

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Барановської Анастасії Олегівни

**СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ МОНОМЕРІВ ТА ПОЛІМЕРІВ НА  
ОСНОВІ 5-АЗО-8-ГІДРОКСИХІНОЛІНУ**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:

к.х.н., ст.н.с. О. М. Крупка

к.х.н, м.н.с. О. Г. Харченко

Допустити до захисту

Зав. кафедри, д.х.н., професор

І.О. Савченко

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 р.

**Київ-2020**

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	3
РОЗДІЛ I. Літературний огляд.....	5
1.1. Методи синтезу азобарвників на основі 8-гідроксихіноліну .....	5
1.2. Застосування азобарвників на 8-гідроксихіноліну .....	7
1.3. Фізико-хімічні властивості похідних азобензену на основі 8-гідрокси- хіноліну .....	15
1.4. Нелінійно-оптичні властивості полімерних матеріалів із похідними азобензену .....	19
РОЗДІЛ II. Експериментальна частина.....	29
2.1 Очистка реагентів та розчинників .....	29
2.2 Методика синтезу допоміжних речовин .....	30
2.3. Синтез похідних похідних 5-азо-8-гідроксихіноліну .....	30
2.4. Синтез метакрильних мономерів на основі похідних 5-азо-8- гідроксихіноліну.....	32
2.5. Методика дилатометричного дослідження кінетики радикальної термоініційованої полімеризації.....	33
2.6. Методика радикальної термоініційованої кополімеризації мономерів на основі похідних 5-азо-8-гідроксихіноліну з метилметакрилатом.....	34
2.7. Приготування плівок на основі полімерів... ..	35
2.8. Методика дослідження фотохімічних процесів .....	36
РОЗДІЛ III. Обговорення результатів .....	37
3.1 Дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилових мономерів на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну .....	37
3.2 Кополімеризація метакрилових мономерів на основі 5-азо-8- гідроксихіноліну з метилметакрилатом .....	38
3.2 Фотохімічні дослідження полімерів на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну	38
ВИСНОВКИ.....	47
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ... ..	48

## ВСТУП

Використання світла для різних застосувань, контролю чи обробки інформації та багатьох інших цілей представляє особливий інтерес у різних сферах. У зв'язку з цим  $\pi$ -системи привертають все більшу увагу завдяки своїм широким застосуванням, таких як оптична запис та збереження інформації, молекулярні перемикачі, фотокеруючі біомолекули та полімери, поверхневий рельєф решіток та ін.

Матеріали, які мають нелінійно-оптичний відгук, наразі представляють значний науковий та технологічний інтерес для таких різноманітних застосувань, як оптична телекомунікація, обробка сигналів, зберігання даних, реконструкція зображення, логічні технології, захист сенсорів та оптичні обчислення [1].

Нелінійно-оптичні матеріали дуже важливі для розвитку фотоніки та оптоелектроніки. В останні роки особливу увагу приділяють органічним матеріалам, які мають високі значення нелінійно-оптичних коефіцієнтів та простий спосіб синтезу, а також низькі значення діелектричної проникності, висока поляризуємість молекул. Окрім того, структуру таких сполук можна налаштувати на молекулярному рівні, керуючи їх оптичними властивостями. Для ефективної генерації другої гармоніки потрібні полярні молекули з електроннодонорними та акцепторними групами на кінцях  $\pi$ -спряженої системи, а також нецентросиметрична кристалічна структура [2].

Розробка та синтез нових молекулярних та полімерних матеріалів з оптимізованими властивостями в даний час представляють велику наукову проблему, оскільки фактичні властивості таких нелінійно-оптичних матеріалів сильно залежать від характеристик складових хромофорних будівельних блоків.

Найбільш вживаним класом хромофорів є азобенезени, які містять діазофенільний  $\pi$ -електронний місток. Вибір даного класу хромофорів викликаний не тільки їх достатньою ефективністю та стійкістю при високих температурах, а також простотою та синтетичною доступністю [3-6].

Азобензени – добре відомі фотохромні молекули, які здатні до оборотної ізомеризації між *транс*- та *цис*-ізомерами шляхом фотоопромінювання, завдяки чому, такі сполуки використовувались у фоточутливих системах як молекули фототригерів [7-9], як оптичні перемикачі або орієтанти рідких кристалів та ін. [10].

Таким чином, актуальність даної роботи полягає в дизайні полімерних матеріалів з нелінійно-оптичною активністю, яку забезпечували б нові хромофорні фрагменти. Мета роботи полягає у синтезі нелінійно-оптичних хромофорів на основі азобензену.

## РОЗДІЛ І. Літературний огляд

### 1.1. Методи синтезу азобарвників на основі 8-гідроксихіноліну

Історія створення азобарвників, найбільш численного класу синтетичних барвників, які не мають аналогів в природі, починається із відкриття Е. Мічерліха. Перший представник ароматичних азосполук – азобензен – був вперше отриманий у 1834 р. відновленням нітробензену в лужному середовищі, і цей метод використовується дотепер [11].

Найбільш широко вживаним методом синтезу функціональних ароматичних азосполук є азосполучення – реакція діазонієвих солей з ароматичними сполуками, заміщені електронно донорними замісниками. Цей метод застосовується в промисловості для синтезу азобарвників (Схема 1.1).

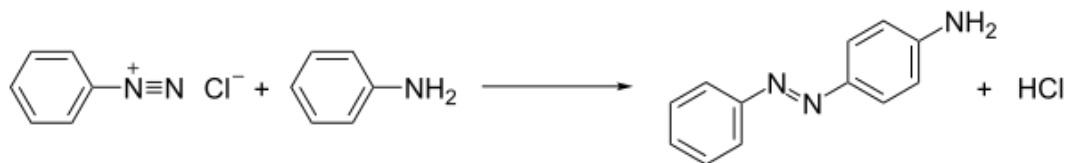


Схема 1.1

Метод синтезу 5-азо-8-гідроксихіноліну було описано у багатьох роботах [12-15], який полягає у наступному: ароматичний амін розчиняють у HCl та воді при охолодженні; окремо готують розчин NaNO<sub>2</sub> у воді і додають по краплях до аміну, отримуючи діазонієву сіль. І потім по краплях при перемішуванні додають до 8-гідроксихіноліну в KOH. Розчин перемішують при 0–5 °C протягом 1 години, а рН реакційної суміші підтримують при 4-6. Отриманий осад фільтрують, промивають холодною водою і сушать. Отриману сполуку очищають шляхом кристалізації з використанням етанолу, вихід становить 75–85% (Схема 1.2).

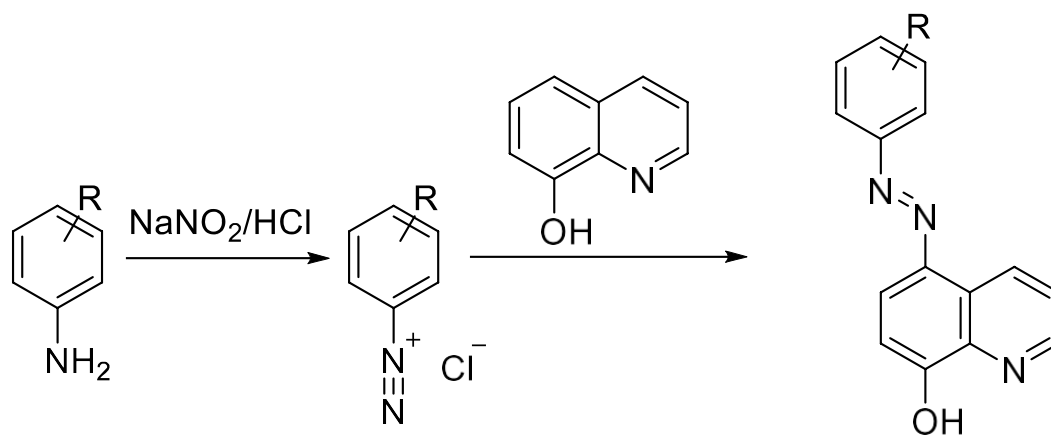


Схема 1.2

Окрім того, було запропоновано альтернативні методи синтезу азосполук [11]:

- 1) З розчином HCl і нітратом заліза. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O (0,4 ммоль) розчиняють в ацетонітрилі (ACN) (1,0 мл), амін (2,0 ммоль) розчиняють в ACN (5,0 мл), і цей розчин охолоджують на льодяній бані, пізніше – концентровану HCl (4,6 мл в 5,0 мл ACN) ) додають протягом 30 хв. Температуру розчину підтримують при 0-5 °C та перемішуванні. Приблизно через 10 хв додають розчин нафтолу (1,0 ммоль) та гідроксиду натрію (5,0 ммоль) у ACN/H<sub>2</sub>O (3,0 мл/2,0 мл).
- 2) З розчином HCl та розчином азотної кислоти. Амін (2,0 ммоль) розчиняють в ACN (5,0 мл) і цей розчин охолоджують, пізніше протягом 30 хв додають по краплях концентрований розчин HCl (6,2 мл в 5,0 мл ACN). Температуру підтримують при 0-5 °C і до цієї суміші при перемішуванні додають концентровану HNO<sub>3</sub> (2,5 ммоль, 0,2 мл). Приблизно через 2 хв додають розчин нафтолу (1,0 ммоль) та гідроксиду натрію (4,5 ммоль) у ACN/H<sub>2</sub>O (5,0 мл / 1,0 мл).
- 3) За допомогою газоподібного та азотнокислого розчину HCl. Амін (2,0 ммоль) розчиняють при кімнатній температурі у ACN (5,0 мл), а при перемішуванні (розчин 1) по краплях додають концентрований розчин HNO<sub>3</sub> (2,0 ммоль). Одночасно додають розчин нафтолу (1,0 ммоль) та гідроксиду натрію (4,5 ммоль) у ACN/H<sub>2</sub>O (5,0 мл/1,0 мл).

У всіх методах, описаних вище, реакції періодично аналізували тонкошаровою хроматографією у системі розчинників хлороформ:етиловий ефір 1:1. Чистоту продукту аналізували за допомогою  $^1\text{H}$  ЯМР.

## 1.2 Застосування азобарвників на основі 8-гідроксихіноліну

Азосполуки, що містять гетероциклічні фрагменти, привертають увагу багатьох дослідників. Хімія хінолінових похідних викликає особливий інтерес завдяки їх електричним та оптичним властивостям. Електропровідність хінолінових сполук привертає значну увагу через їх фізіологічну активність, аналітичне та промислове застосування. Деякі похідні 5-азо-8-гідроксихіноліну знайшли численні застосування в аналітичній хімії як хромофорні та металохромні індикатори. Більше того, азосполуки на основі хіноліну, є центральними хелатуючими агентами для великої кількості іонів металів, утворюють стійке шести- та/або двочленне кільце після комплексоутворення з іоном металу. Азосполуки використовуються в процесах фарбування, а деякі з них використовуються при аналітичному розділенні багатьох іонів металів, присутніх у суміші [16]. Вплив температури на константи дисоціації протона-ліганду ряду азосполук раніше вивчався потенціометрично, а константи стійкості їх комплексів були в порядку  $\text{Mn}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Cu}^{+2}$ . Також були отримані відповідні термодинамічні параметри ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ). Стехіометрії комплексів визначали кондуктометрично і вказували на формування комплексів 1: 1 та 1: 2 (метал: ліганд).

У роботі [17] потенціометричні дослідження були використані для визначення констант дисоціації похідних хінолінового азобарвника (Схема 1.3) та констант стійкості їх комплексів  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  та  $\text{Th}^{4+}$  при різних температурах. Теоретично оптимізовано молекулярні структури досліджуваних лігандів та обчислено квантово-хімічні параметри.

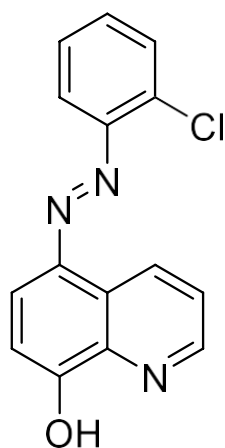


Схема 1.3

В роботі Сайлама [18] розглядаються сольватохромні властивості азобарвників на основі 8-гідроксихіноліну, їх спектри поглинання у різних розчинниках, вплив кислот та основ на рівновагу. Описано, що азобарвники на основі 8-гідроксихіноліну можуть перебувати у двох таутомерних формах: азо і гідразо. Їх депротонування призводить до утворення спільного аніону (Схема 1.4):

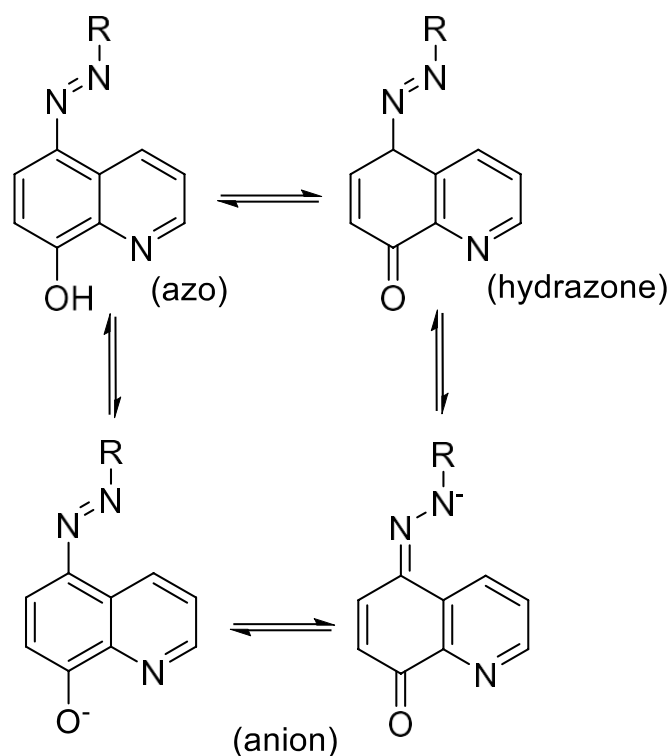


Схема 1.4

Інфрачервоні спектри азобарвників (в KBr) показують, що в спектрі наявна широка смуга в області  $3448\text{--}3147\text{ см}^{-1}$ , що відповідає хіноліну  $\nu(\text{O-H})$ .

Такий значний діапазон зумовлений тим, що ОН-група бере участь в внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язках. Деякі дослідники припускають, що 8-гідроксихіноліни та їх фенілазопохідні містять внутрішньомолекулярні водневі зв'язки в твердому стані [19, 20]. І саме через це ці сполуки є стабільними в азо-формі.

У цьому дослідженні були підготовлені деякі нові гетероциклічні та карбоциклічні дисперсні азосполуки на основі 8-гідроксихіноліну. Максимуми поглинання гетероарилазо-8-гідроксихінолінів змістилися більше до батохромних, ніж фенілазо-8-гідроксихінолінів у всіх використовуваних розчинниках. Гетероциклічні азодисперсні барвники демонстрували більші сольватохромні ефекти, ніж барвники на основі азобензолу. Вплив розчинника на спектри поглинання барвників вказував на виявлення різних таутомерних структур. З іншого боку, всі барвники мали чисту аніонну форму або демонстрували спільну аніонну рівновагу в ДМФ. Також було помічено, що криві поглинання барвників дуже чутливі до кислот та основ. Батохромні зсуви були отримані шляхом посилення електронноакцепторних властивостей карбоциклічних та гетероциклічних діазокомпонентів. Крім того, кристалічна структура барвника 5-(5-метилтіазол-2-іл)діазеніл-8-гідроксихінолін показала, що барвник існує азоструктурою в твердому стані завдяки сильним внутрішньомолекулярним Н-зв'язкам.

Ліян Жао зі своєю групою [21] дослідив, що високовпорядкований мезопористий силіцієвий матеріал (SBA-15), модифікований за допомогою 5-(4-карбокси-фенілазо)-8-гідроксихіноліну, можна використовувати як флуоресцентний хемосенсор для визначення  $Pb^{2+}$ . Для цього кислоту вводять всередину каналів SBA-15 за допомогою (3-амінопропіл)триетоксисилану і така структура чудово зберігається (Схема 1.5):

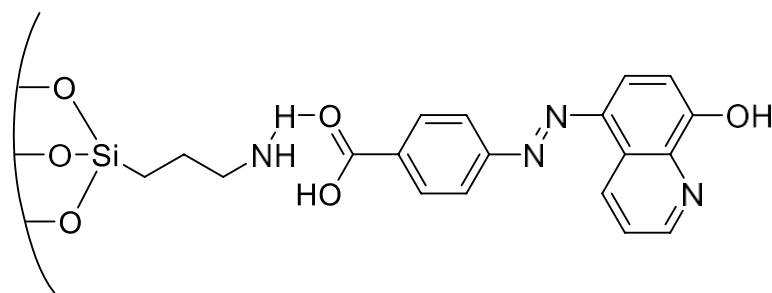


Схема 1.5

Чутливість такого хемосенсору досліджувалась за допомогою флуоресцентної спектроскопії, і результати показують високу селективність та чутливість до  $Pb^{2+}$  у водному середовищі. В присутності  $Pb^{2+}$  спостерігалось сильне флуоресцентне посилення при 429 нм. Вимірювання параметрів чутливості показало, що отриманий органічний/неорганічний гібрид володіє відмінною чутливістю та селективністю до  $Pb^{2+}$  у водних середовищах. Найнижча межа виявлення становила  $4,90 \times 10^{-7}$  моль/л для  $Pb^{2+}$ . Такі органічні або неорганічні хемосенсори можуть бути дуже важливими для майбутнього застосування у визначенні іонів важких металів, оскільки будуть сприяти очищенню навколишнього середовища і можливості рециркуляції органічних молекул.

Азосполуки на основі 8-гідроксихіноліну використовуються як хелатуючі агенти для іонів металів. Наприклад, в роботі Абдель-Латіфа та Мустафи [22] було досліджено властивості комплексів  $Mn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$  та  $Zn(II)$  з 5-фенілазо-8-гідроксихіноліном. Комплекси викривлені октаедричними зв'язками через один атом кисню та нітрогену лігандів, двома-трьома молекулами води. Комплекси 1:1 (Схема 1.6) містять один  $Cl^-$  або  $OH^-$  іон та деякі комплекси мають одну або дві молекули води, тоді як 1:2 комплекси (Схема 1.7) містять лише 2 координовані молекули води у своїх координаційних сферах.

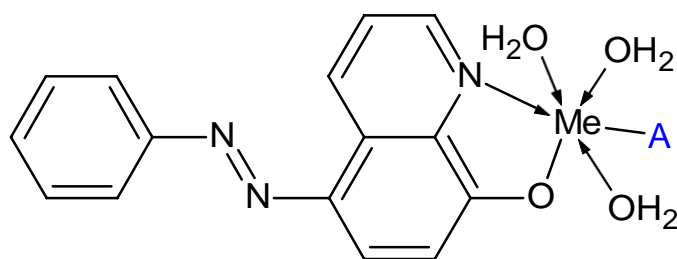


Схема 1.6

A=Cl<sup>-</sup> для Mn, Cu та Zn комплексів

A=OH<sup>-</sup> для Co та Ni комплексів

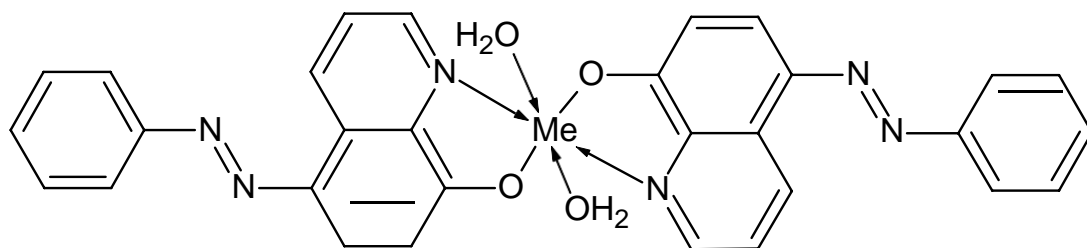


Схема 1.7

M = Mn, Co, Ni, Cu та Zn

5-фенілазо-8-гідроксихінолін був підготовлений та повністю охарактеризований за допомогою різних аналітичних інструментів. Комплекси цього ліганду з іонами металів Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) та Zn(II) також були підготовлені та аналізовано методами елементарного аналізу, ІЧ, <sup>1</sup>H ЯМР, маспектра, термоаналізу (TG і DTA). Було проаналізовано магнітна сприйнятливість, молярна провідність, електронні спектри поглинання та теорія функцій густини (DFT). В ІЧ-спектрах ліганду з'явилися характерні піки поглинання для груп  $\nu_{(C=N)}$  та  $\nu_{(OH)}$ . В ІЧ-спектрах комплексів пік поглинання для  $\nu_{(C=N)}$  зміщений в синю область, тоді як  $\nu_{(OH)}$  зникає у зв'язку з депротонуванням Н-атома С-ОН та  $\nu_{(C-O)}$  групи, показуючи, що ліганд координується з іонами металу через атом азоту іміну та атом кисню С-ОН груп. Спектри ліганду показали синглетні піки для протонів С=N···Н та ОН. Магнітна сприйнятливість показує, що всі підготовлені комплекси мають високу спінову конфігурацію. Молярна провідність показує, що всі комплекси мають нейтральний характер. Енергетичний

проміжок HOMO-LUMO допоміг проаналізувати хімічну реактивність, твердість, глобальну м'якість, хімічний потенціал та електронегативність. Порядок підвищення реактивності ( $E_g$ ) у комплексах 1:1 становить: Ni>Co>Cu>>Mn>Zn, а в комплексах 1:2 – Zn>Co>Cu>Mn>Ni. Збільшення передачі заряду в комплексах 1:1 становить: Ni>Co>Cu>Mn>Zn, а в комплексах 1: 2 – Zn>Co>Cu>Mn>Ni. Результати обчисленого дипольного моменту та першого порядку гіперполяризованості вказують на те, що такі комплекси мають високі значення нелінійно-оптичного відгуку.

Органічні світлодіоди (OLEDs), на основі комплексів металів з 8-гідроксихіноліном, відіграють життєво важливу роль у сучасних електролюмінесцентних пристроях. Різними методами було синтезовано серію похідних 8-гідроксихіноліну та підготовлено їх відповідні комплекси з цинком [23]. УФ та флуоресцентні властивості комплексів було проаналізовано, щоб зрозуміти вплив замісників на флуоресцентні властивості хіноліну в комплексах. Введення галогену у C5 положення молекули 8-гідроксихіноліну призводить до батохромного спектрів поглинання та флуоресценції. Гіпсохромний зсув максимумів поглинання та флуоресценції спостерігався при введенні електроно акцепторних груп у C5 положення молекули 8-гідроксихіноліну.

Дослідниками було встановлено, що введення метилу у C-4 положення або залишок сульфанової кислоти у C-5 положення у комплексах із цинком на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну суттєво збільшують інтенсивність флуоресценції, ніж комплекс із цинком на основі 8-гідроксихіноліну. Автори досліджували спектральні властивості різних комплексів, в тому числі комплексу 5-[(4'-N,N-диметил)фенілазо]-8-гідроксихіноліну з цинком (Схема 1.8):

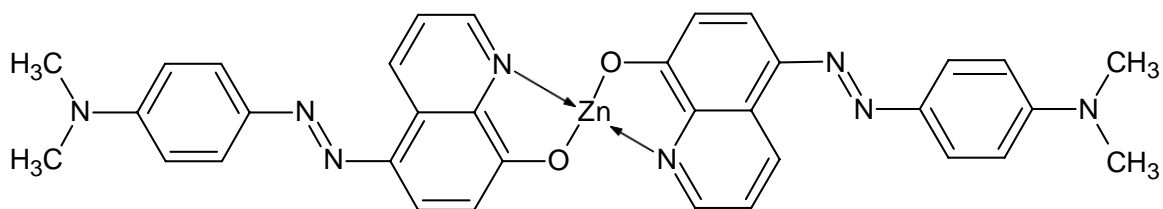


Схема 1.8

Такий електролюмінісцентний комплекс показує поглинання при 341 та 377 нм, та емісію при 540 нм. Комплекс є люмінесцентним ( $\lambda_{em} = 620$  нм,  $\Phi < 1 \times 10^{-4}$ ). Результати таких досліджень можна використовувати для отримання стабільних гомогенних плівок на основі матеріалів із широкою смугою люмінесценції.

Координаційно насичені рутенієві комплекси зі змінним чистим зарядом наразі інтенсивно досліджуються щодо їх протипухлинного потенціалу. Ці комплекси, що володіють переносом заряду довгих хвиль від металу до ліганду із активністю фотонуклеази ДНК, показали перспективні цитотоксичні властивості. Хоча більшість комплексів рутенію виявляють значну фотохімотерапевтичну активність, їх погане проникнення в клітини перешкоджає їх розвитку як потенційних молекул ліків. Було проведено синтез та характеристику чотирьох нових комплексів на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну рутенію (II), їх спосіб *in vitro* ДНК-зв'язування та антипроліферативні властивості проти культивованих клітинних ракових клітин людини [24]. Активність цих сполук до фотовипромінювання мінімальна. Однак, вони могли б викликати активність фотонуклеаз ДНК за рахунок генерування реактивних видів кисню при впливі світла. Діяльність цих комплексів виявилася більш ефективною ( $>$  в 5 разів), ніж цис-платин, підкреслюючи їх терапевтичний потенціал (Схема 1.9).

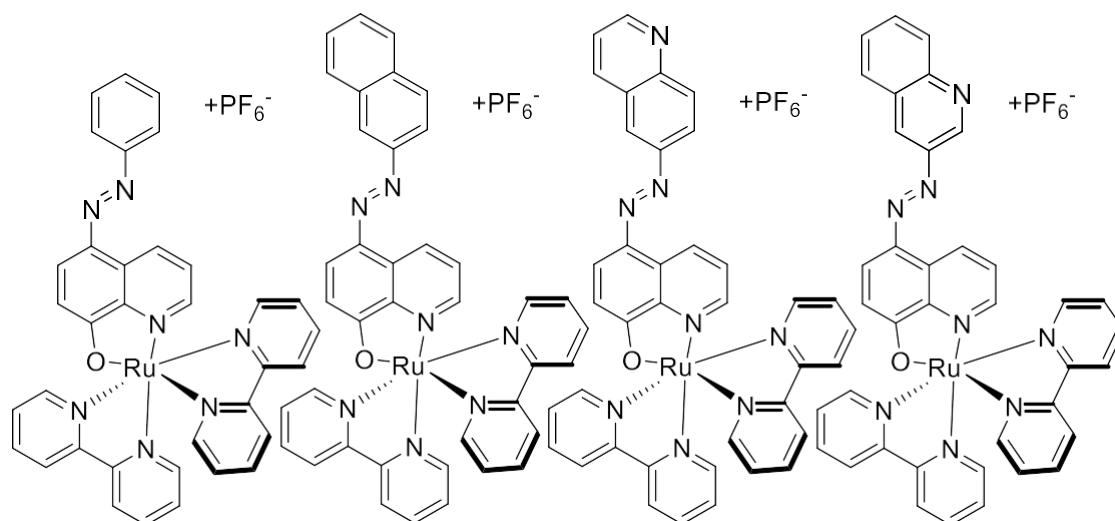


Схема 1.9

Було встановлено, що комплекси рутенію (II) на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну ефективно взаємодіють з дволанцюговою ДНК. Ці комплекси проявляють поглинання у довгохвильовій області та потужну активність фотонуклеаз ДНК в аеробних умовах. Окрім того, активність ДНК цих комплексів призводить до помітного посилення цитотоксичності для ракових клітин (MCF-7, HeLa та U2OS). Механізм фоторозщеплення ДНК передбачає генерацію різних реактивних видів кисню комплексами Ru. Загалом ці результати узгоджуються з думкою про те, що комплекси рутенію на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну є потенційно важливими сполуками і можуть використовуватись як протиракові засоби.

Сенсор на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну був розроблений та синтезований як новий сенсор молекулярних іонів, що має у своїй структурі азогрупу [10-11] (Схема 1.10):

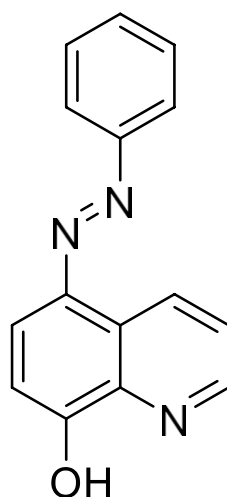


Схема 1.10

Взаємодію азосполуки з аніонами спостерігали візуально, та спектрів поглинання у суміші розчинників EtOH/H<sub>2</sub>O (1:1). В результаті було встановлено, що азосполука на основі 8-гідроксихіноліну - це швидкий і високоселективний датчик для іонів CN<sup>-</sup>. Колір розчину азосполуки змінювався від світло-жовтого до помаранчевого лише у присутності іонів CN<sup>-</sup>.

### 1.3 Фізико-хімічні властивості азобарвників на основі 8-гідроксихіноліну

В останні десятиліття було синтезовано багато типів функціональних полімерів для різних цілей. Серед них одна унікальна категорія функціональних полімерів привернула велику увагу своїми цікавими фізичними, хімічними та біологічними властивостями. Ця категорія характеризується –N=N– зв'язком як функціональною групою в полімерній архітектурі. Ця функціональна структура за систематичною номенклатурою називається «азогрупою». Взагалі, ця класифікація може бути використана для різних полімерних речовин, що включають органічні, неорганічні та металоорганічні компоненти.

Азо-функціональні сполуки можна класифікувати за їх структурами та властивостями. Класифікація за їх спектральними характеристиками – це

зручний та простий спосіб. Завдяки їх широкому застосуванню як барвники та пігменти, електронні спектри поглинання ароматичних азосполук в ультрафіолетовому та видимому спектральному діапазоні протягом багатьох років інтенсивно досліджувались [25, 26].

За своїми спектральними особливостями ароматичні азосполуки класифікуються на три типи: *тип азобензену*, *тип аміноазобензену* та *псевдостильбен* [27]. У більшості випадків ароматичні азотні ядра в азополімерах демонструють схожі спектральні властивості з відповідними ароматичними азосполуками і можуть бути класифіковані аналогічним чином. Азополімери, що містять різні типи азофункціональних структур, зазвичай виявляють відмінні фотоактивні властивості. На рис. 1.1 показана хімічна структура трьох азополімерів, що містять ці типи ароматичних азо-сполук та УФ-спектри полімерів.

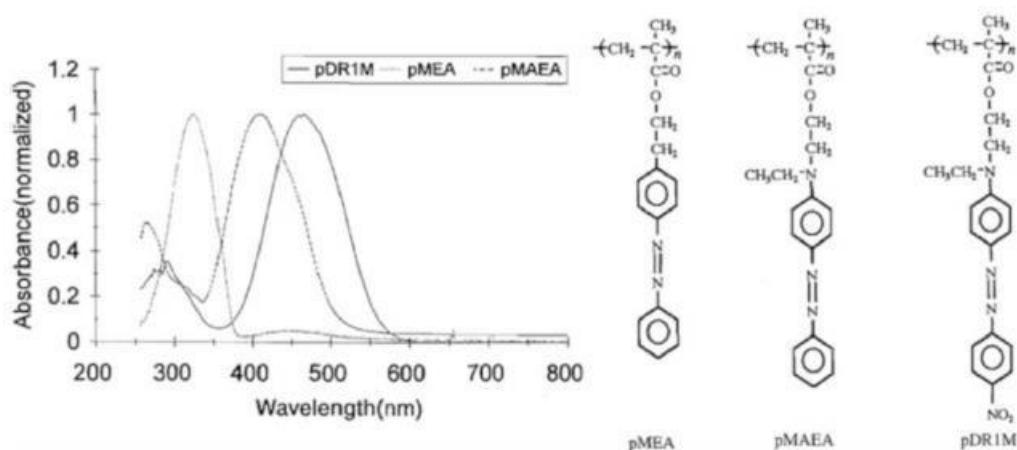


Рис. 1.1 Хімічні структури та УФ-спектри РМЕА, РМАЕА, рDR1М в плівках, які містять функціональні групи типу азобензен, типу амінобензен та псевдостильбен

Азо-функціональні сполуки типу азобензолу показують  $n \rightarrow \pi^*$  смугу переходу в спектрах поглинання, яка характеризується з низькою інтенсивністю у видимій області, та високу інтенсивність  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуги в області УФ [25, 26]. Як добре відомо з літератури, типові молекули типу азобензену з *транс*-конфігурацією показують три чіткі області поглинання в УФ-спектрах. Дві смуги поглинання з високою інтенсивністю ( $\epsilon=10\ 000\text{--}20$

000) з'являються при 220-240 та 320-360 нм, а слабка – 430-460 нм [28]. Історично склалось, що смуги називаються як Е-діапазон, К-діапазон і R-діапазон, які виникають внаслідок електронних збуджень бензольних кілець уздовж  $\pi$ -спряженої системи ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) та азо-зв'язку ( $n \rightarrow \pi^*$ ). Низька інтенсивність переходу  $n \rightarrow \pi^*$  пояснюється заборонаю переходу для молекул із симетрією  $C_{2h}$ . Спектральні варіації переходів  $\pi \rightarrow \pi^*$  та  $n \rightarrow \pi^*$  часто використовуються для характеристики *транс-цис* ізомеризації молекул.

Азо-функціональні сполуки, які відносяться до типу *аміноазобензену*, ідентифікуються накладеними  $n \rightarrow \pi^*$  та  $\pi \rightarrow \pi^*$  смугами в спектрах поглинання, де низькоінтенсивна  $n \rightarrow \pi^*$  смуга часто «ховається» під сильнішою  $\pi \rightarrow \pi^*$  смугою [26]. Ця характеристика зазвичай пов'язана із впливом замісників в молекулі азобензену. Аміно- та гідроксильні групи в кільцях азобензенів значно зміщують смугу  $\pi \rightarrow \pi^*$  на довші довжини хвилі (батохромний зсув), але вони лише виявляють незначний вплив на положення смуги  $n \rightarrow \pi^*$  (у більшості випадків на зменшення довжини хвилі). Батохромний зсув К-діапазону спостерігається для похідних азобензену з одним р-замінником незалежно від його хімічної природи та для багатьох з двома замісниками [29]. Однак лише сильний донорний замісник, наприклад аміно-група, може спричинити накладення  $n \rightarrow \pi^*$  та  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуг. Інтенсивність поглинання К-діапазону також впливає заміщення. Для похідних азобензену, що містять донорні групи, з однаковими парами електронів, наприклад, диметиламіногрупа в р-положенні, спостерігається батохромний зсув ( $\lambda_{\max}$  410 нм) та високий коефіцієнт згасання ( $\epsilon=28\ 300$ ) для розчину бензену [30].

Азо-функціональні сполуки типу *псевдо-стильбен* характеризуються довгохвильовою смугою поглинання  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуги у видимому діапазоні. Завдяки інтенсивному поглинанню у діапазонах видимого світла азосполуки типу *псевдо-стильбен* зазвичай використовуються як барвники. Спектри таких хромофорних структур можуть демонструвати зворотну послідовність станів ( $n, \pi^*$ ) та ( $\pi, \pi^*$ ) на діаграмах енергетичних рівнів. Ця зворотність

енергетичних рівнів зумовлена зниженням енергії стану ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ), що може бути викликано push-pull-замісниками в молекулі азобензену. Наприклад, при введенні електрон-акцепторної групи  $\text{NO}_2$  у р-положення диметиламіноазобензену спостерігається батохромний зсув ( $\lambda_{\text{max}}$  445 нм) при  $\epsilon = 33\,500$  для його розчину в циклогексані [30]. Діапазон поглинання  $\pi \rightarrow \pi^*$  далі зміщується в полярних розчинниках. Через сильне перекриття смуг поглинання у видимому діапазоні точне положення переходів часто неможливо визначити. Збуджені стани у діапазоні видимого світла включають змішане перенесення заряду та  $n \rightarrow \pi^*$  збудження, а також збуджені  $\pi \rightarrow \pi^*$  стани. На взаємодію між ними відчутно впливають електронно-донорні/акцепторні замісники [31, 32].

Інтерес до класу азобензенів зумовлений їх транс-цис-транс ізомеризацією (Рис. 1.5) при опроміненні світлом на певній довжини хвилі [29].

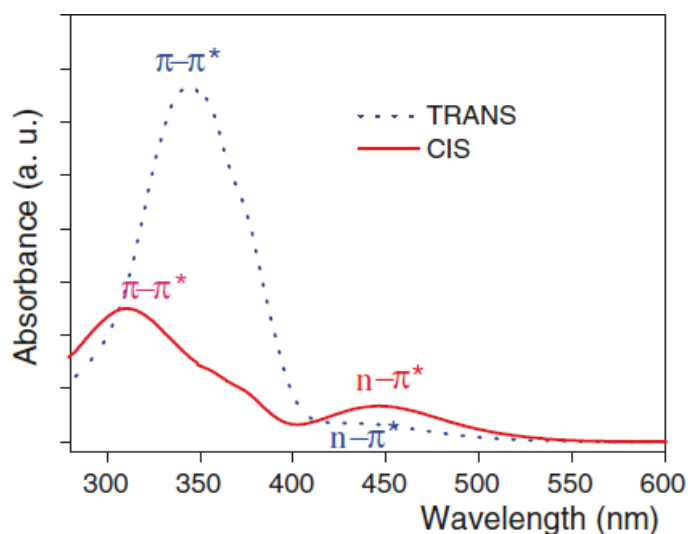


Рис. 1.2 Спектри поглинання ПММА з 4-ціано-4-алкілоксифзобенzenом в бічному ланцюзі.

Молекула в стабільній *транс*-(E)конформації може переходити в *цис*-(Z) під дією УФ-опромінення. Ці ізомери мають різну геометрію та дипольний момент, показують різні спектри поглинання. Транс-ізомер показує дві смуги поглинання, одна з яких у видимому діапазоні з низькою інтенсивністю –  $n \rightarrow \pi^*$  перехід – є результатом непланарної будови молекули (так як  $n \rightarrow \pi^*$

перехід є забороненим у планарній симетрії); інша високоінтенсивна смуга –  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехід – знаходиться в УФ-діапазоні. Під час проходження ізомеризації смуга  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу зсувається до більш високих енергій із зменшенням інтенсивності  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

#### **1.4 Нелінійно-оптичні властивості полімерних матеріалів із азосполуками**

Дослідження нелінійно-оптичних властивостей матеріалів пов'язані з пошуком середовищ для їх використання в оптоелектроніці як елементи з інтенсивним випромінюванням, а також перетворення частоти лазерного випромінювання. Серед досліджуваних матеріалів останнім часом значну увагу приділяють дослідженням полімерів. Варто відмітити, що увага, яка проявляється до полімерів із спряженими  $\pi$ -зв'язками (зокрема, сполуки поліфеніленвінілену та полівінілпіролідону) обумовлена наявністю делокалізованого електрону, що веде до збільшення дипольних моментів ряду переходів і, власне, до збільшення нелінійного відгуку. Залежність оптичного поглинання в плівках подібних матеріалів має нелінійний характер, демонструючи значні відхилення від закону Ламберта. Метою подібних досліджень є пошук матеріалів, які володіють нелінійно-оптичними властивостями та здатні витримувати пікові потужності лазерного випромінювання.

В даний час нелінійна оптика є областю фізики, що динамічно розвивається, і вирішує ряд важливих прикладних та інженерних завдань. Дослідження нелінійних оптичних процесів дає багато можливостей використання у фізиці і математиці, сприяє розвитку лазерної техніки, спектроскопії, фотоніки та оптоінформатики, а також знаходить багаточисельні застосування в таких галузях, як екологія та медицина.

Проблема простого одержання функціональних органічних молекул з високою НЛО активністю, високою термічною та хімічною стійкістю, а

також доброю прозорістю в області необхідної довжини хвилі залишається складною задачею [33].

Однією з найбільш швидко розвиваючих областей науки і технології є фотоніка – використання світла (фотонів) для обробки інформації так само, як в електроніці. Фотоніка грає важливу роль в телекомунікації, розробці оптичних суперкомп'ютерів. Для створення подібних систем потрібні матеріали з нелінійно-оптичними властивостями. При великих потужностях падаючого електромагнітного випромінювання, що випускається лазерами, відбувається взаємодія світла з речовиною в нелінійно-оптичних системах таким чином, що світло змінює властивості матеріалу, який, в свою чергу, змінює властивості світла [34, 35]. В даний час нелінійно-оптичні матеріали знаходять застосування у фізиці, хімії, біології, медицині, зв'язку та екології [36].

У перших досліджах С.І. Вавилова по вивченню оптичних характеристик середовища при великій інтенсивності світла були використані уранові скельця. До цього часу як нелінійно-оптичні матеріали найчастіше застосовувалися кристали або тонкі плівки. Вони повинні бути дуже чистими, однорідними і мати задану орієнтацію молекул. За допомогою нелінійно-оптичних пристроїв вдається плавно перебудовувати випромінювання лазера в широкому діапазоні частот. Обмеження в застосуванні кристалів пов'язані з тим, що вони непрозорі у багатьох діапазонах довжин хвиль. Крім того, під дією потужного лазерного випромінювання відбувається руйнування кристалів і погіршення їх оптичних властивостей [37].

Для генерації короткохвильових випромінювань використовують газоподібні нелінійні середовища, які володіють резонансними оптичними властивостями [36]. Низька концентрація частинок в газах в порівнянні з твердими тілами компенсується за рахунок багаторазових резонансних ефектів. У напівпровідниках, у яких один з розмірів можна порівняти з довжиною хвилі де Бройля в речовині, оптичні властивості середовища

залежать від потужності світлового потоку. Сильні оптичні нелінійності в напівпровідниках виникають за рахунок збудження світлом електронів і дірок, і використовуються для створення оптичних транзисторів [37].

Сучасні технології дозволяють створювати на основі полімерних матеріалів з нелінійно-оптичними властивостями надійні і недорогі електрооптичні пристрої. Синтезовано різні типи нелінійно-оптичних полімерів. Пошук нових нелінійно-оптичних полімерних матеріалів триває, причому проміжок часу від наукових розробок до їх комерційного використання, як правило, не перевищує 3-5 років. Такий помітний прогрес став можливим завдяки тому, що хіміки і фізики працюють в тісній співпраці.

Короткий огляд нелінійно-оптичних властивостей полімерів демонструє багате розмаїття явищ, що відбуваються при сильному збудженні макромолекул електричним полем світлової хвилі. Досягнення в дослідженні цих властивостей в поєднанні з можливостями сучасної технології створюють основу для розробки оптичних модуляторів і перемикачів, транзисторів, необхідних для конструювання оптичного комп'ютера.

Предметом вивчення нелінійної оптики є взаємодія електричних полів інтенсивного світла лазерів з електронами речовини [34-37]. Під дією вектора напруженості електричного поля  $\vec{E}$  світлової хвилі частинки середовища поляризуються і перетворюються в хиткі електричні диполі. Одиниця обсягу середовища набуває електричного моменту  $\vec{P}$ , що називається поляризацією середовища:  $\vec{P} = \chi \vec{E}$ ,  $\chi$  макроскопічна характеристика середовища, що називається діелектричною сприйнятливістю. При нелінійних коливаннях елементарних диполів середовища співвідношення між поляризацією середовища  $\vec{P}$  напруженістю електричного поля світлової хвилі стає нелінійним:

$$P = \chi E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots + \chi^{(m)} E^m \quad (1)$$

Коефіцієнти  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(m)}$  називаються нелінійними сприйнятливостями відповідного порядку. Індукована поляризація є джерелом випромінювання, а сприйнятливості характеризують величину відгуку. Величина сприйнятливості залежить від частоти прикладеного електромагнітного поля. При цьому виникають різноманітні оптичні ефекти: генерація оптичних гармонік, генерація сумарних частот та частот різниць. Макроскопічні величини сприйнятливості можна пов'язати з поляризованістю, що характеризує електричні властивості окремих молекул. Дипольний лінійний і нелінійний відгук молекули  $\vec{p}$  в зовнішньому електричному полі  $\vec{E}$  може бути записаний наступним чином:

$$p_i = \mu_i + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots, \quad (2)$$

де  $i, j, k$  і  $l$  – індекси для координат,  $\mu_i$  – постійний дипольний момент молекули і  $\alpha_{ij}, \beta_{ijk}, \gamma_{ijkl}$  – елементи тензора поляризації, квадратичної і кубічної гіперполяризації молекули відповідно. Наявність центру симетрії в молекулі призводить до зникнення величин  $\mu$  і  $\beta$ , і такі молекули не володіють нелінійно-оптичними властивості другого порядку (в дипольному наближенні) [34-37].

Фізична природа нелінійності матеріалів визначається природою потенціалу, який обмежує рух електронів. При великих значеннях напруженості електричного поля світлової хвилі коливання елементарних диполів середовища набувають великої амплітуди і стають нелінійними. В органічних барвниках (хромофорах) потенціал взаємодії заряду з остовом ангармонічний, і ці сполуки мають нелінійно-оптичними характеристики.

На нелінійно-оптичні властивості матеріалів впливають такі чинники: ефект різних хромофорів, послідовність чергування одинарних і подвійних зв'язків, внесок коливань атомів і донорно- акцепторних замісників. Необхідно також ураховувати вплив середовища. Для розчинів молекул можна виміряти фактор  $F$ , що характеризує нелінійно-оптичні властивості

хромофору. Відповідно до моделі орієнтованого газу, для поляризації оптичного променя, паралельної напрямку електричного поля,  $F$  може бути представлений як сума двох вкладів:

$$F(\omega) = \frac{\mu_g^2 \Delta\alpha(\omega)}{kT} + 9f_\omega \mu_g \beta_z^{EO}(\omega), \quad (3)$$

де  $\mu_g$  – дипольний момент молекули в основному стані,  $\Delta\alpha(\omega)$  – лінійна анізотропія молекулярної поляризації,  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – абсолютна температура,  $\beta_z^{EO}(\omega)$  – векторна частина динамічної квадратичної поляризації вздовж осі  $z$ , обраної вздовж напрямку вектора дипольного момента основного стану  $\mu_g$ , і  $f_\omega$  – поправка локального поля для циклічної частоти лазера  $\omega$ . Лінійна анізотропія поляризації  $\Delta\alpha$  визначається як

$$\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}, \quad (4)$$

де символи  $\parallel$  і  $\perp$  відносяться до орієнтації, відповідно паралельної і перпендикулярної осі  $z$ . Як видно з рівняння (3),  $F$  залежить від молекулярних параметрів  $\mu_g$ ,  $\Delta\alpha$  і хромофорів.

Перший член в рівнянні (3) представляє внесок в  $F$  орієнтуючого показника заломлення, що виникає через здатність хромофора орієнтуватися уздовж внутрішнього електричного поля при кімнатній температурі, другий викликаний електрооптичним ефектом.

Часто для різних хромофорів порівнюють величину відтворення  $\mu_g \beta_z$ . Для досягнення більших величин кубічної гіперполяризації необхідно, щоб в молекулі існували низько лежачі електронні переходи, що характеризуються великою силою осциляторів, і електронні переходи, пов'язані з сильною зміною дипольного моменту між основним і збудженим станом. Молекули з внутрішньомолекулярним переносом заряду мають цікаві нелінійно-оптичні властивості. Ці сполуки, що складаються з донорних і акцепторних кінцевих груп, взаємодіючих через систему сполучення, мають більшу кубічну гіперполяризацію. Загальна унікальна властивість цього класу сполук

полягає в наявності електрон-фононої взаємодії. Через таку взаємодію вже не можна розділити рух ядер (фононів) і електронів. Таким чином, при деформації електронної хмари індукується перебудова ядер і, навпаки, коливання ядер призводять до поляризації електронного заряду. Для того щоб отримати асиметричний розподіл зарядів і створити матеріали з великою нелінійністю другого порядку, використовуються різні пов'язані структури з приєднаними донорами і акцепторами. Шляхом зміни донорів і акцепторів електронів типу  $\pi$  сполученого містка або його довжини синтезовані нові хромофори. Вони мають суттєву нелінійно-оптичну активність, високу гіперполяризацію та термостабільність [34-38].

Оптимізація нелінійно-оптичних властивостей полієнів може бути виконана на основі моделі гіперполяризації. У цій моделі основний і перший збуджені стани розглядаються як лінійні комбінації двох граничних резонансних форм молекули, нейтральної (N) і іонної (Z) форм (рис. 1.6). Тому відносна маса нейтральної та іонної хвильових функцій, яка входить в опис основного і першого збуджених станів, стає єдиним параметром, керуючим поляризацією. В рамках цієї моделі можна показати, що електронні і коливальні гіперполяризації тісно пов'язані. Цей підхід успішно застосовувався для визначення шляхів синтезу високоефективних нелінійно-оптичних хромофоров і розуміння їх фізичних властивостей. Як хромофори зазвичай використовують молекули бензолу або стильбену, що містять систему ароматических  $\pi$ -електронів з електродонорними і електроакцепторними замісниками, такими, як аміногрупи і нітрогрупи.

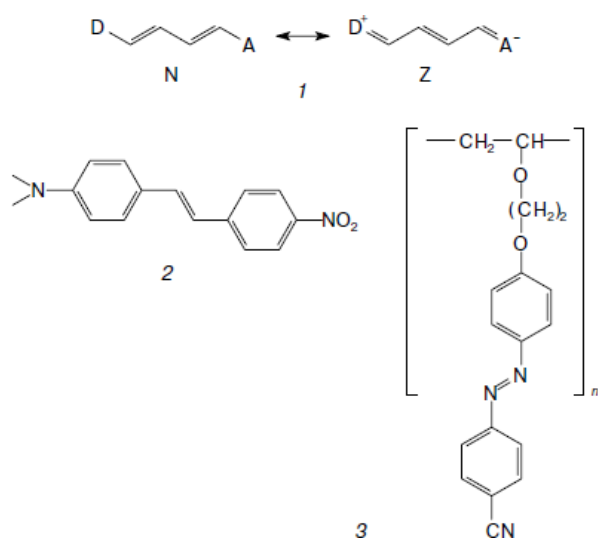


Рис. 1.3 Нейтральна (N) та іонна (Z) форми молекули донорно-акцепторного полієну (1); молекула 4-N,N-диметиламіно-4'-нітrostильбену (2); полі-метилілвініловий ефір з хромофором 4-ціано-4'-алкоксиазобензолом в бічному ланцюзі (3)

Наприклад, молекула 4-N,N-диметиламіно-4'-нітrostильбену містить систему сполучених зв'язків у вигляді полієнового ланцюжка і володіє внутрішньомолекулярним комплексом переносу заряду (див. рис. 1.3). Ця молекула сильно поляризована, оскільки на різних її кінцях знаходяться донорна N-метильна група і сильна акцепторна NO<sub>2</sub>-група. Недостатньо вивчено фотостабільність хромофорів, тобто реакцію розкладу, індуковану поглинутим фотоном. Тим часом в оптичних пристроях, що працюють з фотонами, цей фактор істотно обмежує час життя компонентів.

Коефіцієнти  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , ...,  $\chi^{(m)}$  у формулі (1) залежать від властивостей речовини. При певній симетрії частинок середовища, в якій поширюється світло, окремі коефіцієнти можуть звернутися в нуль.

Матеріали, які не володіють центром симетрії і мають орієнтовані диполі, можна використовувати для генерації другої гармоніки (ГДГ), показувати електрооптичні ефекти. Наприклад, в п'єзоелектриках (це речовини що змінюють свої розміри при подачі до них електричного поля, і навпаки при стисненні яких на певних точках їхніх поверхонь виникає електричне поле) центр симетрії відсутній як на молекулярному, так і на макроскопічному рівні.

Кристали деяких несиметричних органічних молекул відносяться до просторових груп, які мають центр симетрії, і подібні матеріали не мають нелінійно-оптичних властивостей другого порядку (в дипольному

наближенні) [35]. У центросиметричних кристалах можливі тільки нелінійно-оптичні процеси третього порядку. Для досягнення макроскопічної асиметрії застосовується поляризація в електричному полі, самовпорядкування молекул і тонкі плівки. Одним з широко поширених методів одержання несиметричних матеріалів є використання полярних полімерів. Якщо полярну речовину розчинити в полімері, що знаходиться при температурі вище температури склування  $T_g$ , коли він показує високоеластичні властивості, і помістити в потужне електричне поле, то відбувається орієнтація диполів в напрямку поля. Після охолодження полімеру при включеному електричному полі до температури склування, коли рух молекул хромофора загальмований, певна орієнтація диполів зберігається після відключення електричного поля і виходить несиметричний матеріал з нелінійно-оптичними властивості другого порядку.

Загальна проблема при використанні полімерних матеріалів з нелінійно-оптичними властивостями пов'язана з втратою орієнтації нелінійно-оптичного хромофора з часом. Це викликано досить високою рухливістю хромофора і матриці, коли хромофор просто розчинений в полімері. Велике значення має взаємодія між молекулою хромофора і макромолекулою полімеру, наприклад за допомогою водневих зв'язків. Утворення водневих зв'язків покращує розчинність хромофора, перешкоджає агрегації молекул і збільшує нелінійний відгук на порядок. Для стабілізації оптичної анізотропії необхідно обмежити рухливість орієнтованих хромофорів. Це досягається шляхом впровадження хромофора частково або повністю в скелет полімерів. У цьому випадку немає необхідності прикладати зовнішнє електричне поле, а хромофори можуть бути організовані несиметричним чином як бічні групи полімерів з жорстким скелетом. Фазового поділу не відбувається, і такі матеріали володіють високими нелінійно-оптичними характеристиками [34-38].

Асиметричні молекули, що мають нелінійно-оптичні властивості другого порядку, можна ввести в полімерний ланцюг. У тонких плівках

відбувається самовпорядкування макромолекул. Гіперполяризація таких полімерних з'єднань виявляється набагато більшою, ніж у відповідних хромофорів. Це пов'язано з тим, що хромофор введений в полімерний ланцюг таким чином, що кожен хромофор дає когерентний внесок в гіперполяризацію полімеру. Можна показати, що сприйнятливості другого порядку залежить від статичного дипольного моменту хромофора  $\mu$ , числа молекул хромофора, векторної частини гіперполяризації хромофора в полімерній матриці  $\beta_z$  і величини напруженості зовнішнього електричного поля  $\vec{E}$ . До теперішнього часу синтезовані полімери з нелінійно-оптичними властивостями, що містять хромофор в бічному ланцюзі: поліметилметакрилати, поліалкілвінілові етери, полістироли, полііміди і поліакриламід [38].

Оскільки електрооптичні пристрої повинні працювати протягом тривалого часу при підвищених температурах, проблемам термостабільності полімерних нелінійно-оптичних матеріалів приділяється особлива увага [38]. Для того щоб запобігти дезорієнтацію хромофорів в полімерних системах з часом, можна після поляризації в зовнішньому полі проводити зшивання полімерних ланцюгів або використовувати полімери з високою температурою склування. Обидва методи дають задовільні результати і покращують тимчасову стабільність нелінійно-оптичних властивостей.

Для надшвидкісних оптичних перемикачів потрібні матеріали з високими величинами сприйнятливості третього порядку  $\chi^{(3)}$ , низькими оптичними втратами, малим часом відгуку, високою хімічною і оптичною стабільністю. Нелінійність третього порядку, яка веде до генерації третьої гармоніки або залежності показника заломлення від інтенсивності, може проявлятися в будь-якому матеріалі і не мати обмежень за симетрією. Дослідження ефектів третього порядку представляє інтерес, оскільки залежність показника заломлення і коефіцієнта поглинання від інтенсивності світла дозволяє контролювати поширення світла оптичними способами і

обробляти оптичний сигнал. Парні полімери є важливим класом нелінійно-оптичних матеріалів. Вони мають надзвичайно великі величини сприйнятливості  $\chi^{(3)}$  [38].

Виявлено лінійну залежність нелінійно-оптичних властивостей полімерів від довжини сполученого ланцюга, причому для досить великих ланцюгів відбувається насичення поляризованості першого, другого і третього порядків.

Нелінійно-оптичні процеси в органічних матеріалах зазвичай відбуваються протягом дуже малих часових проміжків (близько пікосекунд), а величини сприйнятливості третього порядку  $\chi^{(3)}$  мають значення на порядок менші, ніж це необхідно для застосування в практичних пристроях.

Особливий інтерес представляють фотореактивні нелінійно-оптичні полімери [37, 38]. Давно відомо, що під дією світла відбувається реакція полімеризації і зшивання багатьох полімерних матеріалів. Традиційне затвердіння використовує однофотонне ініціювання. У цьому випадку світло сильно поглинається матеріалом і не може проникати на великі відстані. Така технологія обмежена покриттями або тонкими плівками. Введення в полімер хромофора, який під дією двох інфрачервоних фотонів індукує ультрафіолетове або видиме випромінювання, дозволяє світлу проникати в глиб полімеру і зшивати епоксидні або акрилові полімери товщиною більше одного сантиметра. Зміною складу композиційних матеріалів вдається досягати оптимальних фізичних властивостей: фоточутливості, фотопровідності та електрооптичного відгуку. Подібні композиційні матеріали перспективні для створення голографічних запам'ятовуючих пристроїв.

## РОЗДІЛ II. Експериментальна частина

### 2.1 Очистка реагентів та розчинників

#### Н-Гексан

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

#### Азо-біс-ізобутиронітрил

Азо-біс-ізобутиронітрил розчиняли при нагріванні в етиловому спирті до одержання насиченого розчину. Гарячий розчин фільтрували. Кристали, які випадали з розчину відфільтрували і сушили в вакуумі при кімнатній температурі.  $T_{\text{пл}} = 103\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### Метилметакрилат

Для очистки від гідрохінону і метакрилової кислоти ММА промивали 3 рази 5 % розчином соди (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 при температурі не вище  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $T_{\text{кип}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C} / 760\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,4140$ .

#### Тетрагідрофуран

Для очистки від перекисів, розчинник кип'ятили з 0,5% суспензією  $\text{CuCl}$  в тетрагідрофурані протягом 30 хв, після цього переганяли. Висушували розчинник над гранулами  $\text{KOH}$  при кип'ятінні зі зворотнім холодильником, після цього переганяли над гідридом кальцію.  $T_{\text{кип}} = 66\text{ }^{\circ}\text{C} / 760\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,406$ .

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

Триетиламін – 99,5 %,  $T_{\text{кип}} = 88,8$ ,  $n_D^{25} = 0,726$ .

Бензоїлхлорид – 99%,  $T_{\text{кип}} = 179,3$ ,  $n_D^{25} = 1,1$ .

## 2.2 Методика синтезу допоміжних речовин

### *Хлорангідрид метакрилової кислоти (ХМАК)*

В колбу на 500 мл поміщають 85 мл метакрилової кислоти (1 моль), гідрохінон та 255 мл бензоїлхлориду (2 моль). Суміш нагрівають на масляній бані до слабкого кипіння і відганяють хлорангідрид метакрилової кислоти досягненні пари 100°C. Сирий ХМАК переганяють із колби з дефлегматором, збираючи фракцію ( $T_{\text{кип}} = 95-97$  °C) в колбочки з деякою кількістю гідрохінона. Вихід 70-73 г (68-70 %).

## 2.3. Синтез похідних 5-азо-8-гідроксихіноліну

Вихідні сполуки – 8-гідроксихінолін (1), 4-метоксианілін (а), 4-метиланілін (b), анілін (c), 4-нітроанілін (d), нітрит натрію – використовувалися без подальшого очищення.

*Загальна методика синтезу 5-азо-8-гідроксихіноліну* була опублікована раніше [39-42]. Ароматичний амін (**1-4**) (35 ммоль) розчиняють у HCl/H<sub>2</sub>O (1:1) (30 мл) при охолодженні 0-5 °C та перемішуванні. Нітрит натрію (35 ммоль) розчиняють у 30 мл води. Потім розчин NaNO<sub>2</sub> по краплях додають до попередньо приготовленого гідрохлориду аміну. Утворену сіль діазонію витримують протягом 1 год при перемішуванні на льодяній бані. Відповідну кількість (35 ммоль) 8-гідроксихіноліну розчиняють у 200 мл етанолу та 50 мл 10% розчину NaOH (водн.) та перемішують при охолодженні. Через 30 хв розчин солі діазонію прикачують повільно до 8-гідроксихіноліну. Перемішування залишають протягом 1-2 год, контролюючи рН  $\approx 10-11$  та додаючи 10% розчин NaOH. По закінченню реакції рН реакційної суміші доводять до 4-5. Потім осад, що утворився, фільтрують на лійку Бюхнера.

Перекристалізують з EtOH або суміші CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>3</sub>OC<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, отримуючи (Схема 2.1):

**5-[(E)-(4-метоксифеніл)діазеніл]хінолін-8-ол (азо1).** Вихід 81%. T<sub>пл</sub> = 178-180 °C. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 500 MHz) δ, ppm: 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.10 (d, 2H, ArH), 7.46 (d, 1H, ArH), 7.92-7.98 (m, 4H, ArH), 9.06 (d, 1H, ArH), 9.54 (d, 1H, ArH).

**5-[(E)-(4-метилфеніл)діазеніл]хінолін-8-ол (азо2).** Вихід 79%. T<sub>пл</sub> = 188-189 °C. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 500 MHz) δ, ppm: 2.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.37 (d, 2H, ArH), 7.41 (d, 1H, ArH), 7.87 (d, 2H, ArH), 7.93 (t, 1H, ArH), 8.00 (d, 1H, ArH), 9.06 (d, 1H, ArH), 9.54 (d, 1H, ArH).

**5-[(E)-фенілдіазеніл]хінолін-8-ол (азо3).** Вихід 90%. T<sub>пл</sub> = 174-177 °C. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 500 MHz) δ, ppm: 7.11 (d, 1H, ArH), 7.48 (d, 1H, ArH), 7.57 (d, 2H, ArH), 7.70 (t, 1H, ArH), 7.93 (d, 2H, ArH), 8.00 (d, 1H, ArH), 8.91 (d, 1H, ArH), 9.26 (d, 1H, ArH).

**5-[(E)-(4-нітрофеніл)діазеніл]хінолін-8-ол (азо4).** Вихід 58%. T<sub>пл</sub> = 272-274 °C. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400 MHz) δ, ppm: 7.28 (d, 1H, ArH), 7.67 (dd, 1H, ArH), 8.06 (d, 2H, ArH), 8.13 (d, 1H, ArH), 8.38 (d, 2H, ArH), 8.89 (d, 1H, ArH), 9.29 (d, 1H, ArH).

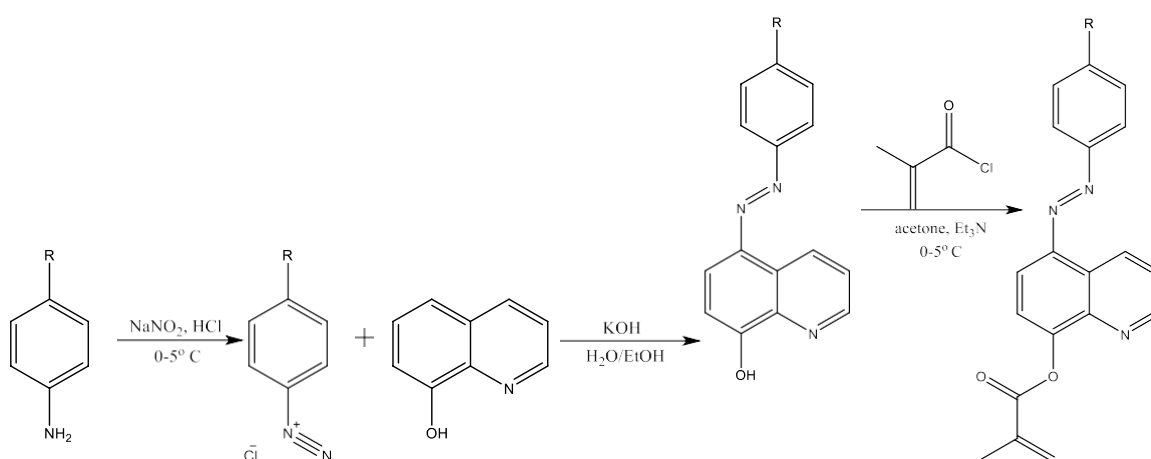


Схема 2.1 Загальна схема синтезу похідних 5-азо-8-гідроксихіноліну та мономерів на їх основі

## 2.4. Синтез метакрильних похідних на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну

Метакрилові мономери на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну були синтезовані за методикою [43]. Похідні 5-азо-8-гідроксихіноліну (**азо1-азо4**) розчиняють 50 мл ацетону або тетрагідрофрану (ТГФ) та додають 3 екв триетиламіну. Суміш витримують при постійному перемішуванні на льодяній бані (0-5 °С). Потім прикапують 2 екв хлорангідриду метакрилової кислоти. Реакційну суміш залишають перемішуватися протягом 4-5 год, утворення продукту контролюють методом ТШХ (елюент – ацетон:гексан:бензол (3:5:7)). Після закінчення реакційну суміш висаджують на лід, осад відфільтровують та промивають великою кількістю води. Перекристалізацію проводять з суміші толуол:гексан (1:1 або 1:2) та отримують:

**5-[(E)-(4-метоксифеніл)діазеніл]хінолін-8-іл 2-метоксипроп-2-еноат (M1).** Порошок оранжевого кольору, вихід 73%.  $T_{\text{пл}} = 152-153$  °С.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ; 400 MHz)  $\delta$ , ppm: 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.91 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.99 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=), 6.43 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=), 7.18 (d, 2H, ArH), 7.72 (m, 2H, ArH), 7.91 (d, 1H, ArH), 8.07 (d, 2H, ArH), 9.02 (d, 1H, ArH), 9.29 (d, 1H, ArH).

**5-[(E)-(4-метилфеніл)діазеніл]хінолін-8-іл 2-метилпроп-2-еноат (M2).** Яскраво-оранжеві голчасті кристали, вихід 78%.  $T_{\text{пл}} = 125-126$  °С.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ; 500 MHz)  $\delta$ , ppm: 2.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.00 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=), 6.43 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=), 7.44 (d, 2H, ArH), 7.74 (m, 2H, ArH), 7.92 (d, 1H, ArH), 7.98 (d, 2H, ArH), 9.03 (d, 1H, ArH), 9.30 (d, 1H, ArH).

**5-[(E)-фенілдіазеніл]хінолін-8-іл 2-метилпроп-2-еноат (M3).** Порошок оранжевого кольору, вихід 51%.  $T_{\text{пл}} = 128-129$  °С.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ; 500 MHz)  $\delta$ , ppm: : 2.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.01 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=), 6.43 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=), 7.64 (m, 3H, ArH), 7.75 (m, 2H, ArH), 7.95 (d, 1H, ArH), 8.07 (d, 2H, ArH), 9.04 (d, 1H, ArH), 9.31 (d, 1H, ArH).

#### **5-[(E)-(4-нітрофеніл)діазеніл]хінолін-8-іл 2-метилпроп-2-еноат (M4).**

Яскраво-оранжеві голчасті кристали, вихід 56%.  $T_{пл} = 198-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ; 500 MHz)  $\delta$ , ppm: 2.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.02 (s, 1H,  $\text{CH}_2=$ ), 6.44 (s, 1H,  $\text{CH}_2=$ ), 7.80 (m, 2H, ArH), 8.05 (d, 1H, ArH), 8.27 (d, 2H, ArH), 8.46 (d, 2H, ArH), 9.06 (d, 1H, ArH), 9.34 (d, 1H, ArH).

#### **2.5. Методика дилатометричного дослідження кінетики радикальної термоініційованої полімеризації**

Дилатометричний метод базується на вимірюванні об'єму реакційної суміші під час полімеризації мономерів. Утворення полімеру пов'язано із збільшенням густини і, відповідно, із зменшенням об'єму реакційної суміші, яке проходить по мірі перетворення мономеру в полімер.

Дилатометр об'ємом близько 3,5 мл (константа дилатометра 0,0111 мл – одна поділка катетометра) виготовлений з термостійкого скла калібрували заздалегідь. Відкалібрований дилатометр вміщували в «сорочку», що була термостатована та з'єднана з ультратермостатом УТ-15 (термостатуюча рідина – дистильована вода). Нестабільність робочої температури не перевищувала  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Температура води в сорочці, контролювалась за допомогою термометру типу ТЛ-6 з точністю до  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  з врахуванням поправки, що вказана в атестаті. Виміри контракцій робили за допомогою катетометру «КМ-6» з точністю до 0,001мм. Виміри часу робили за допомогою секундоміру. Похибка вимірювань за 30 хвилин не перевищувала 1 секунди.

У пікнометрі на 3,5 мл готували розчин мономеру, куди вміщували 0,35 г мономеру та 1% від маси мономеру ініціатора (АІБН). При  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  вміст пікнометру доводили до риски ДМФА. Розчин за допомогою довгої скляної лійки переносили в дилатометр. Дилатометр приєднували до вакуумного насосу та до балону з аргоном через трьохходовий кран, вміст дилатометру

спочатку вакуумували, а потім заповнювали аргоном. Даний процес проводили тричі.

Підготовлений дилатометр термостатували при 20 °С і брали за допомогою катетометру відрахунок за меніском та найближчою рисою. Після цього дилатометр вставляли у сорочку, що термостатувалась, з необхідною робочою температурою та за допомогою катетометру спостерігали за розширенням розчину в дилатометрі. Коли стовпчик рідини зупинявся, включали секундомір. Відрахунки проводили через певні інтервали часу (в залежності від розміру контракції).

Після останнього відрахунку дилатометр виймали з сорочки та переносили в крижану воду. Вміст дилатометру кількісно переносили в стакан з осаджувачем. Осад відстоювали, фільтрували через завчасно зважений скляний фільтр (16 пор) та сушили у вакуум-сушильній шафі при 40 °С до постійної ваги. За виходом полімеру, який визначили гравіметрично, далі вели розрахунок конверсії в часі експерименту [44].

## **2.6. Методика термоініційованої радикальної кополімеризації мономерів на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну з метилметакрилатом**

Кополімеризацію мономерів на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну з метилметакрилатом проводили в 10% розчинах ДМФА при 80°C протягом 48 год в атмосфері аргону з 1% АІБН [45, 46]. Полімеризат висаджували у метанол або етанол. Сушили під вакуумом протягом доби. Будову доведено  $^1\text{H NMR}$ .

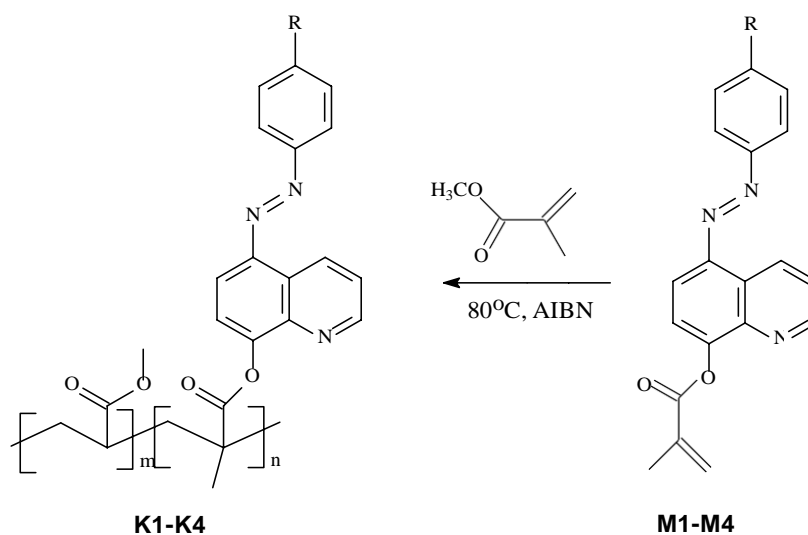


Схема 2.2 Загальна схема кополімеризації

## 2.7. Приготування плівок на основі полімерів

Техніку «спін-коатінгу» [47] (рис. 2.1) було використано для приготування тонких плівок азохінолінвмісних полімерів з контролем товщини, на скляній підкладці ВК7. Поливали полімерні плівки з 10% мас. розчину полімеру в 1,2-дихлоретані (швидкість обертання – 1000 об/хв). Перед нанесенням на скляну підкладку розчин фільтрували через мембранний фільтр з пористістю 400 нм. Одразу після поливу плівки витримували в вакуумній шафі при 50°C протягом 180 хвилин, щоб виключити будь-які залишки розчинника.

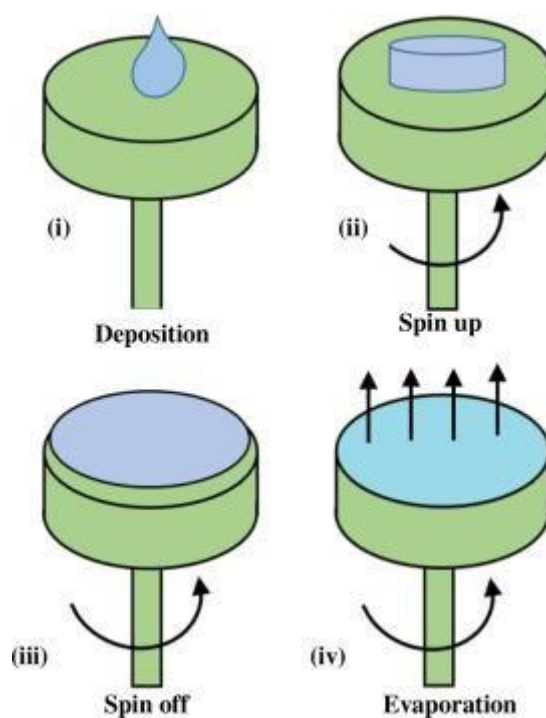


Рис. 2.1 Принцип формування плівок за методом «спін-коатін».

## 2.8. Методика дослідження фотохімічних процесів

Фотохімічні дослідження 5-азохінолінвмісних полімерів проводили за допомогою УФ-спектроскопії. Розчини полімерів у ТГФ та тонкі плівки полімерів на склі опромінювали в стандартних паронепроникних кюветах товщиною 1 см за допомогою лампи RR-818 (36W,  $\lambda = 365$  нм).

Спектри поглинання для полімерів **P1-P4** було знято на спектрофотометрі Varian Cary-50 UV/VIS/NIR при 293 К в діапазоні довжин хвиль 200-600 нм.

За змінами максимумів інтенсивностей поглинання на певних довжинах хвиль в часі опромінення УФ світлом будували залежність  $\ln[(A_0 - A_{\text{фсс}})/(A_t - A_{\text{фсс}})]$  від часу опромінення, за tg кута нахилу кривої знаходили значення константи швидкості реакції  $K_{t-c}$  та час напівперетворення  $\tau_{0,5}$  (Рис. 3.5).

## РОЗДІЛ III. Обговорення результатів

Полімери, призначені для використання як полімерні матриці, повинні мати гарну термічну і хімічну стабільність, низьке оптичне поглинання, добру розчинність в розчинниках, які застосовуються під приготування плівок, і плівкотвірними властивостями, а також мати достатньо високу температуру склування, що необхідно для релаксаційної стійкості орієнтуючого порядку НЛО хромофорів, введених в їх склад [48-50]. Як матриці найчастіше використовуються такі полімери, як поліметилметакрилат (ПММА) і його кополімери, полістирол (ПС), епоксидні полімери, поліуретани, поліаміди, полііміди, різні поліефіри [49-51]. Вибір полімерної матриці обумовлений як способом введення хромофорів в матрицю, так і умовами експлуатації НЛО матеріалів. Існують два принципово різні підходи до введення хромофорів в полімер. Перший з них полягає в створенні композиційного матеріалу, де хромофор, будучи дисперсною фазою, вводиться в полімерну матрицю як гість. У другому випадку хромофор вводиться в полімерний ланцюг за допомогою ковалентного зв'язування і може перебувати як в основному, так і в бічному ланцюзі полімеру. Залежно від способу введення хромофорів фізико-хімічні властивості полімерної матриці можуть змінюватися.

### **3.1 Дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилових мономерів на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну**

З метою дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилових мономерів М1-М4 на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну вивчали кінетику їх термоініційованої гомополімеризації у 10-% розчинах дилатометричним методом в умовах, що були обрані як стандартні: як розчинник

використовували ДМФА, ініціатор – АІБН, температура – 80 °С, в атмосфері аргону.

Кінетичні дослідження показали, що нові азохінолінвмісні мономери не здатні до термоініційованої радикальної гомополімеризації.

### **3.2. Кополімеризація метакрилових мономерів на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну з метилметакрилатом**

Оскільки метилметакрилат є пасивним оптичним матеріалом, в якому відсутнє розсіювання, є оптимальна температура склування  $T_{\text{скл}}$ , яка значним чином впливає на релаксаційні процеси в полімері, тому його було обрано для кополімеризації із мономерами на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну.

Для того, щоб створити оптимальні зразки для дослідження нелінійно-оптичної сприйнятливості другого та третього порядків, а саме щоб характеристики кополімерів ( $T_{\text{скл}}$ , час релаксації) підходили для експерименту і подальшого дослідження НЛО властивостей було синтезовано кополімери з вихідними співвідношеннями мономерів 1:3, де 1 моль азохінолінвмісних мономерів та 3 або 1 моль ММА відповідно.

### **3.3 Фотохімічні дослідження метакрилових полімерів на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну**

Однією з найбільш важливих ознак азобензенів є те, що азобензени існують у двох формах і мають здатність до оборотної фотоізомеризації між термічно стабільною транс-формою і мета-стабільною цис-формою. Реакція ізомеризації призводить до структурних змін конфігурації азобензену і суттєво впливає на його спектральні і фізичні властивості. Це ключ до унікальних оптичних і фотомеханічних ефектів, що спостерігаються у матеріалах на основі азобензену [52, 53].

Спектри поглинання для полімерів **P1-P4** у розчині тетрагідрофурану (ТГФ) показують характерні смуги поглинання транс-форми, що вказує на те, що хромофори азобензену перебувають у своїй термодинамічно найбільш стійкій транс-конфігурації. Спектри демонструють слабку смугу поглинання у видимій області близько 450 нм, що відповідає  $n-\pi^*$  переходу. Довгохвильова смуга поглинання (ДХСП) близько 362 нм та 366 нм для зразків **P3** і **P2**, і приблизно при 376 нм та 381 нм для **P1** та **P4**, що відповідає симетрії дозволеного переходу  $\pi-\pi^*$ . Введення таких замісників у бензенове кільце азофрагменту, як метокси-група (**P1**) та нітро-група (**P4**), призводить до батохромного зсуву максимумів поглинання, у порівнянні із незаміщеним **P3**.

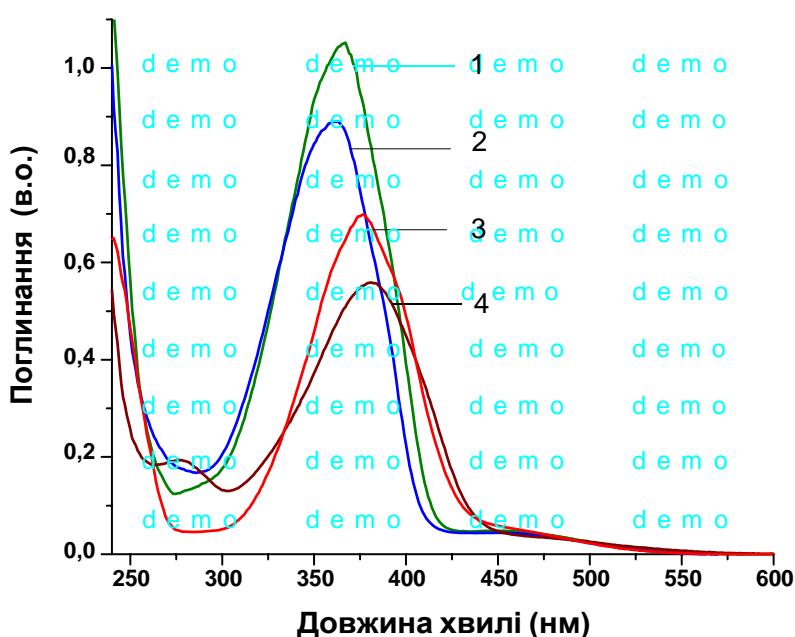


Рис. 3.1. Нормалізовані спектри поглинання розчинів полімерів у ТГФ:

1 – K2, 2 – K3, 3 – K1, 4 – K4

Азобензен та його похідні можуть ефективно переходити з *транс*-конформації до *цис*-конформації при поглинанні світла відповідної довжини хвилі. Вцілому, транс-форма є найбільш стійкою термодинамічною конформацією, а фотоіндукований перехід до цис-форми характеризується високими квантовими виходами.

Загалом, на продуктивність «перемикання» азобензену з однієї форми в іншу впливають різні замісники та хімічне середовище (наприклад, розчинники, полімерна матриця та температура) [54-57].

При опроміненні розчинів полімерів **K1-K4** світлом на довжині хвилі 365 нм спостерігалася реакція *транс-цис*-фотоізомеризації, яка проявлялася в характерних спектральних змінах, показаних на рисунку 3.2-3.5.

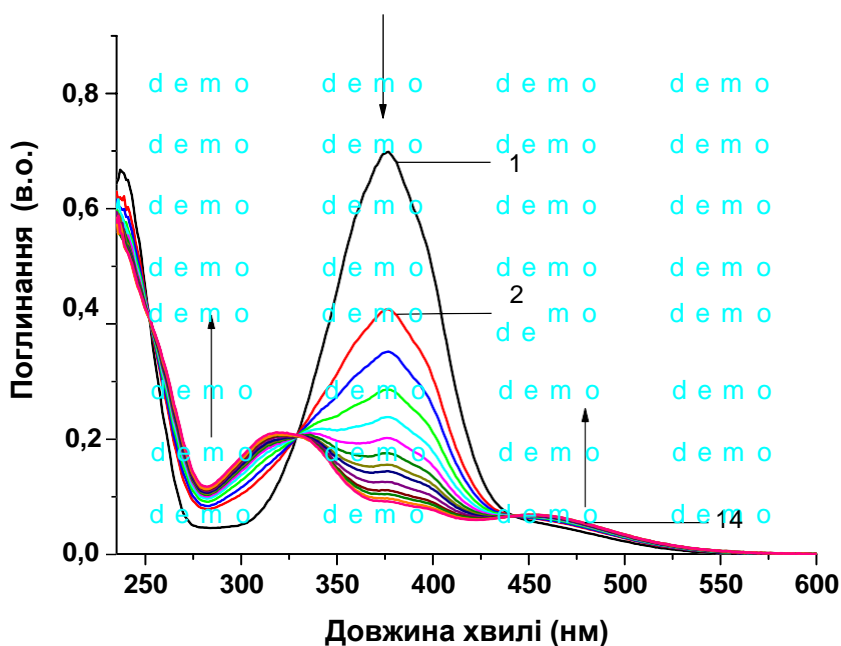


Рис. 3.2 Спектри поглинання розчину полімеру **K1** в ТГФ під час опромінення на довжині хвилі 365 нм: 1 – 0 с, 2-14 – 1 с-28 с

*Транс-цис*-ізомеризація є однією з найважливіших властивостей ароматичних азосполук. Відомо, що *транс-цис*-ізомеризація азобензенових сполук проходить під дією світла, і вона повністю зворотна [58].

Фотоіндукована *транс-цис*-ізомеризація розчинів полімерів **K1-K4** супроводжується збільшенням оптичної густини в межах 410-550 нм, що є характерним для  $n-\pi^*$  переходу, та зменшенням ДХСП в межах 325-410 нм, що підтверджує  $\pi-\pi^*$  перехід, відповідно (Рис. 3.2-3.5, стрілками показано відповідні спектральні зміни).

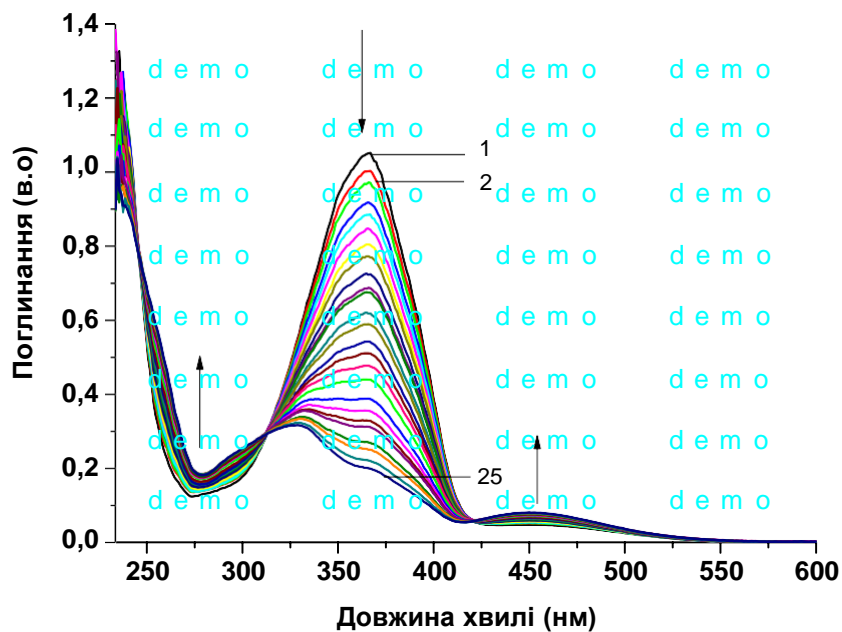


Рис. 3.3 Спектри поглинання розчину полімеру **K2** в ТГФ під час опромінення на довжині хвилі 365 нм: 1 – 0 с, 2-25 – 1 с-43 с

Процес фотолізу супроводжується появою чітких ізобестичних точок при 330 нм та 442 нм для **K1**, 312 нм та 420 нм для **K2**, 306 нм та 417 нм для **K3**, 328 нм та 441 нм для **K4**, що також свідчить про проходження реакції транс-цис ізомеризації.

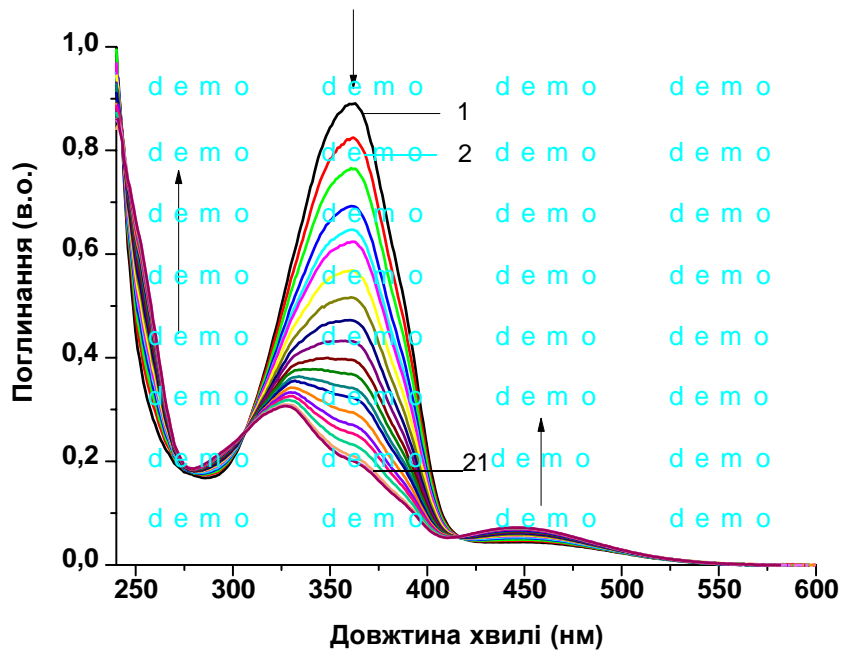


Рис. 3.4 Спектри поглинання розчину полімеру **К3** в ТГФ під час опромінення на довжині хвилі 365 нм: 1 – 0 с, 2-21 – 1 с-92 с

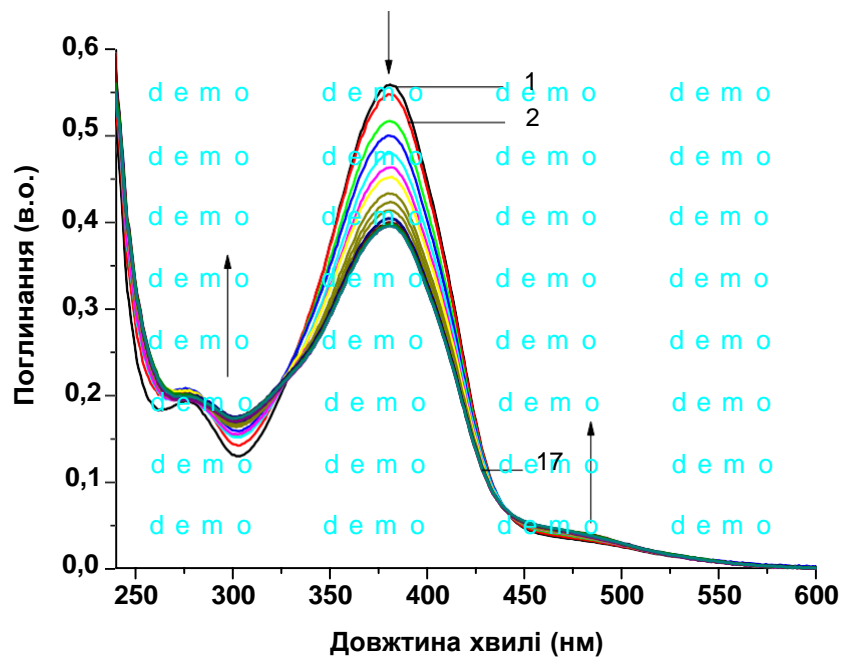


Рис. 3.5 Спектри поглинання розчину полімеру **К4** в ТГФ під час опромінення на довжині хвилі 365 нм: 1 – 0 с, 2-17 – 1 с-165 с

Кінетику фотоізомеризації визначали згідно рівняння:

$$\ln[(A_0 - A_{\text{фсс}})/(A_t - A_{\text{фсс}})] = kt$$

де  $A_0$  – оптична густина до опромінення,  $A_t$  – оптична густина після опромінення при  $t$  та  $A_{\text{фсс}}$  – оптична густина фотостационарного стану [59, 60].

Для визначення часу напівперетворення ( $\tau_{0,5}$ ) спочатку знаходили константи швидкості *транс-цис*-ізомеризації. Константи швидкості  $k_{t-c}$  фотоізомеризації визначали за тангенсом кута нахилу логарифмічної залежності  $\ln[(A_0 - A_{\text{фсс}})/(A_t - A_{\text{фсс}})]$  від часу опромінення (Рис.3.6). Часи напівперетворення було обраховано за формулою:

$$\tau_{0,5} = \ln 2 / k_{t-c}$$

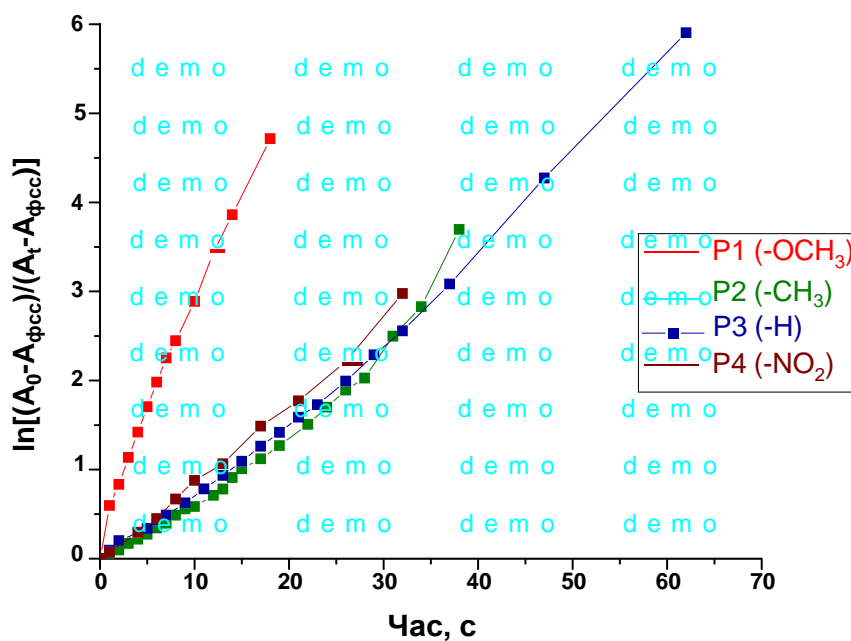


Рис. 3.6 Залежність  $\ln[(A_0 - A_{\text{фсс}})/(A_t - A_{\text{фсс}})]$  від часу опромінення розчинів полімерів **K1-K4** в тетрагідрофурані під дією опромінення на довжині хвилі 365 нм

Слід зазначити, що отримані таким чином константи швидкості (та часи напівперетворення) не є константами швидкості елементарного фотопроцесу, а є безпосередньо характеристиками швидкості зникнення *транс*-ізомеру за даних експериментальних умов опромінення (інтенсивності, температури та довжини хвилі опромінення).

Розраховані значення констант швидкостей фотоізомеризації та часів напівперетворення *транс*-ізомеру наведено в табл.3.1.

Таблиця 3.1

Значення констант швидкостей *транс-цис* фотоізомеризації та часів напівперетворення *транс*-ізомеру

Шифр полімеру	Замісники <b>R</b>	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	Константа швидкості, $k_{t-c}, \times 10^2, \text{c}^{-1}$	Час напівперетворення, $\tau_{0,5}, \text{c}$	$\sigma_0$ -константа Гамета
<b>K1</b>	<b>OCH<sub>3</sub></b>	376	6,6	10,5	-0,28
<b>K2</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	366	1,7	38,6	-0,17
<b>K3</b>	<b>H</b>	362	1,8	37	0
<b>K4</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	381	1	67	0,81

Видно, що одержані значення констант швидкостей *транс-цис*-фотоізомеризації та часів напівперетворення *транс*-ізомерів азовмісних полімерів корелюють із константами Гамета. Швидкість фотоізомеризації збільшується із збільшенням акцепторності замісника.

Було досліджено фотохімічні властивості полімерів K1-K4 в плівках на склі. На рис. 3.7 наведено зміни в спектрах поглинання полімеру **K1** в плівці при опроміненні на довжині хвилі 365 нм. Зменшення оптичної густини в межах 370-440 нм та наявність ізобестичних точок свідчить про проходження *транс-цис* ізомеризації.

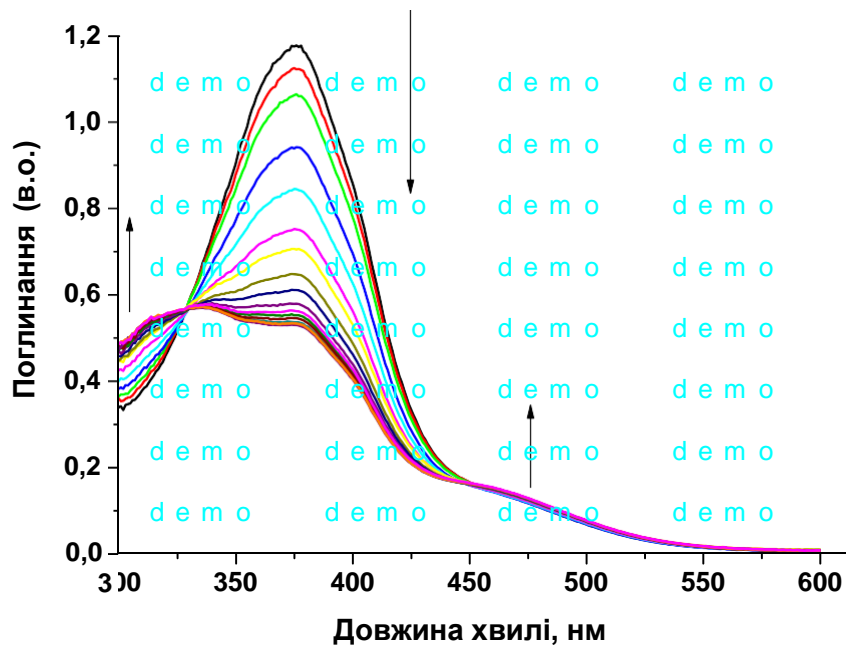


Рис. 3.7 Спектри поглинання полімеру **К1** в плівці під час опромінення на довжині хвилі 365 нм: 1 – 0 с, 2-16 – 2 с-930 с

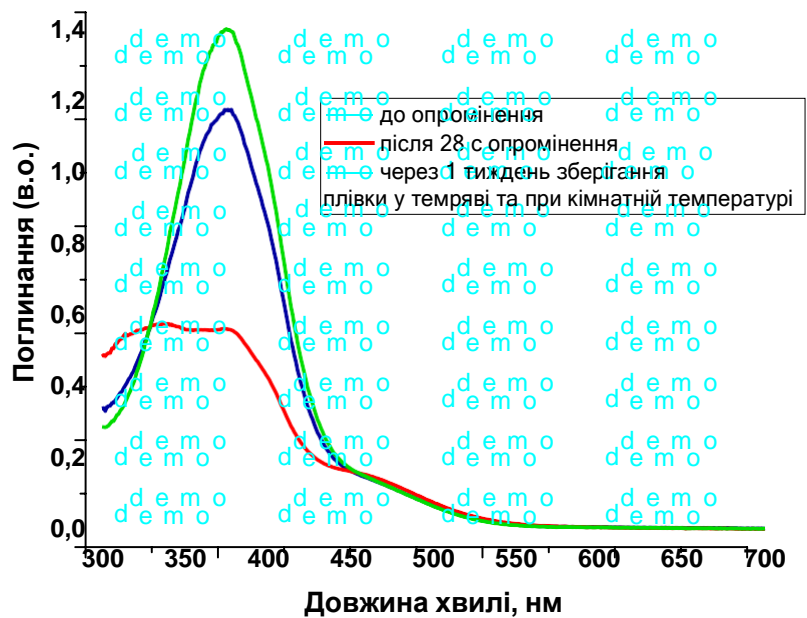


Рис. 3.8 Спектри поглинання полімеру **К1** в плівці до опромінення, після опромінення (28 с), термо *цис-транс*-ізомеризація

Було досліджено зворотній процес (*цис-транс*) термоізомеризацію азохінолінвмісних похідних. Результати були зафіксовані після зберігання плівок у темряві протягом 1 тижня. Встановлено, що азохінолінвмісні хромофори у бічному ланцюзі полімеру здатні до термо транс-цис-ізомеризації.

## ВИСНОВКИ

Дипломна бакалаврська робота присвячена синтезу нових мономерам та полімерів на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну:

1. Вперше синтезовано 4 нові метакрилові мономери на основі 5-азо-8-гідроксихіноліну.
2. Встановлено, що нові мономери не здатні до термоініційованої радикальної гомополімеризації.
3. Вперше отримано 4 нові кополімери на основі 5-азо-8-метакрилоксихіноліну та метилметакрилату.
4. Досліджено фотоіндуковану *транс-цис-транс* ізомеризацію та встановлено вплив замісника на швидкість ізомеризації.
5. Встановлено, що отримані кополімери здатні до фотоіндукованої *транс-цис*-ізомеризації, швидкість якої збільшується із збільшенням акцепторності замісника.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. DeQuan Li, Tobin J. Marks, and Mark A. Ratner. Nonlinear Optical Phenomena in Conjugated Organic Chromophores. Theoretical Investigations via Electron Formalism // *J. Phys. Chem.* – 1992. – 96. – P.4325-4336.
2. Павловеца М.И., Фокина С.И., Драгута Т.В., Тимофеева И.Ю. Нелинейно-оптический молекулярный кристалл на базе 2,6-diaminopyridine: синтез, характеристика и.м. // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*– 2014. – 3 (91). – С.52-56.
3. Dalton, L.R. Nonlinear Optical Polymeric Materials: From Chromophore Design to Commercial Applications [Text] / Springer: *Advances in Polymer Science.* – 2002. – V.158, – P.1-86.
4. Dalton, L.R. Rational design of organic electro-optic materials [Text] / Dalton, L.R. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V.15. – P.R897-R934.
5. Kajzar, F. Polymeric Materials and their Orientation Techniques for Second-Order Nonlinear Optics [Text] / F. Kajzar, K.-S. Lee, A. K-Y. Jen // Springer: *Advances in Polymer Science.* – 2003. – V.161. – P.1-85.
6. Burland, D.M. Second-Order Nonlinearity in Poled-Polymer Systems [Text] / D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh // *Chem. Rev.* – 1994. – V. 94. – P.31-75.
7. Mart RJ, Allemann RK. Azobenzene photocontrol of peptides and proteins // *Chem Commun.* – 2016. – 52. – P.12262–12277.

8. Qin M, Huang Y, Li F, Song Y. Photochromic sensors: a versatile approach for recognition and discrimination // *J Mater Chem C*. – 2015. – 3. – P.9265–9275.
9. Irie M. Discovery and development of photochromic diarylethenes // *Pure Appl Chem*. – 2015. – 87. – P.617–626.
10. Hrozhysk UA, Serak SV, Tabiryany NV, Hoke L, Steeves DM, Kimball B, et al. Systematic study of absorption spectra of donor–acceptor azobenzene mesogenic structures // *Mol Cryst Liq Cryst*. – 2008. – 489. – P.257–272.
11. H. E. Bigelow and D. B. Robinson. Azobenzene // *Organic Syntheses, Coll.* – 1955. – Vol. 3. – P.103. – 1942. – Vol. 22. – P.28).
12. Benjamin E. Ezema, Chidimma G. Ezema, David I. Ugwu, Jude. I. Ayogu. Synthesis of Heterocyclic Azo Dyes from Quinolin-8-ol // *Chemistry and Materials Research*. – 2014. – Vol.6 No.9.
13. M.I. Velasco et al. // *Dyes and Pigments*. – 2011. – 90. – P.259-264.
14. Koc, O. K., & Ozay, H. A simple azoquinoline based highly selective colorimetric sensor for CN<sup>-</sup> anion in aqueous media // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2017. – 95(7). – P.771–777. doi:10.1139/cjc-2017-0163
15. Aytül Saylam, Zeynel Seferoğlu, Nermin Ertan Azo-8-hydroxyquinoline dyes: The synthesis, characterizations and 2 determination of tautomeric properties of some new 3 phenyl- and heteroarylazo-8-hydroxyquinolines // *Journal of Molecular Liquids*. – 2014. – 195. – P.267-276. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.02.027

16. A.T. Mobarak, S.A. El-Assiery. Supramolecular structures and properties models of macrocyclic polymer complexes // *Appl. Organomet. Chem.* – 2004. – 18. – P.343–352.
17. A.A. Soayed, A.F.El-Husseiny // *Journal of Molecular Liquids.* – 2015. – 209. – P.258 –266.
18. Benjamin E. Ezema, Chidimma G. Ezema, David I. Ugwu, Jude. I. Ayogu. Synthesis of Heterocyclic Azo Dyes from Quinolin-8-ol // *Chemistry and Materials Research.* –2014. – Vol.6. – No.9. – P. 1-8
19. G.M. Badger, R.G. Buttery // *J. Chem. Soc.* – 1956. – P.614–616.
20. T.S. Basu Baul // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1995. – 25. – P.615–623.
21. L. Zhao, Y. Wang and D. Sui // *RSC Adv.* – 2015. DOI: 10.1039/C5RA00696A.
22. Samir A. Abdel- Latif1, H. Moustafa // *Appl Organometal Chem.* – 2017. –P.3876.
23. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – P.3406–3409.
24. M.H. Kaulage et al. // *European Journal of Medicinal Chemistry.* – 2017. – 139. – P.1016-1029.
25. Rau, H. Photoisomerization of azobenzenes // In: Rabek, J.F. (ed.) *Photochemistry and Photophysics.* – 1990. – Vol. 2. – P.119–141.

26. Rau, H.: Azo compounds. In: Deurr, H., Bouas-Laurent, H. (eds.) Photochromism: Molecules and Systems // Elsevier, Amsterdam. – 1990. – P.165–192.
27. Ho, M.S., Natansohn, A., Barrett, C., Rochon, P. Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups // Can. J. Chem. – 1995. – 73. – P.1773–1778.
28. Gore, P.H., Wheeler, O.H.: Absorption spectra of aromatic azo and related compounds. III. Substituted azobenzenes // J. Org. Chem. – 1961. – 26. – P.3295–3298.
29. Alicante, R. Photoinduced Modifications of the Nonlinear Optical Response in Liquid Crystalline Azopolymers // Springer Theses. – 2013. doi:10.1007/978-3-642-31756-9
30. Wang, X. Azo Polymers // Soft and Biological Matter. – 2017. doi:10.1007/978-3-662-53424-3
31. Cataliotti, R.S., Morresi, A., Paliani, G., Zgierski, M.Z.: Resonance Raman scattering in azo dyes // J. Raman Spectrosc. – 1989. – 20. – P.601–604.
32. 34. Crecca, C.R., Roitberg, A.E.: Theoretical study of the isomerization mechanism of azobenzene and disubstituted azobenzene derivatives // J. Phys. Chem. A. – 2006. – 110. – P.8188–8203.
33. Bruno V. Second harmonic generation in polymers containing a new azo chromophore based on phenylnitrobenzoxazole / V. Bruno, A. Castaldo, R.

- Centore, A. Sirigu, F. Sarcinelli, M. Casalboni, R. Pizzoferrato // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2002. – 40. – P. 1468–1475.
34. Фурер В.Л. Полимеры с нелинейно-оптическими свойствами / В.Л. Фурер // *Соросовский образовательный журнал*. – 2004. – 8 (1). – С.64–70.
35. Li J. Linear and nonlinear optical properties of covalently bound C.I. Disperse Red 1 chromophore/silica hybrid film / J. Li, P. Jiang, C. Wei, J. Shi // *Dyes and Pigments*. – 2008. – 78. – P. 219–224.
36. Scarpaci A. Synthesis and nonlinear optical properties of a peripherally functionalized hyperbranched polymer by DR1 chromophores / A. Scarpaci, E. Blart, V. Montembault, L. Fontaine, V. Rodriguez, F. Odobel // *Applied materials and interfaces*. – 2009. – 1(8). – P. 1799–1806
37. Sugita A. Linear and nonlinear optical properties of disperse red dyes in poly-(cyano phenylene sulfide) / A. Sugita, M. Morimoto, Y. Ishida, N. Mase, Y. Kawata, S. Tasaka // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – 501. – P. 39–43
38. Zhang C.-Z. Significant effect of bromo substituents on nonlinear optical properties of polymer and chromophores / C.-Z. Zhang, C.-Yu Wang, C. Im, G.-Y. Lu, C.-S. Wang // *Journal of Physical Chemistry: B*. – 2010. – 114. – P. 42–48.
39. M. Szala, et al. Synthesis of 5-azo-8-hydroxy-2-methylquinoline dyes and relevant spectroscopic, electrochemical and computational studies // *Dyes and Pigments*. – 2017. – 142. – P.277-292.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.043>

40. R. Sankar, et al. Synthesis and chelation properties of new polymeric ligand derived from 8-hydroxy-5-azoquinoline hydroxyl benzene // European Polymer Journal. – 2017. – 43. – P.4639-4646.  
<http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.08.015>
41. B. Derkowska-Zielinska, et al. All-optical poling and two-photon absorption in heterocyclic azo dyes with different side groups // Journal of Physical Chemistry C . – 2019. – 123 (1). – P.725-734.  
<http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10621>
42. B. Derkowska-Zielinska, et al. Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application // Optical Materials. – 2018. – V.85. – P.391-398. <http://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.008>
43. V. Smokal, et al. Synthesis and photophysical properties of new styrylquinoline-containing polymers // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2018. – V.661. – P.38-44. <http://doi.org/10.1080/15421406.2018.1460236>
44. Гетьманчук Ю.П., Сиромятніков В.Г., Практикум з полімерної хімії: Навчальний посібник. – К.: Видавничо – поліграфічний центр «Київський університет», 2006. – 86 с.
45. D. Guichaoua, et al. UV irradiation induce NLO modulation in photochromic styrylquinoline-based polymers: Computational and experimental studies // Organic Electronics. – 2019. – V.66. – P.175-182.  
<http://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.12.022>

46. D. Guichaoua, et al. Functionalized methacrylic thiazolidinone polymer for optical applications // International Conference on Transparent Optical Networks. – 2018. – No 8473860.  
<http://doi.org/10.1109/ICTON.2018.8473860>
47. Tyona M.D. A theoretical study on spin coating technique / M.D. Tyona // Advances in Materials Research. – 2013. – 2 (4). – P. 195–208.
48. Dalton, L.R. From molecules to opto-chips: organic electro-optic materials [Text] / L.R. Dalton, W.H. Steier, B.H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fifield, G. Phelan, C. Kincaid, J. Amend, A. Jen // J. Mater. Chem. – 1999. – V.9. – P.1905–1920.
49. Dalton, L.R. Nonlinear Optical Polymeric Materials: From Chromophore Design to Commercial Applications [Text] / Springer: Advances in Polymer Science. – 2002. – V.158, – P.1-86.
50. Burland, D.M. Second-Order Nonlinearity in Poled-Polymer Systems [Text] / D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh // Chem. Rev. – 1994. – V. 94. – P.31-75
51. Balakina, M.Yu. Nonlinear optical response in acceptor-substituted carotenoids: A theoretical study [Text] / M.Yu. Balakina, J. Li, V.M. Geskin, S.R. Marder, J.-L. Brédas // J. Chem. Phys. – 2000. – V.113. – P.9598-9609.
52. H. Bouas-Laurent, H. Durr. Organic photochromism // Pure Appl. Chem. – 2001. – V.73. – P.639–665.

53. Yasser M. Riyad et al.: tical Switching of Azophenol Derivatives in Solution and in Polymer Thin Films: The Role of Chemical Substitution and Environment // American Journal of Nano Research and Application. – 2014. – 2(6-1). – P.39-52.
54. P. D. Wildes, J. G. Pacifici, G. Irick, D. G. Whitten, Solvent and substituent effects on thermal isomerization of substituted azobenzenes // Flash spectroscopic study. J. Am. Chem. Soc. – 1971. – V.93. – P.2004–2008.
55. H. J. Haitjema, Y. Y. Tan, G. Challa, Thermal isomerization of azobenzene-based acrylic-monomers and (co)polymers with dimethylamino substituents in solution, influence of addition of (poly)acid, copolymer composition, spacer length, and solvent type // Macromolecules. – 1995. – V.28. – P.2867–2873. <https://doi.org/10.1021/ma00112a036>
56. A. A. Beharry, O. Sadovski, G.A. Woolley. Azobenzene photoswitching without ultraviolet // Light. J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V.133. – P.19684-19687.
57. U. Georgi, P. Reichenbach, U. Oertel, L.M. Eng, B. Voit. Synthesis of azobenzene-containing polymers and investigation of their substituent-dependent isomerization behavior // React. Funct. Polym. – 2012. – V.72. – P.242-251. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.02.009>
58. Xiaogong Wang. Azo Polymers: Synthesis, Functions and Applications // Springer. – 2017. – P.230.

59. Airinei A. Fifere N. et al. Optical properties of some new azo photoisomerizable bismaleimide derivatives / A. Airinei, N. Fifere, M. Homocianu, C. gaina, V. Gaina, B. Simionescu // Int. J. Mol. Sci. – 2011. – Vol. 12. – P. 6176-6193. <http://doi.org/10.3390/ijms12096176>
60. Riyad Y.M. et al. Optical Switching of Azophenol Derivatives in Solution and in Polymer Thin Films: The Role of Chemical Substitution and Environment / Y. M. Riyad, S. Naumov, J. Griebel, Ch. Elsner, R. Hermann, K.R. Siefertmann, B. Abel // American Journal of Nano Research and Application. – 2014. – 2 (6-1). – P. 39-52.  
<http://doi.org/10.11648/j.nano.s.2014020601.16>