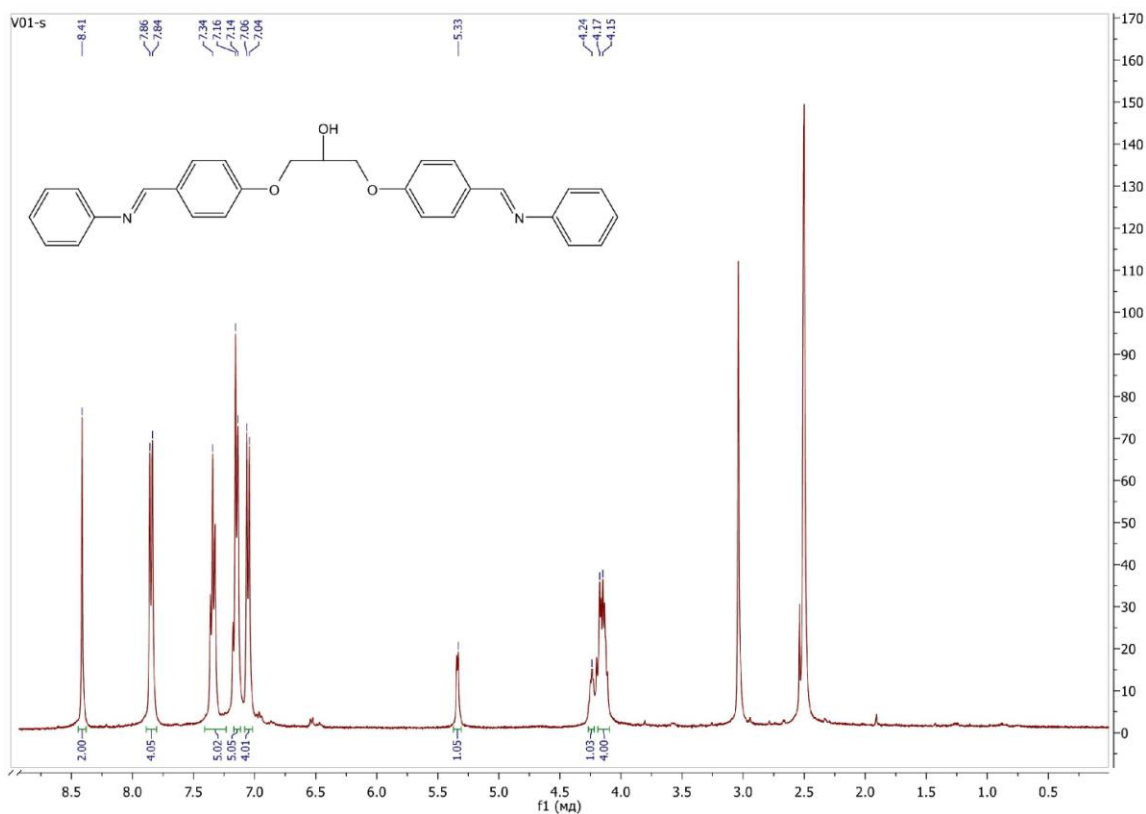
Додаток 2. ^1H -ЯМР спектр 4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-діл)біс(окси)добензальдегіду Bis-CHO



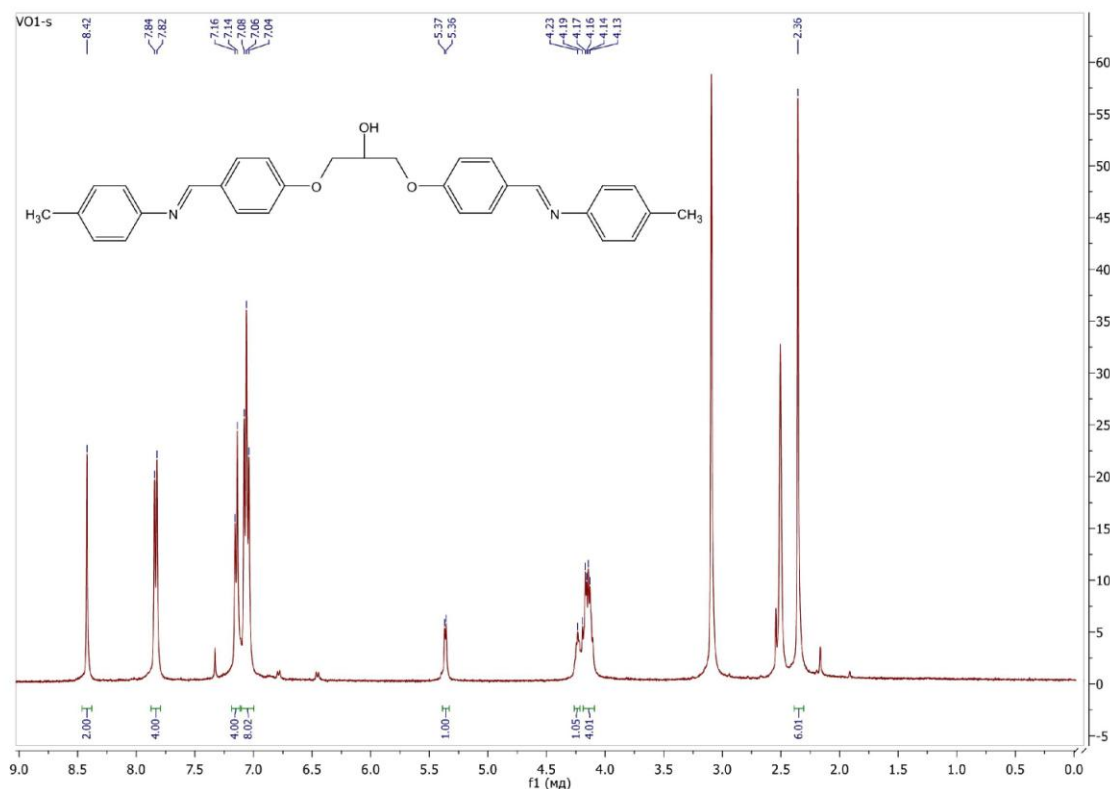
Додаток 3. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-метоксіфеноксі) пропан-2-олу Bis-OCH_3



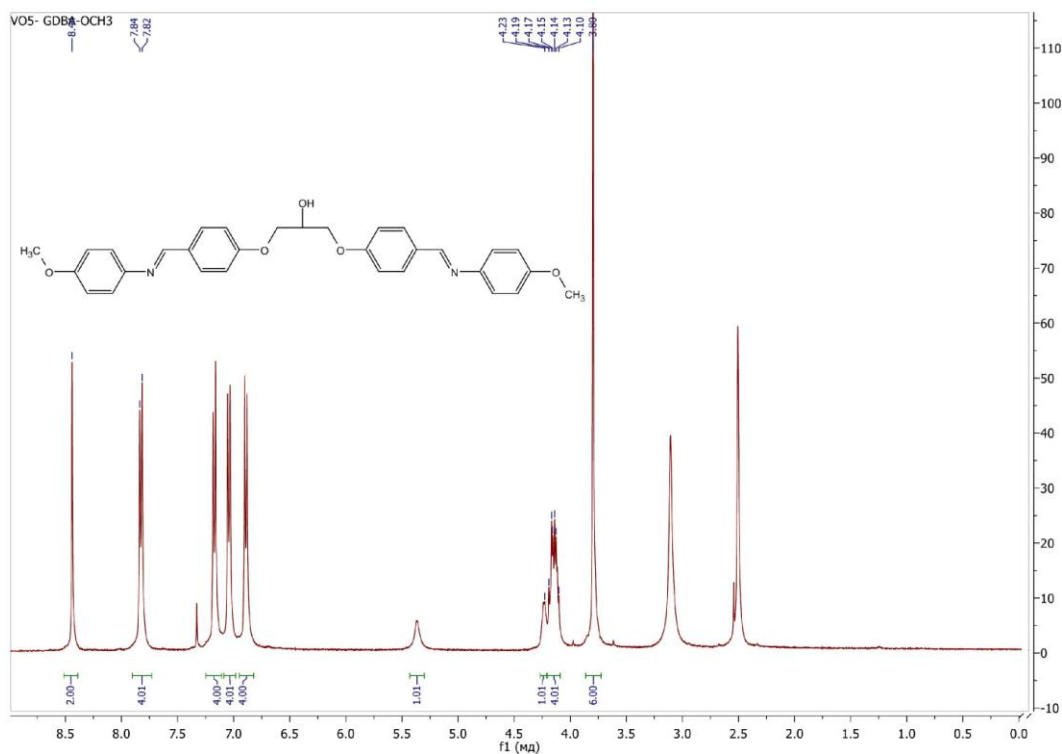
Додаток 4. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((феніламіно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-H



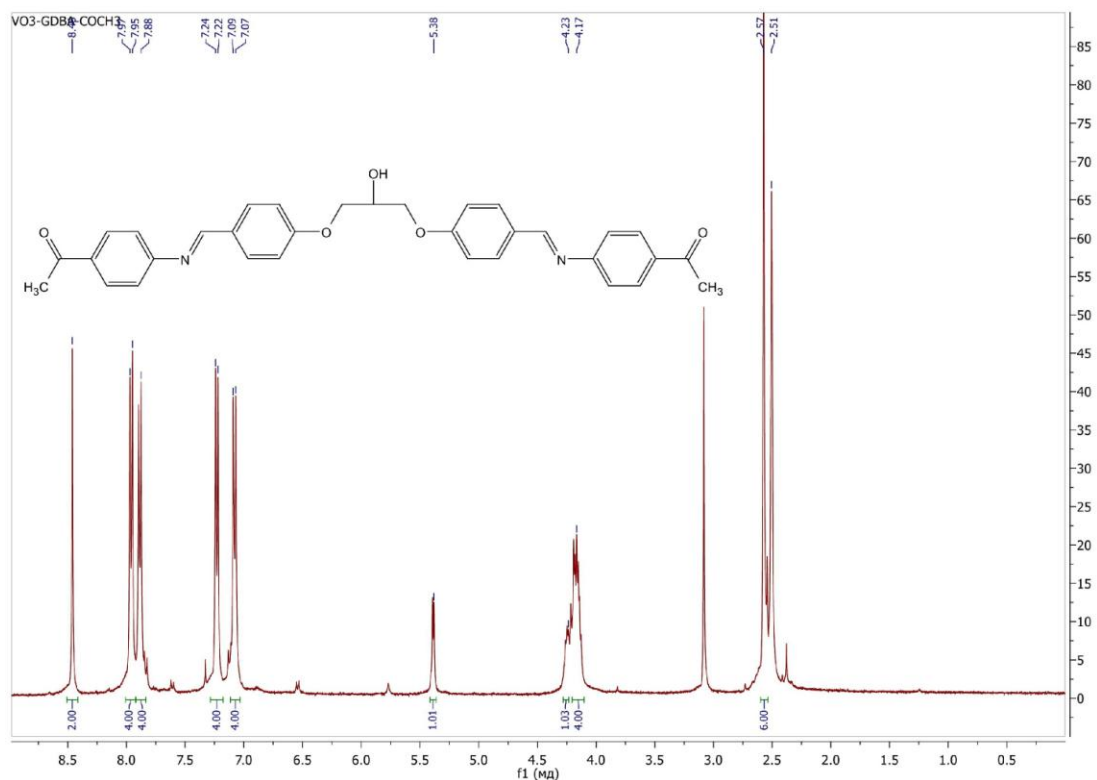
Додаток 5. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-толіліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу
BisAzm-CH₃



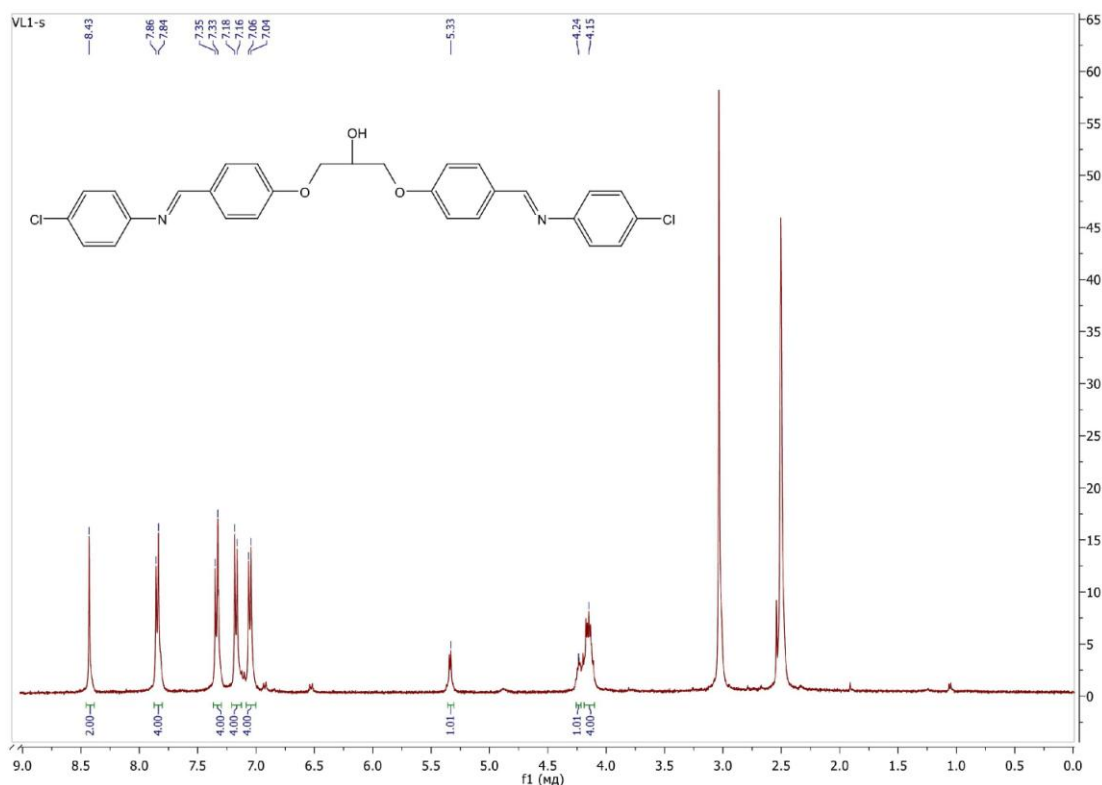
Додаток 6. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-метоксифеніламіно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-OCH₃



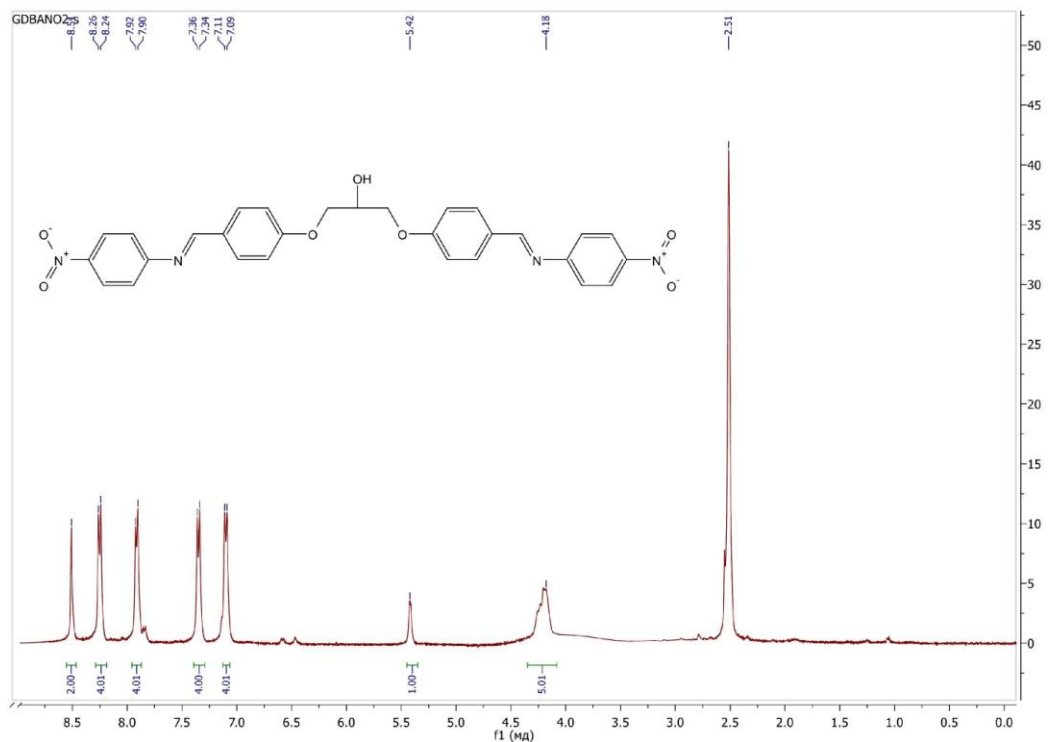
Додаток 7. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-ацетофеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-COCH₃



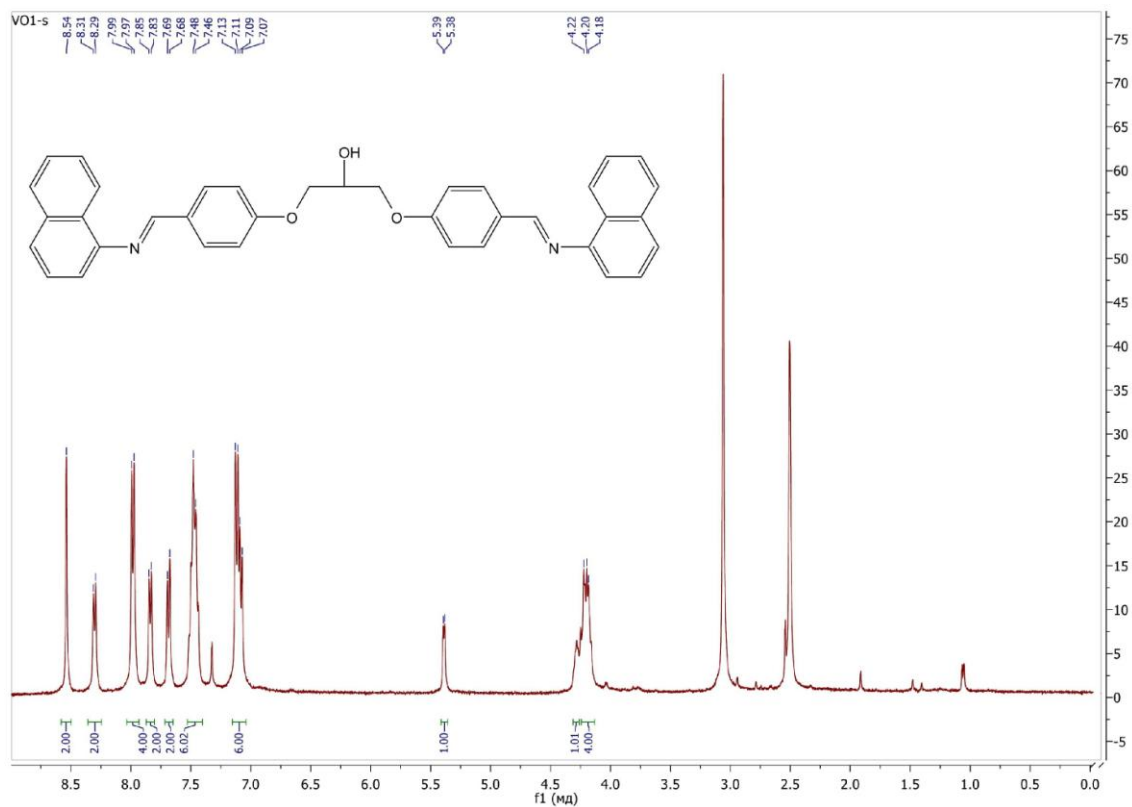
Додаток 8. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-хлорфеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzm-Cl



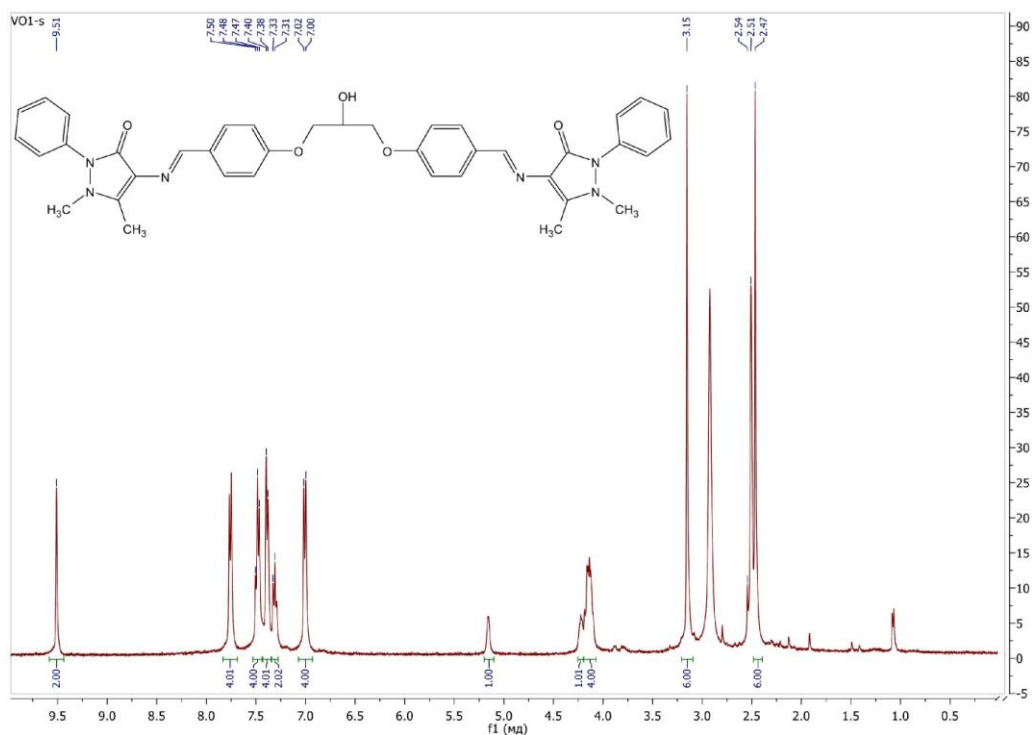
Додаток 9. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-нітрофеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzM-NO₂



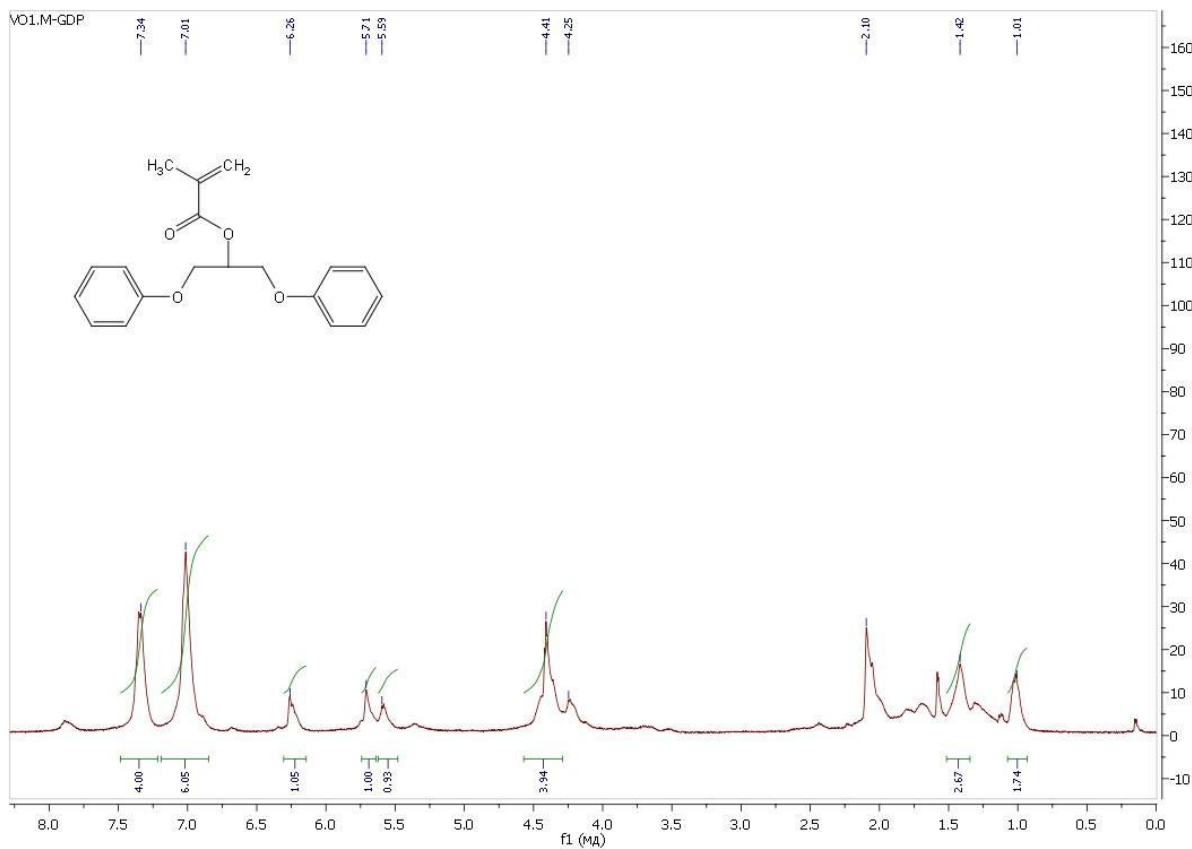
Додаток 10. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((нафтален-1-іліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу BisAzM-Nph



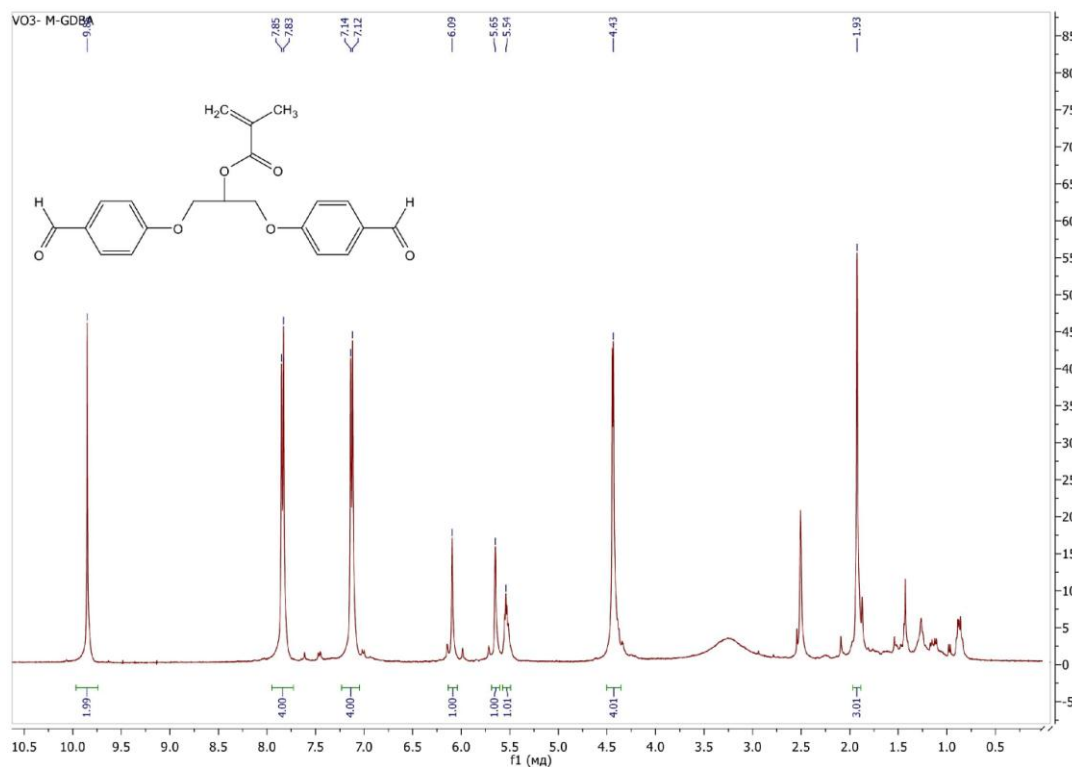
Додаток 11. ^1H -ЯМР спектр 4,4'-(4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-диїл)біс(оксі)біс(4,1-фенілен))біс(метан-1-ім-1-ілден)біс(азан-1-ім-1-ілден)біс(1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3(2Н)-он)у BisAzm-AP



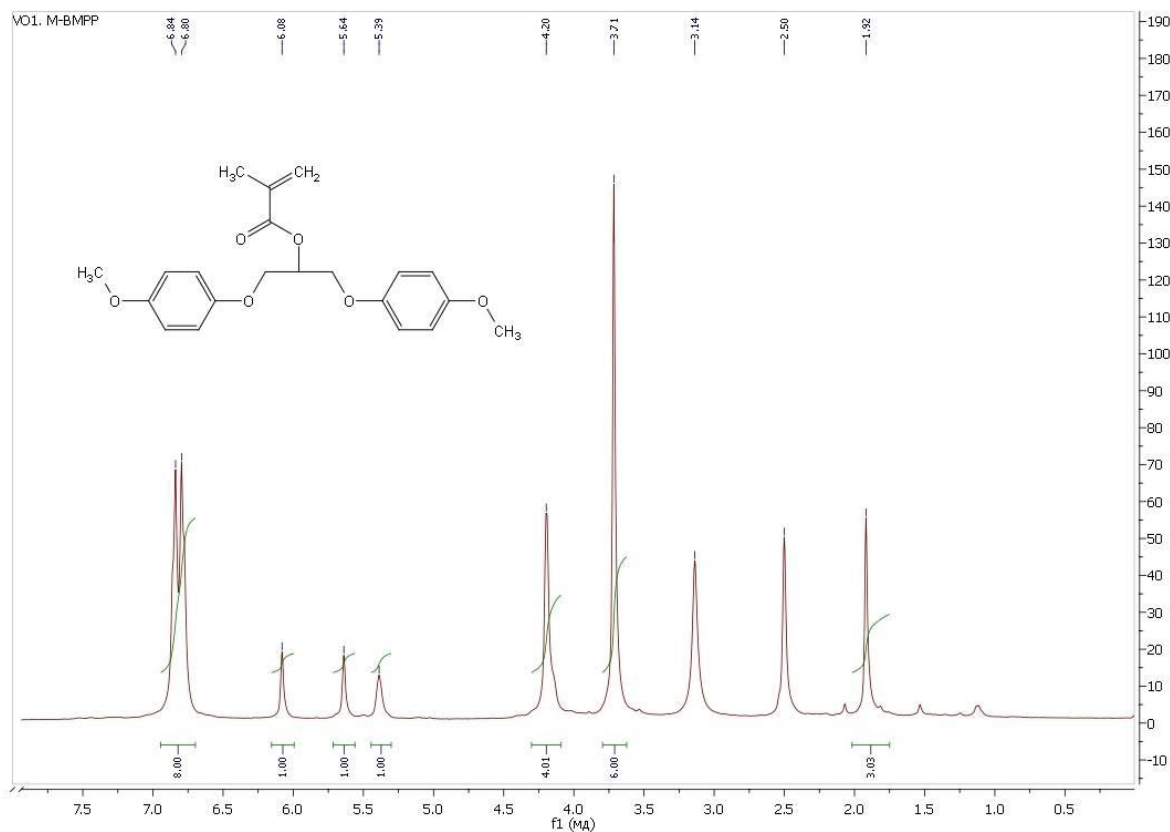
Додаток 12. ^1H -ЯМР спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-їл метакрилату MBis-H



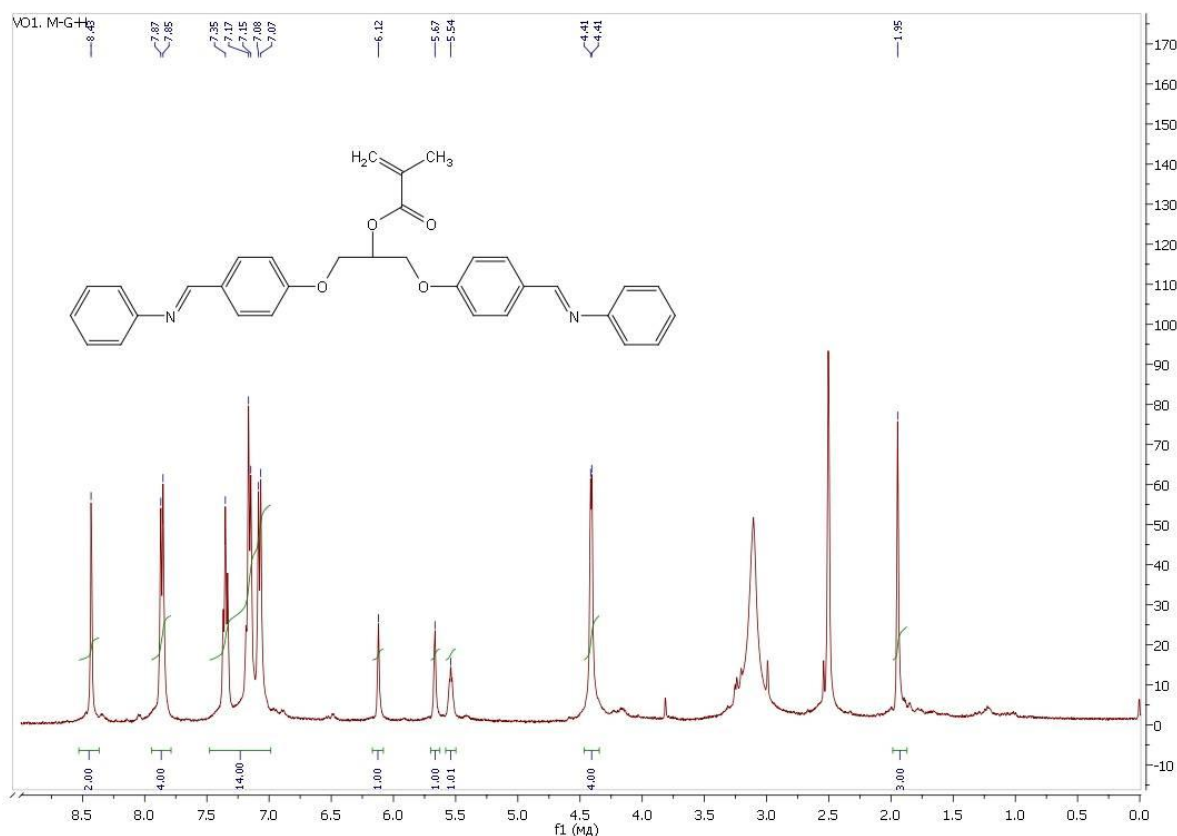
Додаток 13. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-формілфеноксі)пропан-2-іл метакрилату
MBis-CHO



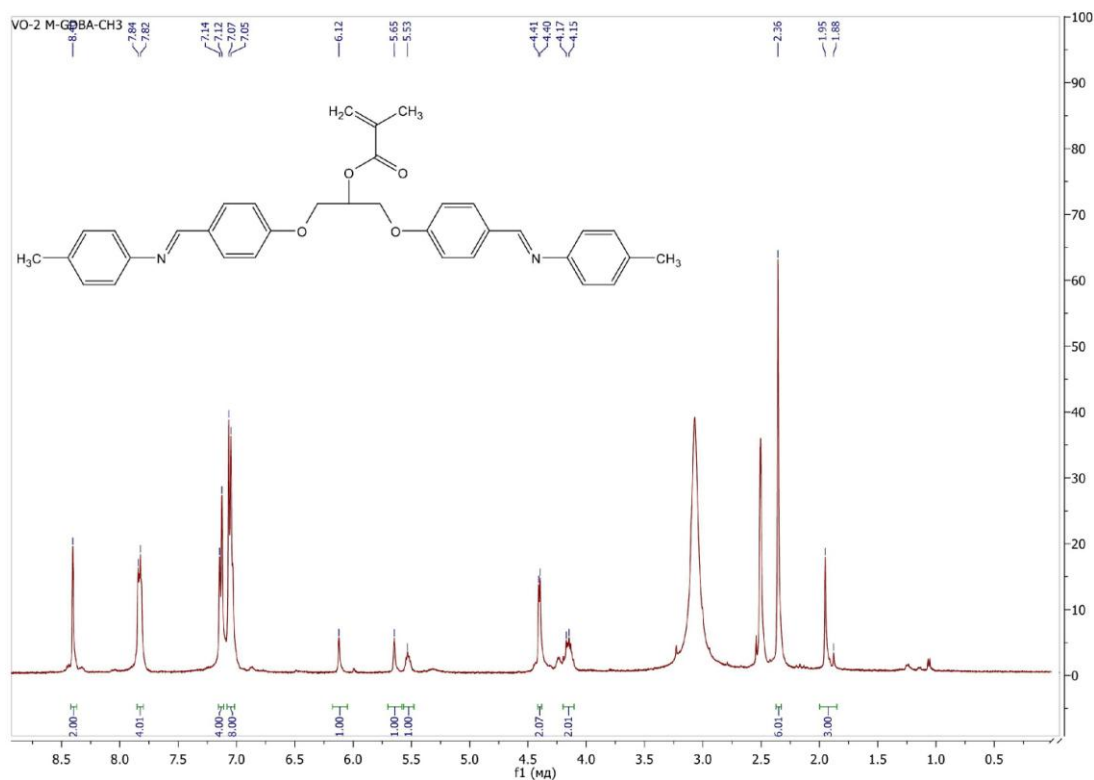
Додаток 14. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-формілфеноксі) пропан-2-іл метакрилату
MBis-OCH₃



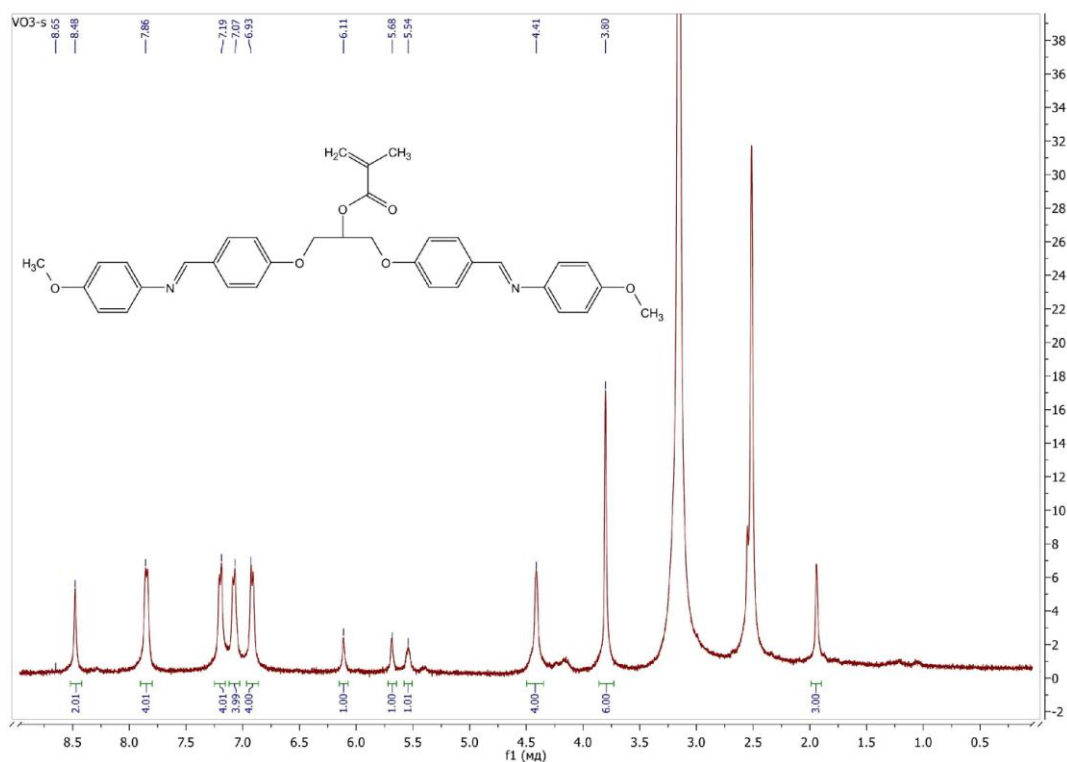
Додаток 15. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-H



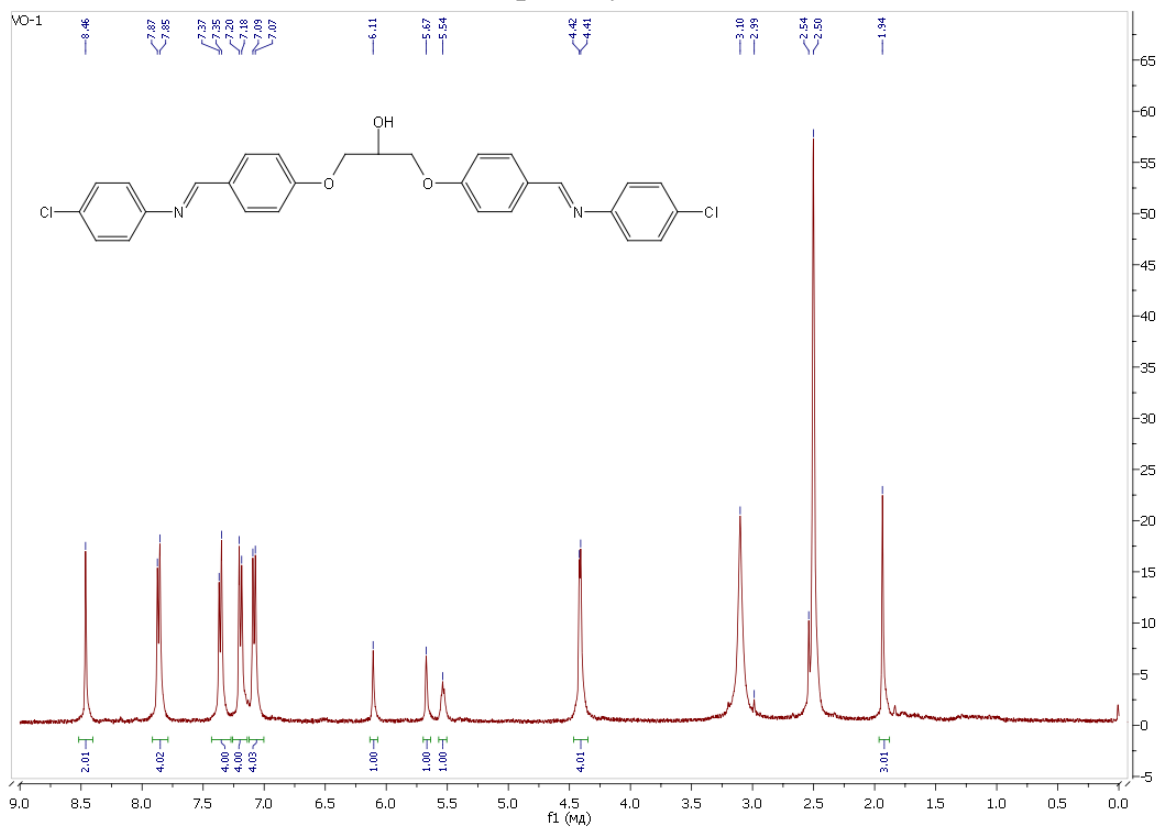
Додаток 16. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-толліміно)метил)фенокси)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-CH₃



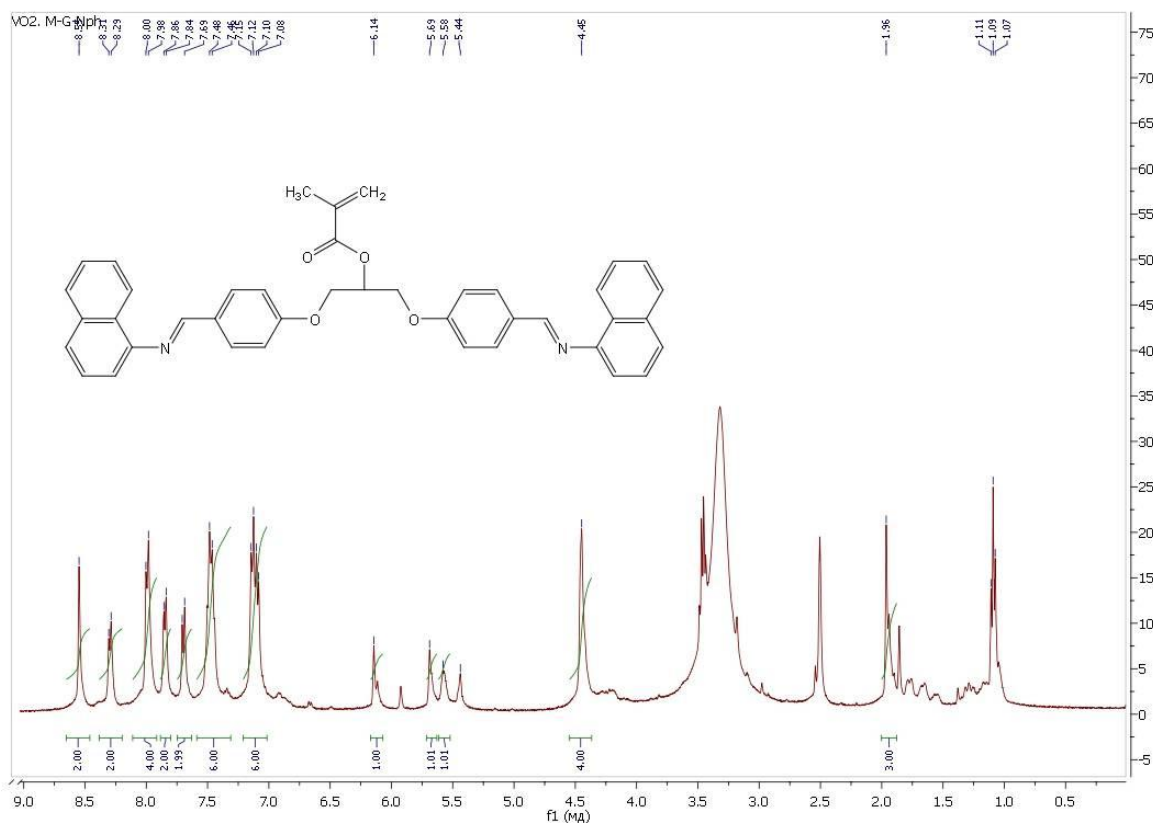
Додаток 17. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-((4-метоксіфеніл)іміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzM-OCH₃



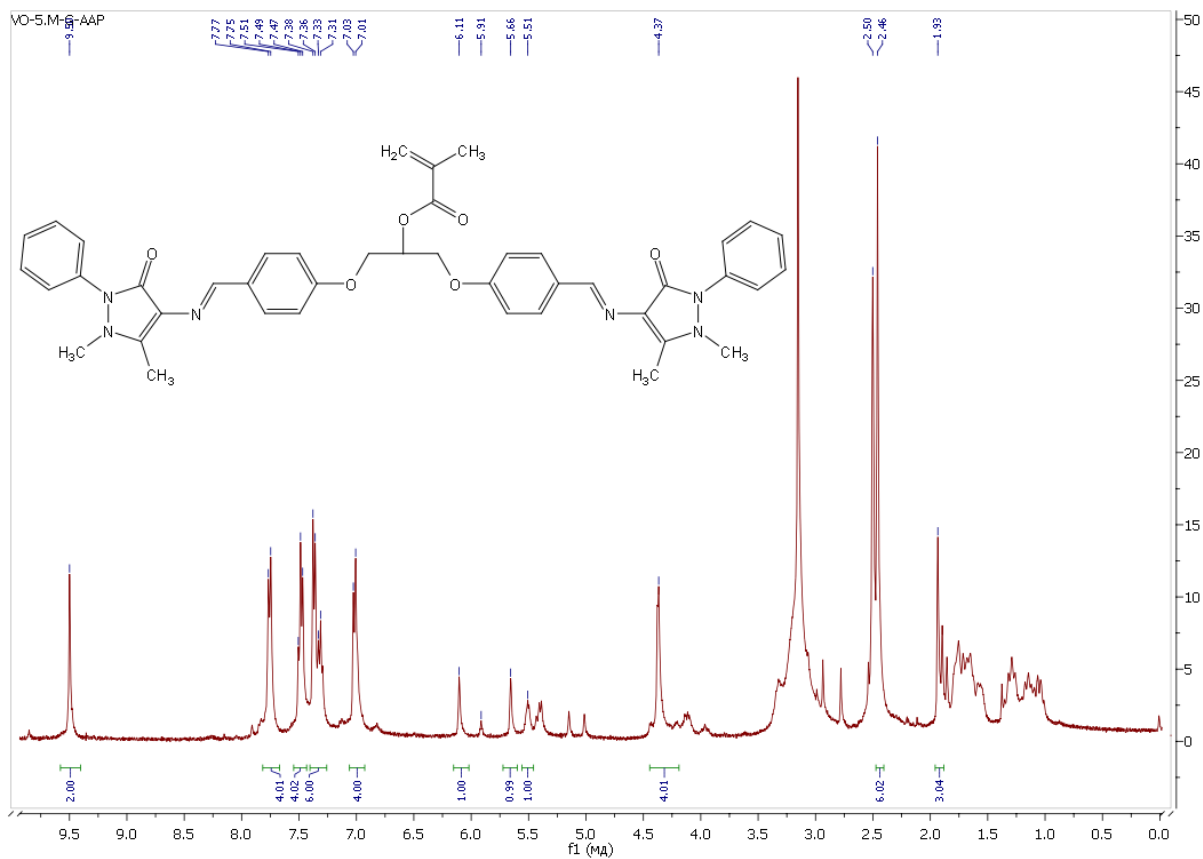
Додаток 18. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-(((4-хлорфеніл)іміно)метил) феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzM-Cl



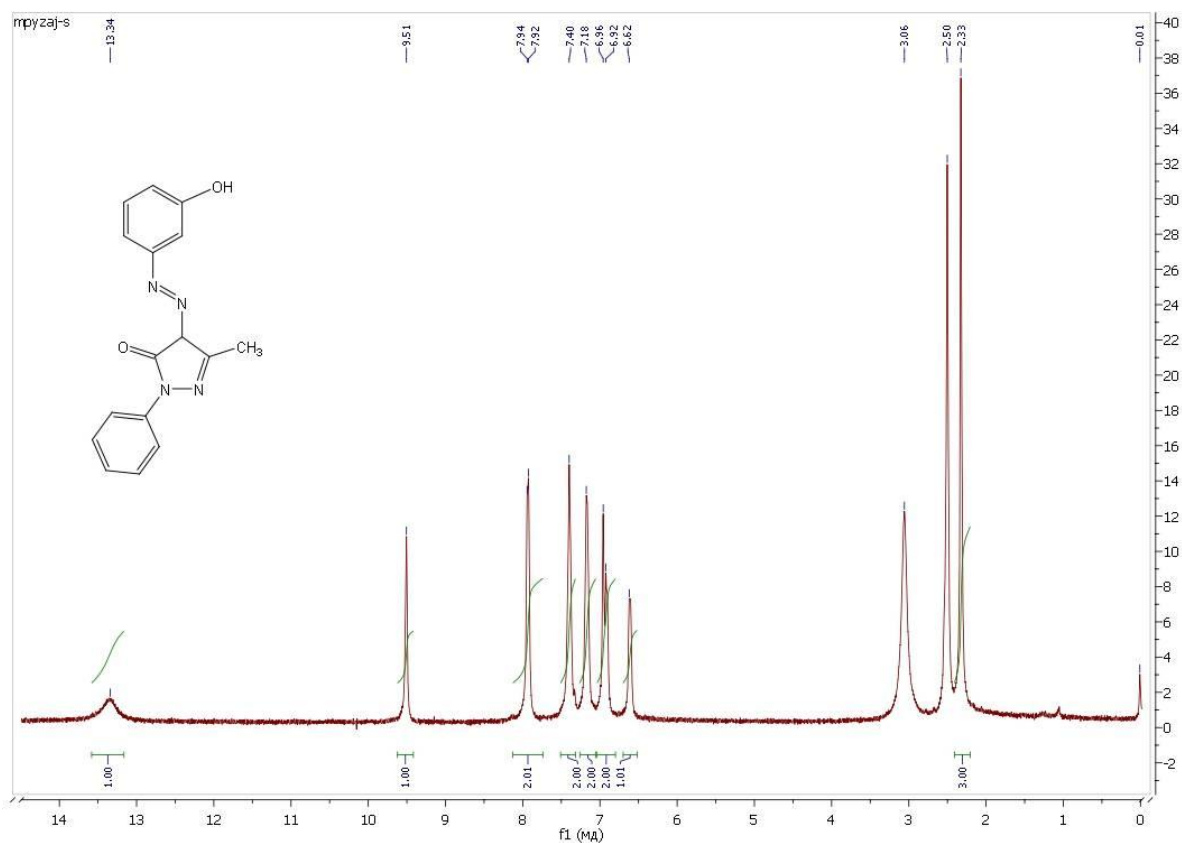
Додаток 19. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-(((4-нітрофеніл)іміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-Nph



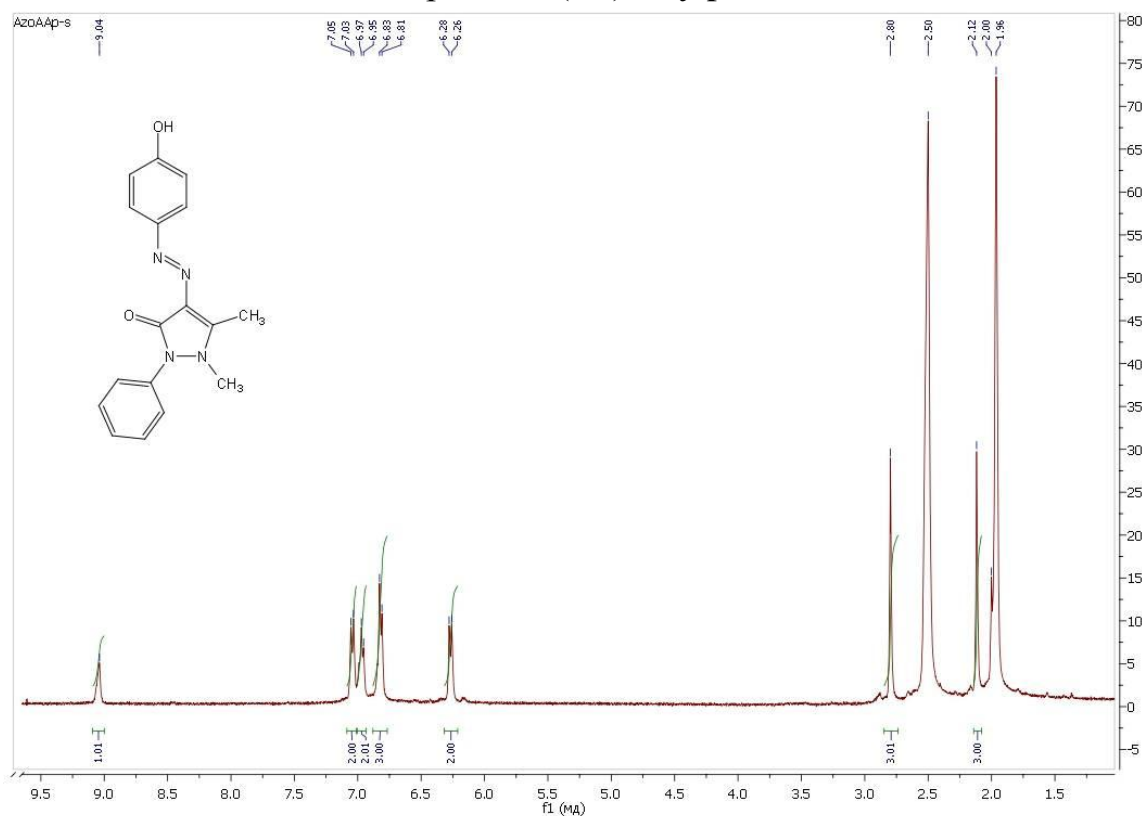
Додаток 20. ^1H -ЯМР спектр 1,3-біс(4-(((1,5-диметил-3-оксо-2-феніл-2,3-дигідро-1H-піразол-4-іл)іміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-AP



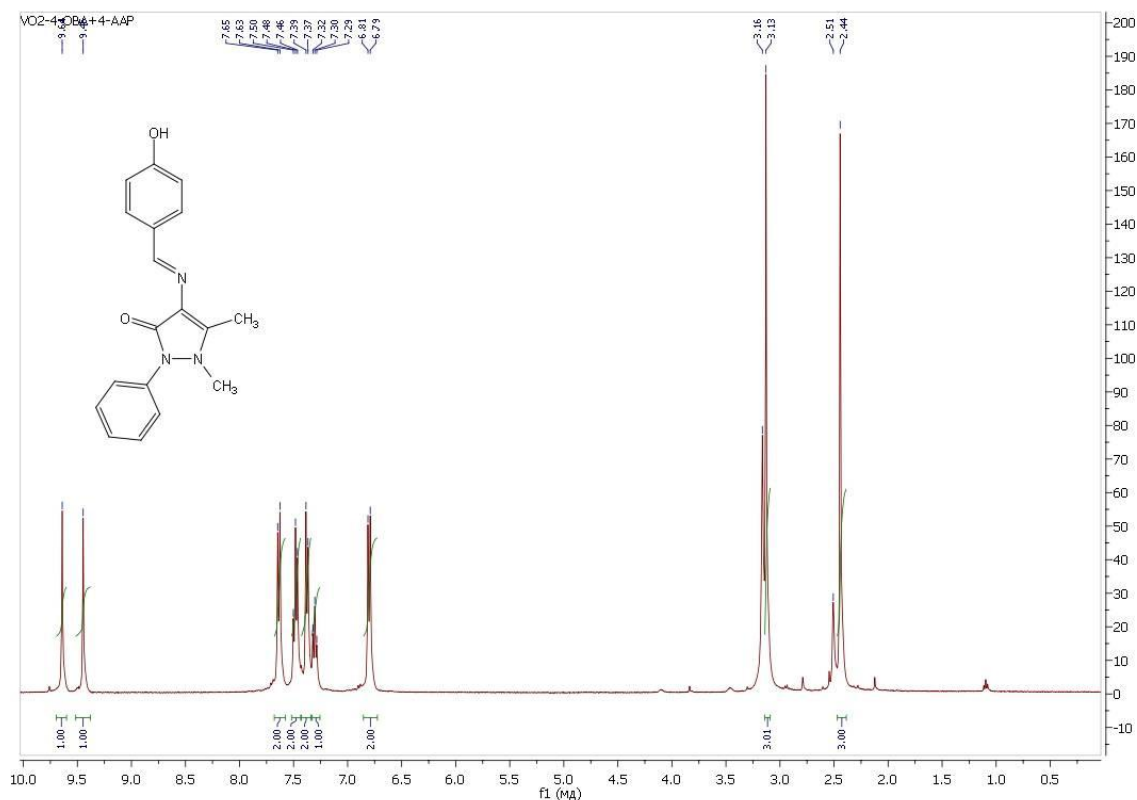
Додаток 21. ^1H -ЯМР спектр 2-((3-гідрокси-феніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-ону mAzO



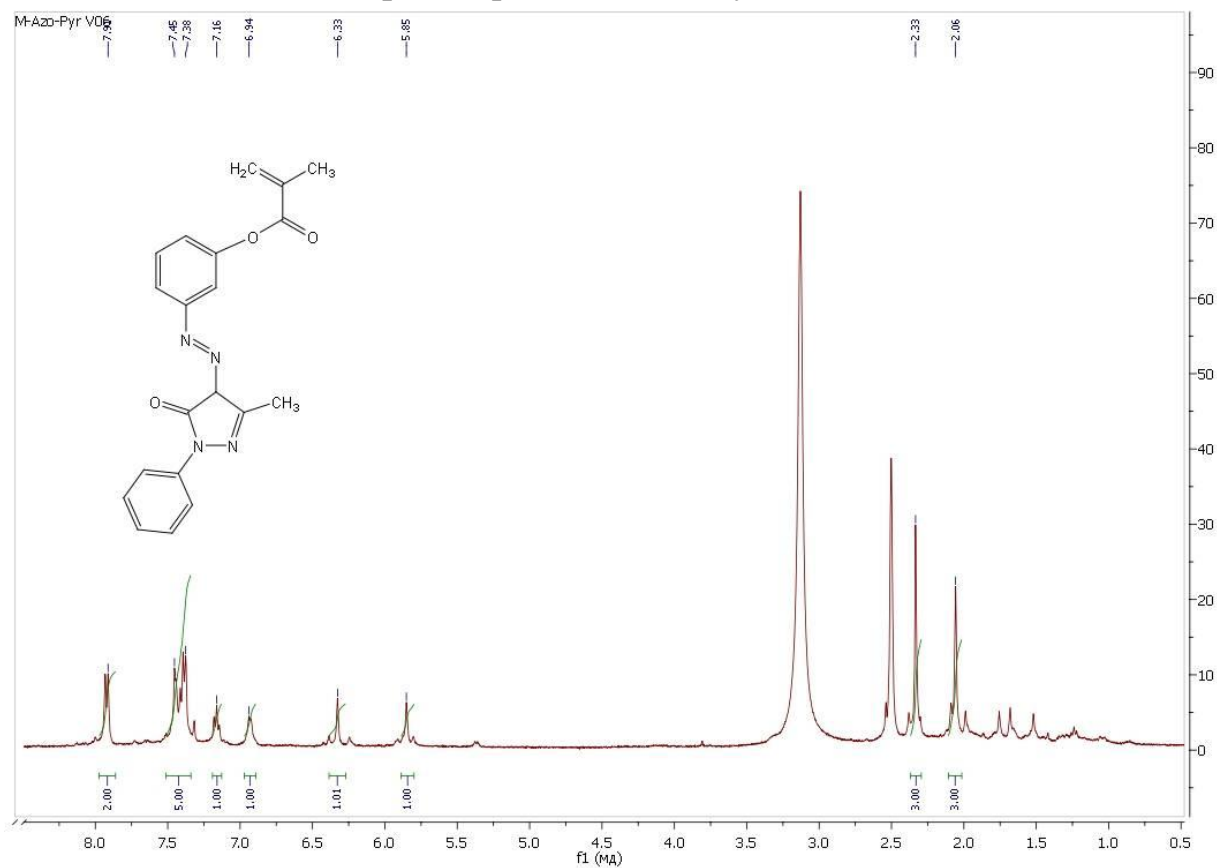
Додаток 22. ^1H -ЯМР спектр 4-((4-гідроксифеніл) діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3 (2Н)-ону pAzO



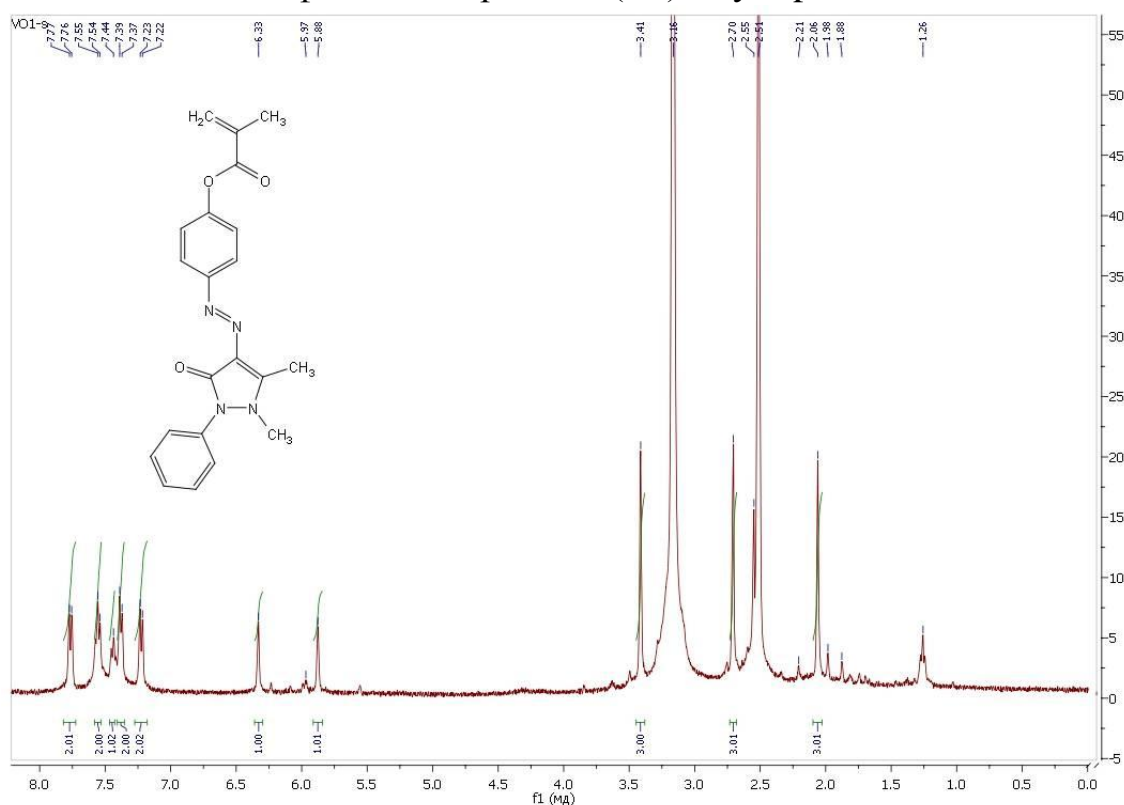
Додаток 23. ^1H -ЯМР спектр 4-((4-гідроксibenзілден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3 (2Н)-ону Azm



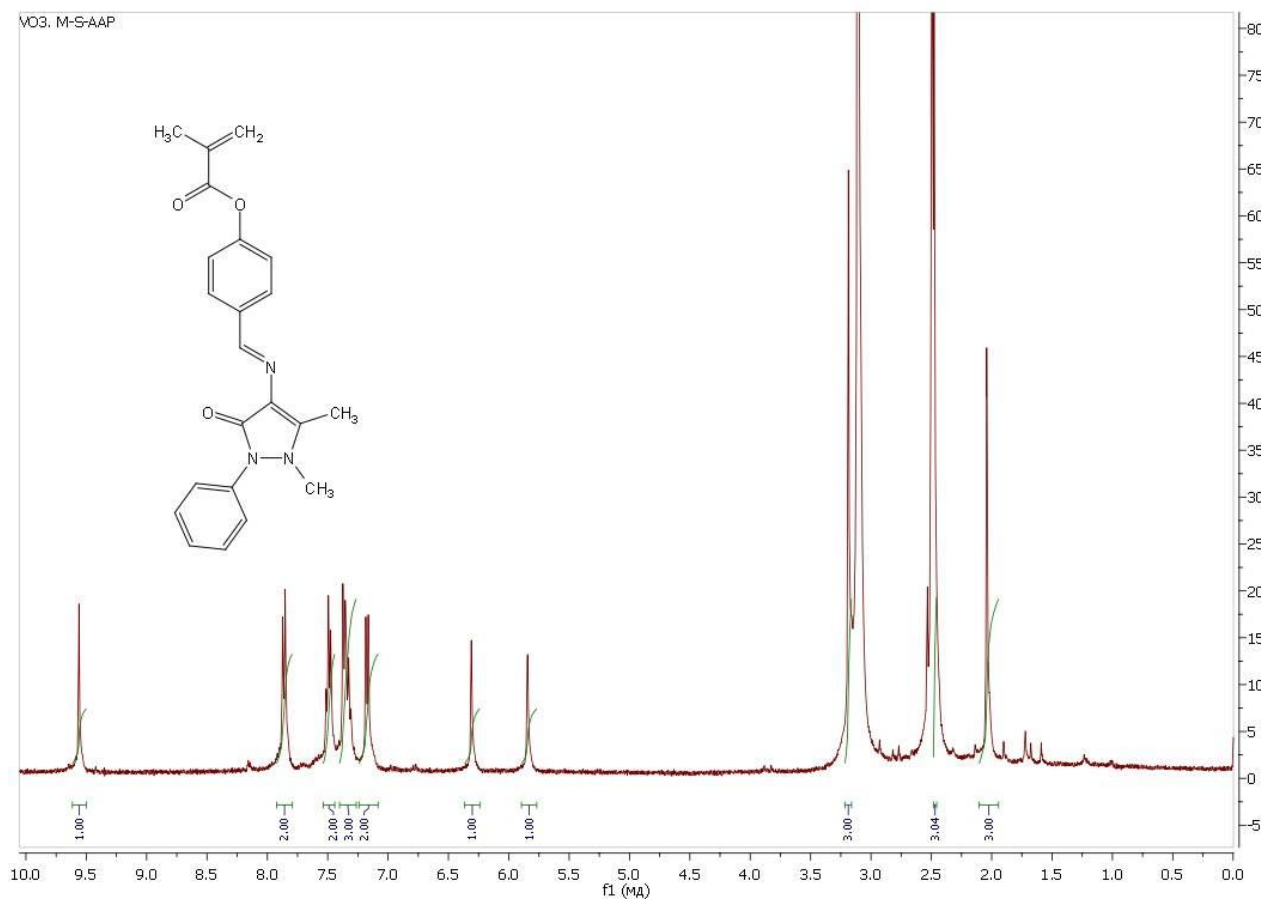
Додаток 24. ^1H -ЯМР спектр 2-((3-метакрилоїлокси-феніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-ону MmAzo



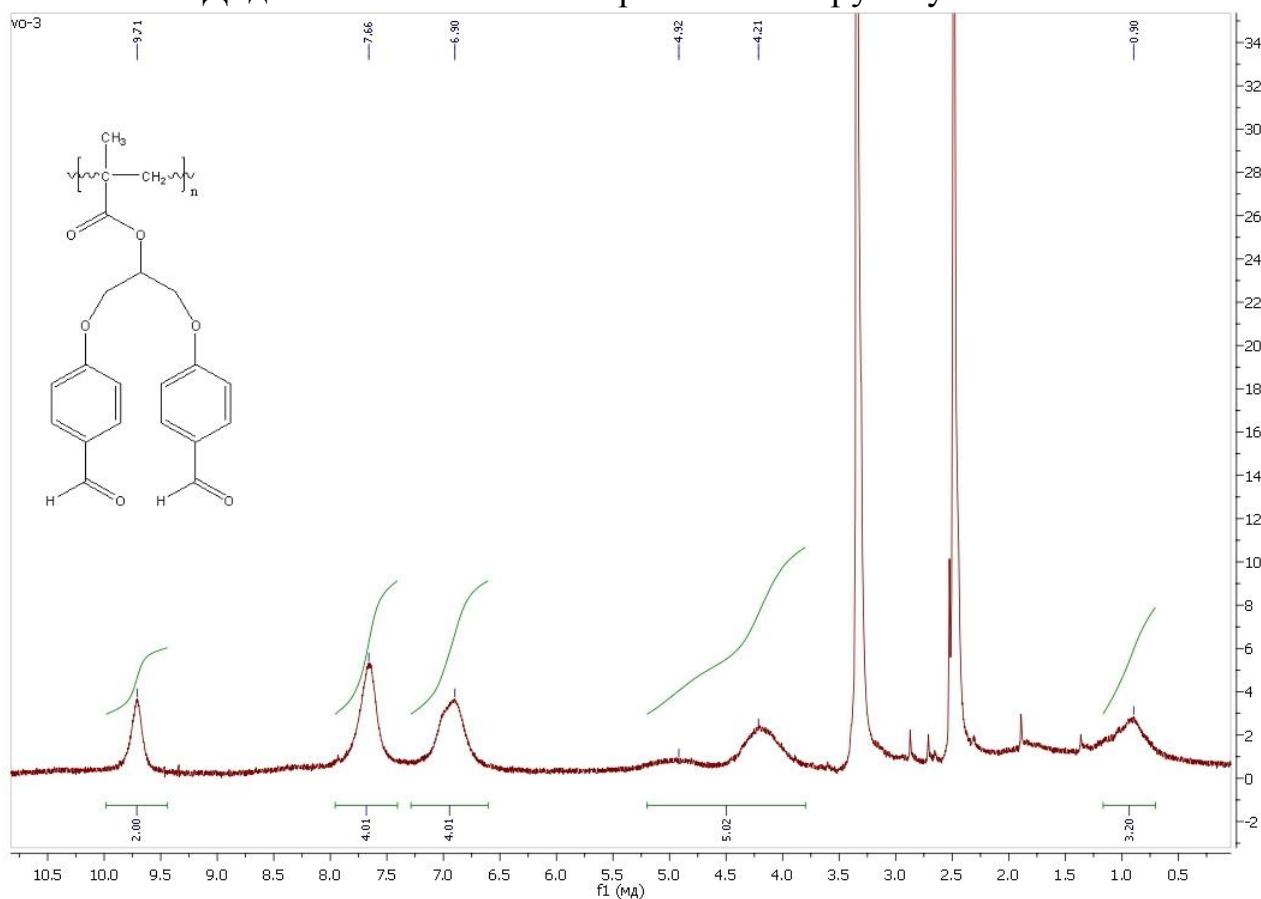
Додаток 25. ^1H -ЯМР спектр 4-((4-метакрилоїлоксифеніл) діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3 (2Н)-ону MrAzo



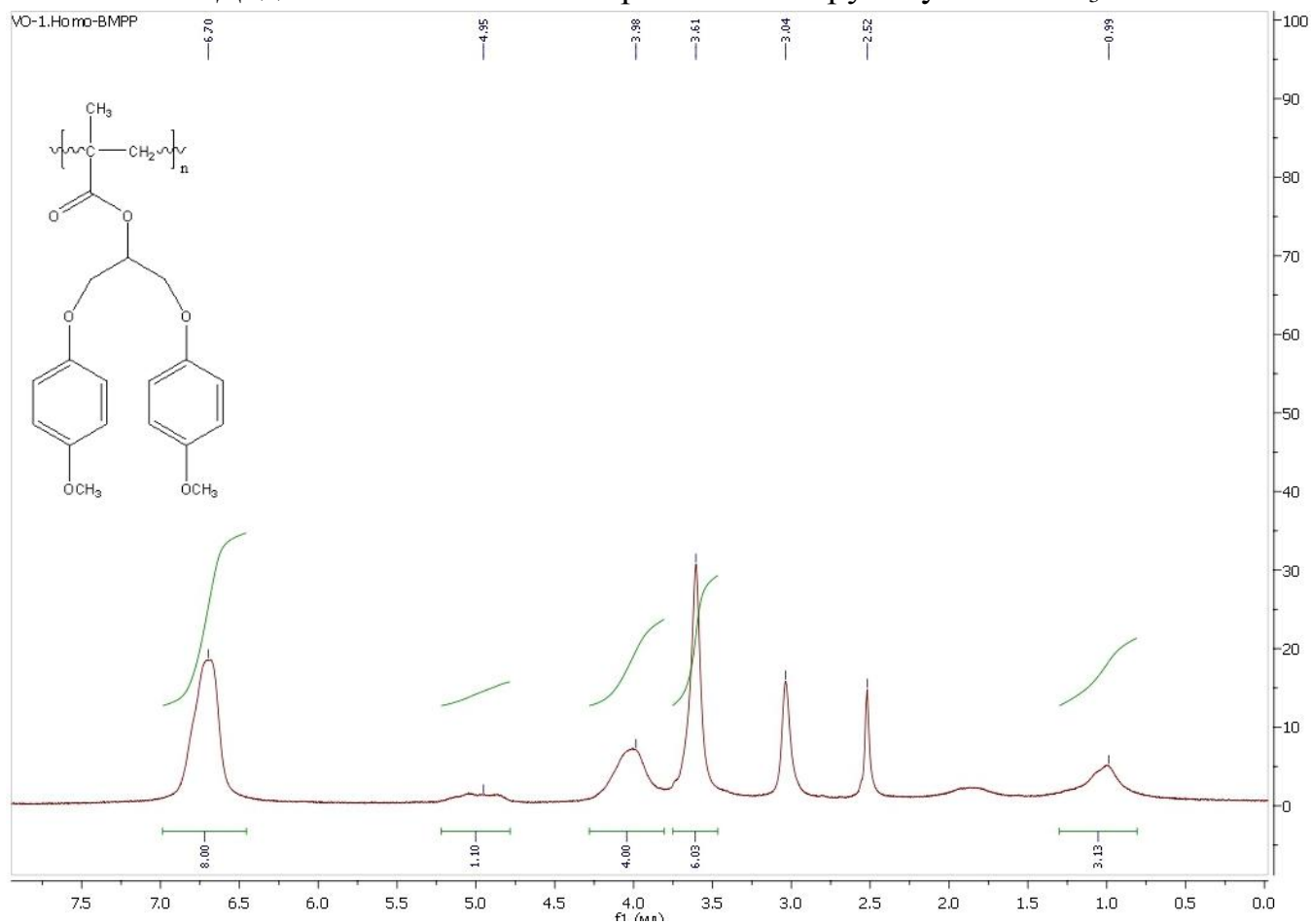
Додаток 26. ^1H -ЯМР спектр 4-((4-метакрилоїлоксібензіліден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3 (2Н)-ону MAzm



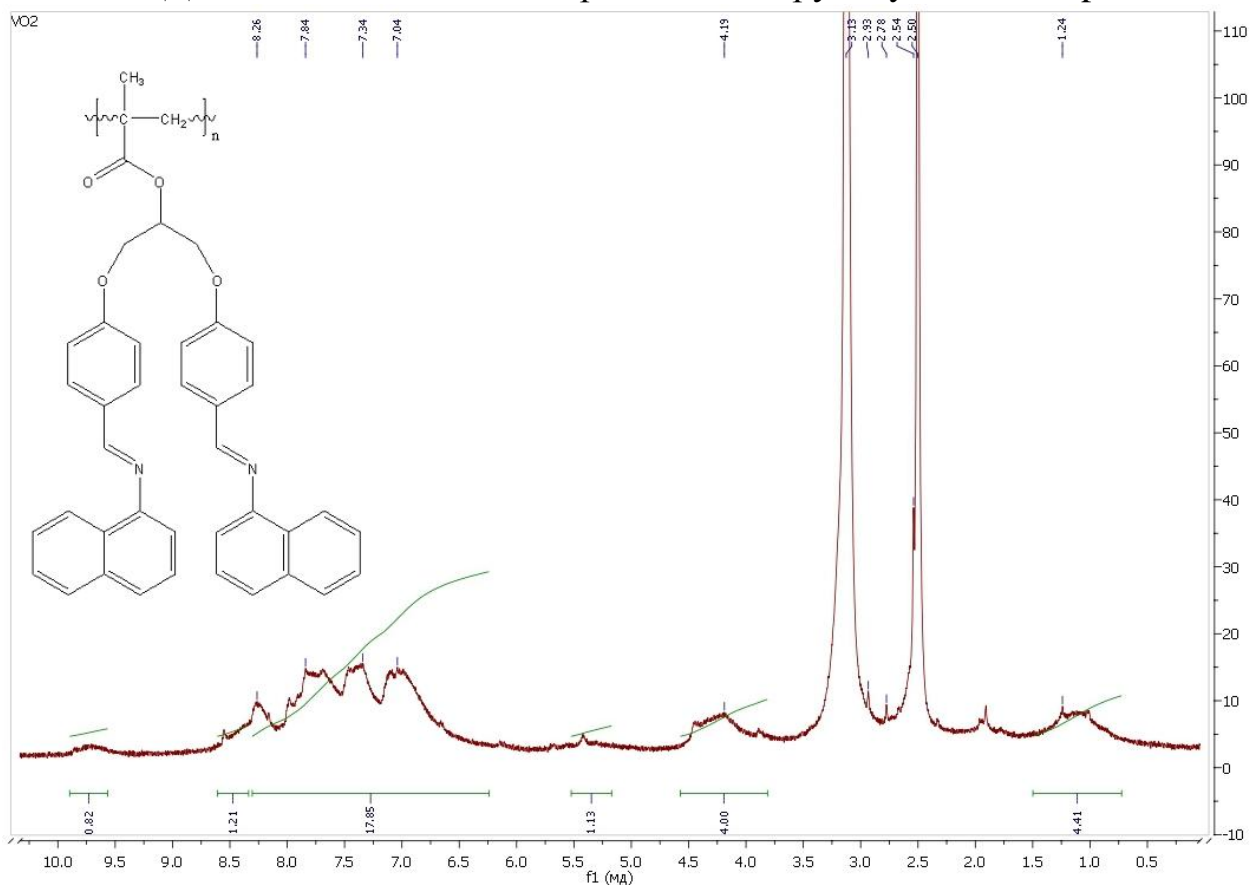
Додаток 27. ^1H -ЯМР спектр гомополімеру Poly-Bis-CHO



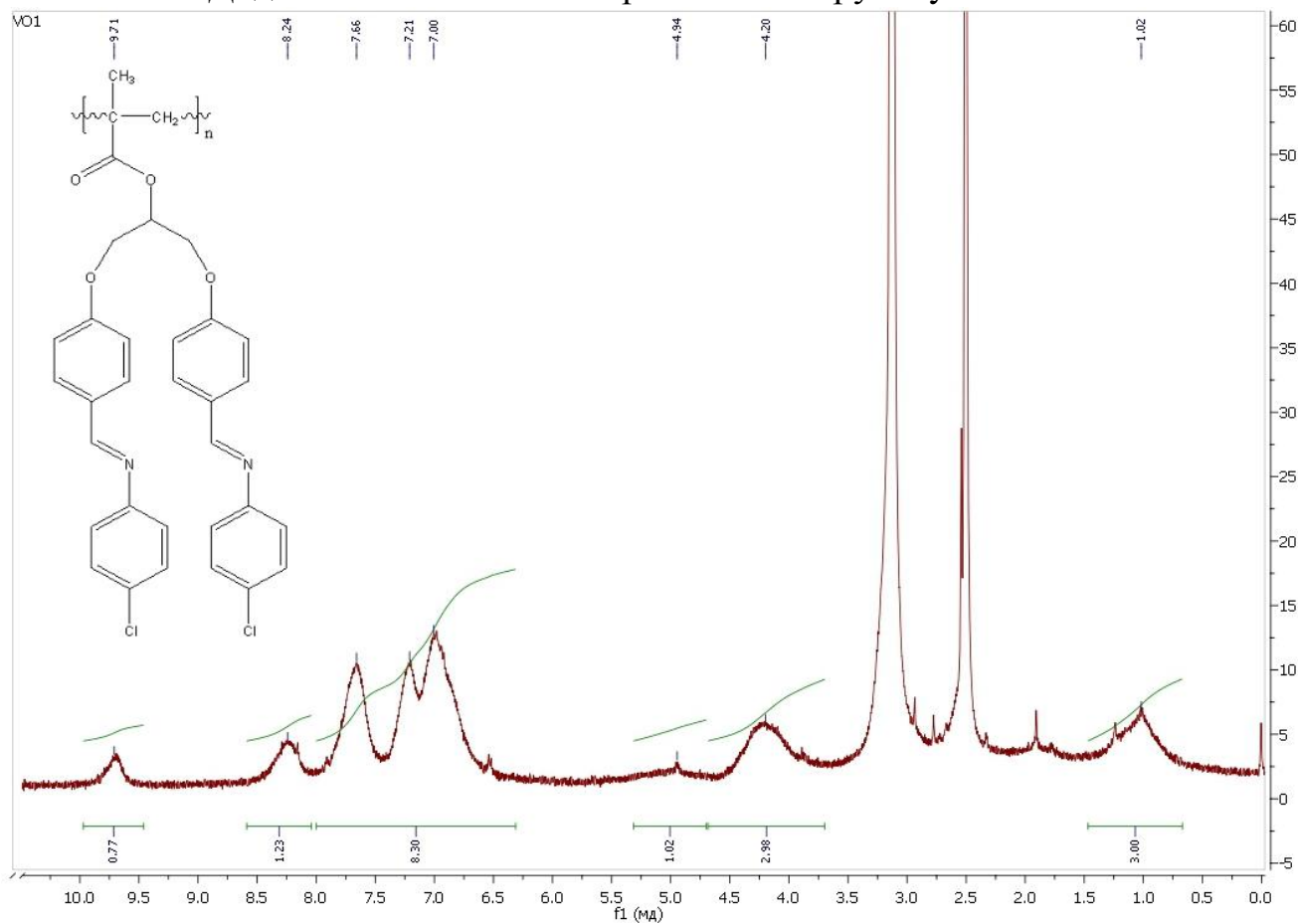
Додаток 28. ^1H -ЯМР спектр гомополімеру Poly-Bis-OCH₃



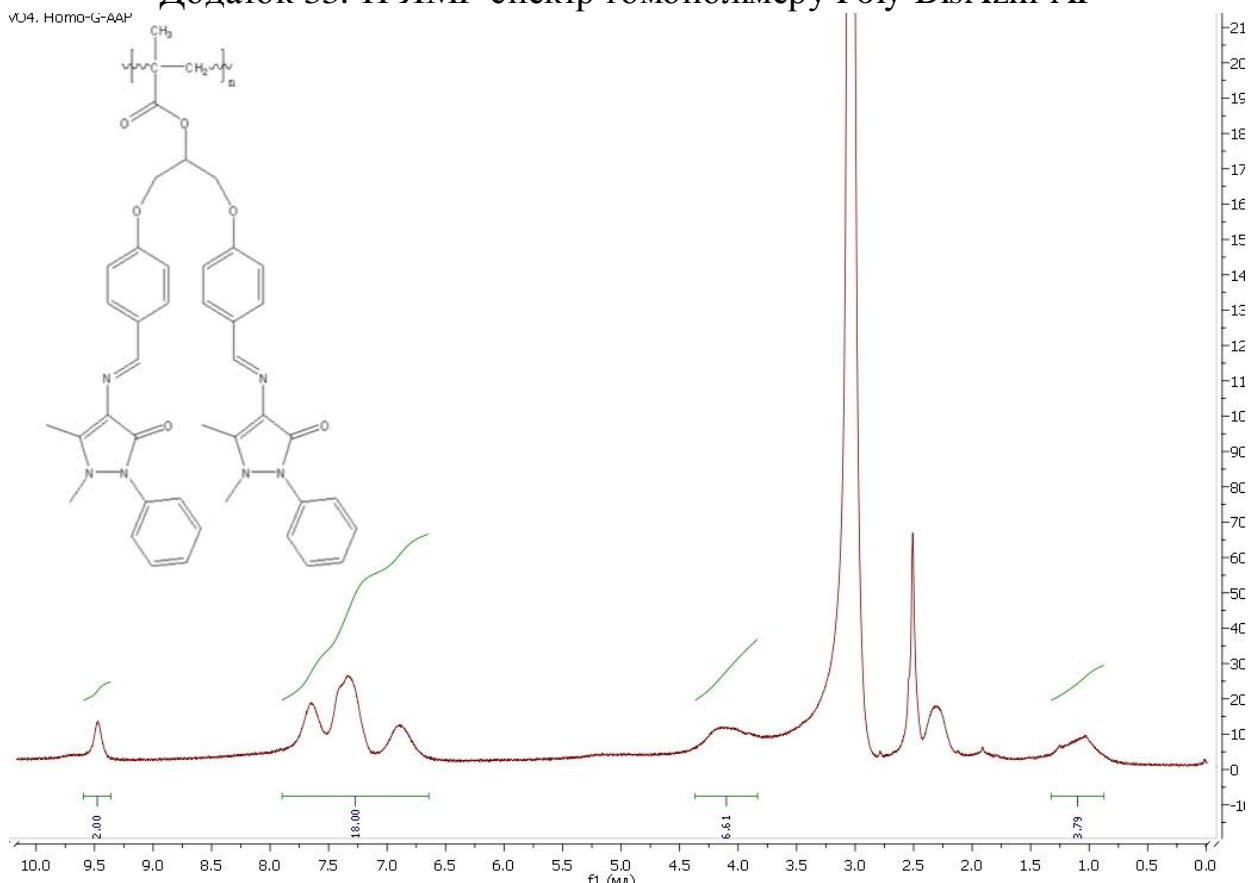
Додаток 31. ^1H -ЯМР спектр гомополімеру Poly-BisAzm-Nph



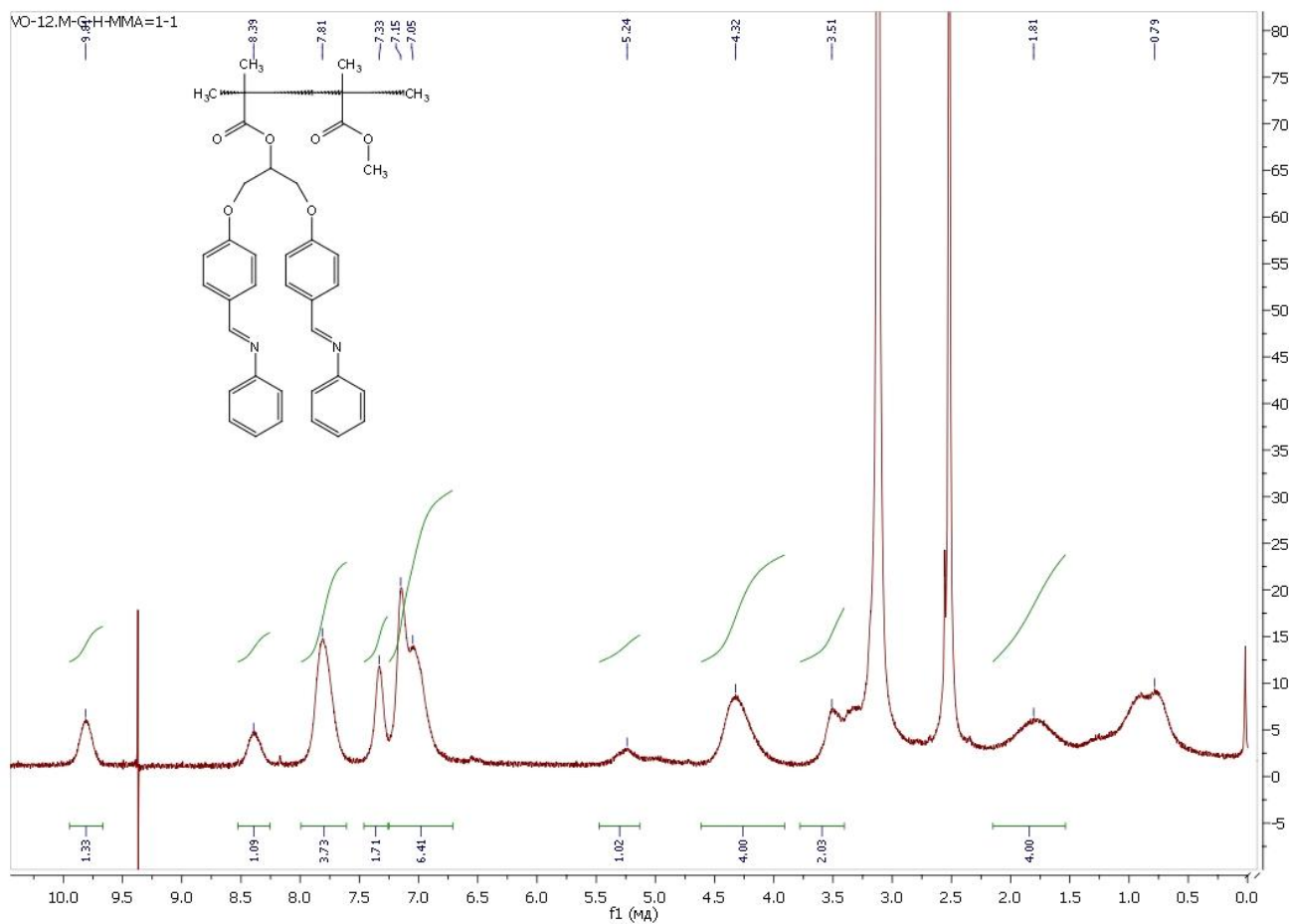
Додаток 32. ^1H -ЯМР спектр гомополімеру Poly-BisAzm-Cl



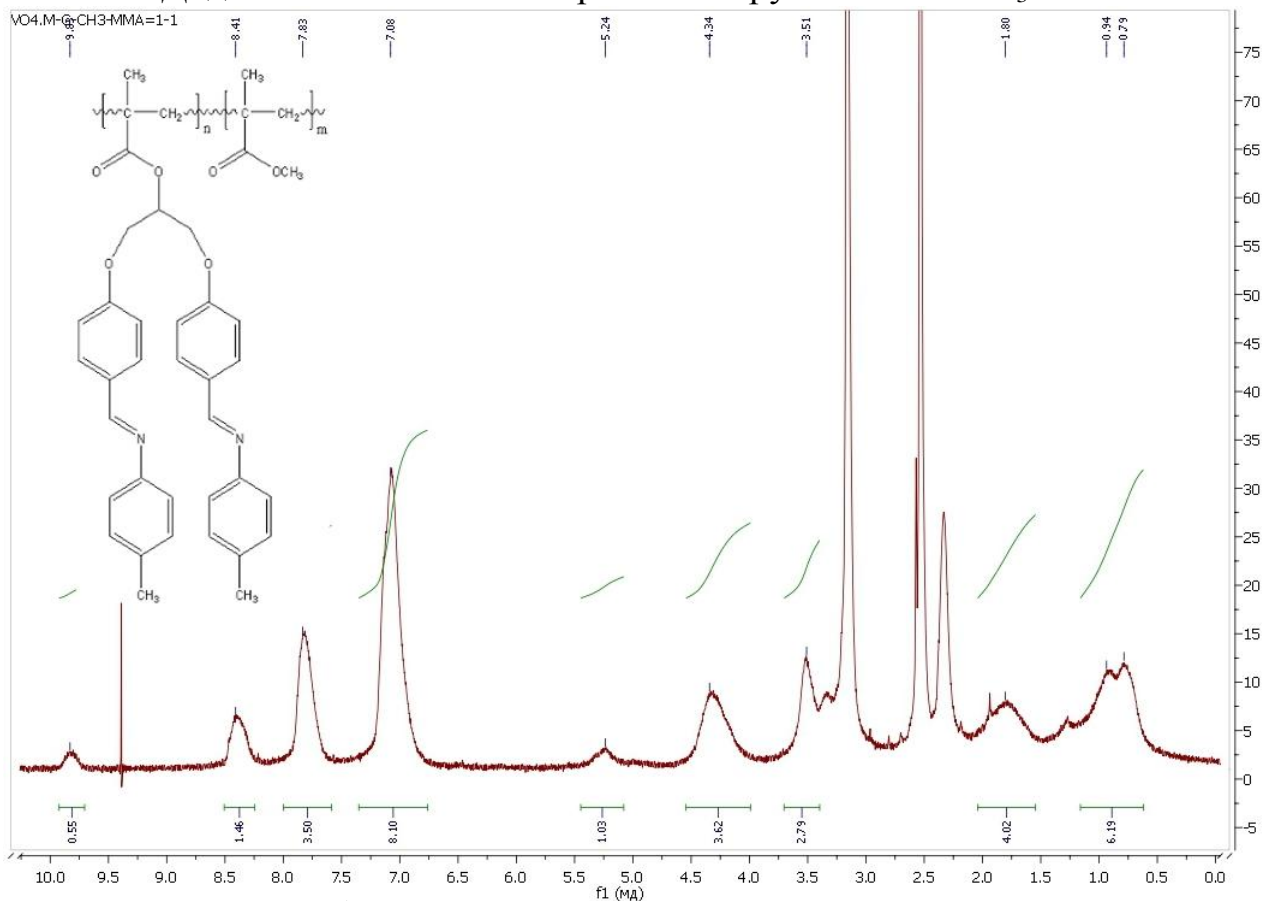
Додаток 33. ^1H -ЯМР спектр гомополімеру Poly-BisAzm-AP



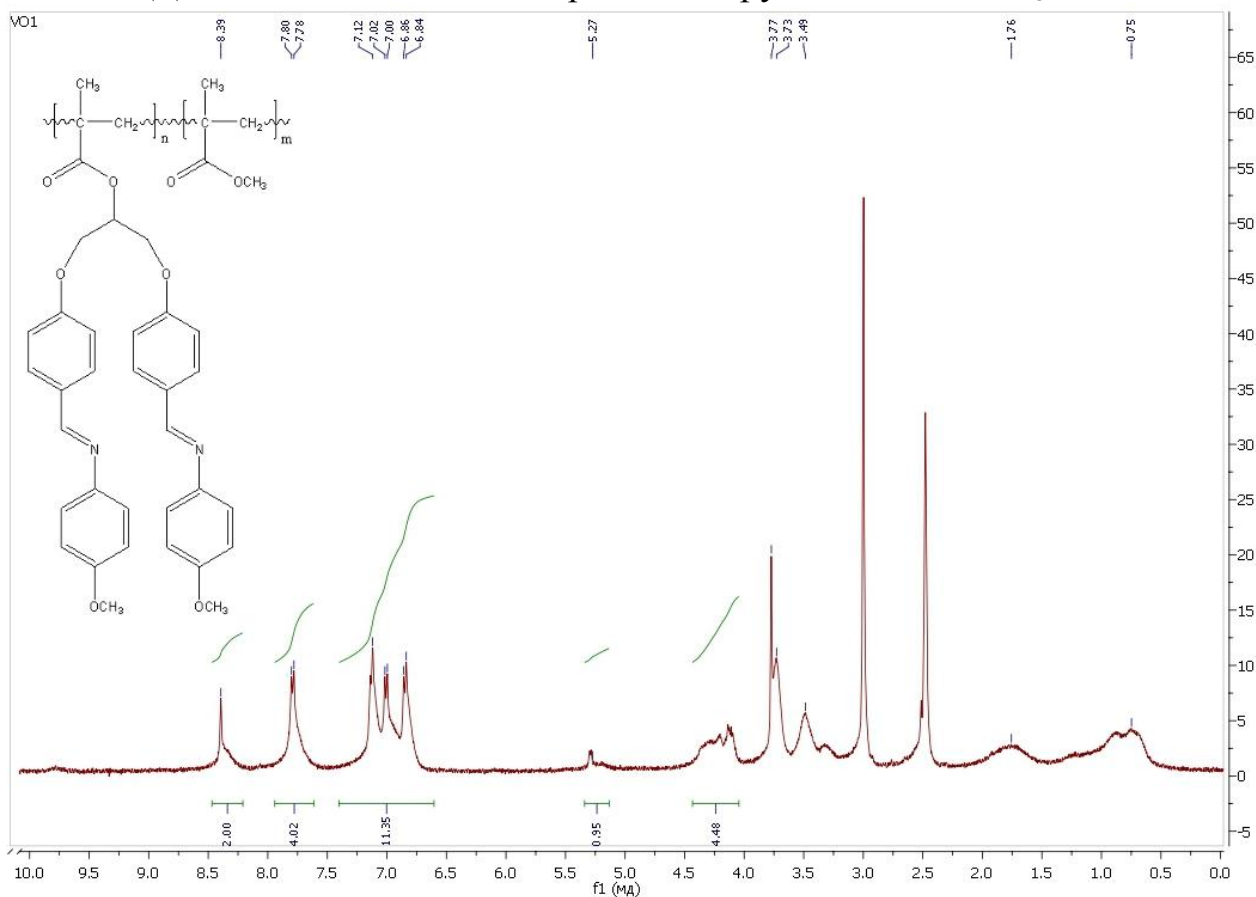
Додаток 34. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-H:MMA



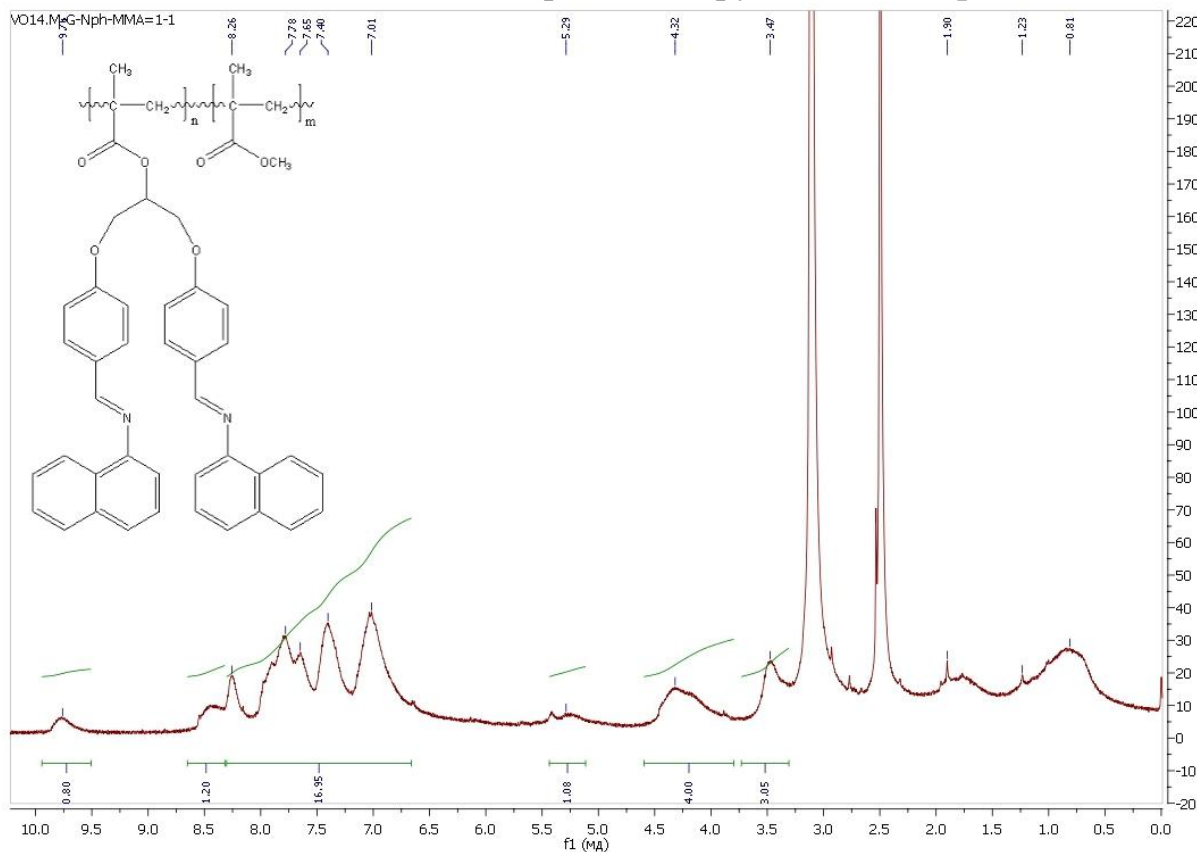
Додаток 35. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAz m -CH $_3$:MMA



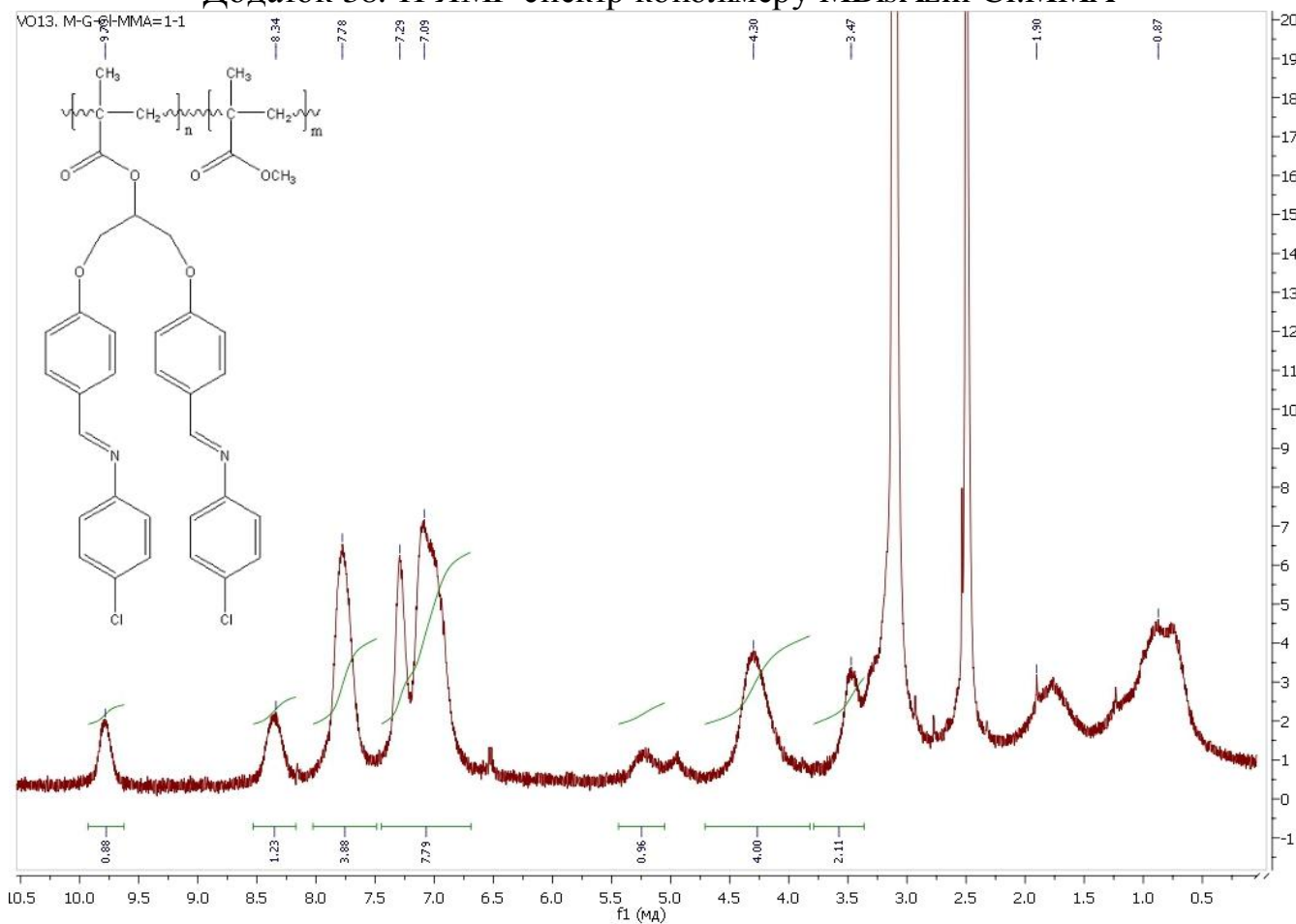
Додаток 36. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAz m -OCH $_3$:MMA



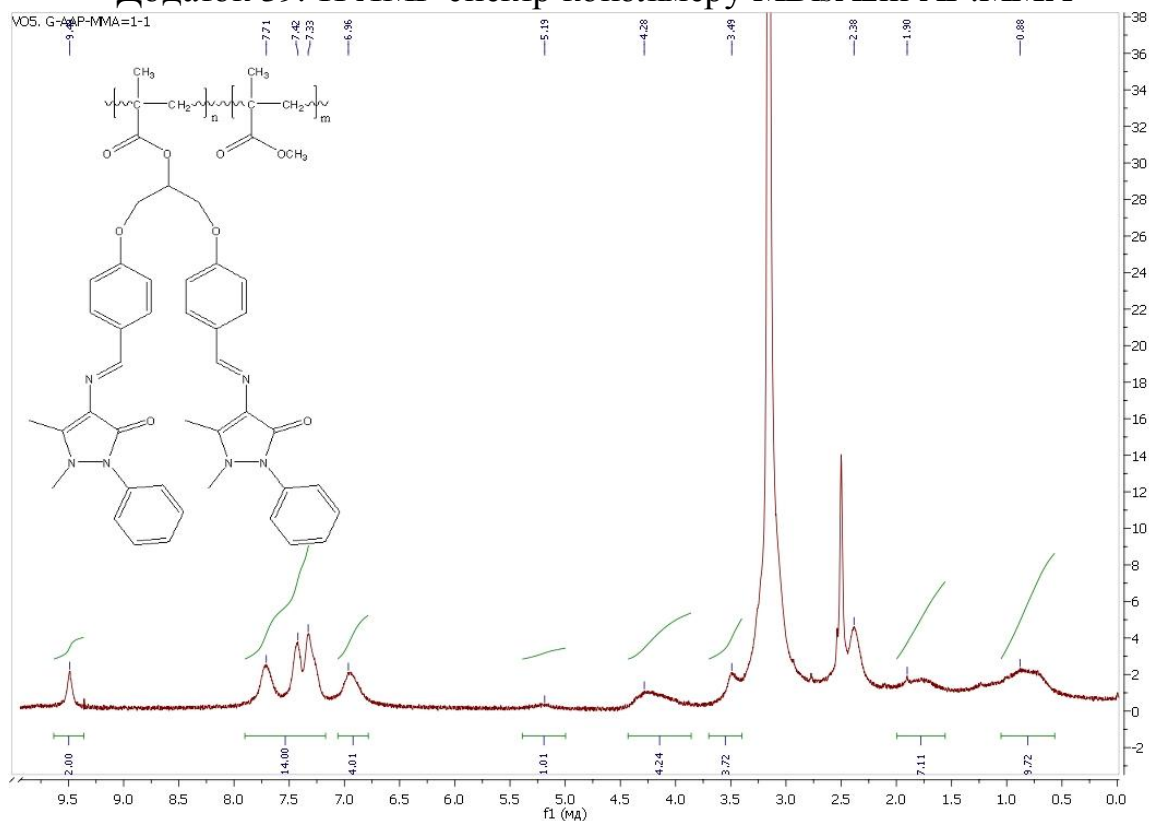
Додаток 37. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-Nph:MMA



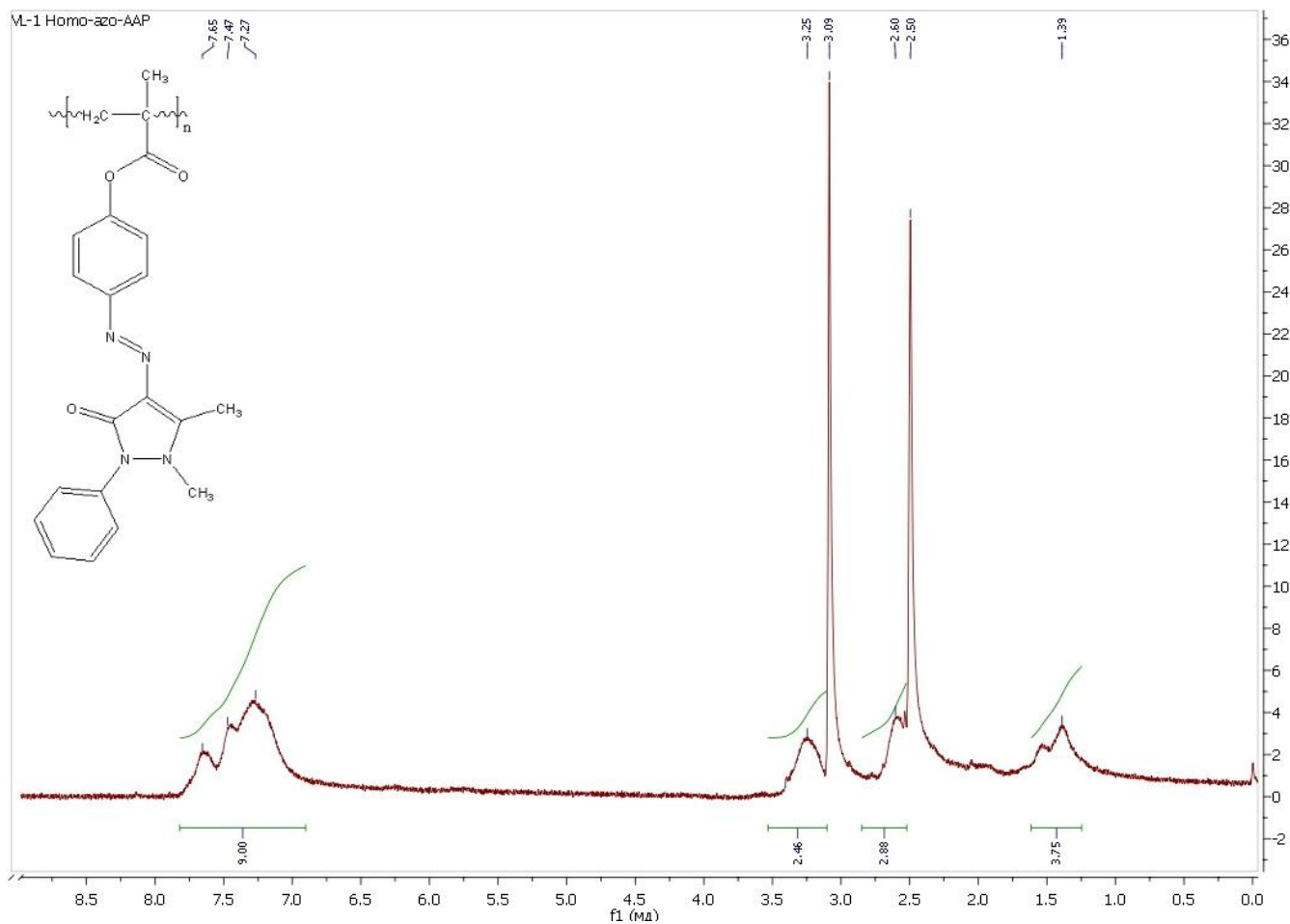
Додаток 38. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-Cl:MMA



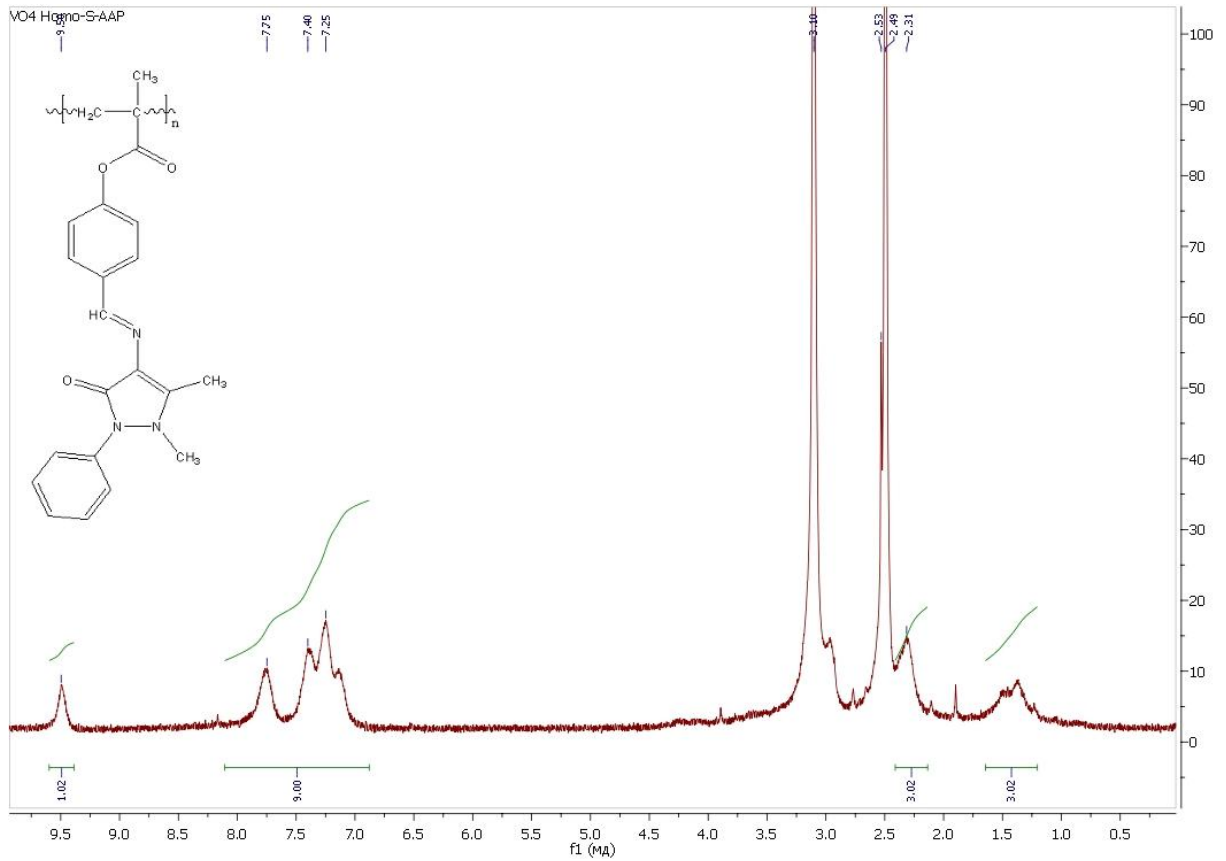
Додаток 39. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MBisAzm-AP:ММА



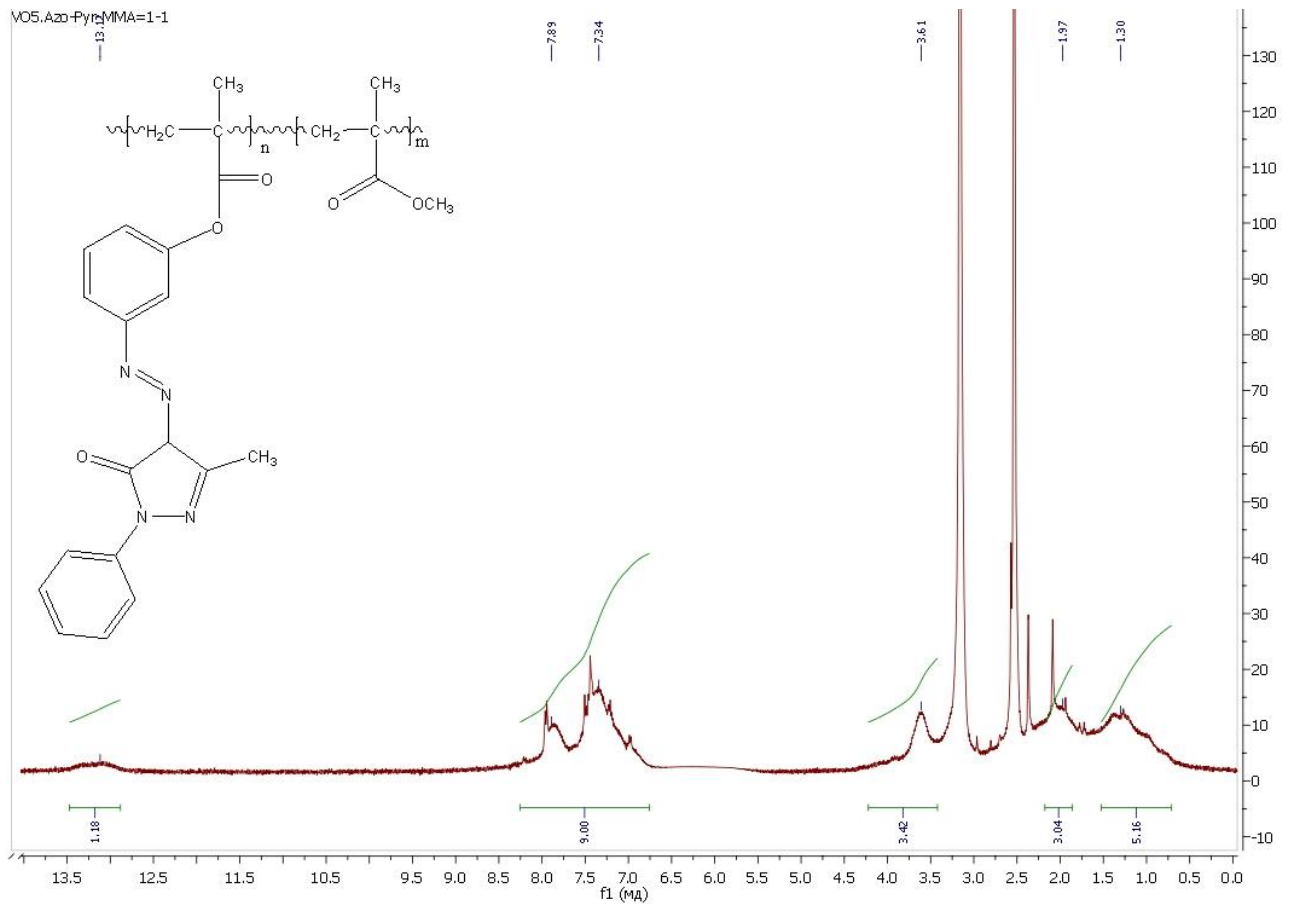
Додаток 40. ^1H -ЯМР спектр гомополімеру Poly-pAzo



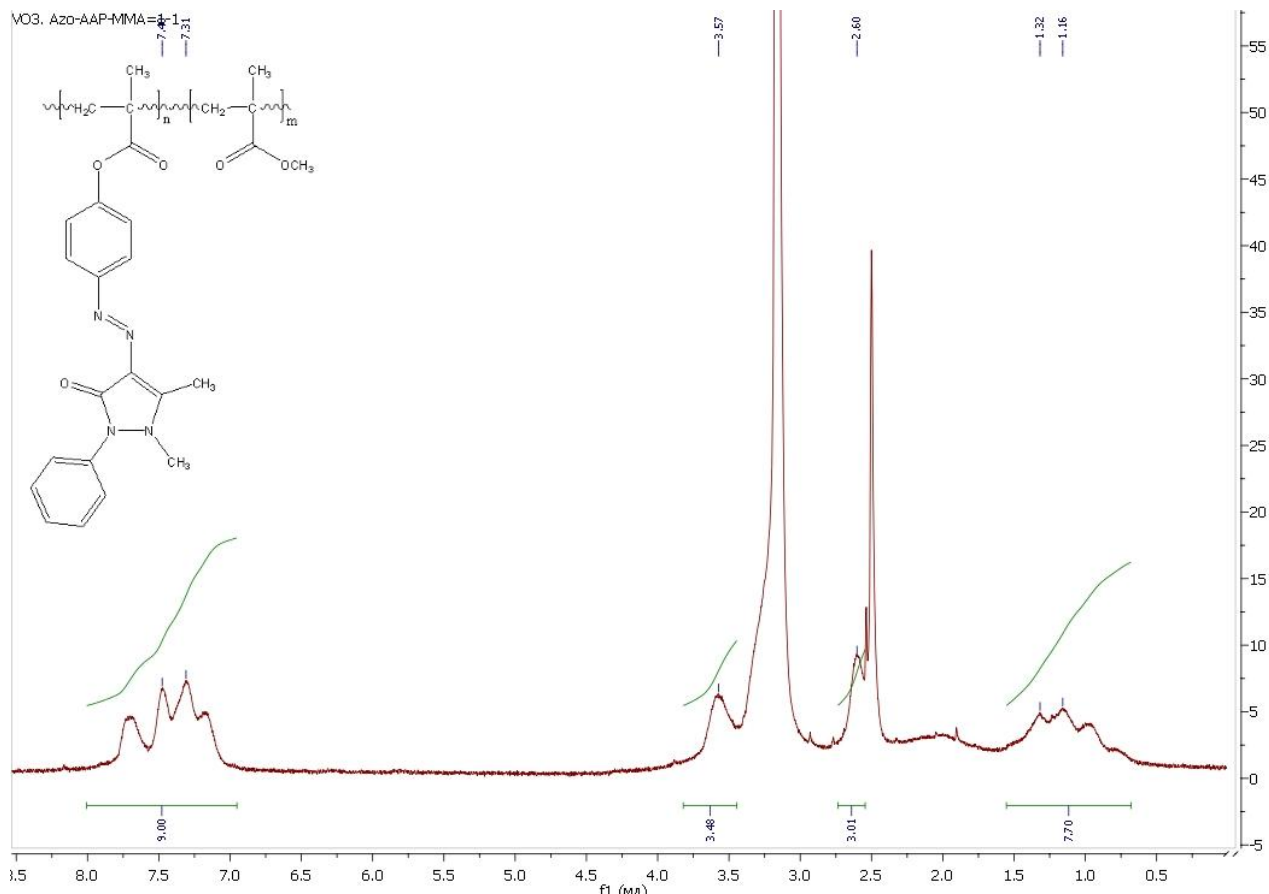
Додаток 41. ^1H -ЯМР спектр гомополімеру Poly-Azm



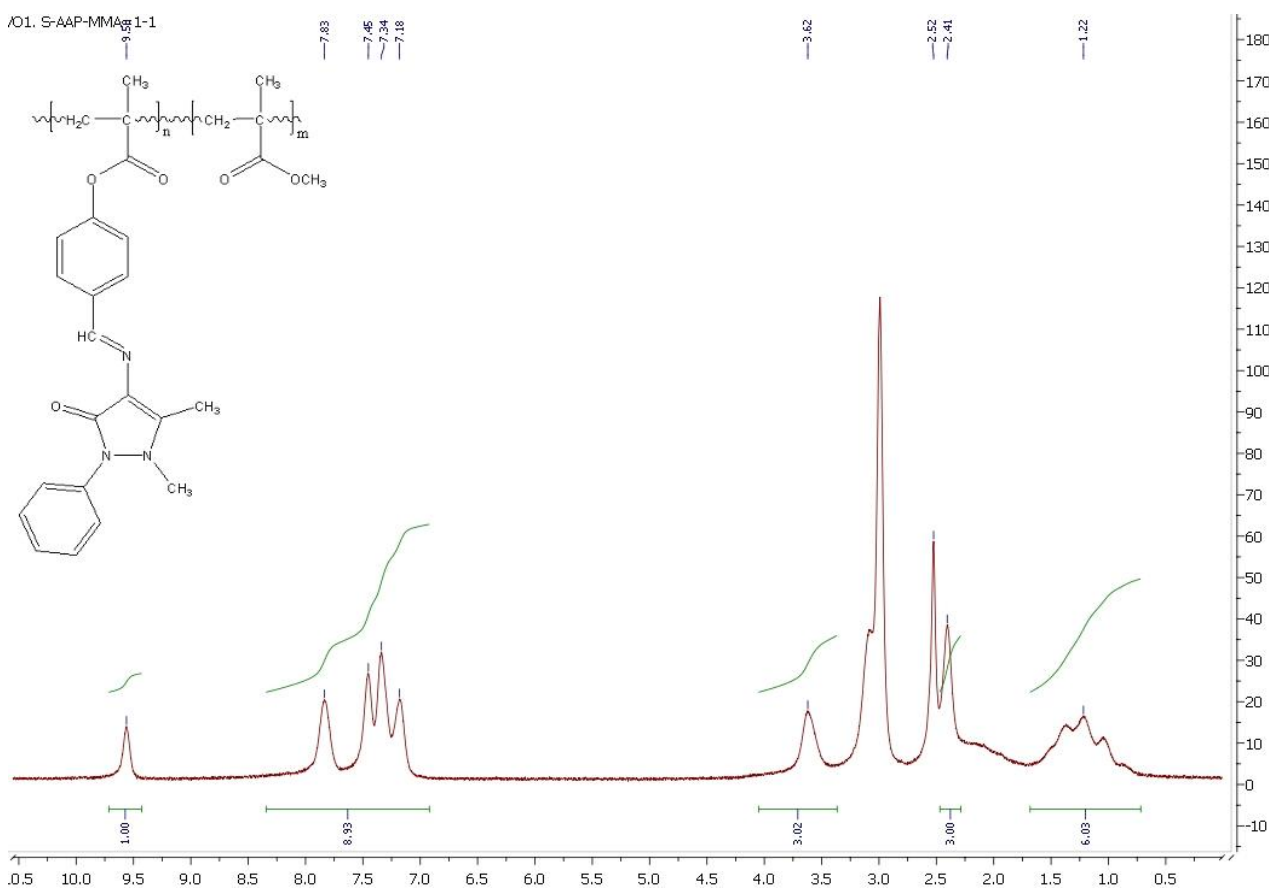
Додаток 42. ^1H -ЯМР спектр кополімеру MmAzо:ММА



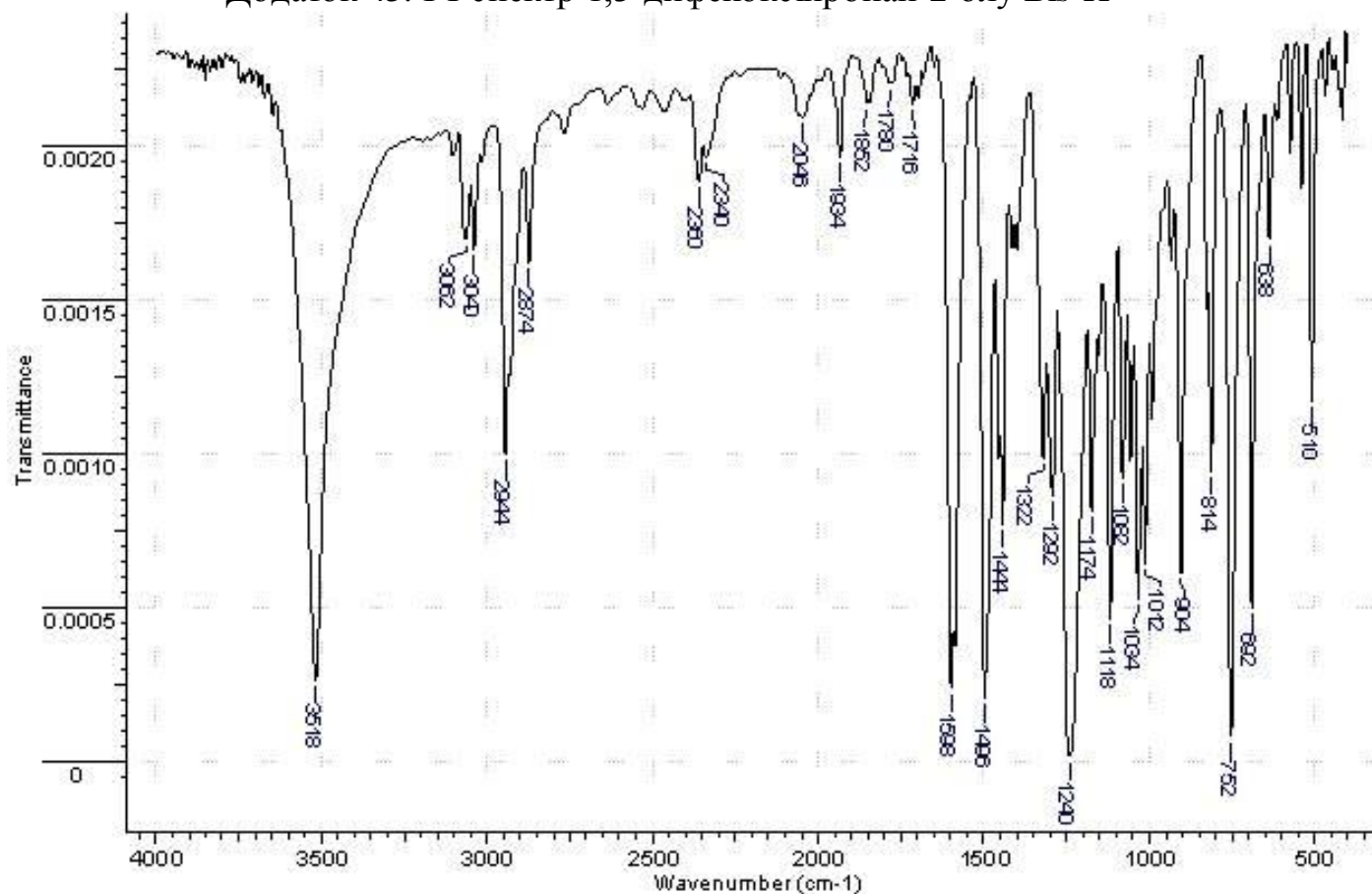
Додаток 43. ¹H-ЯМР спектр кополімеру MrAzo:MMA



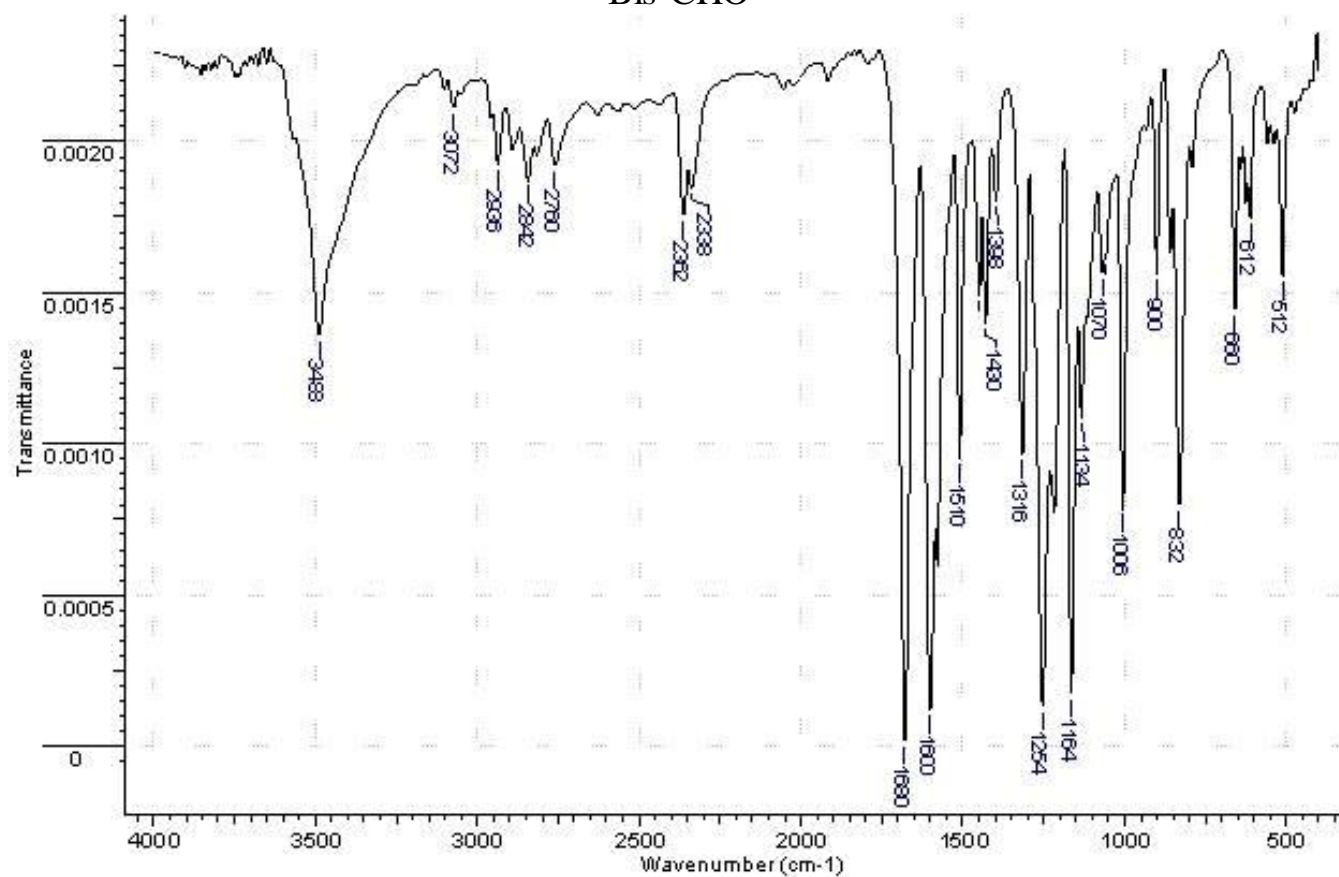
Додаток 44. ¹H-ЯМР спектр кополімеру MAzm:MMA



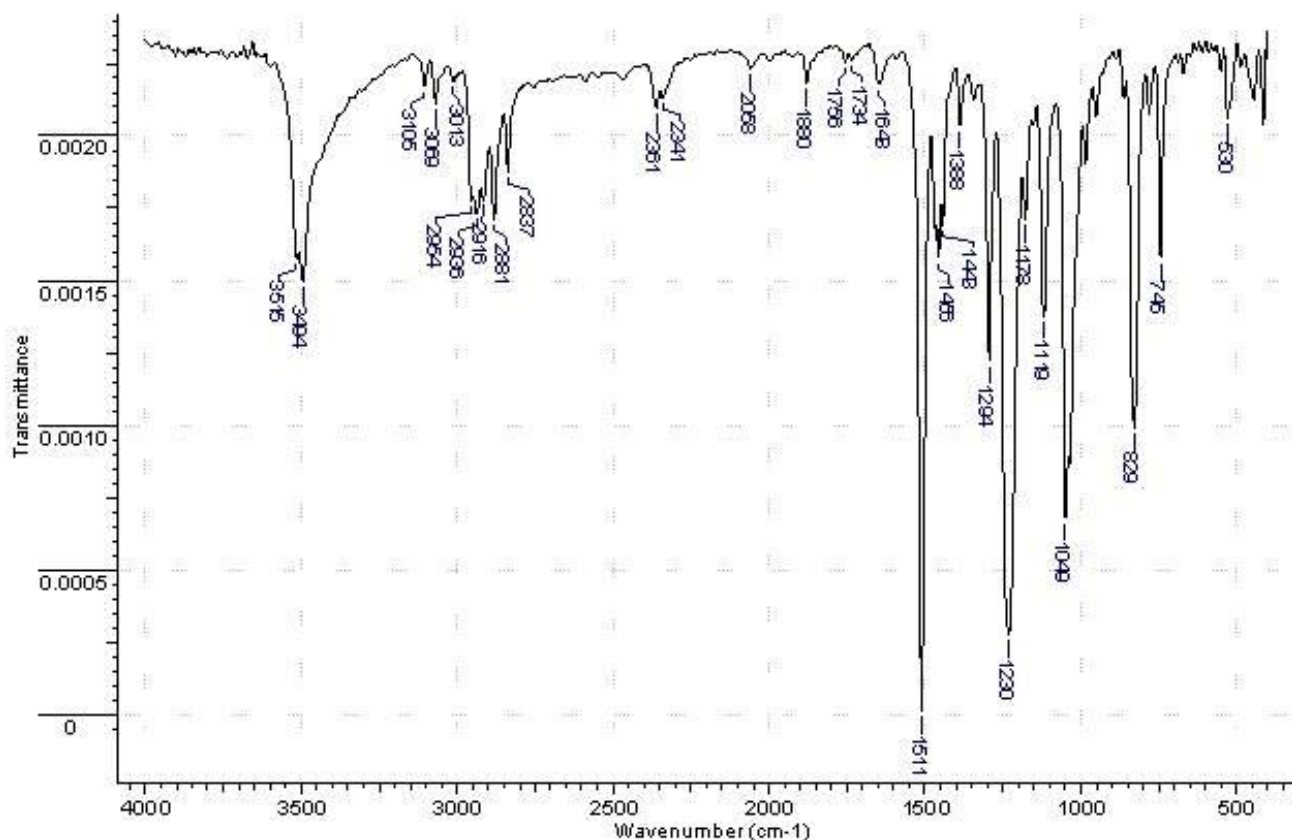
Додаток 45. ІЧ-спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-олу Bis-H



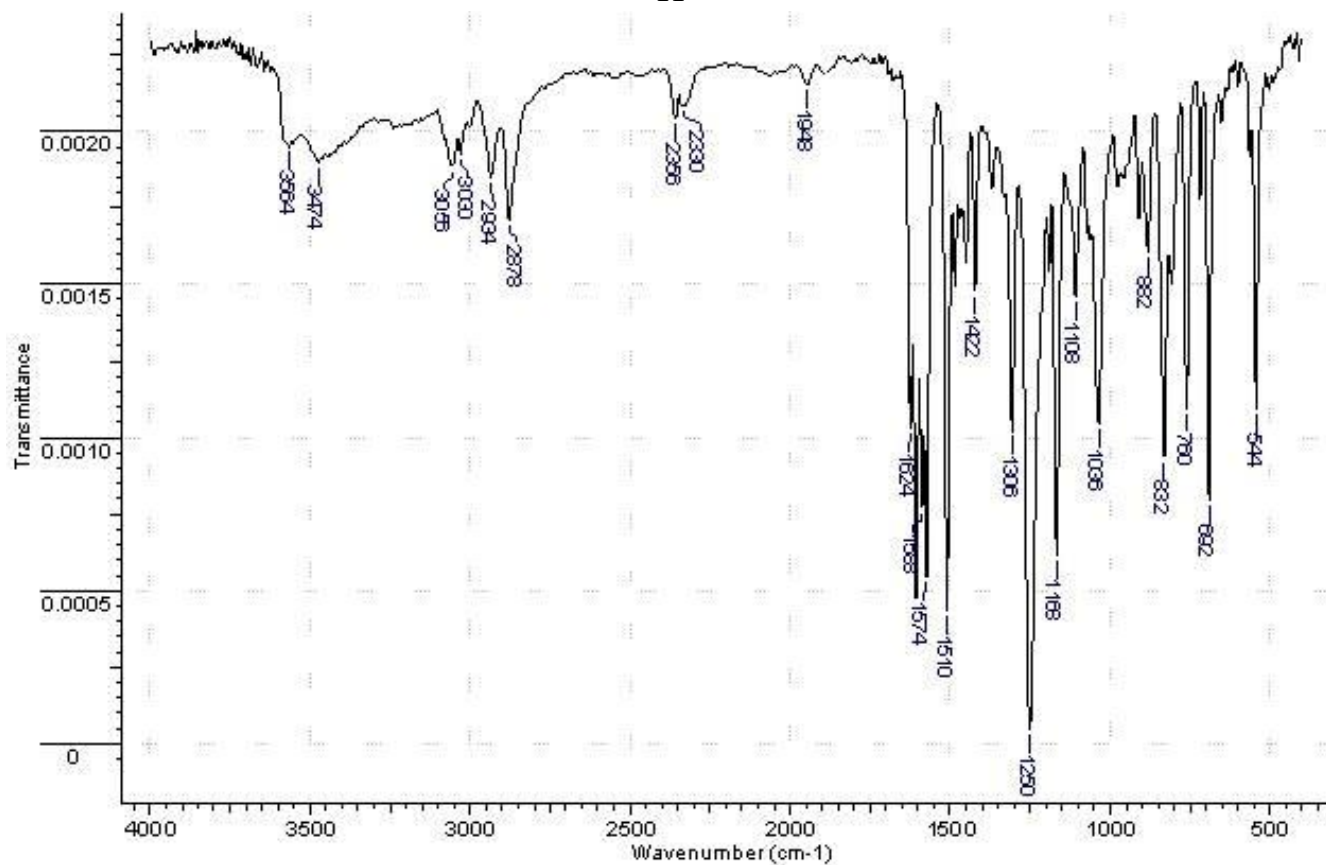
Додаток 46. ІЧ-спектр 4,4'-(2-гідроксіпропан-1,3-диіл)біс(окси)добензальдегіду Bis-CHO



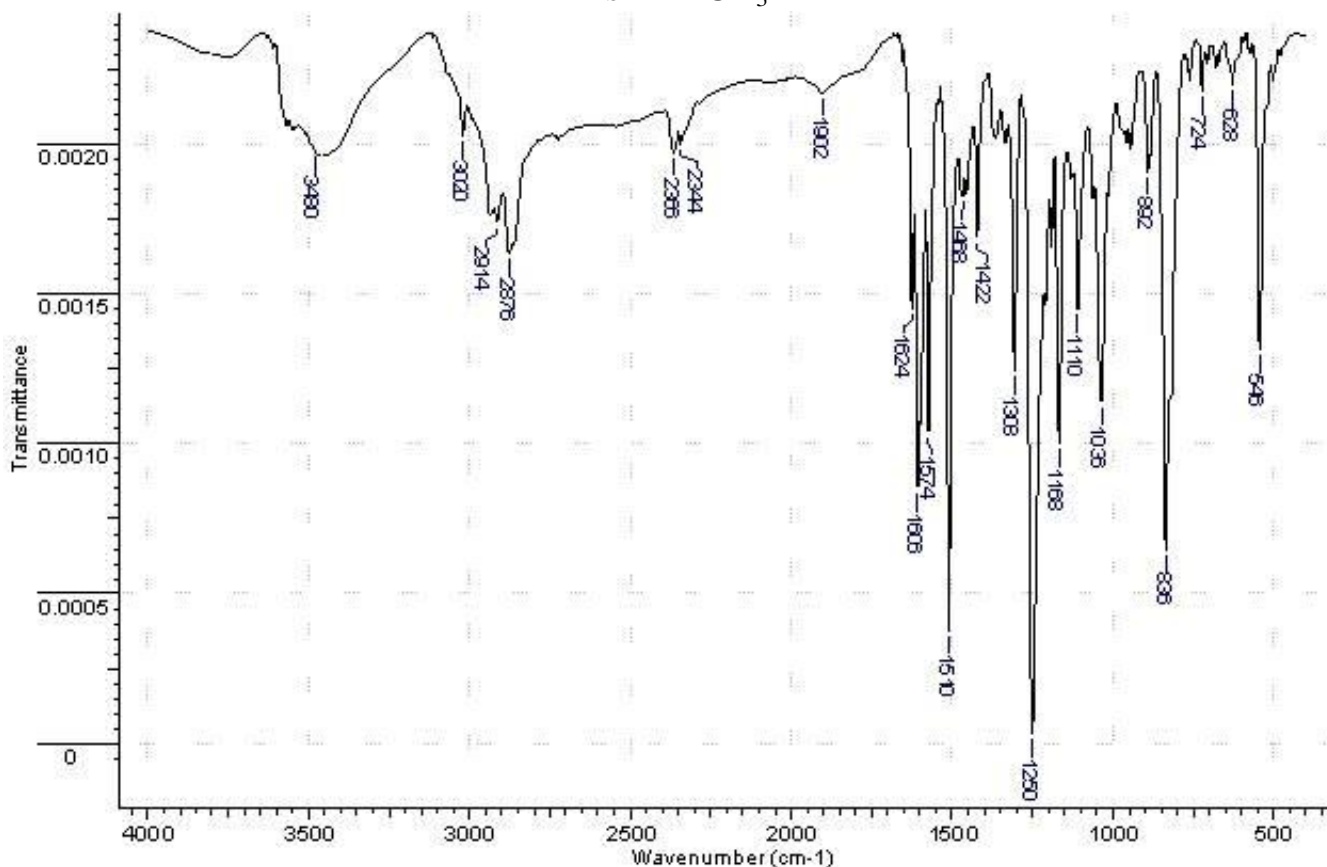
Додаток 47. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-метоксіфенокси) пропан-2-олу Bis-OCH₃



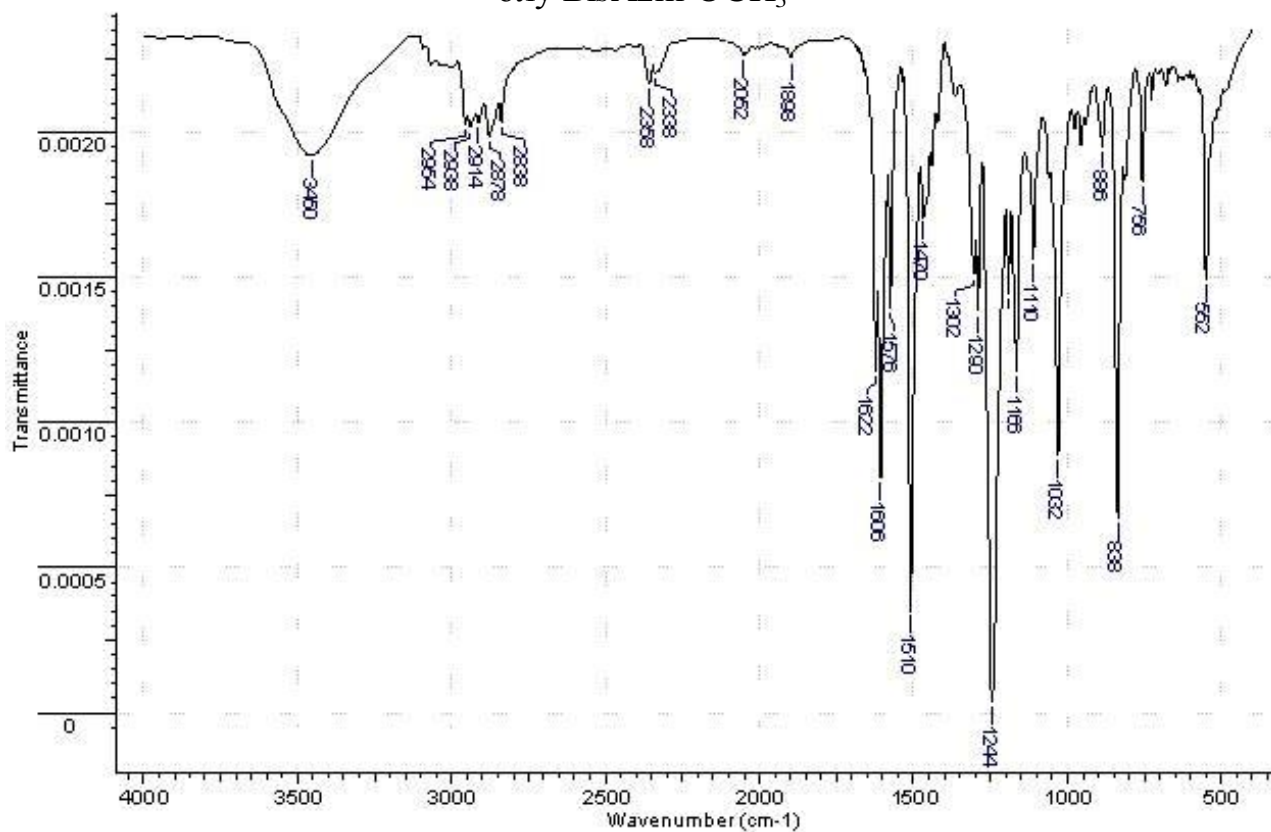
Додаток 48. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((феніламіно)метил)фенокси)пропан-2-олу BisAzm-Н



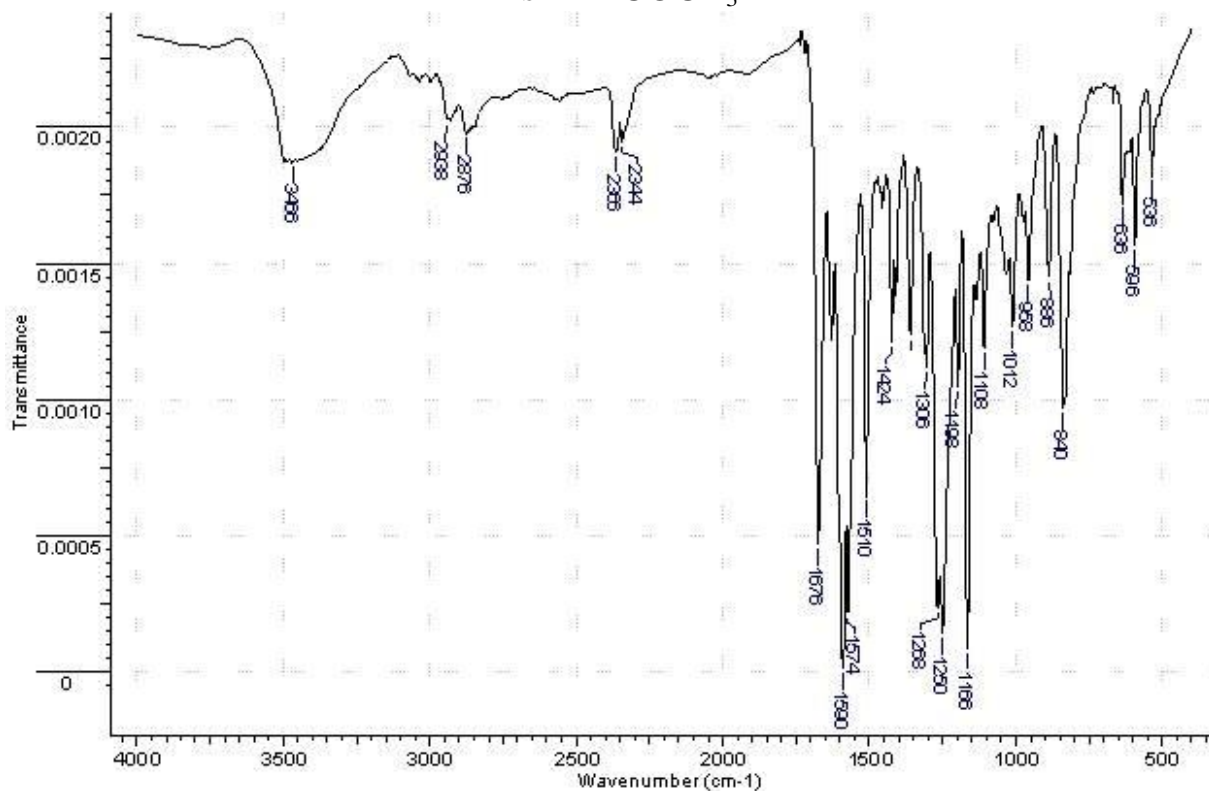
Додаток 49. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-толліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу
 BisAzm-CH_3



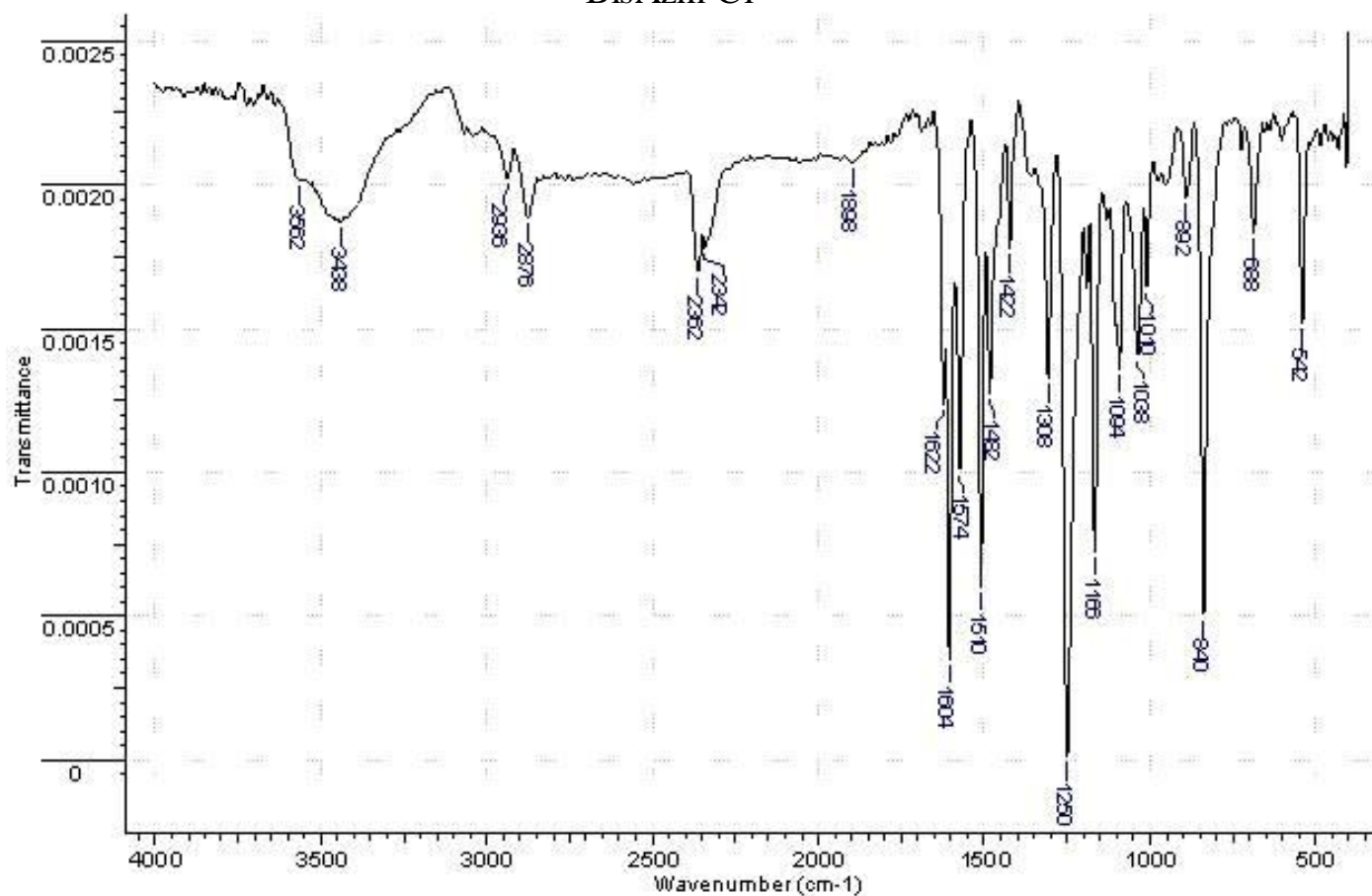
Додаток 50. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-метоксіфеніламіно)метил)феноксі)пропан-2-олу
 BisAzm-OCH_3



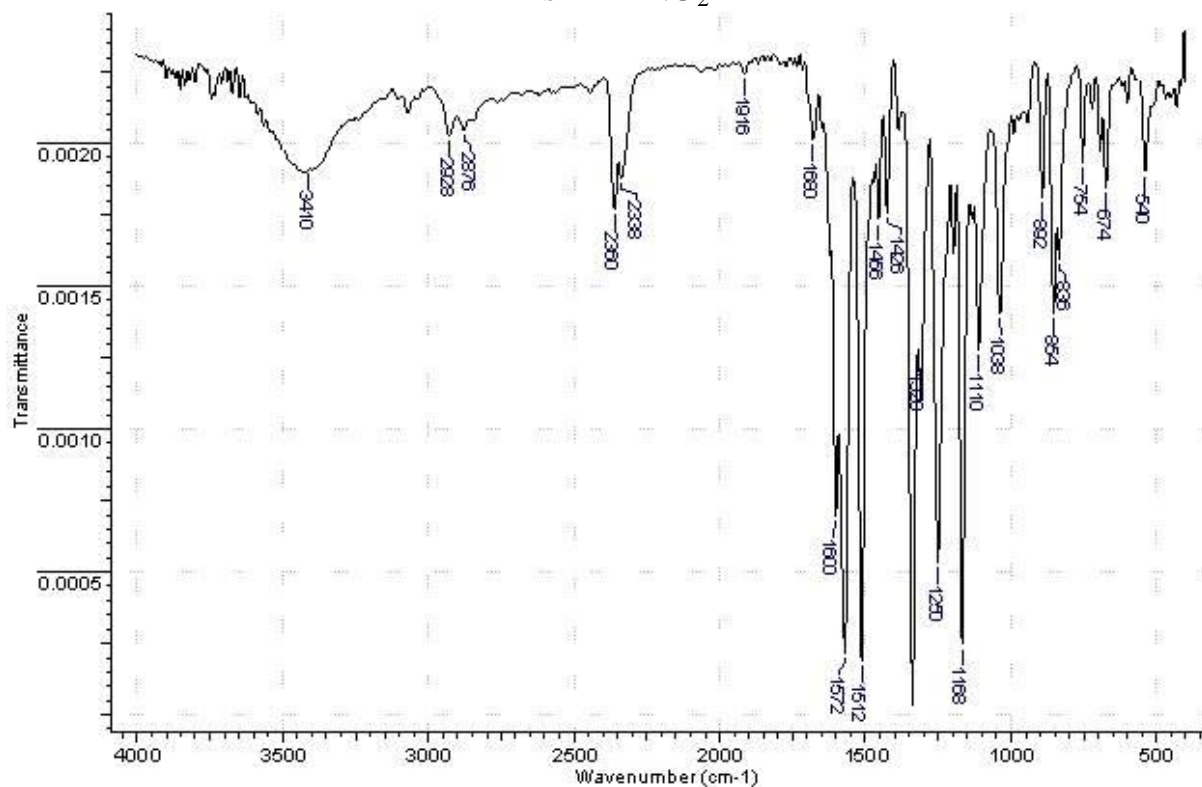
Додаток 51. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-ацетофеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу
 BisAzm-COCH_3



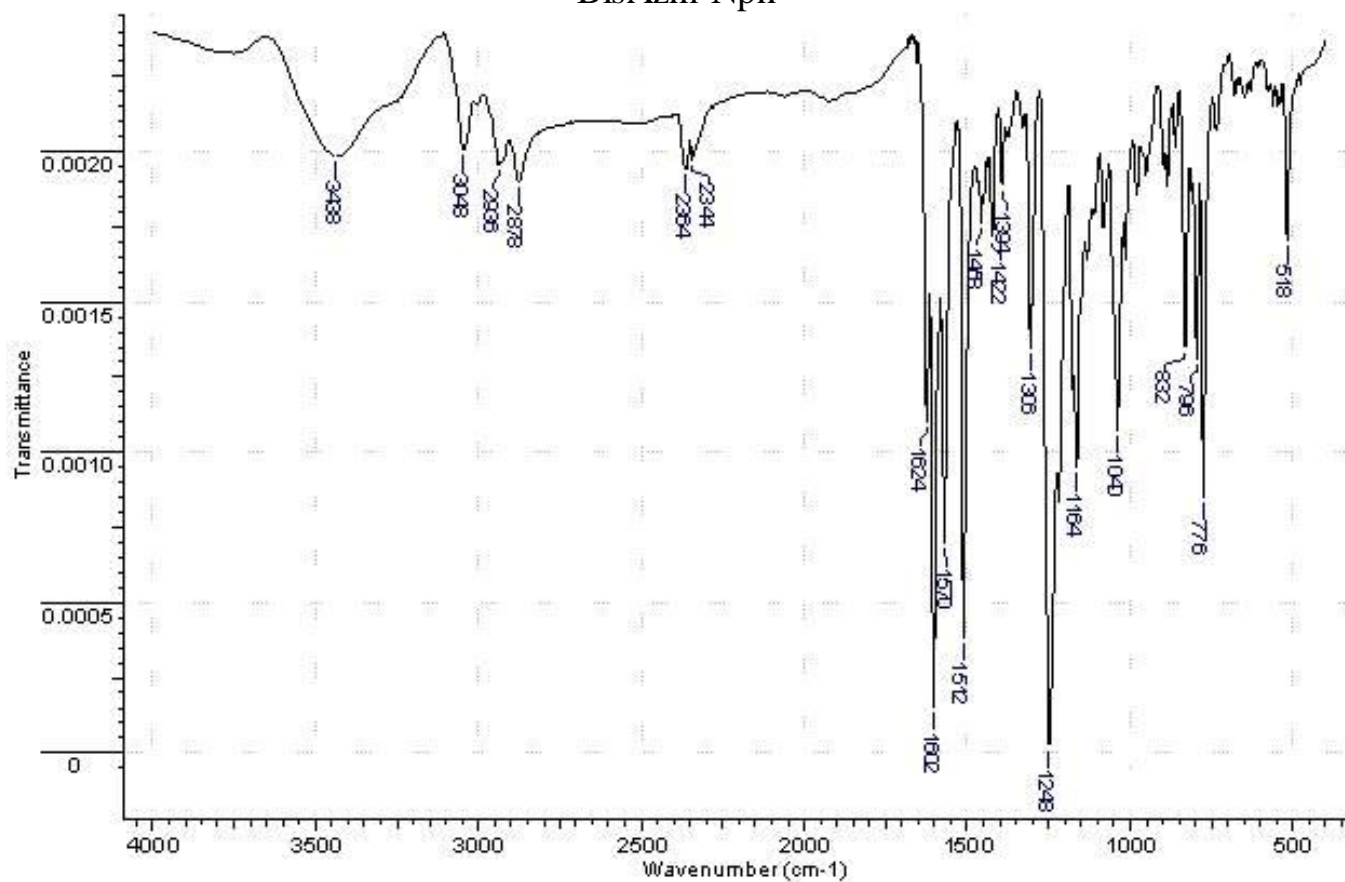
Додаток 52. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-хлорфеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу
 BisAzm-Cl



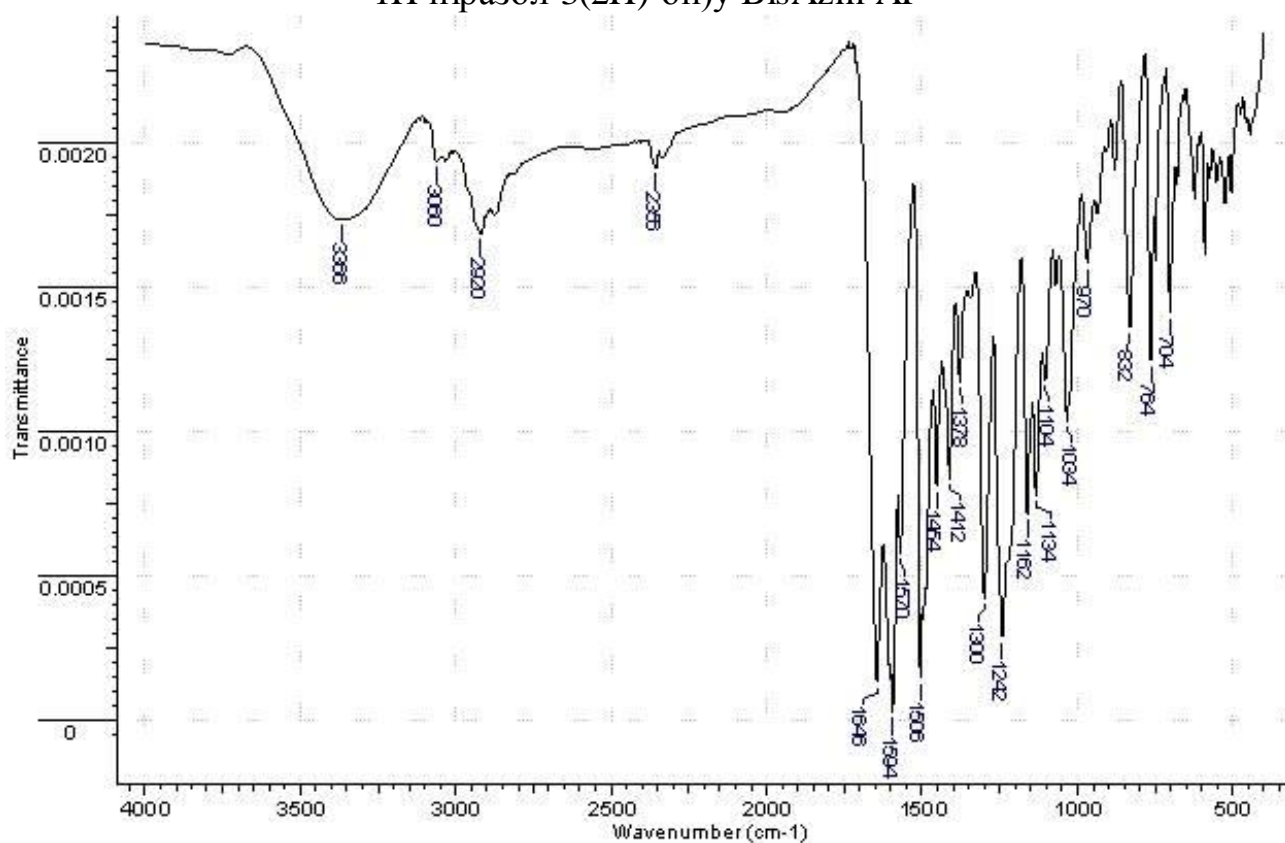
Додаток 53. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-нітрофеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу
BisAzm-NO₂



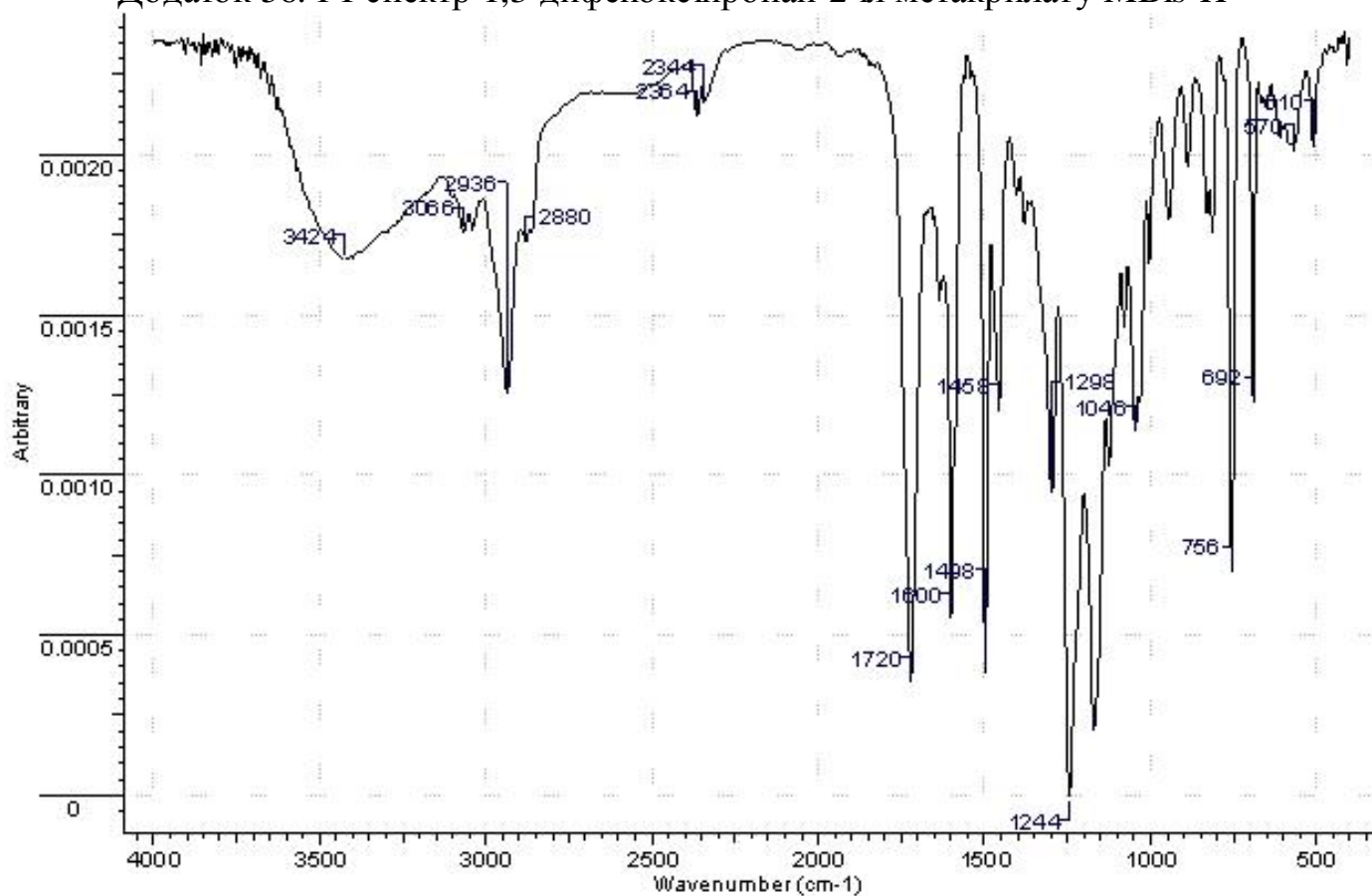
Додаток 54. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((нафтален-1-іліміно)метил)феноксі)пропан-2-олу
BisAzm-Nph



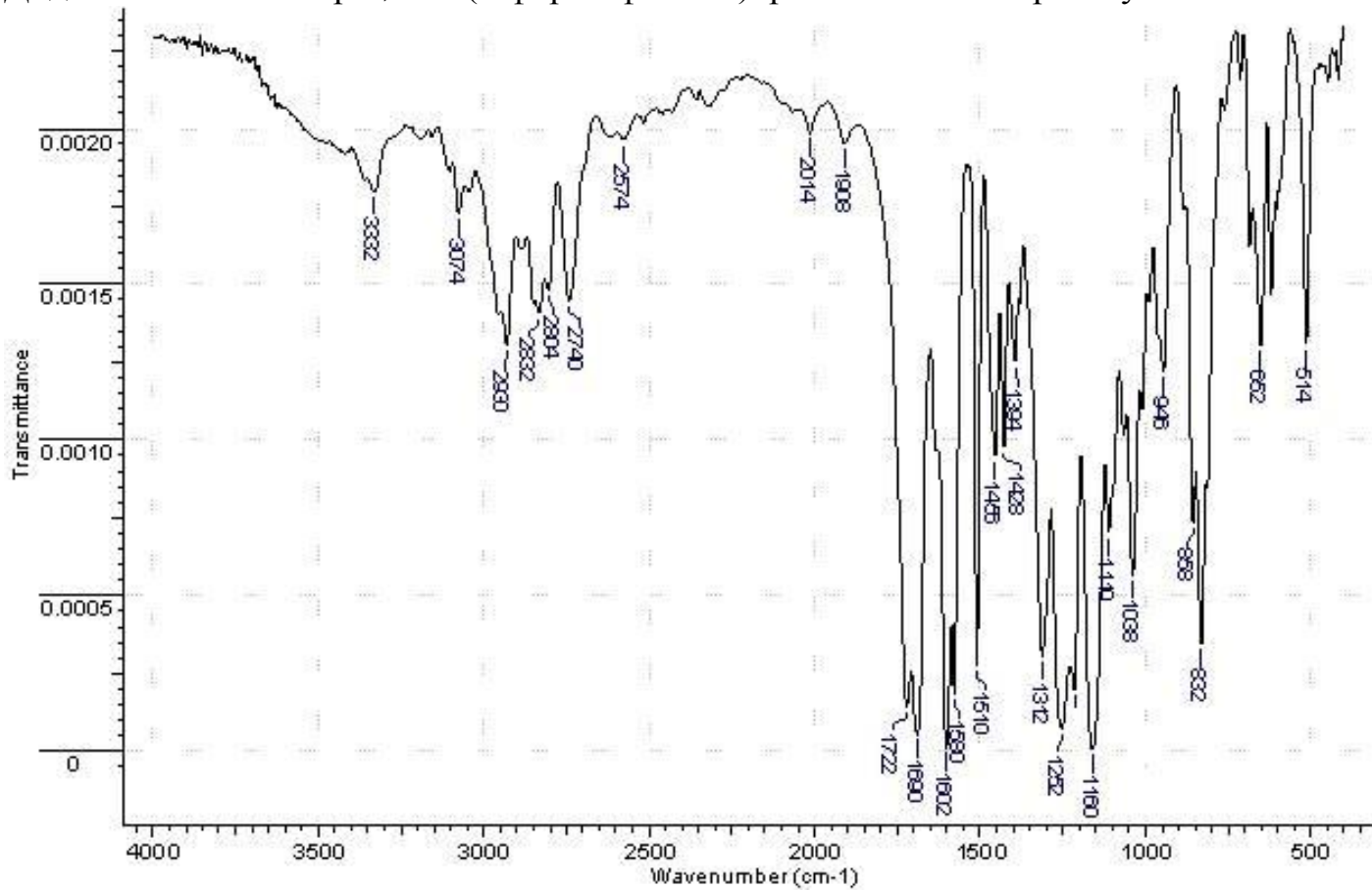
Додаток 55. ІЧ-спектр 4,4'-4,4'-(2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(оксі)біс(4,1-фенілен)біс(метан-1-ім-1- іліден)біс(азан-1-ім-1-іліден)біс(1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3(2H)-он)у BisAzm-AP



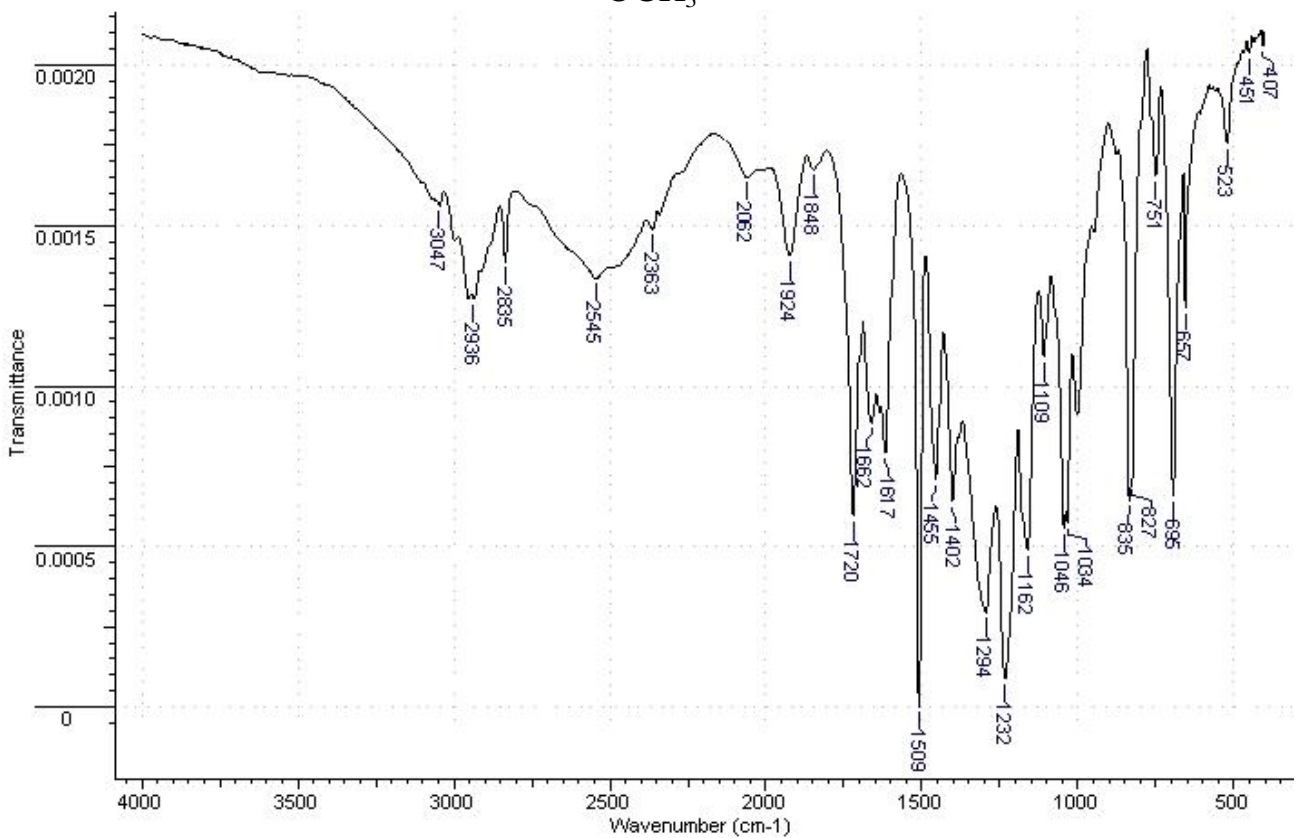
Додаток 56. ІЧ-спектр 1,3-дифеноксіпропан-2-іл метакрилату MBis-H



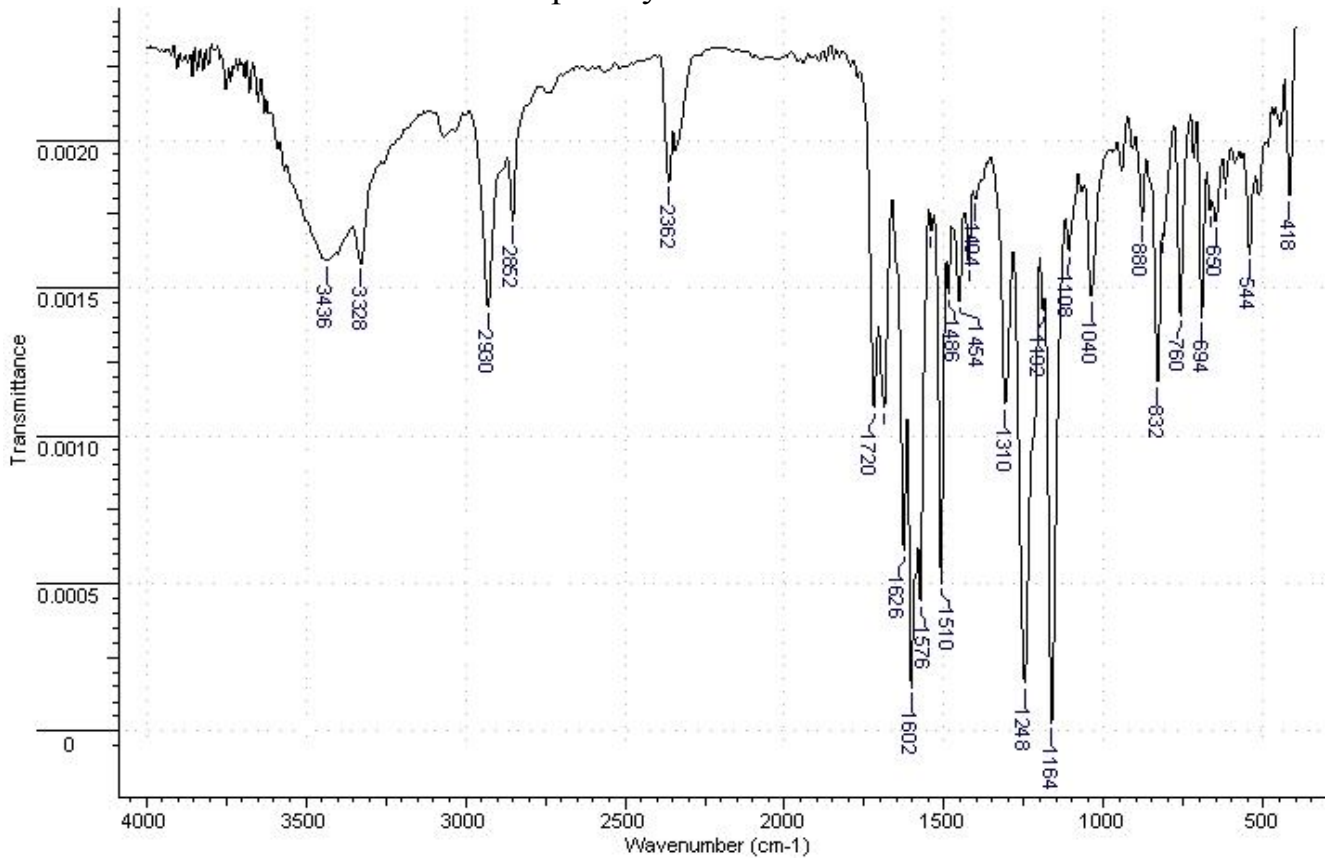
Додаток 57. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-формілфеноксі)пропан-2-іл метакрилату MBis-CHO



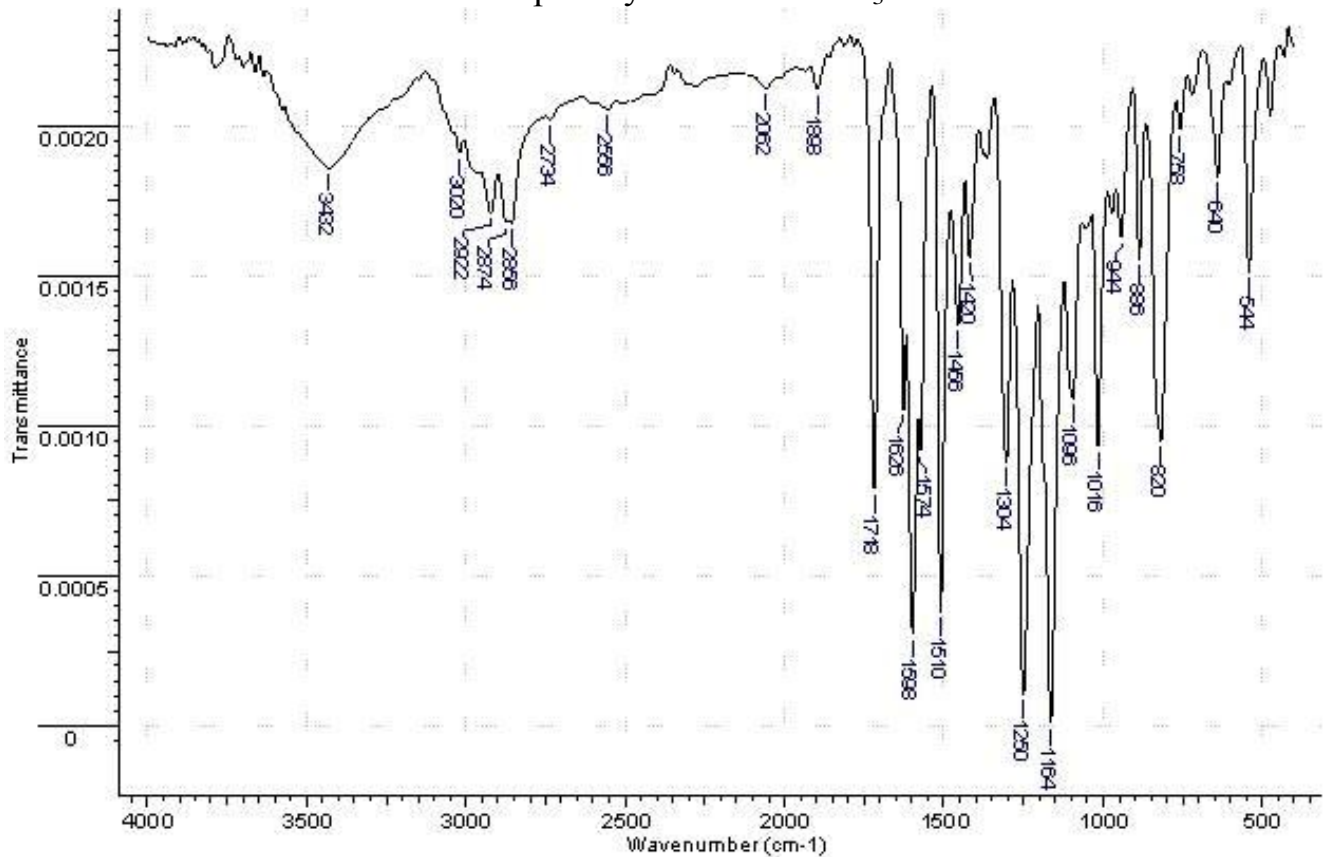
Додаток 58. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-формілфеноксі) пропан-2-іл метакрилату MBis-OCH₃



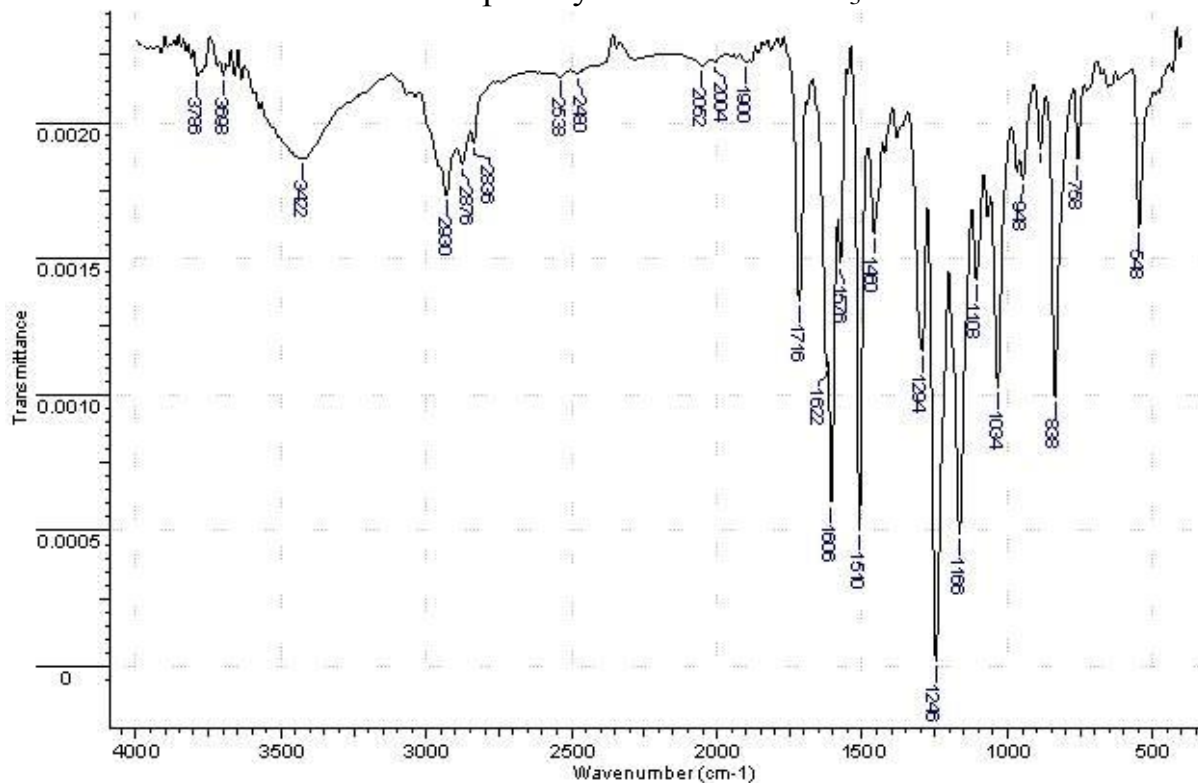
Додаток 59. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-H



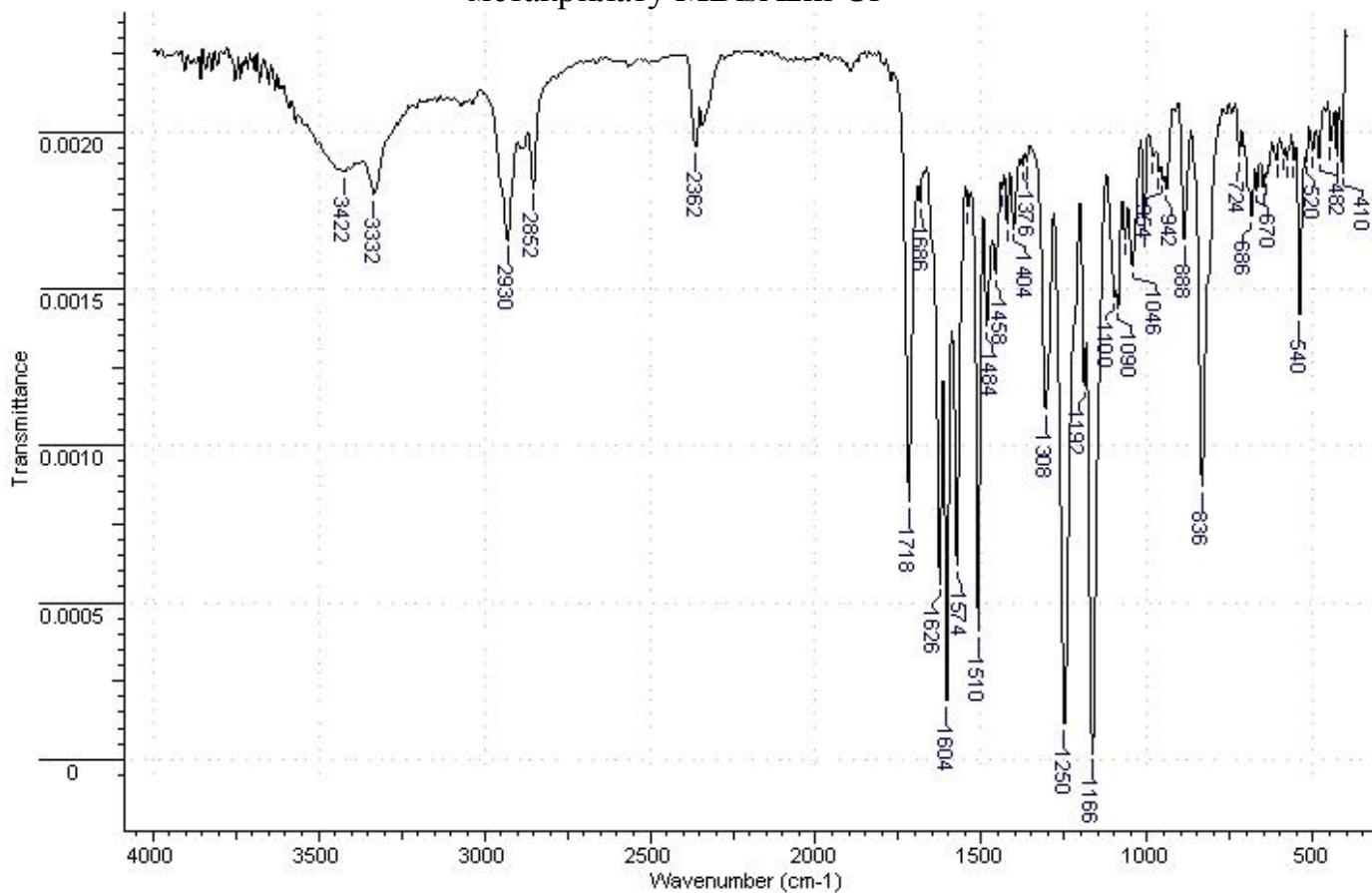
Додаток 60. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((4-толліміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-CH₃



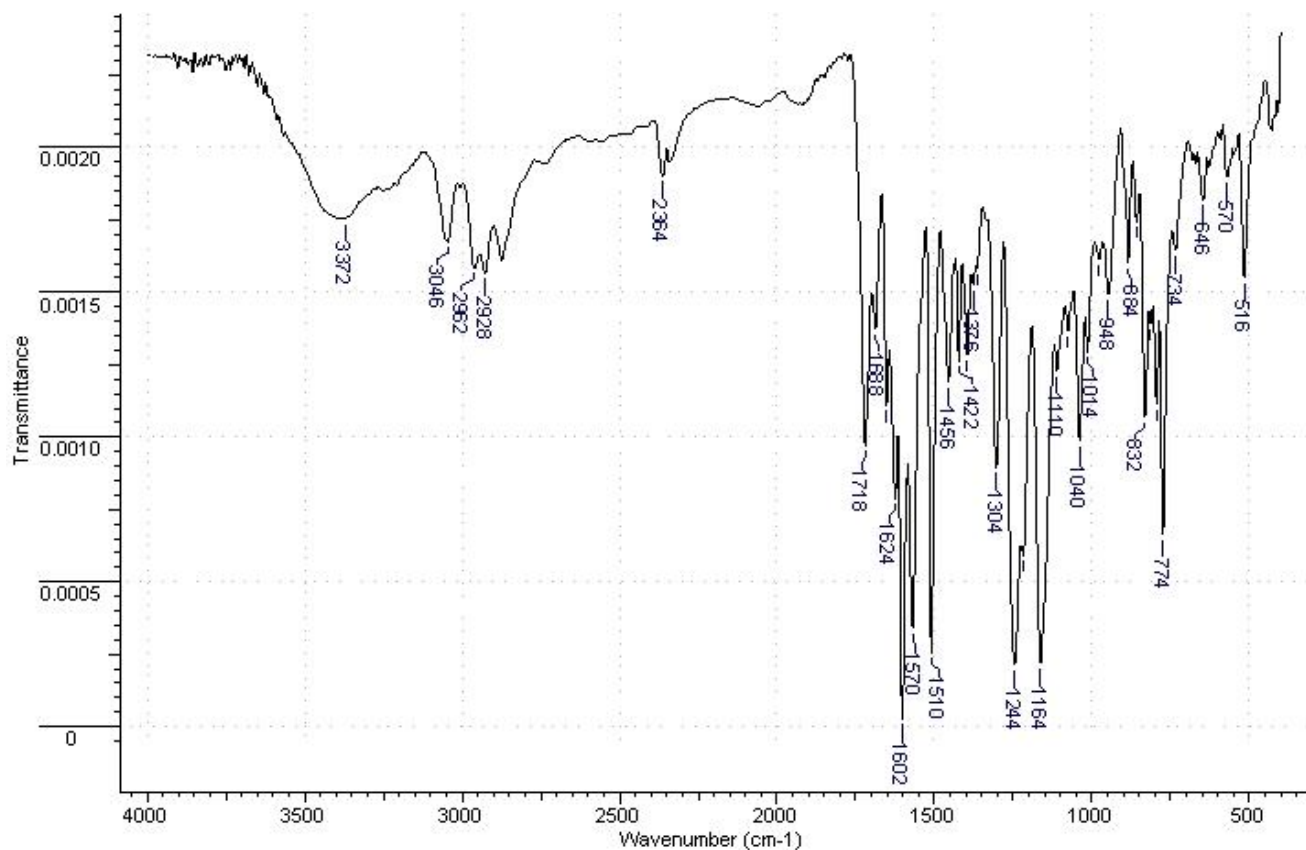
Додаток 61. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-((Е)-(4-метоксіфеніліміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-OCH₃



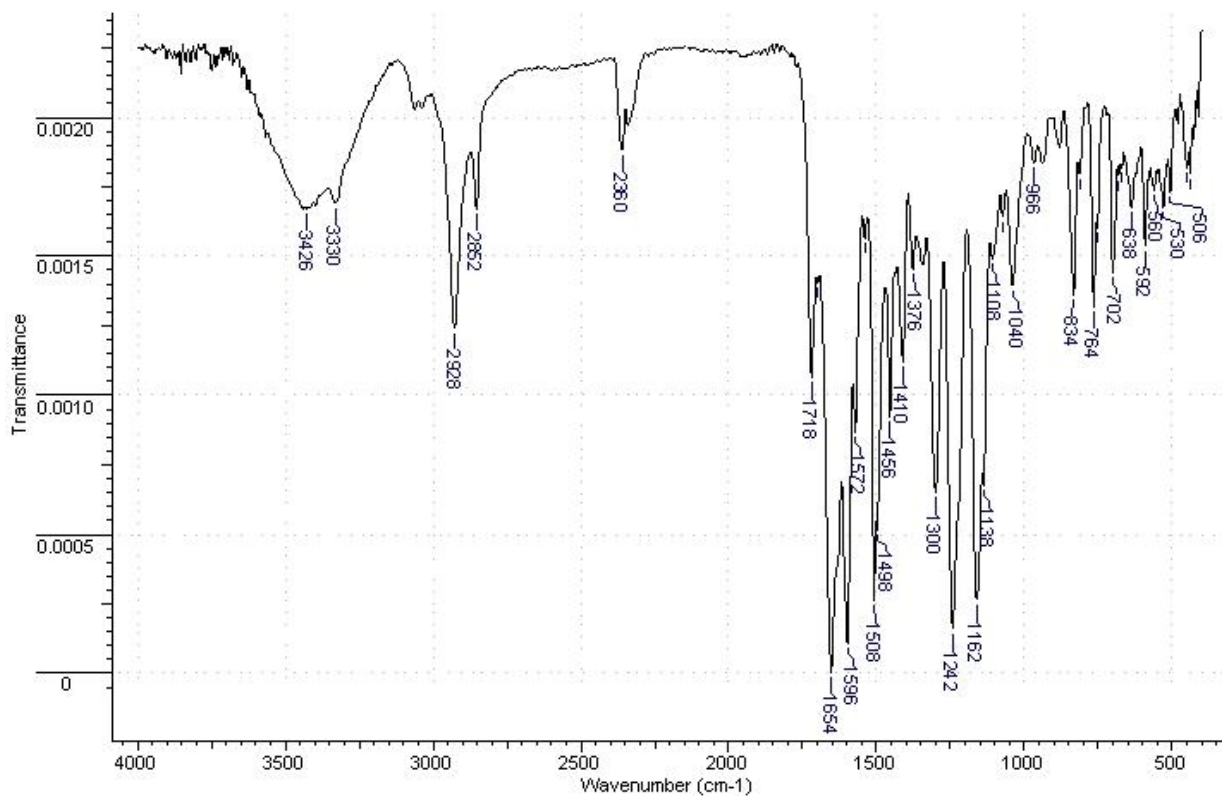
Додаток 62. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-(((4-хлорфеніліміно)метил) феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-Cl



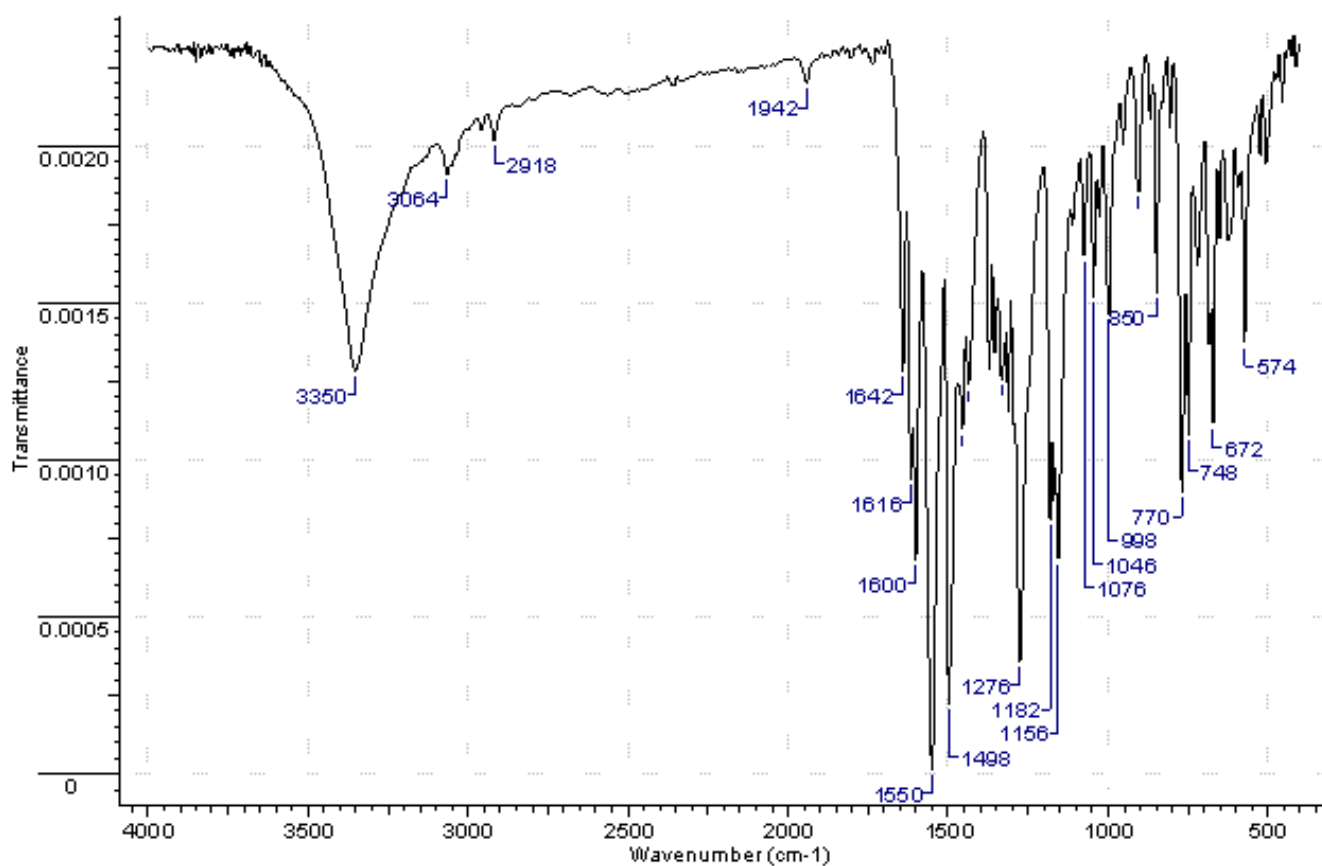
Додаток 63. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-(((4-нітрофеніл)іміно)метил)феноксі)пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-Nph



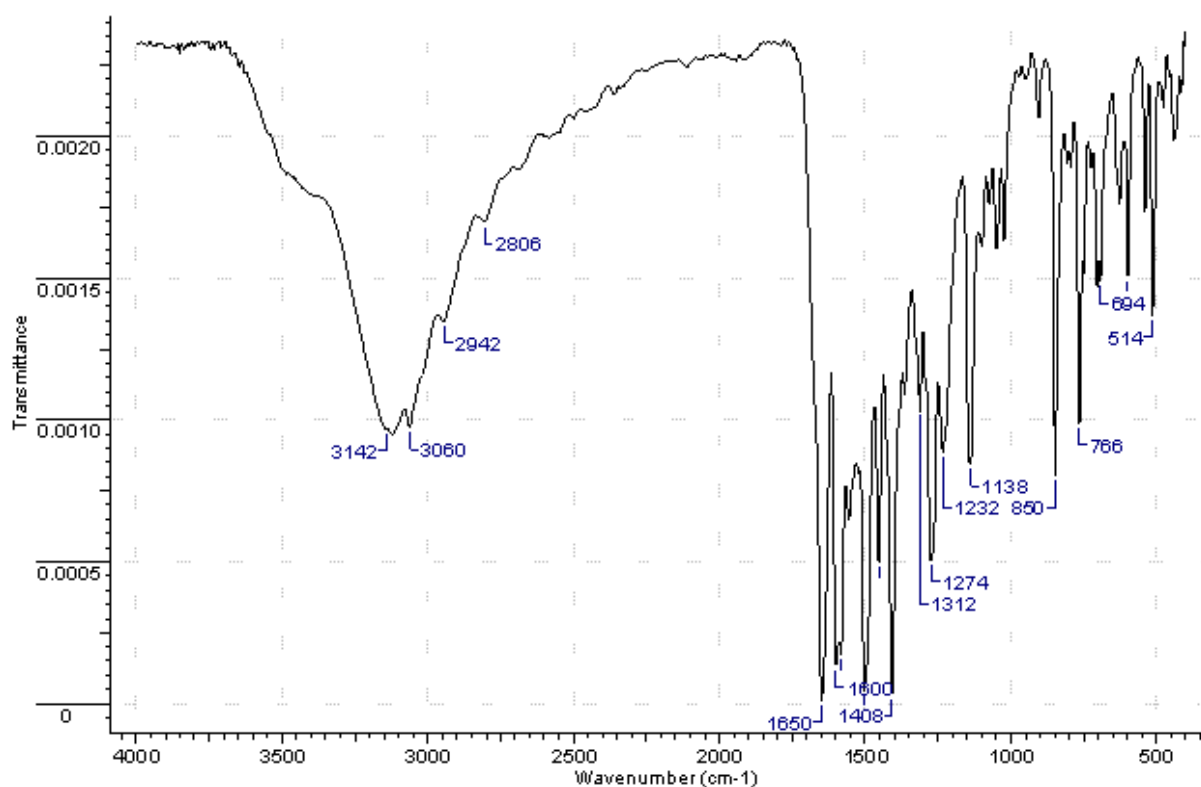
Додаток 64. ІЧ-спектр 1,3-біс(4-(((1,5-диметил-3-оксо-2-феніл-2,3-дигідро-1H-піразол-4-іл)іміно)метил) феноксі) пропан-2-іл метакрилату MBisAzm-AP



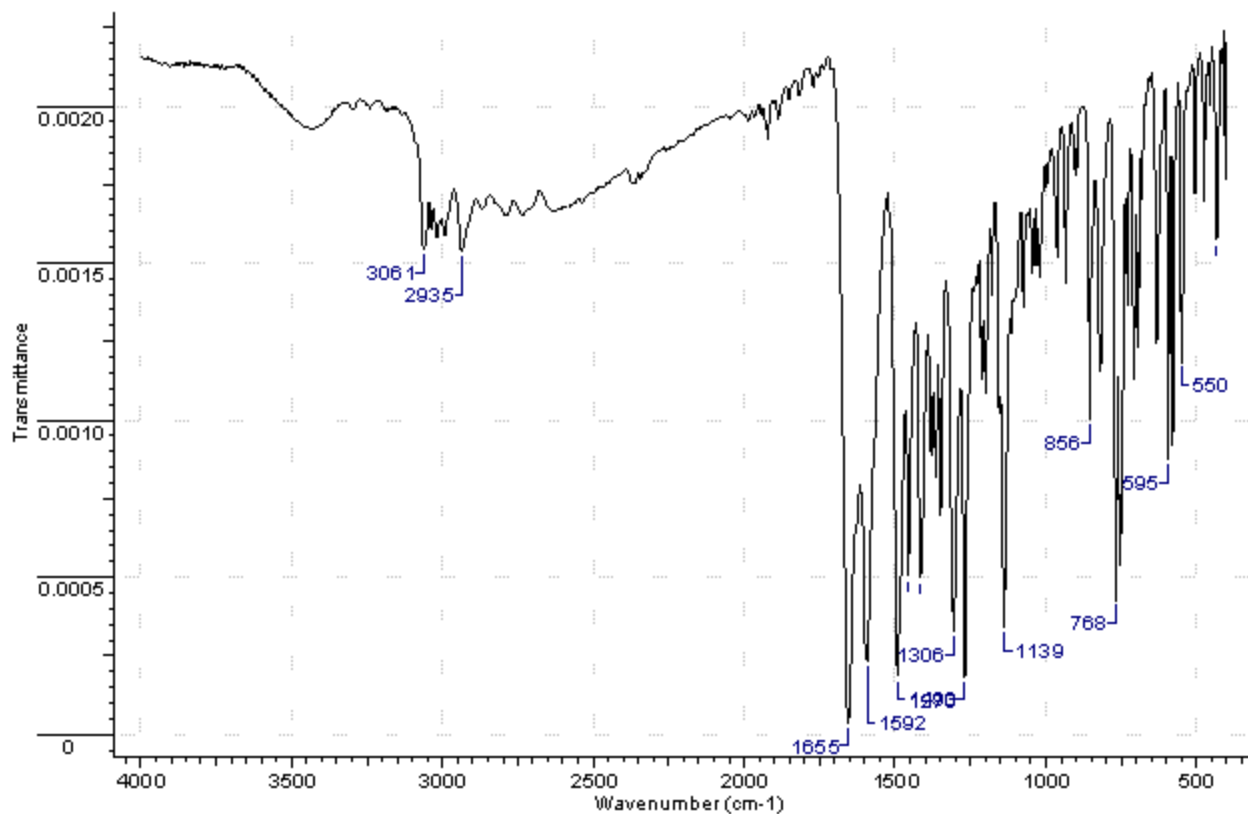
Додаток 65. ІЧ-спектр 2-((3-гідрокси-феніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-ону mAzo



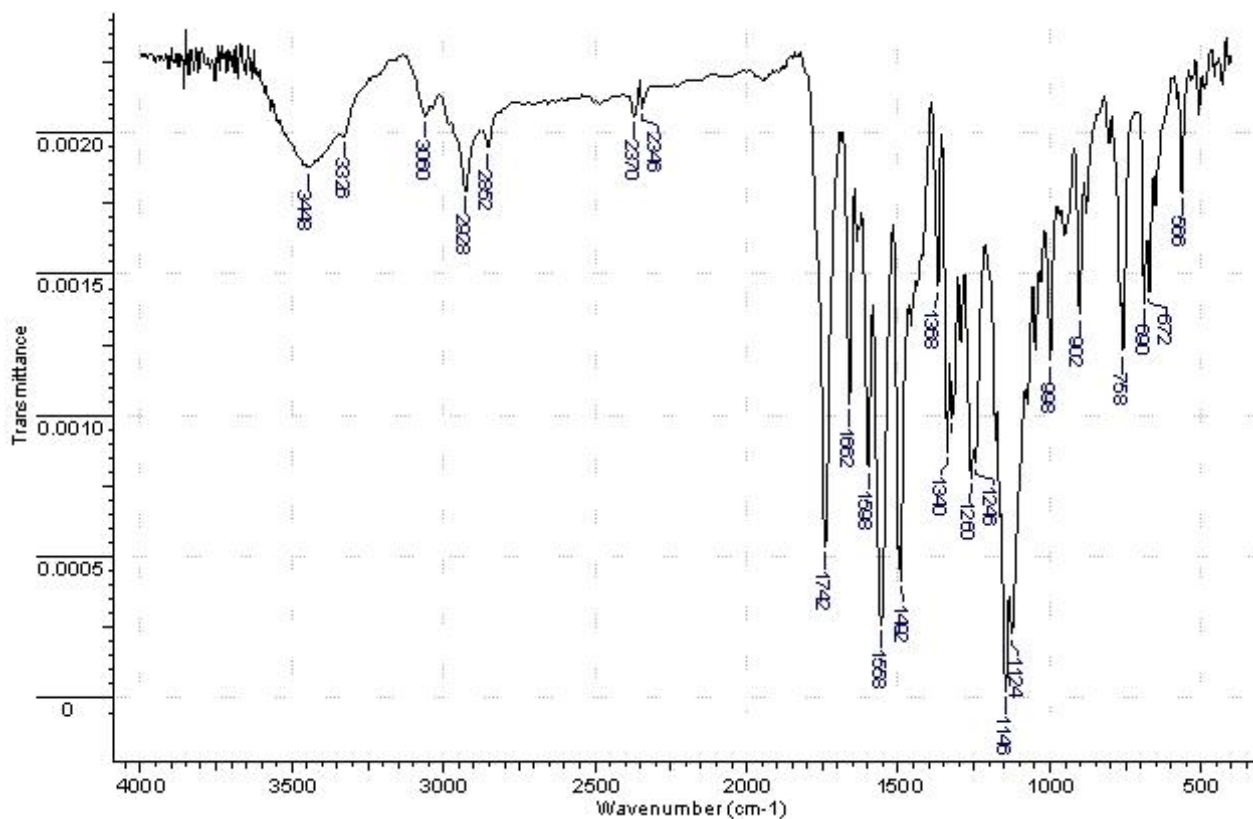
Додаток 66. ІЧ-спектр 4-((4-гідроксифеніл) діазеніл)-1,5-диметил-2-феніл-1H-піразол-3 (2H)-ону pAzo



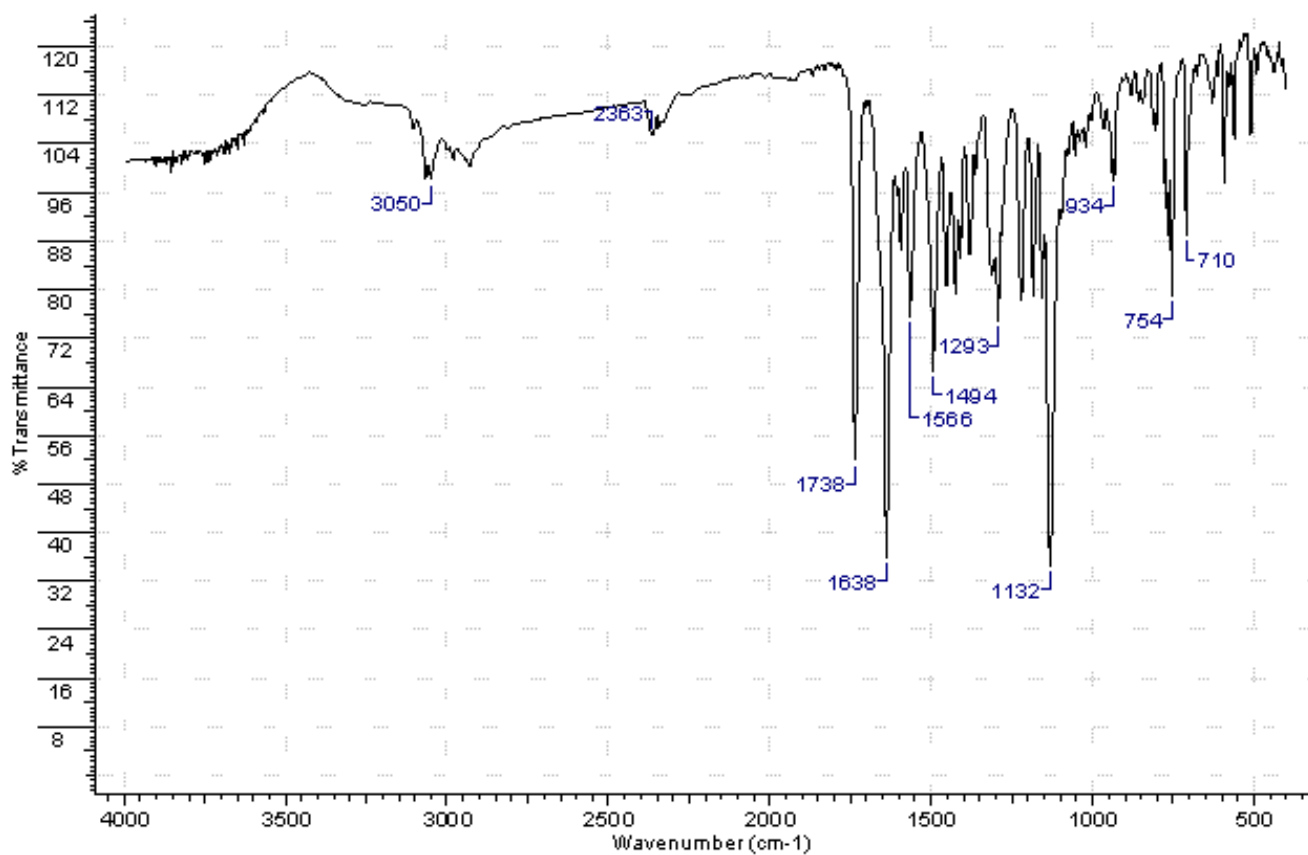
Додаток 67. ІЧ-спектр 4-((4-гідроксibenзіліден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3 (2Н)-ону Azm



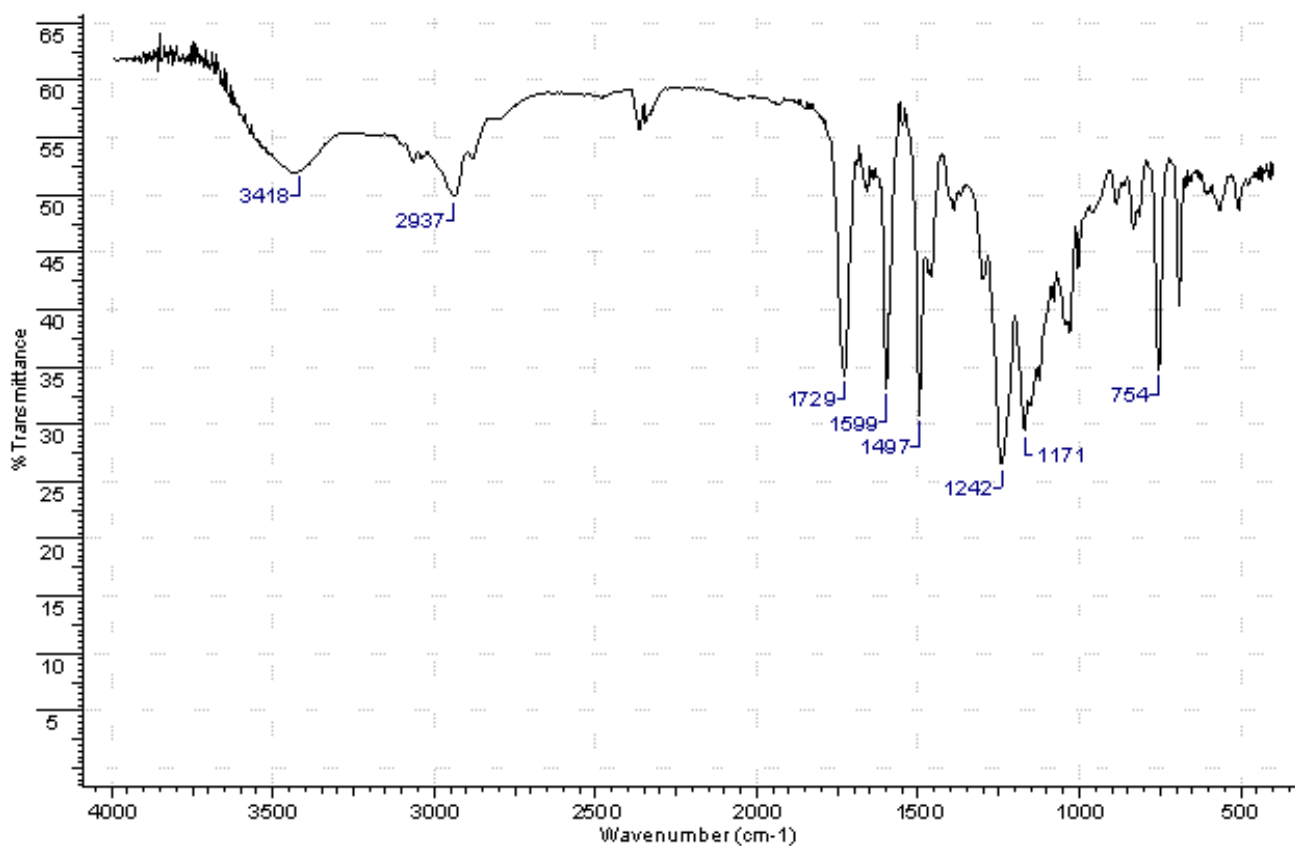
Додаток 68. ІЧ-спектр 2-((3-метакрилоїлокси-феніл)діазеніл)-5-метил-2-фенілпіразолідин-3-ону MmAzo



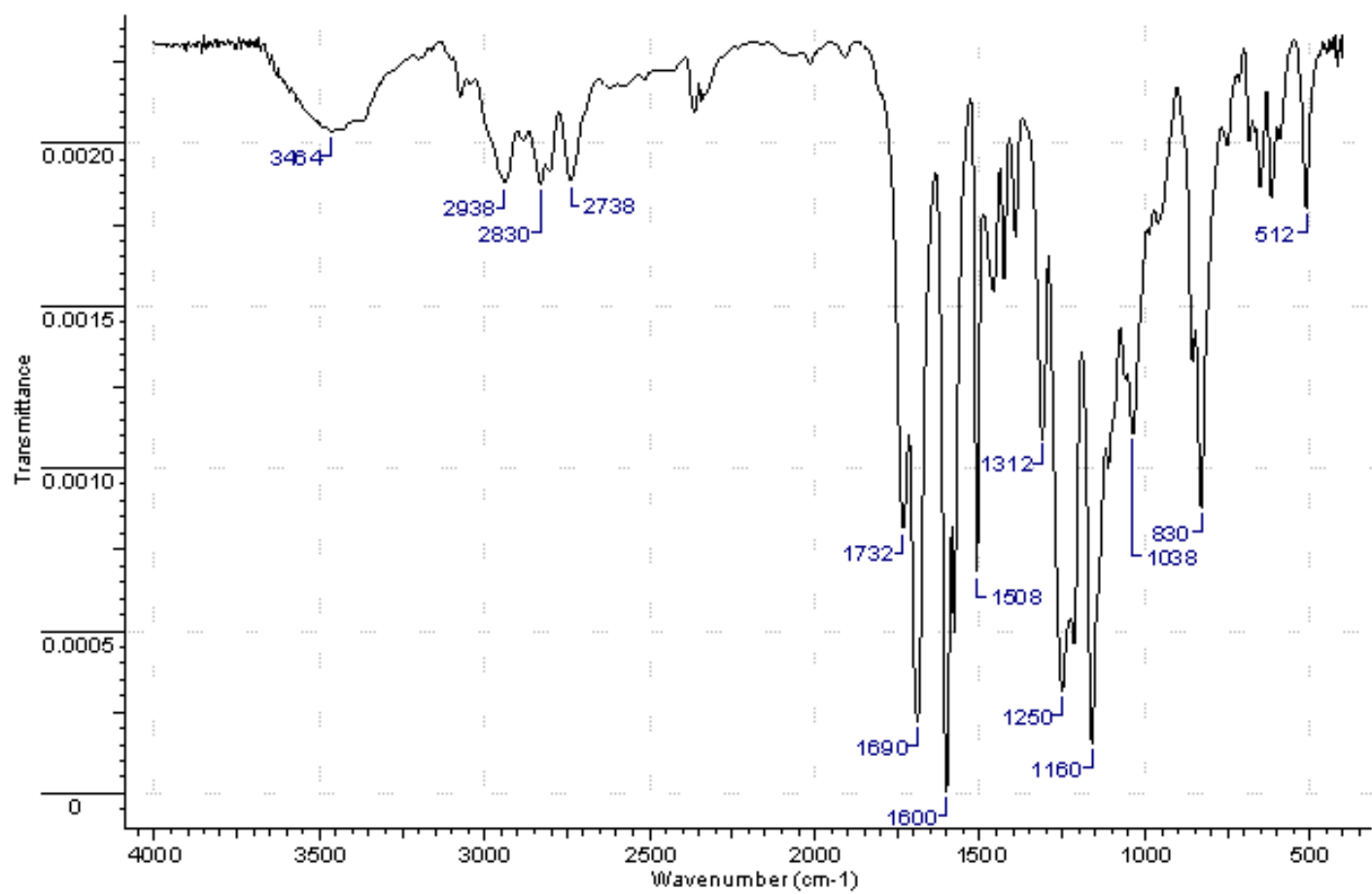
Додаток 69. ІЧ-спектр 4-((4-метакрилоїлоксібензіліден) аміно)-1,5-диметил-2-феніл-1Н-піразол-3 (2Н)-ону MAzm



Додаток 70. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-Bis-H



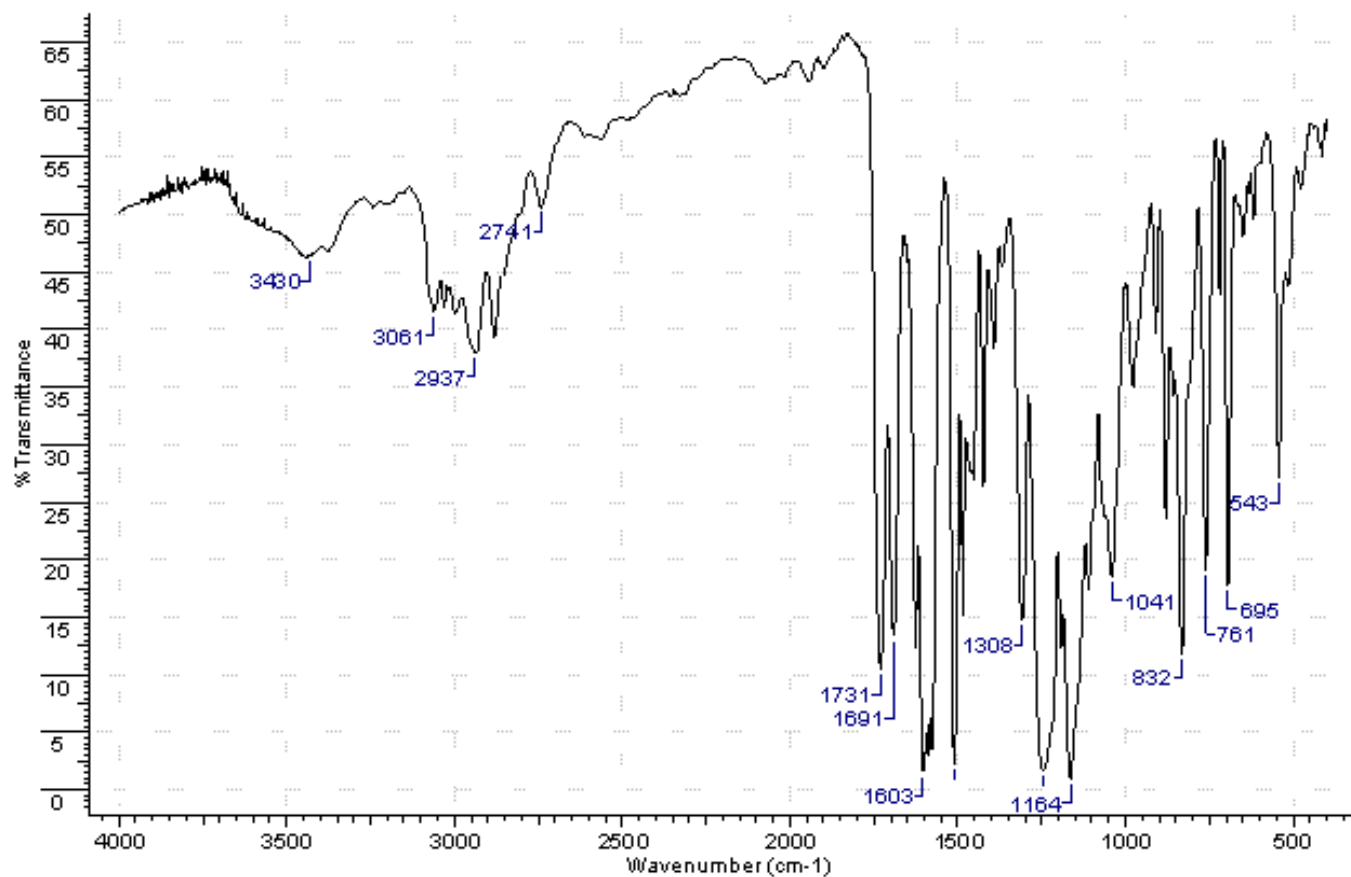
Додаток 71. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-Bis-CHO



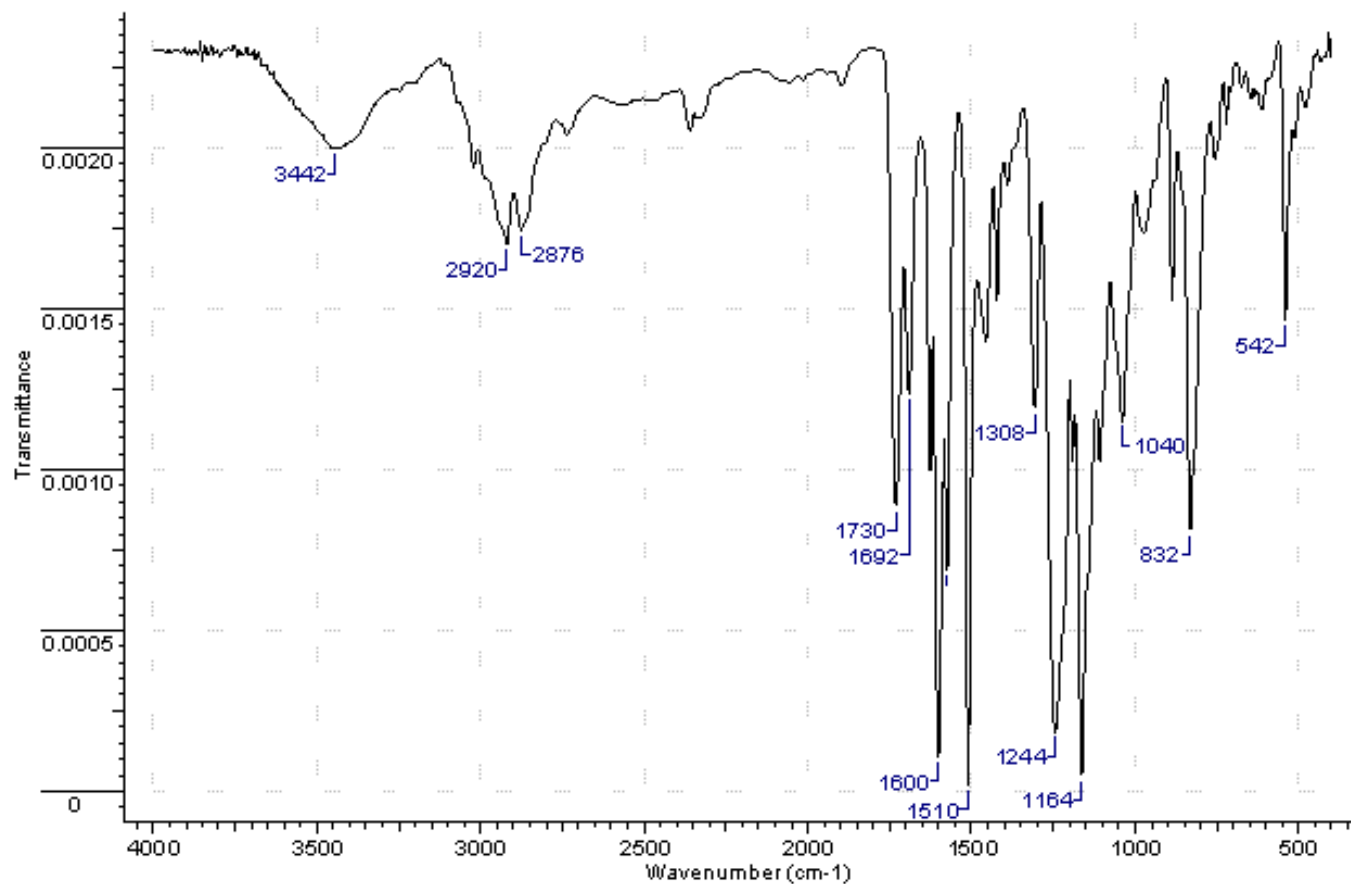
Додаток 72. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-Bis-OCH₃



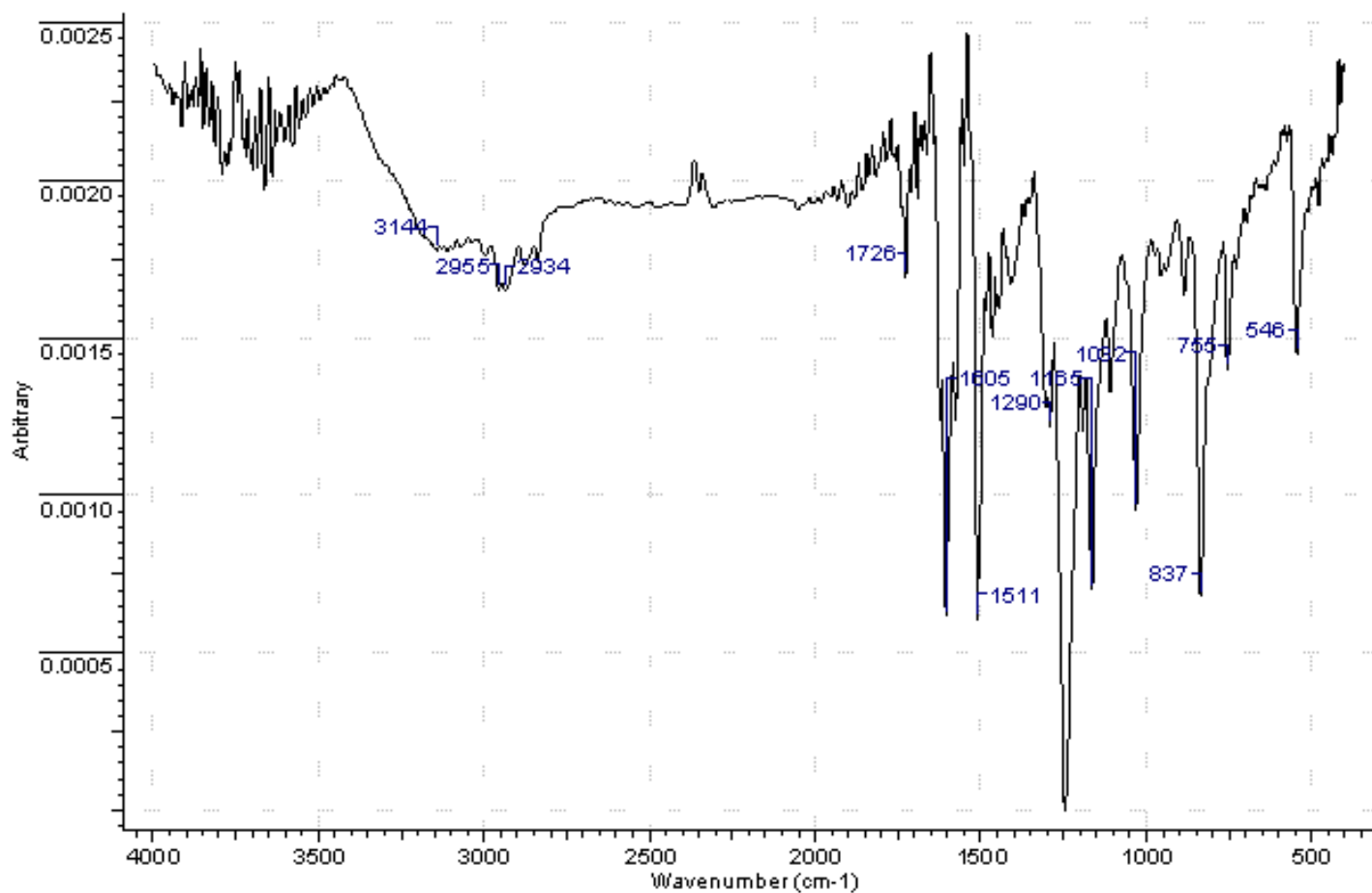
Додаток 73. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-H



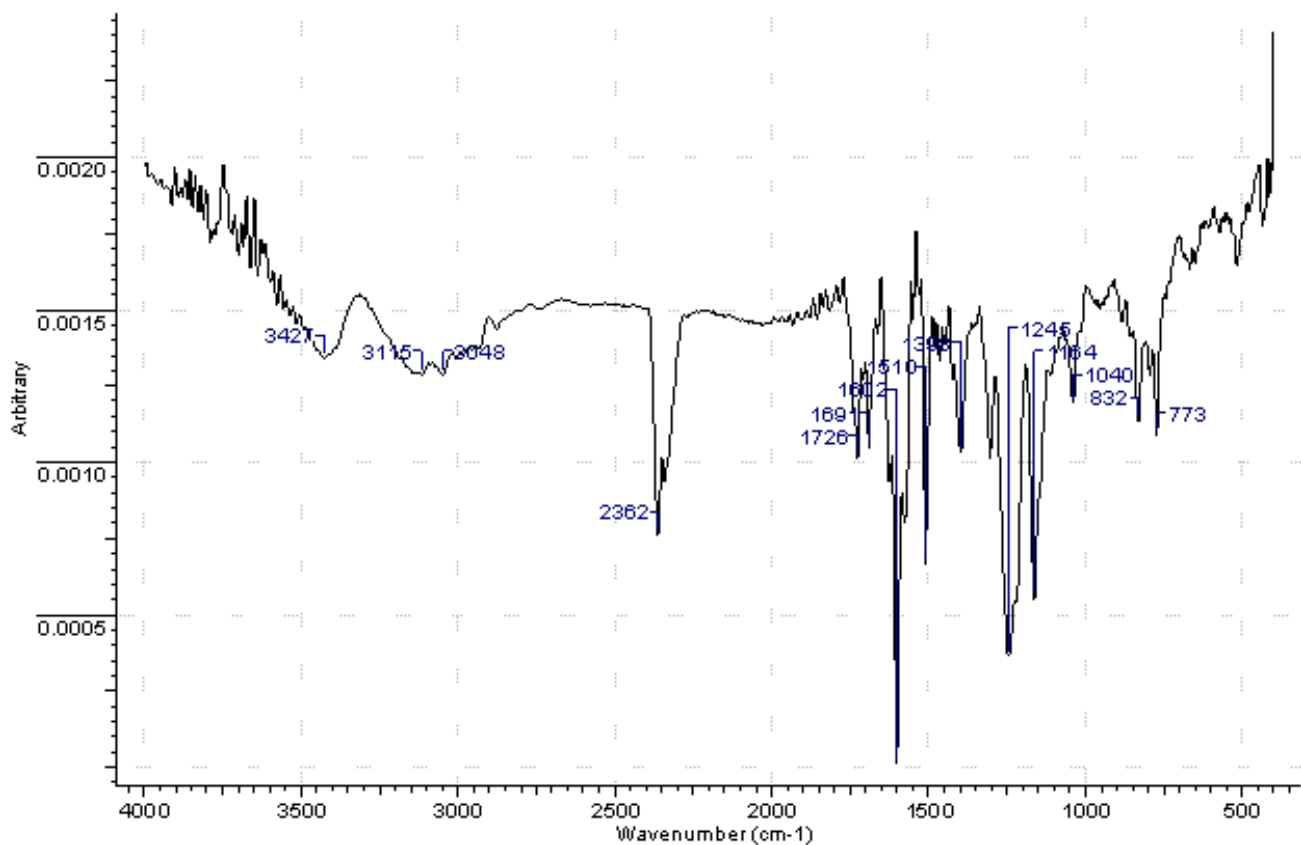
Додаток 74. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-CH₃



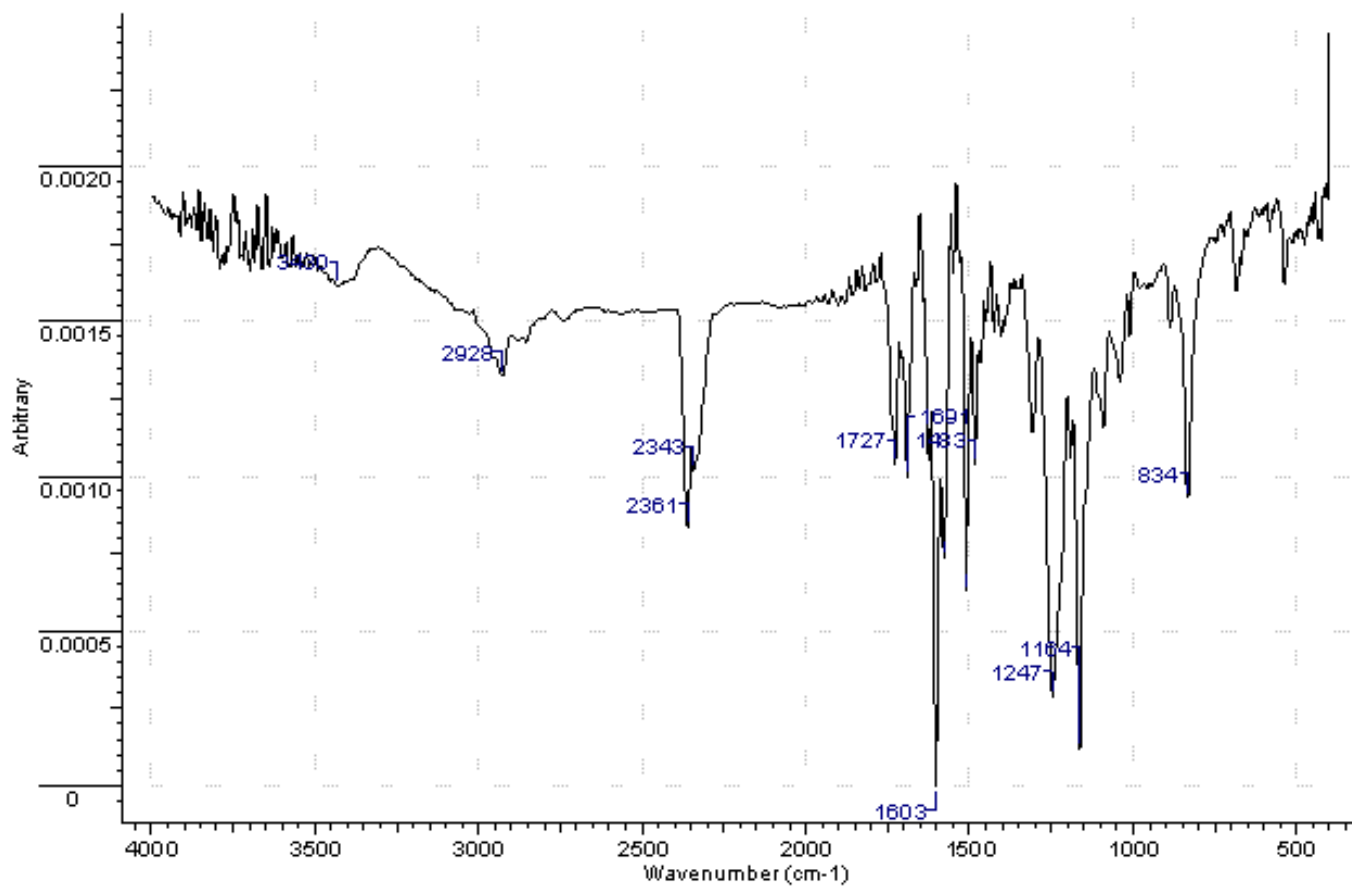
Додаток 75. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-OCH₃



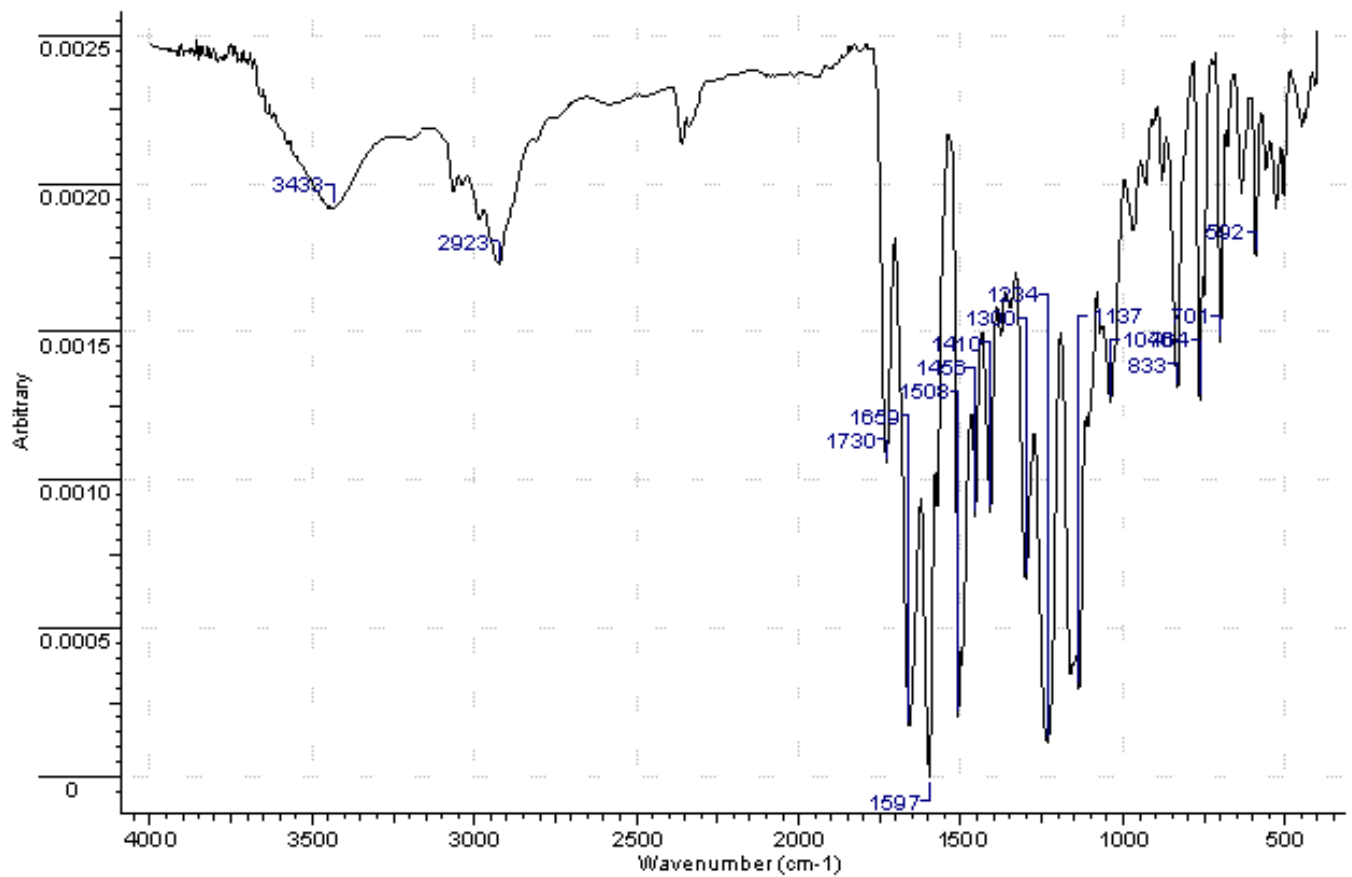
Додаток 76. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-Nph



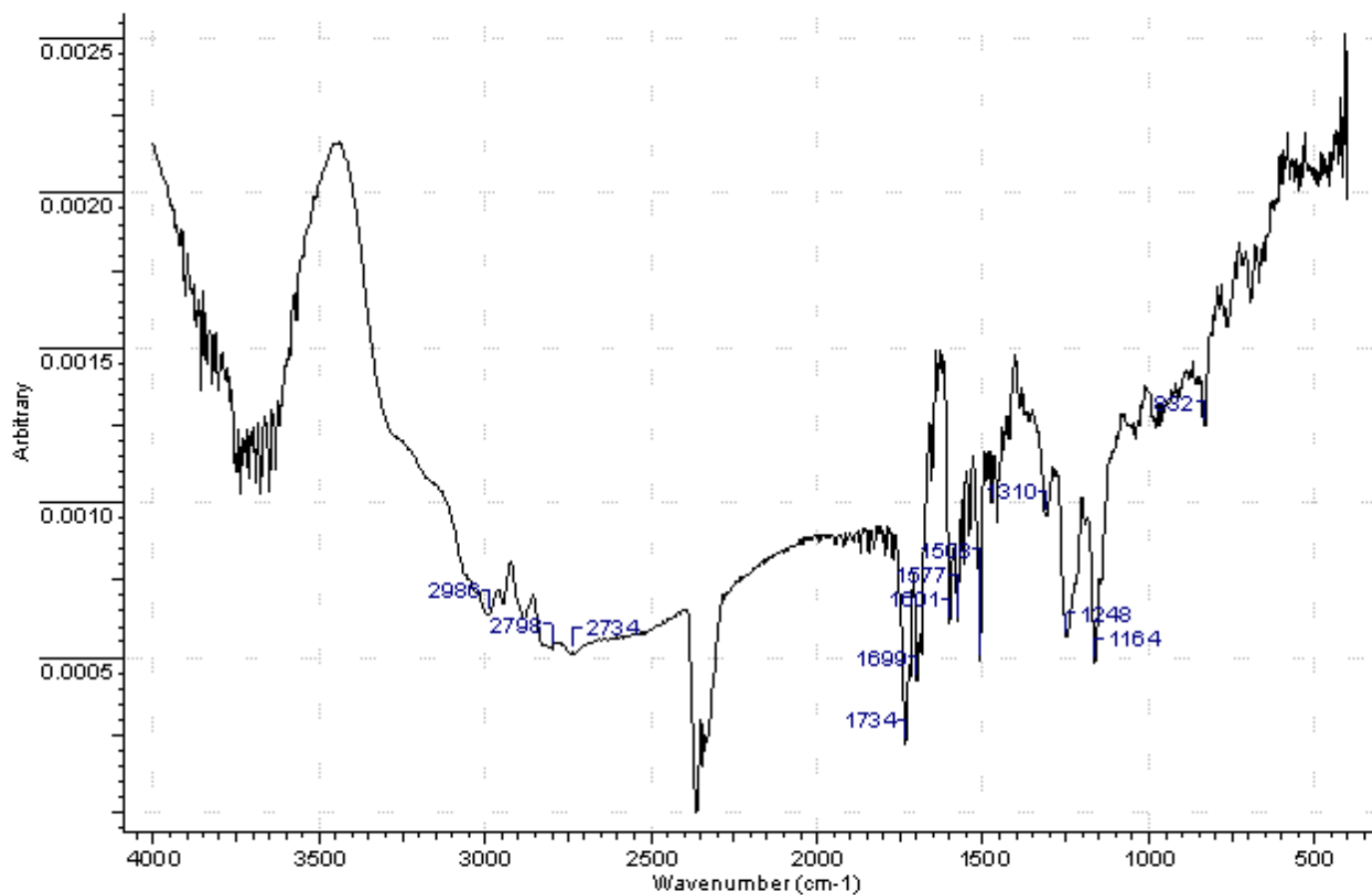
Додаток 77. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-C1



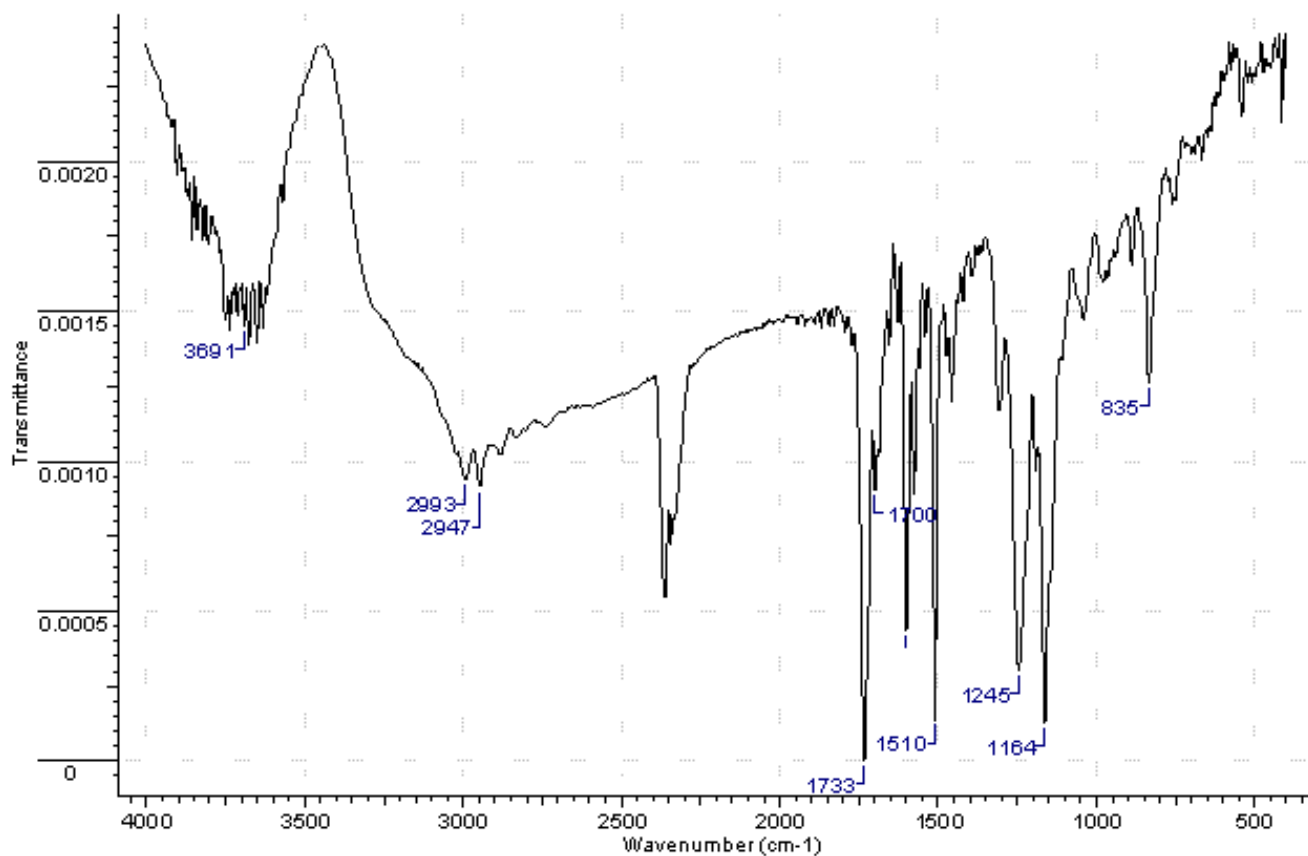
Додаток 78. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-BisAzm-AP



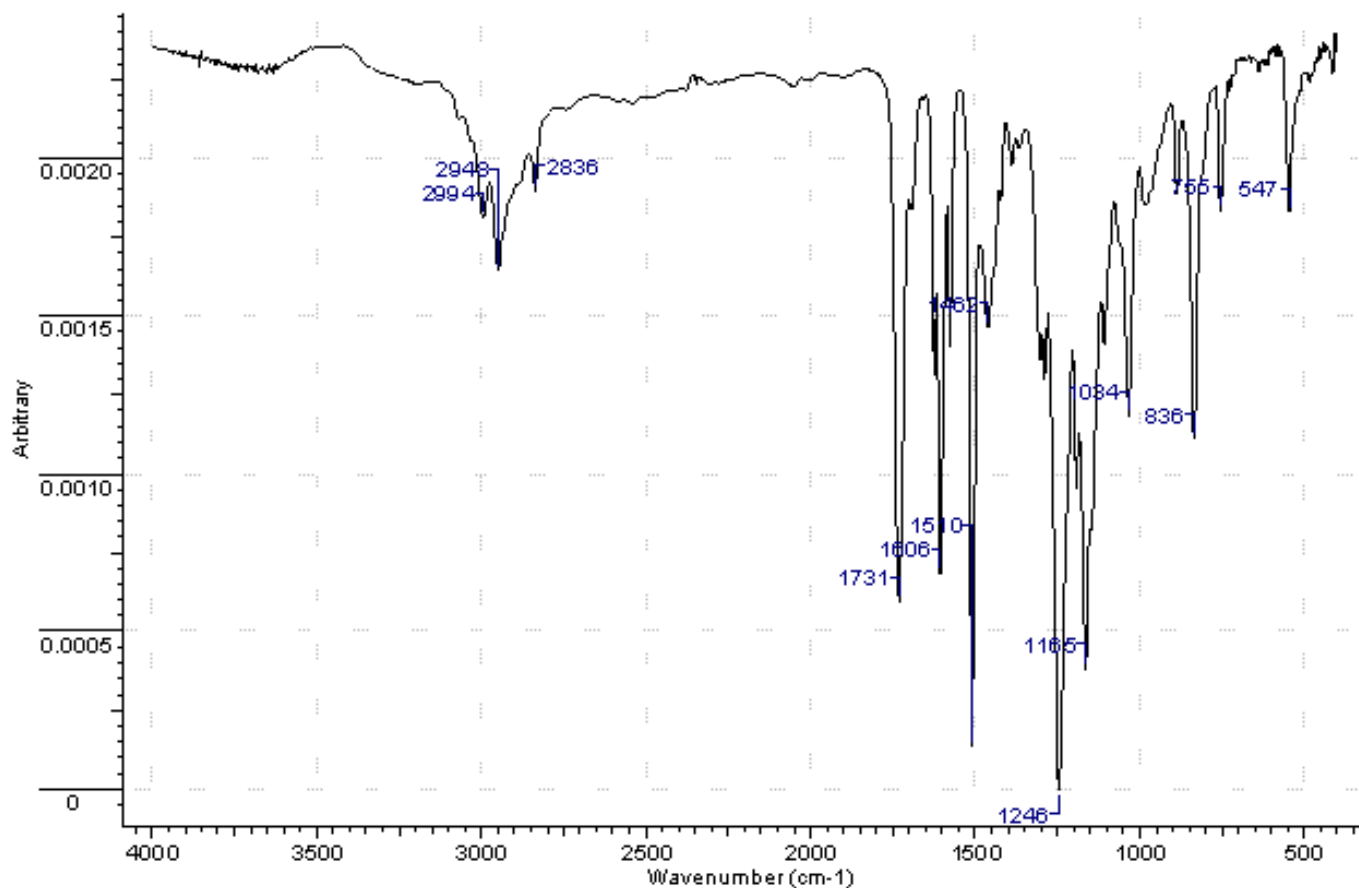
Додаток 79. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-H:MMA



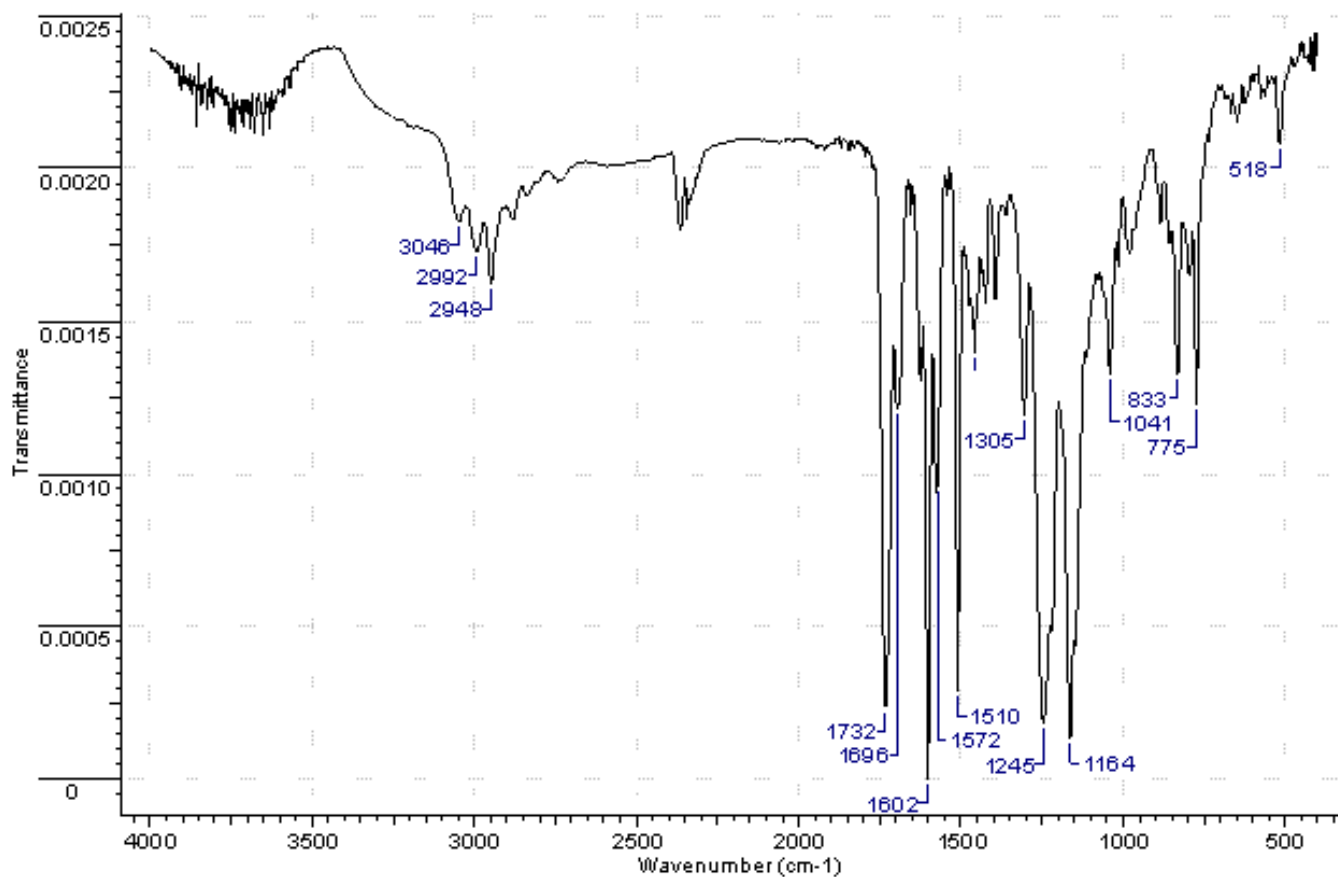
Додаток 80. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-CH₃:MMA



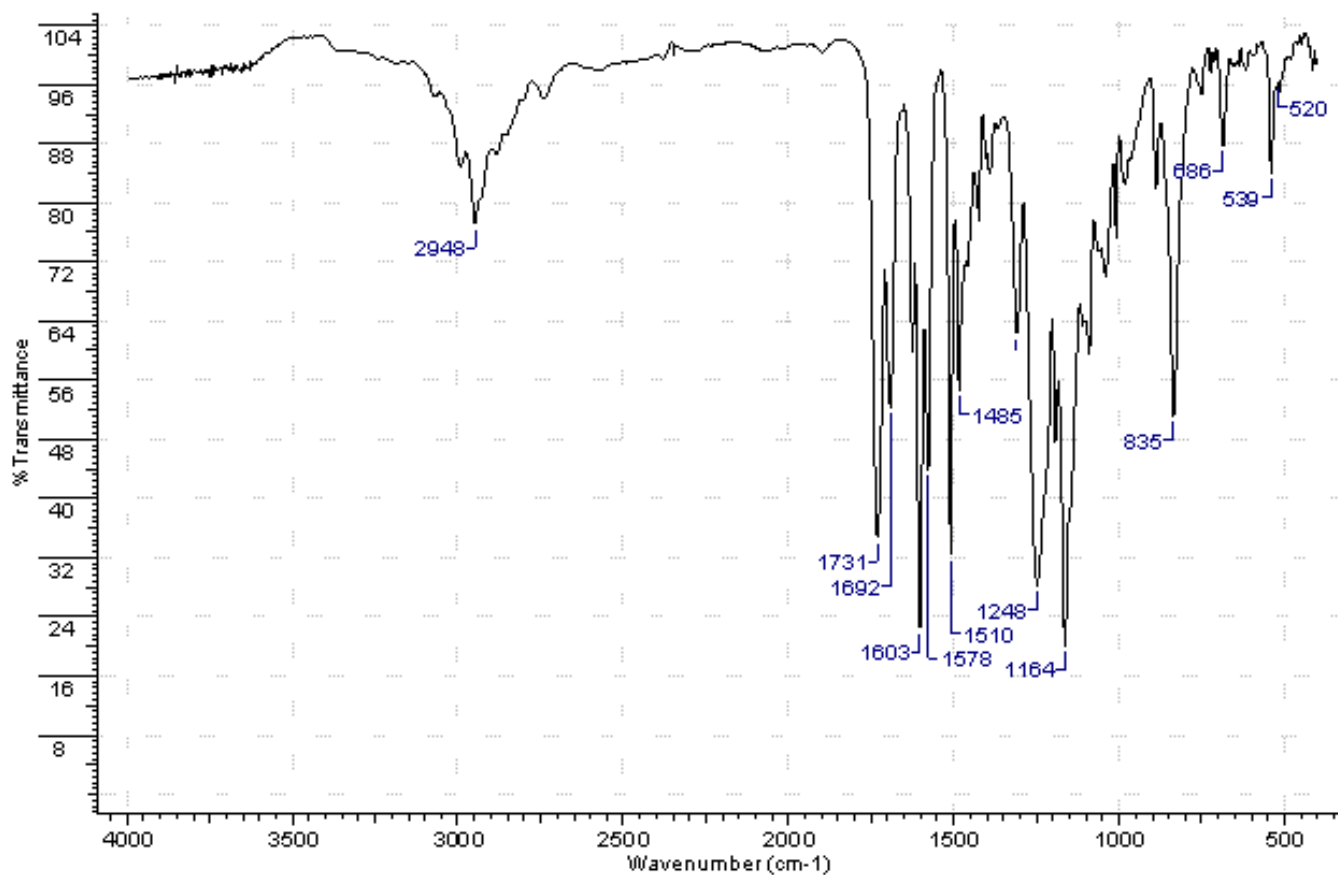
Додаток 81. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-OCH₃:MMA



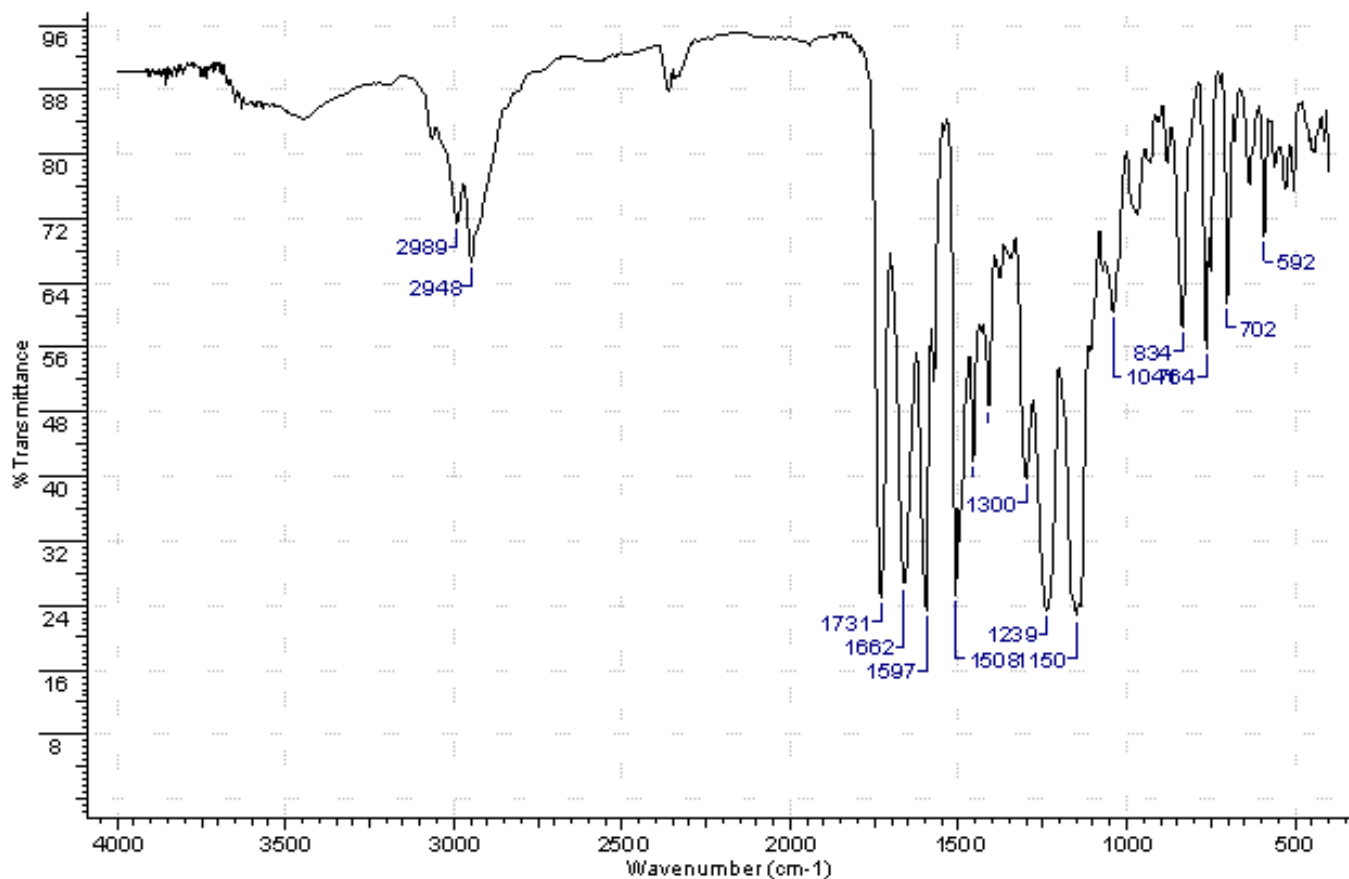
Додаток 82. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-Nph:MMA



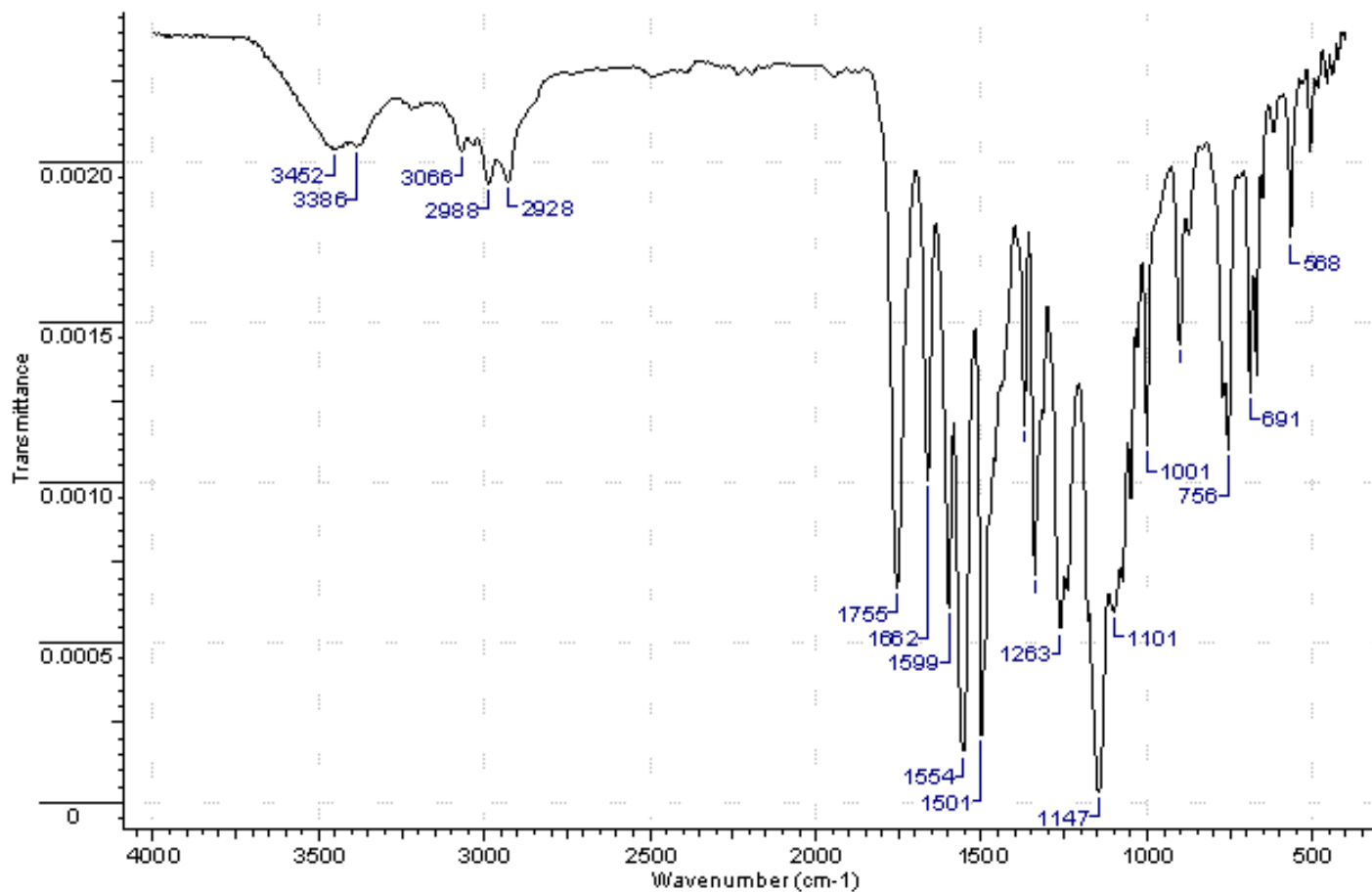
Додаток 83. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-CI:MMA



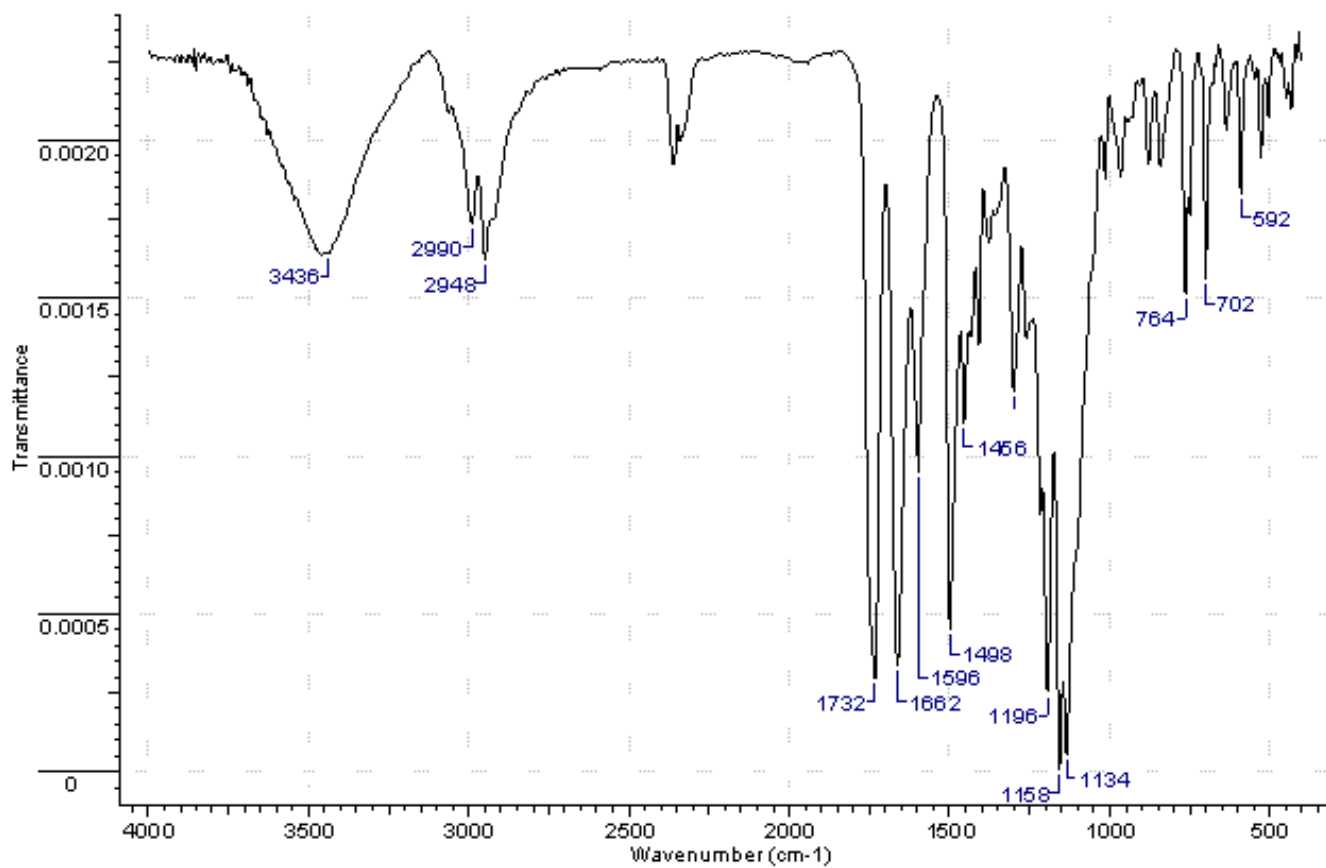
Додаток 84. ІЧ-спектр кополімеру MBisAzm-AP:MMA



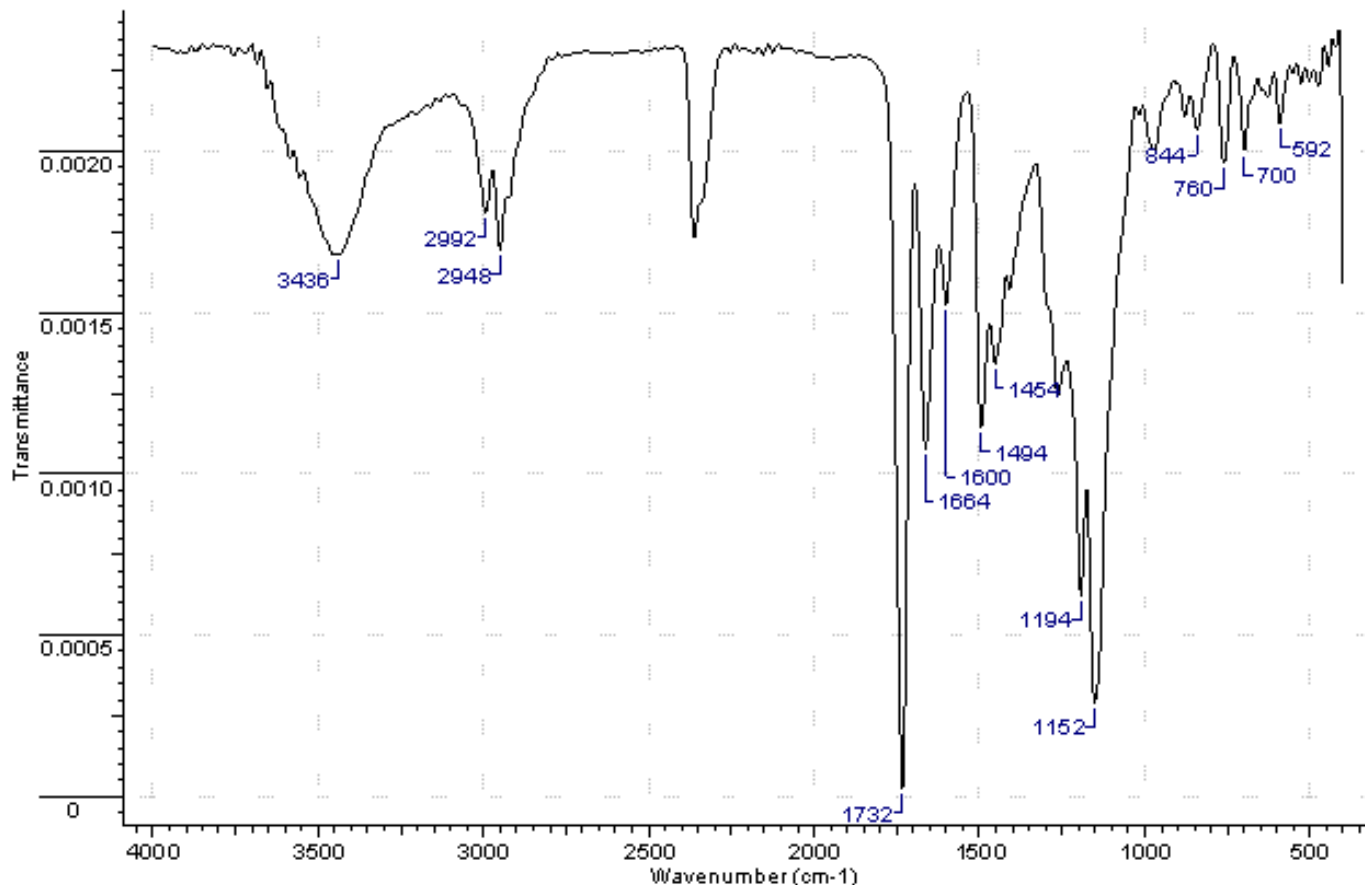
Додаток 85. ІЧ-спектр гомополімеру Poly-mAzo



Додаток 86. ІЧ-спектр кополімеру Azm:MMA = 1:1



Додаток 87. ІЧ-спектр кополімеру Azm:MMA = 1:3



Додаток 88. Список опублікованих праць

1. Овденко В. Полімери з азобензольними фрагментами у бічному ланцюгу / **Овденко В.**, Смокал В., Крупка О., Колендо О. // Вопросы химии и химической технологии. — 2011. — № 3. — С. 31—34.
2. Ovdenko V. Quantum-chemical investigation of correlation between the polar factor ϵ and the charge on β -carbon atom of the vinyl group in substituted styrenes / Filimonova Y., **Ovdenko V.**, Kolendo A., Kronikovskiy O. // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, секція «ХІМІЯ» – 2015 – Том 51 – №1 – С. 76-80.
3. Ovdenko V. New bent-shaped azomethine monomers for optical applications / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2016. – Vol. 640. – P. 113-121.
4. Ovdenko V. Photoconductive, photovoltaic and information properties of

new photochromic carbazole-based oligomeric film compositions doped with azo-dye / **Ovdenko V.**, Studzinsky S. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2016. – Vol. 641. – P. 115-125.

5. Овденко В. Синтез и исследование полимеризационной способности новых метакриловых мономеров с азометиновыми молекулярными фрагментами / **Овденко В.**, Колендо А. // *Полимерные материалы и технологии* – 2016. – Том 2. – №4. – С. 57-61.

6. Овденко В. Полиазометины. Синтез, свойства и применение (обзор) / **Овденко В.**, Сыромятников В., Колендо А. // *Полимерные материалы и технологии* – 2017. – Том 3. – №1. – С. 6-31.

7. Ovdenko V. New azo-polimers based on glycerol-1,3-diphenil ether / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // *Abstracts of 9th International Conference on Electronic Processes in Organic and Materials*, Lviv, Ukraine, 20-24 May 2013, pg 142-143.

8. Ovdenko V. New azo-polimers based on glycerol-1,3-diphenil ether / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // *Abstracts 7th International Chemical Conference*. Kiev –Toulouse, Kiev, Ukraine, 2-7 June, 2013, pg 192.

9. Овденко В. Симметричные основания Шиффа как потенциальные мономеры с оптическими свойствами / **Овденко В.**, Колендо А. // VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014», Москва, Россия, 27-31 января 2014, стор. 584.

10. Овденко В. Нові метакрильні мономери на основі 1-феніл-3-метилпіразол-5-ону для покриттів спеціального призначення / **Овденко В.**, Гришунін Є., Колендо А. // 1 Всеукраїнська науково-практична конференція «Young Coating». Перспективи лакофарбових матеріалів і покриття: теорія і практика, Дніпр, Україна, 9-11 квітня 2014, стр. 26.

11. Овденко В. Нові метакрильні мономери на основі 1-феніл-3-метилпіразол-5-ону / **Овденко В.**, Гришунін Є., Колендо А. // 15 Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, 21-23 травня 2014, стор. 134.

12. Овденко В. Нові метакрильні мономери на основі азо-гетероциклічних

сполук / **Овденко В.**, Святненко А., Колендо А. // VII міжнародної науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”, Львів, Україна, 19-24 травня 2014, стор. 190.

13. Ovdenko V. Synthesis and charactersation of symmetric bent-shaped azomethines with the optical properties / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // VIII Ukrainian-Polish conference “Polymers of special applications”, Bukovel, Ukraine, 2014, pg. 96.

14. Ovdenko V. New 4-substituted 1,3-bis(4-((E)-(phenylimino)methyl)phenoxy)propan-2-ols with the potential non-linear optical properties / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // The Second CEEP Workshop on polymer science, Iasi, Romania, 24-25 October 2014, pg 205-206.

15. Овденко В. Заміщені 1,3-біс(4-((феніліміно)метил) феноксі) пропан-2-оли як перспективні фоточутливі матеріали / **Овденко В.**, Козаченко Л., Колендо А. // 16 Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, 20-22 травня 2015, стор. 154.

16. Ovdenko V. Synthesis and optical properties of new 4,4'-substituted 1,3-bis(4-((e)-(phenylimino)methyl)phenoxy)propan-2-ols / **Ovdenko V.**, Kozachenko L., Kolendo A. // 8 International Chemichal Conference. Kiev –Toulouse, Toulouse, France, 1-4 June, 2015, pg 172.

17. Ovdenko V. Optical properties of 4,4'-substituted bis-azomethines / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // 3rd International conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2015), Lviv, Ukraine, 26 – 29 August, 2015, pg 338.

18. Ovdenko V. New bent-shaped azomethine monomers for optical applications / **Ovdenko V.**, Kolendo A. // 10th International Conference on Electronic Processes in Organic and Materials, Ternopil, Ukraine, 23-27 May 2016, pg 146.

19. Ovdenko V. Synthesis, photochemical and fluorescent properties of new bent-shaped azomethines / Ovdenko V., Kolendo A. // 9th International Chemichal Conference. Kiev –Toulouse, Kiev, Ukraine, 4-9 June, 2017, pg 290.