

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Побігайленко Валерії Ігорівни

**Ефект присутності нітро-групи у пара-положенні до іміно-зв'язку як
фактор впливу на фотохімічні та фотофізичні властивості азо-
азометинових сполук у полімерних композитах**

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

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

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Ірина САВЧЕНКО

“ _____ ” _____ 2023 р.

Київ – 2023

Анотація

Ефект присутності нітро-групи у пара-положенні до іміно-зв'язку як фактор впливу на фотохімічні та фотофізичні властивості азо-азометинових сполук у полімерних композитах

Дипломна робота присвячена дослідженню впливу на фотохімічні та фотофізичні властивості азо-азометинових сполук у полімерних композитах в присутності нітро-групи у пара-положенні до іміно-зв'язку.

Літературний огляд включає азо-сполуки з альдегідними групами, комплекси на основі азо-азометинових лігандів, загальні підходи до синтезу азо-азометинів, полімерні системи, доповані азо-сполуками, а також залежність відповіді НЛО азо-сполук від полімерної матриці.

У експериментальній частині було проведено синтез серії азо-азометинових сполук, дослідження їх спектральних характеристик, зокрема були зареєстровані ІЧ та УФ-спектри. Також, дослідження впливу введення нітрогрупи на характеристики NLO тонких плівок.

Загалом, дана робота забезпечує комплексний аналіз властивостей азоазометинових сполук у полімерних композитах і демонструє потенціал цих матеріалів для оптоелектронних застосувань.

Ключові слова: азо-азометинові сполуки, гідроксильна група, НЛО, спектроскопія, полімерні композити.

Annotation

The nitro group's effect in the para position to the imine bond as a factor influencing the photochemical and photophysical properties of azo-azomethine compounds in polymer composites.

The diploma thesis is devoted to the study of the influence on the photochemical and photophysical properties of azo-azomethine compounds in

polymer composites in the presence of a nitro group in the para-position to the imine bond.

The literature review includes azo compounds with aldehyde groups, complexes based on azo-azomethine ligands, general approaches to the synthesis of azo-azomethines, polymer systems supplemented with azo compounds, as well as the dependence of the NLO response of azo compounds on the polymer matrix.

In the experimental part, a series of azo-azomethine compounds were synthesized, their spectral characteristics were investigated, in particular, IR and UV spectra were recorded. Also, the influence of introducing a nitro group on the characteristics of NLO thin films was studied.

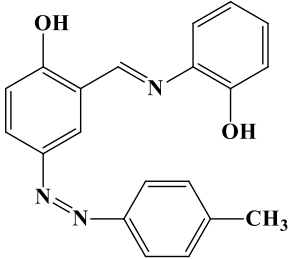
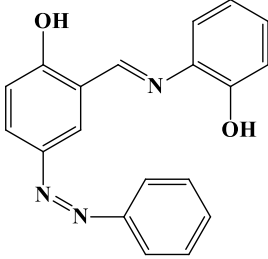
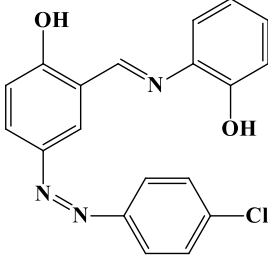
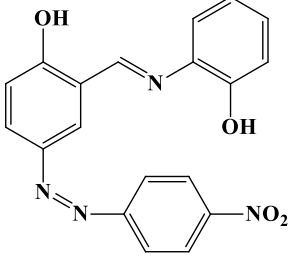
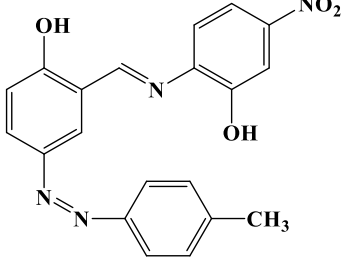
Overall, this work provides a comprehensive analysis of the properties of azo-azomethine compounds in polymer composites and demonstrates the potential of these materials for optoelectronic applications.

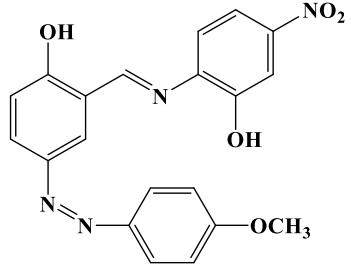
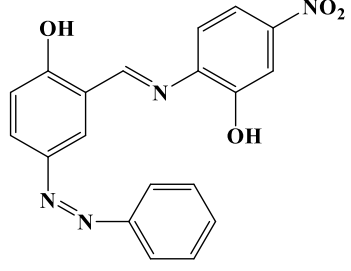
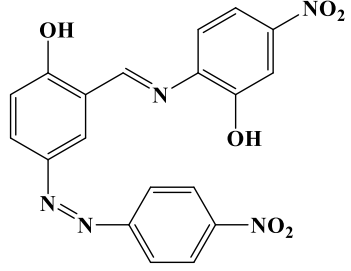
Keywords: azo-azomethine compounds, hydroxyl group, polymer composites, photochemistry, photophysics, non-linear optics.

Зміст

Список умовних скорочень	5
Вступ	7
Розділ 1. Літературний огляд	9
1.1. Альдегідвмісні азо-сполуки	9
1.2. Комплекси на основі азо-азометинових лігандів	9
1.3. Загальні підходи до синтезу азо-азометинів	11
1.4. Полімерні системи типу «гість-господар» доповані азо-сполуками	13
1.5. Залежність НЛЮ відгуку азо-сполук від полімерної матриці	15
Розділ 2. Експериментальна частина	25
2.1. Синтез вихідних сполук	25
Розділ 3. Обговорення експериментальних даних	26
3.1 Дослідження спектральних характеристик азо-азометинів	26
3.2 Дослідження впливу введення нітро-групи на нелінійно-оптичні характеристики тонких плівок.	29
Висновки	34
Список використаної літератури	35

Список умовних скорочень

Шифр сполуки	Назва сполуки	Структурна формула
<i>Azo-CH₃-Benz-H</i>	2-(((2-гідроксифеніл)іміно)метил)-4-(п-толілдіазеніл)фенол	
<i>Azo-H-Benz-H</i>	2-(((2-гідроксифеніл)іміно)метил)-4-(фенілдіазеніл)фенол	
<i>Azo-Cl-Benz-H</i>	4-((4-хлорфеніл)діазеніл)-2-(((2-гідроксифеніл)іміно)метил)фенол	
<i>Azo-NO₂-Benz-H</i>	2-(((2-гідроксифеніл)іміно)метил)-4-((4-нітрофеніл)діазеніл)фенол	
<i>Azo-CH₃-Benz-NO₂</i>	2-(((2-гідрокси-4-нітрофеніл)іміно)метил)-4-(п-толілдіазеніл)фенол	

<p><i>Azo-OCH₃-Benz-NO₂</i></p>	<p>2-(((2-гідрокси-4-нітрофеніл)іміно)метил)-4-(4-метоксифеніл)діазеніл)фенол</p>	
<p><i>Azo-H-Benz-NO₂</i></p>	<p>2-(((2-гідрокси-4-нітрофеніл)іміно)метил)-4-(фенілдіазеніл)фенол</p>	
<p><i>Azo-NO₂-Benz-NO₂</i></p>	<p>2-(((2-гідрокси-4-нітрофеніл)іміно)метил)-4-(4-нітрофеніл)діазеніл)фенол</p>	

Вступ

Азобарвники є важливим класом органічних фотоактивних матеріалів завдяки своїм відмінним властивостям, що дозволяє їх використовувати як оптичні перемикачі [1–5]. Крім того, азобарвники та їх металокомплекси беруть участь у багатьох біологічних реакціях, таких як інгібування ДНК, РНК, проявляють біологічну активність проти бактерій і грибків [6,7]. Вони все частіше використовуються в текстильній, шкіряній та пластмасовій промисловості [8]. Крім того, оскільки азосполуки мають хорошу термічну стабільність, азо-азометинові сполуки знаходять важливе застосування в оптичному зберіганні даних як шар запису на цифрових багатофункціональних дисках із можливістю багаторазового перезапису [9].

Азооснови Шиффа, що містять як азо ($N=N$), так і імінні ($-CH=N$) групи, є важливими структурами у фармацевтичній та медичній хімії.

В органічному синтезі та промисловому масштабі вони мають різні застосування, такі як рідкокристалічні дисплеї, струменеві принтери, лазер, барвники та пігменти [10]. Азобарвники є важливим класом органічних фотоактивних матеріалів завдяки своїм відмінним властивостям оптичного перемикання [11]. Основи Шиффа також використовувалися як ліганди для комплексоутворення іонів металів [12]. Вони також важливі в промисловості пластмас і механістичних дослідженнях ліків, що використовуються у фармакології, фізіології та біохімії [13]. Завдяки термічній стабільності азосполук ці матеріали широко використовуються в текстильній промисловості, теплообмінному друку, [14] промисловості фоторефрактивних полімерів [15] та оптичному зберіганні даних [16]. Основи Шиффа, що включають піридинове кільце, привернули значну увагу в літературі завдяки їхньому біологічному застосуванню, включаючи протигрибкову, антибактеріальну та протипухлинну дію [17, 18]. В останні роки гетероциклічні фрагменти, такі як піридин, використовувалися як важливі компоненти в нових синтетичних азобарвниках завдяки їх інтенсивності

кольору та блискучим відтінкам [19, 20]. Основи Шиффа, отримані при отриманні амінопіридинів і о-гідроксиароматичних альдегідів, цікаві завдяки своїм фотохромним і термовластивостям [21], ефективним терапевтичним агентам і таутомерній рівновазі [22, 23]. 2-Гідроксиазометини в основному цікаві типом протонної таутомерії між кето-енамінною та енолоїмінною формами, як показано на Рис. 1. [24].

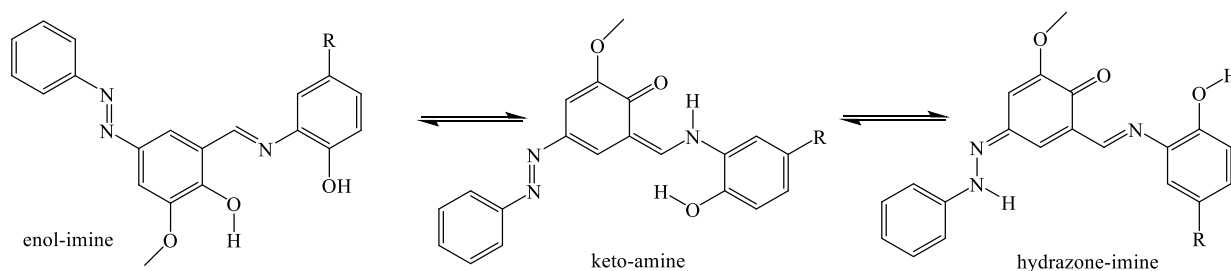


Рис. 1. Можливі таутомери синтезованих азоазометинів (де $R = H$ для L_1H_2 , $R = CH_3$ для L_3H_2 і $R = Cl$ для L_3H_2).

Таутомерія - це явище, яке розглядається як процеси обміну протонами та ізомеризації між двома або більше формами, що призводить до перегрупування електронної щільності у всій молекулі та значних змін у спектральній та фотофізичній поведінці [25]. Індивідуальні таутомери можуть існувати в різних ізомерних формах, що відрізняються типом внутрішньомолекулярного водневого зв'язку [26].

Розділ 1. Літературний огляд

1.1. Альдегідвмісні азо-сполуки

Азосполуки саліцилового альдегіду є нашим повсякденним барвистим життям, тому дослідженню оптичної поведінки щодо їх структури в різних середовищах приділяється значна увага. Самоізомеризація через перенесення протону залежить від кількох факторів, таких як полярність розчинника, замісник, структура та температура [27-29]. Багато фізичних і хімічних властивостей, включаючи таутомерію і водневий зв'язок у розчині, часто залежать від взаємодії барвник-розчинник [29]. Солі довгого алкілу четвертинного амонію (QAC), а також солі піридинію демонструють широкий спектр антимікробної активності проти грамнегативних і грампозитивних мікроорганізмів [30]. Ці солі, що використовуються як поверхнево-активні речовини, зазвичай мають четвертинний атом азоту, оточений щонайменше однією гідрофобною довгою алкільною групою. Більшість досліджень зосереджено на впливі n-алкілу на біоцидну активність QAC [31-34]. В останні роки теоретичні методи квантової хімії, засновані на теорії функціоналу густини (DFT), широко використовуються для розрахунку оптимізованої геометрії, розподілу заряду, рівноважної структури, ІЧ-, ЯМР- та УФ-спектрів органічних молекул, що забезпечує надійні результати відповідно до експериментальних даних [35-37].

1.2. Комплекси на основі азо-азометинових лігандів

Азогрупи мають чудові донорні властивості та відіграють важливу роль у координаційній хімії [38-40]. Ці сполуки мають чудову здатність координуватися з багатьма іонами металів і утворювати стійкі комплекси. Координаційні сполуки азо-азометинових лігандів також широко використовуються в медицині, для запобігання корозії, відновлення металів, а також для обробки ядерних відходів [41]. Основи Шиффа, отримані з групи азохромофорів, що містять ароматичні альдегіди та їх металокомплекси, були

широко вивчені [38] через їхні цікаві фізичні та хімічні властивості [42] та потенційно корисну біологічну активність [43].

Комплекси діорганололова(IV) [44] тридентатних лігандів основи Шиффа O,N,O', функціоналізованих аміноспиртом/амінофенолом, становлять особливий клас сполук завдяки координаційним можливостям і безлічі застосувань у різних галузях [45-59]. Основні проліганди Шиффа, наведені Рис. 2, містять два кислотних протони і, отже, існують у формі енолу у твердому стані (відповідно до даних рентгено-структурного аналізу). Реакції пролігандів $H_2L_1/H_2L_2/H_2L_3$ з R_2SnO ($R = Me, n-Bu$ або Ph) в еквімолярному співвідношенні зазвичай протікають плавно при кип'ятінні толуолу (насадка Діна-Старка) з відщепленням води та утворенням сполук 1-8.

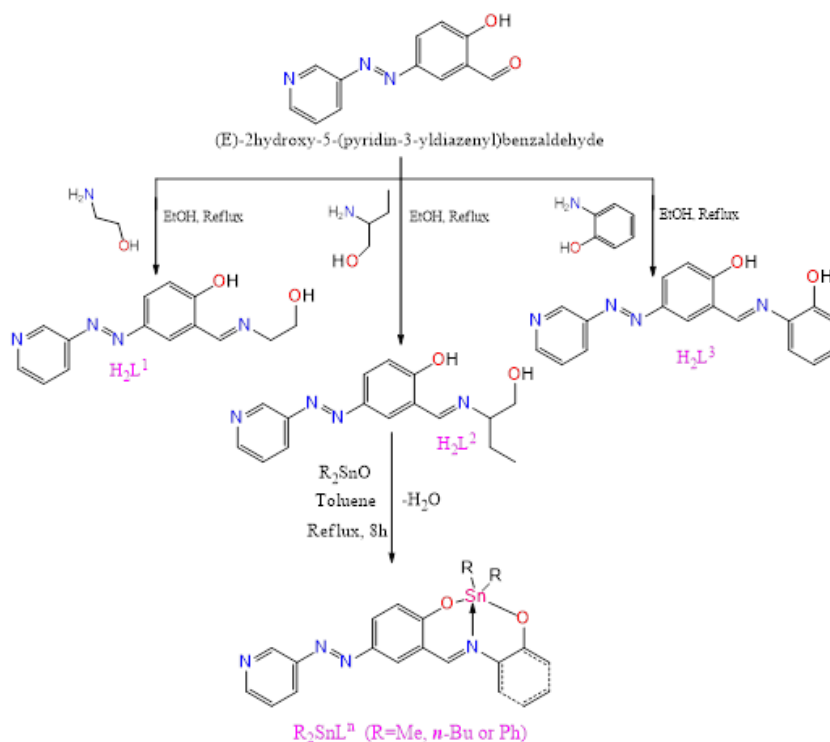


Рис. 2. Систематичне представлення методології реакції для отримання пролігандів H_2L_{1-3} (і молекулярної структури H_2L_1), що показує протокол нумерації атомів, який використовується для призначення ЯМР. Реакції пролігандів з оксидом діорганололова та отримані продукти R_2SnL_n та ідентифіковані складі сполук 1-8 у твердому стані.

Можливим варіантом модифікації структури є використання діазенілбензойної кислоти,. Молекули L nH – містять як діазо-, так і іміногрупи, і функціональність карбоксилату [60]. Координаційні сполуки L nH була досліджена для дибутилолова(IV) з метою отримання сполук складу $\{[Bu_2Sn(LnH)]_2O\}_2$, в яких скелетний каркас ліганду був модифікований у спробі покращити властивості розчинення без шкоди для цитотоксичності. Присутність азо [61, 62] і хлорфенільних [63] груп у фрагменті ліганду може призвести до вищої активності. Крім того, присутність азо-, карбоксильних і складноєфірних атомів кисню у фрагменті ліганду забезпечить взаємодію водневих зв'язків з активним центром амінокислот різних ферментів, таких як рибонуклеотидредуктаза, тимідилатсинтаза і тимідилатфосфорілаза [61]. Очікується, що це збільшить ліпофільність сполуки дибутилолова(IV), яка може бути додатково посилена присутністю галогенних замісників із передбачуваним сприянням клітинному поглинанню та біологічній дії. Нарешті, групи Bu_2Sn , які є метаболітами Bu_3Sn , повинні надавати низьку токсичність [64] і підвищувати розчинність.

1.3. Загальні підходи до синтезу азо-азометинів

Азо–азометинові сполуки було синтезують реакцією конденсації еквімолярних кількостей 2-амінофенолу або його похідних з 2-гідрокси-3-метокси-5-[(E) фенілдіазеніл]бензальдегідом у MeOH чи етанолі [65] протягом 4-5 годин з наступною фільтрацією твердого яскраво забарвленого осаду, як показано на Рис. 3. Так, наприклад сполуки L1 H2–L3 H2 [66] були отримані з виходами 61, 68 і 88% відповідно. Чистота лігандів була підтверджена методом ТШХ і C, H, N елементним аналізом.

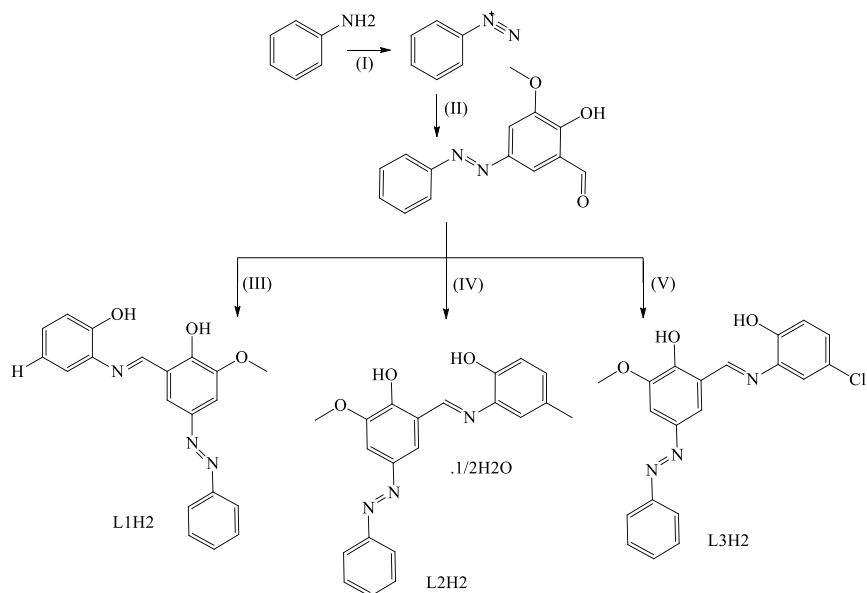


Рис. 3. Загальний шлях отримання азо-азометинів. (I) NaNO_2 , HCl , 0°C , (II) 2-гідрокси-3-метоксибензальдегід, (III) 2-амінофенол, (IV) 2-аміно-*p*-крезол та (V) 2-аміно-4-хлорфенол

У випадку піридин-вмістних азо-азометинів, попередня стадія може включати в себе алкілювання піридинового атому азоту, як показано на Рис. 4.

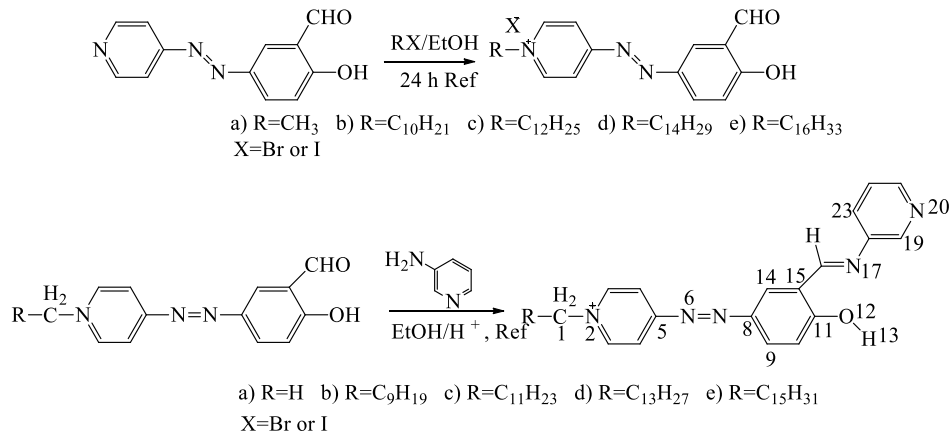


Рис. 4. Синтез 4-((3-форміл-4-гідроксифеніл)азо)-1-алкілпіридиній галогеніду (1a-e) та 4-((4-гідрокси-3-(піридин-3-іліміно)метил)феніл)діазеніл)-1-алкілпіридинію (2a-e).

1.4. Полімерні системи типу «гість-господар» доповані азо-сполуками

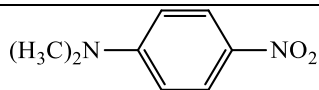
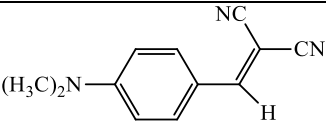
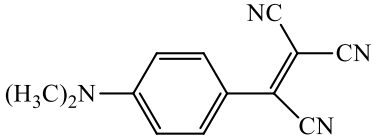
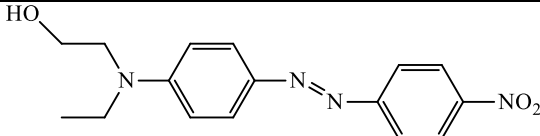
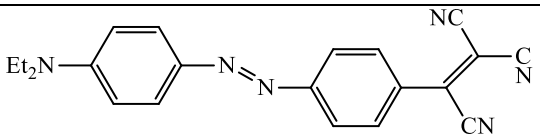
У випадку матеріалів для оптичного перемикачів та зберігання даних проводяться дослідження як органічних, так і неорганічних матеріалів. Органічні матеріали можуть надати розробленим системам унікальні можливості та вищу гнучкість у порівнянні з неорганічними матеріалами завдяки відносно легкому способу переробки органічних полімерних матеріалів у практичні пристрої. Крім того, в органічних матеріалах NLO ефекти є електронними, що забезпечує, у поєднанні з низькою діелектричною проникністю, дуже високу швидкість роботи, необхідну для майбутніх систем зв'язку. Для додатків оптичної комутації органічні матеріали мають явні переваги перед неорганічними [67-71]. Вони можуть мати винятково високу нелінійну активність, що призводить до покращення продуктивності пристрою, і їх можна адаптувати за допомогою звичайних синтетичних методів, щоб відповідати конкретним вимогам (наприклад, прозорість при певній довжині хвилі та стабільність при певній температурі). Коефіцієнти EO (електрооптичні коефіцієнти) досягають 34 pm/V (пікометр на вольт) у полярних полімерних плівках і пристроях, що вигідно порівняно з конкуруючими технологіями, такими як ніобат літію (LiNbO_3) з найвищим коефіцієнтом EO (r_{51}) 32 pm/V. Вони пропонують багато варіантів обробки для бажаних форматів пристроїв, що має знизити вартість активних пристроїв і виявляється більш вправним у маніпулюванні світлом, ніж їхні неорганічні аналоги. Їх також легко підготувати, обробити та виготовити в пристрої. Крім того, їх можна легко інтегрувати з напівпровідниковою електронікою та волоконно-оптичними лініями передачі. В результаті полімерні матеріали обіцяють зробити оптоелектронні технології більш практичними і поширеними. Вони можуть значно вплинути на телекомунікації [67], оскільки полімерні модулятори та перемикачі починають виходити на ринок, інші програми чекають свого часу.

Окрім НЛО властивостей, азобензольна система демонструє властивості фотоперемикання, що робить її придатною для різноманітних застосувань. Азобензоли існують у двох ізомерних формах, E (транс) і Z (цис), які можна розпізнати за відмінностями в їхніх УФ-спектрах поглинання [72,73]. В принципі, азобензоли можуть функціонувати як молекулярні перемикачі, застосовуючи світло з різними довжинами хвиль для отримання різних кількостей цис- і транс-ізомерів, де надлишок одного з двох ізомерів можна виявити за зміною в спектрі УФ-поглинання. Фотоанізотропні матеріали широко досліджуються для оптичного зберігання та обробки. Найбільш перспективними з них видаються азозмісні полімерні системи через велику величину фотоіндукованого подвійного променезаломлення. Азобензольні системи мають переваги щодо високої оптичної нелінійності через фотоіндуковану транс-цис-ізомеризацію, молекулярну переорієнтацію та нелінійне поглинання, а недоліком є мікрочастинки, які викликають дифузію світла та непридатні для якісної оптичної поверхні. Серед потенційних матеріалів для оборотного оптичного зберігання даних рідкокристалічні полімери бічного ланцюга азобензолу є особливо перспективними завдяки своїм унікальним оптичним властивостям. У цьому матеріалі за допомогою лазерного освітлення можна записувати (і стирати) голограми з дуже високою дифракційною ефективністю та винятковою стабільністю. Полімери азобензолу цікаві тим, що вони поєднують властивості анізотропії з фоточутливою поведінкою, що дає початок застосуванню в таких областях, як рідкокристалічні дисплеї, матеріали NLO та пристрої зберігання інформації тощо [74–77].

Системи «гість-господар» (GH) були першими дослідженими органічними матеріалами, в яких SHG (генерація другої гармоніки) була індукована нецентросиметричним упорядкуванням хромофорів під дією електричного поля. Основною проблемою систем GH є різке зниження температури склування господаря (полімеру) через пластифікацію гостем (хромофором) [78]. Оскільки хромофори лабільні, при підвищених

температурах (при температурах обробки) вони дифундують до поверхні плівки і випаровуються або сублімуються. Однак системи GH мають кілька переваг: вони можуть використовувати широкий спектр центросиметричних хромофорів для активності SHG, легкість обробки в тонку плівку шляхом нанесення покриття, занурення та літографії, легкість виготовлення на великій площі підкладки будь-яких розмірів, недороге виробництво НЛО матеріалів, широкий діапазон робочих частот, низька діелектрична проникність. Сполуки GH, підсумовані в таблиці 1 [79].

Таблиця 1. Деякі сполуки GH

Сполуки	$\beta (\times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu})$	$\mu (\text{D})$
	21	7,1
	31	8,7
	78	10,9
	125	8,7
	390	10,5

1.5. Залежність НЛО відгуку азо-сполук від полімерної матриці

В роботі [80] продемонстровано оптичну модуляцію GMR на шкалі часу в кілька десятих секунди з використанням дизайну WGS, який використовує азо-барвник (DR1)-полі(метилметакрилат) (PMMA), як показано на Рис. 5. Виходячи з попередніх досліджень [81–84], молекули DR1 можуть вільно обертатися в системі DR1/PMMA гість-господар, змушуючи їх швидко реагувати на перемикання збуджуючого світла. Різкі піки з шириною смуги 2

нм у спектрах відбиття з кутовим розділенням від WGS для поляризацій поперечно-електричної (TE), і поперечно-магнітної (TM) виявляють наявність мод GMR. Режим GMR дуже чутливий до будь-якої зміни показника заломлення в шарі оболонки, яка спричинена фотоізомеризацією молекул DR1, викликаною променем накачування. Це проявляється в модуляції положення піку моди GMR як у конфігураціях вимірювання співполяризації, так і в конфігурації крос-поляризації.

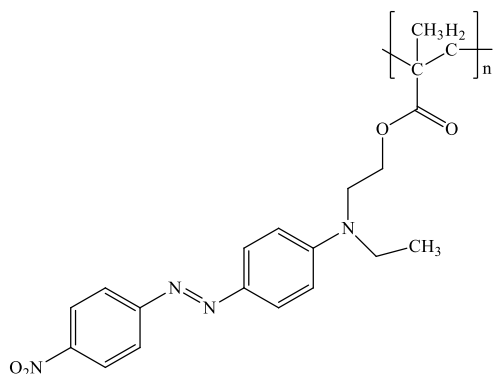


Рис. 5. Дисперсно-червоний 1 (DR1)- полі(метилметакрилат) (PMMA)

На Рис. 6 показано налаштування для вимірювання спектрів відбиття. Галогенна лампа була джерелом білого світла, світло яке пропускалося через діафрагму, щоб отримати промінь діаметром 1 мм; її поляризацію встановлювали за допомогою поляризатора. Лазер He-Cd забезпечував промінь накачки з довжиною хвилі 442 нм, а його потужність контролювалася комбінацією напівхвильової пластини та поляризатора. Промінь накачки падав з боку скляної підкладки і фокусувався на зразок лінзою з фокусною відстанню 10 см. Діаметр фокальної плями пучка накачування становив близько 2 мм, що охоплювало всю площу плями пробного променя. Орієнтація зразка описується системою координат внизу. Вісь z збігається з напрямом нормалі до поверхні, а площина падіння вимірювання відбиття збігається з площиною у-z. Вважалось, що напрямки симетрії двовимірної решітки збігаються з осями x і y.

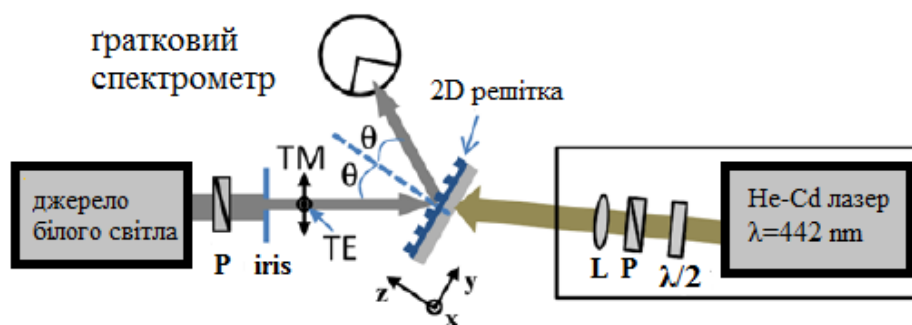


Рис. 6. Експериментальна установка для вимірювання спектрів відбиття та вставка - це He-Cd лазер з 442 нм як промінь накачки для експерименту з накачуванням. θ : кут падіння, $\lambda/2$: напівхвильова пластинка, L: лінза та P: поляризатор.

Були досліджені системи з DR1 в якості гостя в системі «гість-господар», де в якості господаря використовувалися різні полімерні матриці, а саме: ДНК-СТМА, PMMA і PVK (Рис. 7.), як показано в статті [85].

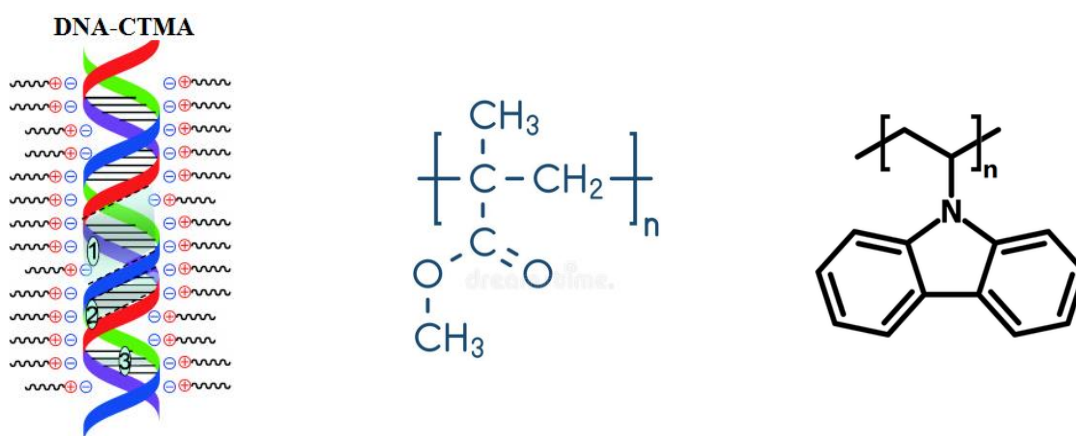


Рис. 7. Хімічні формули DNA-СТМА, PMMA, PVK матриць.

З налаштуванням конфігурації поляризації s-s вчені порівняли динаміку фотоіндукованого напису дифракційних ґраток для трьох гостьових систем: DR1-DNA-СТМА, DR1-PMMA та DR1-PVK (див. Рис. 8). Працювали в режимі бреггівського світлорозсіювання і спостерігали лише один порядок дифракції [86]. Поглинання світла 532 нм у зразку викликало процес транс-цис ізомеризації DR1 [87]. Також спостерігали динаміку формування

дифракційної решітки в зразку як функцію часу, вимірюючи інтенсивність першого порядку дифракції (надалі – «сигнал»).

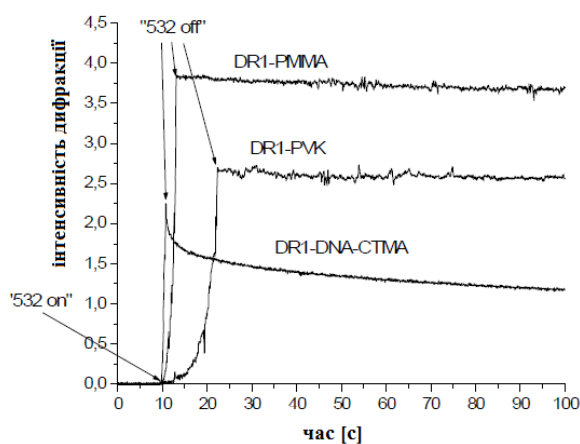


Рис. 8. Приклади наростання та розпаду решіток, вписаних у матеріали DR1-PMMA, DR1-PVK та DR1-DNA-CTMA за допомогою імпульсів 16 пс лазерного світла 532 нм із частотою повторення 10 Гц. Моніторинг проводився за допомогою розсіювання світла He-Ne лазера.

Динаміка дифракційного сигналу, яка безпосередньо пов'язана з формуванням решітки, демонструє дуже високу швидкість зростання після впливу лазерного світла як для DR1-PMMA, так і для DR1-DNA-CTMA. Напис решітки для DR1 DNACTMA був найшвидшим процесом порівняно з іншими дослідженими матрицями. Також спостерігали різну поведінку після вимкнення лазерного світла запису (523 нм) для досліджуваних систем. Для DR1-PMMA та DR1-PVK решітки виявилися досить стабільними. Для DR1-DNA-CTMA спостерігалась незначна релаксація решітки. Після включення променів напису 532 нм було помітно продовження росту решітки.

Також було відзначено, що для DR1-DNA-CTMA кожен імпульс лазера міг створити читабельну решітку (див. Рис. 9). У випадку DR1-PMMA та DR1-PVK не спостерігалось ніякої релаксації після імпульсів вписування, тоді як у випадку DR1-DNA-CTMA відбулася видима релаксація, але, тим не менш, не вплинула на високу швидкість росту решітки. Це може бути пов'язано з тим, що для DR1 DNA-CTMA має більший перенос заряду, що визначає індуковані дипольні моменти, які відіграють основну роль для оптично поляризованих систем [88, 89].

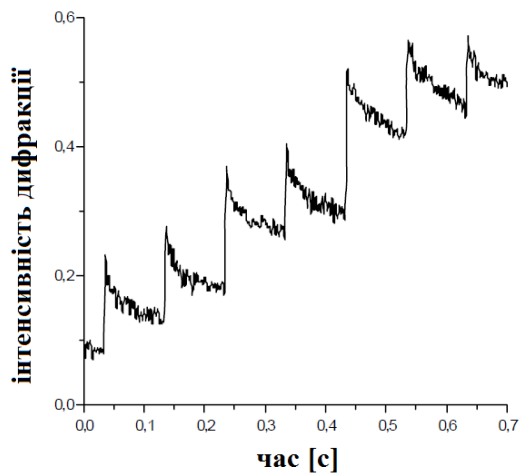


Рис. 9. Динаміка наростання та згасання процесу ґратки в DR1-DNA-CTMA, деталі після кожного імпульсу пишучих променів.

Також порівняли результати того самого експерименту, але з використанням різних геометрій поляризації вхідного лазерного світла (s-s, p-p (див. Рис. 3) і s-p). У випадку DR1-PMMA та DR1-PVK накопичення сигналу було найшвидшим, коли світло було поляризовано як s-s або p-p, тоді як для світла, поляризованого перпендикулярно (s-p), формування сигналу було повільнішим. Однак у випадку DR1-DNA-CTMA для s-p поляризації не було зафіксовано жодної дифракції світла. В останньому згаданому матеріалі поляризації s-s і p-p призвели до майже однакової швидкості створення решітки (див. Рис. 10).

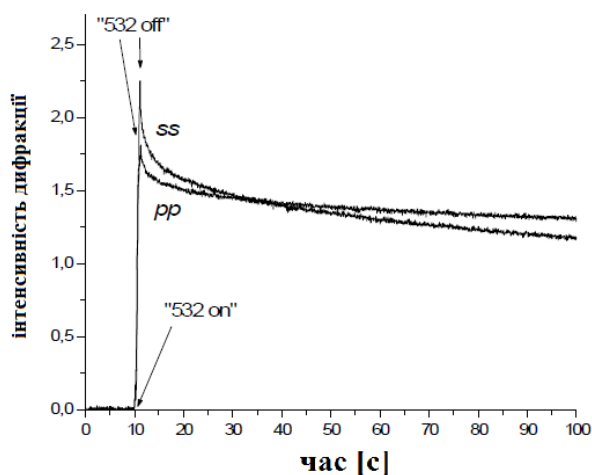


Рис. 10. Динаміка наростання та згасання процесу ґратки в DR1-DNA-CTMA. Показано дві поляризації пишучих променів: ss – верхня крива, pp – нижня крива.

Дані зразки могли вільно деформуватися (тонкі плівки на скляній підкладці), і могли бути сформовані поверхневі рельєфні решітки (SRG). Вчені

спостерігали за ними після процесу напису за допомогою AFM. Сканер використовувався в контактному режимі.

На рисунку 11 наведені типові приклади тривимірного вигляду рельєфних решіток поверхні. Для випадку DR1-PMMA було отримано типові результати рельєфного малюнка з правильною синусоїдальною формою та висотою близько 190 нм (у випадку DR1-PVK висота становить приблизно 125 нм). Відстань між ґратами (Λ), виміряна за допомогою AFM, становила близько 0,52 мкм і відповідала теоретично розрахованій.

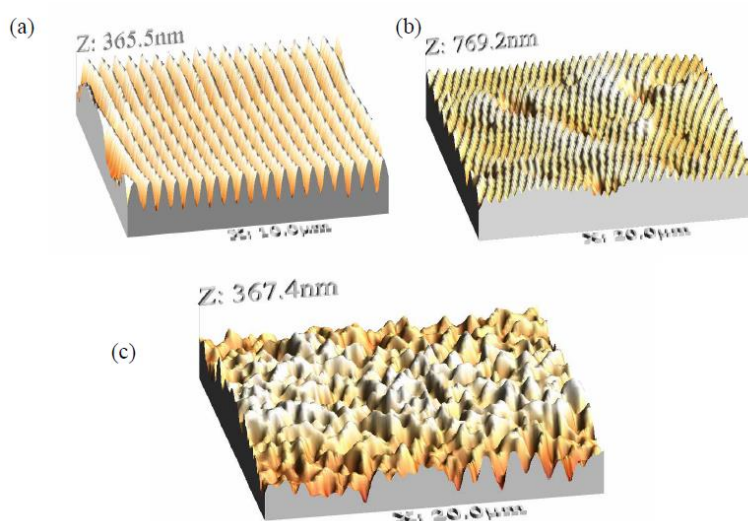


Рис. 11. АСМ тривимірні зображення рельєфу поверхні для DR1 PMMA (a), DR1-PVK (b) і DR1-DNA-CTMA (c) після експерименту з ґратами.

З рисунку 11 видно, що у випадку матриці PVK SRG не має правильної форми, як у випадку з PMMA-господарем, і відсутній SRG у випадку DR1-DNA-CTMA. Однак також спостерігались різні топографії порівняно з поверхнями до опромінення (висота нерегулярної структури знаходиться в діапазоні приблизно $70 \div 160$ нм). Існує два пояснення такої поведінки. По-перше, у випадку матриці DNACTMA SRG не створюється; або, по-друге, SRG негайно релаксує (див. Рис. 8), і, отже, існує постійна зміна показника заломлення та/або коефіцієнта поглинання лише в об'ємі матеріалу (сигнал першого порядку дифракції було помітно навіть через кілька тижнів).

У статті [90] було проведено дослідження нелінійних оптичних властивостей азобарвника дисперсного помаранчевого-25 (DO-25) (Рис. 12.),

легованого полімерною матрицею поліметилметакрилат-метакрилова кислота (PMMA MA), з використанням відкритої та закритої апертури Z-сканування методами для лазерного введення безперервної хвилі (CW). Також були досліджені оптичні обмежувальні властивості цих плівок з використанням конфігурацій типу 1 і типу 2 при різній вхідній потужності з використанням лазерних променів безперервної хвилі з довжиною хвилі 532 нм. Було виміряно коефіцієнт оптичного перетворення з використанням Z-сканування з відкритою апертурою, а також з'ясовано вплив розміру частинок на нелінійні оптичні властивості. Дослідження показали, що збільшення розміру частинок DO-25 призводить до зменшення ефективності оптичного перетворення. Оптичні властивості PMMA MA/DO-25 були досліджені за допомогою закритої апертури Z-сканування методом для лазерного введення безперервної хвилі, де було виявлено, що ці плівки мають хороші оптичні обмежувальні властивості.

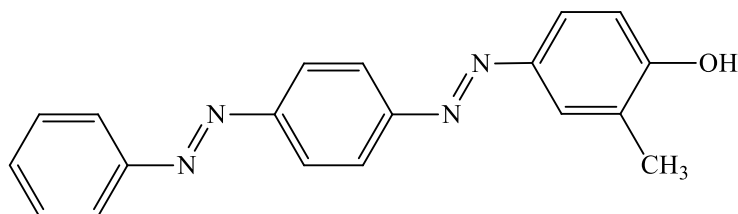


Рис. 12. DO-25

Експеримент Z-сканування виконується для полімерних плівок PMMA-MA, легованих барвником DO-25, з концентрацією барвника 1 мМ, 2 мМ і 5 мМ з використанням лазерного променя 532 нм при вхідній потужності 10 мВт, 20 мВт і 30 мВт. Результати зображені на Рис. 13 та Рис. 14 відповідно. У Z-скануванні з відкритою апертурою DO-25 продемонстрував зниження пропускної здатності зі збільшенням опромінення/вхідної інтенсивності через зворотне поглинання насичення [91,92].

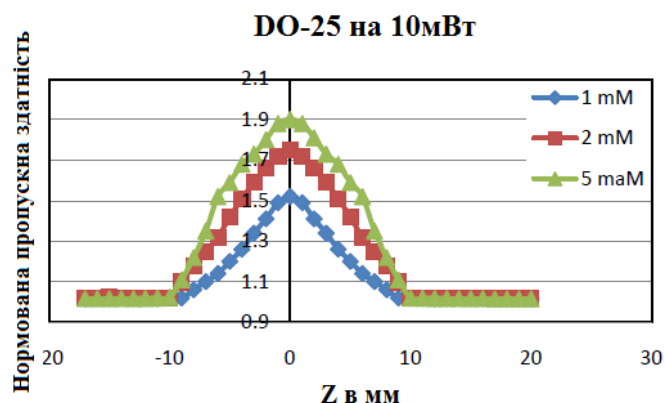


Рис. 13: Графік Z-сканування з відкритою апертурою DO-25 при різних концентраціях барвника з використанням лазерного променя 532 нм і 10 мВт.

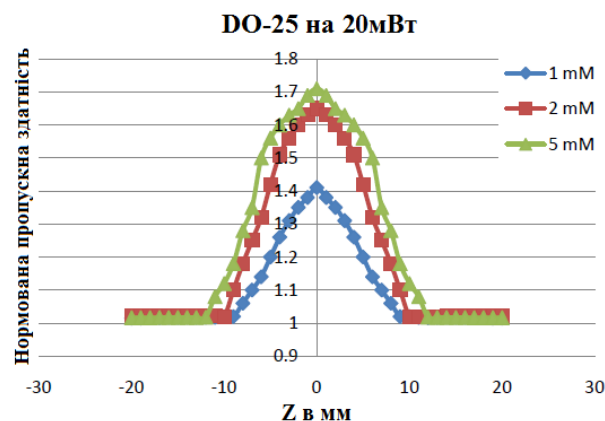


Рис. 14: Графік Z-сканування з відкритою апертурою DO-25 при різних концентраціях барвника з використанням лазерного променя 532 нм і потужністю 20 мВт.

На основі графіків Z-сканування з відкритою апертурою DO-25 для різних концентрацій і різної вхідної потужності спостерігається, що:

- При низькій вхідній потужності поглинання насичення (SA) збільшується зі збільшенням концентрації барвника в зразку.
- При вищій інтенсивності вхідного світла DO-25 демонструє зворотне поглинання насичення (RSA), так що поглинання насичення (SA) зразка зменшується.

Також було досліджено ефект оптичного обмеження полімерної плівки, легованої барвником DO-25, досліджено за допомогою напівпровідникового лазера CW потужністю 30 мВт при 532 нм (лінія зеленого світла BeamQ 30 мВт). Для демонстрації оптичного обмеження використовуються дві експериментальні установки. У першій експериментальній установці зразок барвника поміщають у фокус фокусуєної лінзи L1 установки Z-сканування. Промінь, що виходить із зразка барвника, надходить на фотодетектор за допомогою збиральної лінзи L2 для вимірювання вихідної потужності. Фіксуєючи положення зразка у фокусі, вхідна потужність змінюється, а вихідна

потужність зазначається. Така експериментальна установка називається оптичним обмеженням без діафрагми або оптичним обмеженням типу 1. Цей тип дослідження оптичного обмеження буде враховувати властивості нелінійного поглинання зразка барвника.

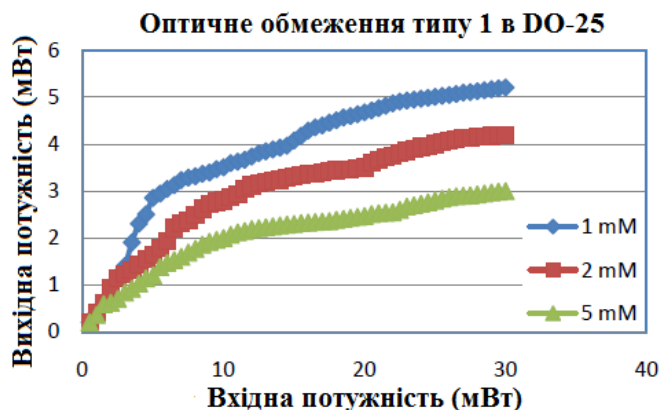


Рис. 15: Відкрита апертура (Тип 1) Оптичні обмеження плівки PMMA-MA, легованої барвником DO-25, при CW 532 нм.

У цьому випадку виявлено, що інтенсивність переданого вихідного променя змінюється лінійно залежно від інтенсивності падаючого вхідного сигналу для низьких значень входу, але починає насичуватися при високих інтенсивностях падіння через нелінійне двофотонне поглинання. Таким чином, після певного порогового значення вхідної інтенсивності нелінійне поглинання зразка барвника стає домінуючим, що призводить до обмеження інтенсивності вихідного променя. Таким чином, коефіцієнт пропускання, зареєстрований фотодетектором, залишався досить постійним, показуючи область плато Рис. 15.

У другій експериментальній установці між зразком барвника та збиральною лінзою та фотодетектором використовується отвір фіксованого розміру. Плівка зразка барвника зберігається в положенні, де інтенсивність, що проходить, показує долину на кривій Z-сканування із закритою апертурою [93]. Вхідна інтенсивність лазера змінюється систематично, а відповідні вихідні значення інтенсивності вимірюються фотодетектором. Така експериментальна установка називається оптичним обмеженням з діафрагмою

або оптичним обмеженням типу 2. Цей тип дослідження оптичного обмеження враховує властивості нелінійного заломлення зразка барвника.

У цьому випадку зразка барвника DO-25 з нелінійністю розфокусування (негативна нелінійність) інтенсивність вихідного променя, що пройшов, змінюється лінійно залежно від інтенсивності падаючого вхідного сигналу для низьких значень вхідного сигналу, але починає насичуватися після певного порогового значення через той факт, що зразки починають розфокусувати промінь, в результаті чого більша частина поперечного перерізу променя відрізається отвором А, розташованим між зразком і збиральною лінзою перед фотодетектором. Таким чином, коефіцієнт пропускання, зареєстрований фотодетектором, залишався досить постійним, показуючи область плато, як показано на Рис. 16.

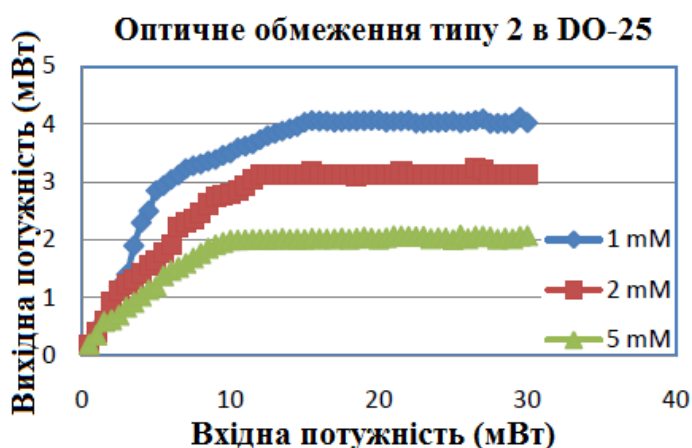


Рис. 16: Закрита апертура (Тип 2) Оптичні обмеження плівки PMMA-MA, легованої барвником DO-25, при CW 532 нм.

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1. Синтез вихідних сполук

Серія азо-азометинових сполук була синтезована за класичною методикою, описаною як у бакалаврській роботі автора, так і у розглянутих вище у літературному огляді наукових статтях. Методика передбачає діазотування 4-заміщених анілінів за допомогою розчину NaNO_2 у кислому середовищі (H_2SO_4) при постійному перемішуванні при пониженій температурі ($\sim 0^\circ\text{C}$), що досягається за допомогою льодяної бані. Одержану сіль діазонію повільно додають до лужного розчину саліцилового альдегіду у воді, постійно контролюючи температуру та інтенсивність перемішування. Одержаний яскраво-забарвлений осад відфільтровують, промивають водою, висушують та перекристалізують з ізо-пропілового спирту.

Азо-азометини одержують класичною реакцією конденсації еквімольних кількостей азо-альдегіду та 2-амінофенолу чи 5-нітро-2-амінофенолу у ізо-пропіловому спирті при дії каталітичних кількостей HCOOH . Загальна схема синтезу досліджуваних барвників наведена нижче.

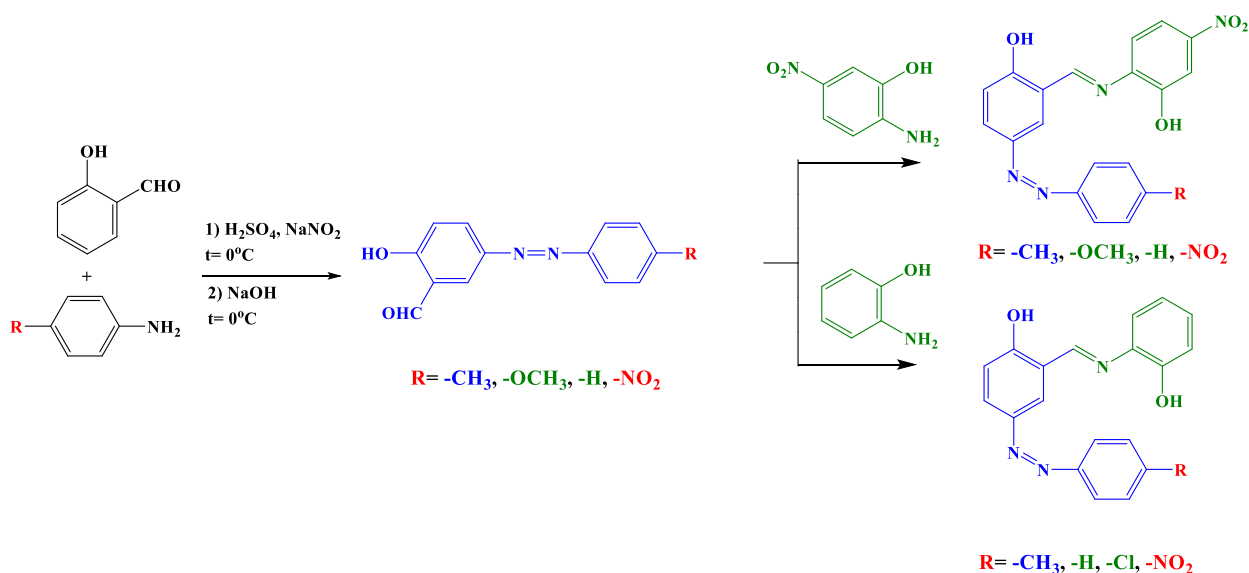


Схема 1. Синтез азо-азометинів.

Розділ 3 (обговорення експериментальних даних)

3.1. Дослідження спектральних характеристик азо-азометинів

Спектри ІЧ для зразків було знято за стандартною методикою шляхом пресування таблетки KBr. На всіх спектрах ІЧ можна спостерігати широкі піки в діапазоні $3435 - 3425 \text{ см}^{-1}$ що безпосередньо відповідає коливанням (ОН) групи. ІЧ-спектри показують характерну смугу азометину ($\text{C}=\text{N}$) при $1629-1616 \text{ см}^{-1}$. Також спектри всіх сполук демонструють смуги в діапазоні $1593 - 1587 \text{ см}^{-1}$, що відносяться до коливань ($\text{N}=\text{N}$) зв'язку.

В УФ спектроскопії електронні переходи, які відбуваються в молекулі, зазвичай відбуваються між найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю (НВМО) і найнижчою незайнятою молекулярною орбіталлю (ВЗМО). Ці переходи включають поглинання світла, що призводить до збудження електронів з основного стану в збуджений стан. Енергія, необхідна для цих переходів, відповідає певним довжинам хвиль світла, які поглинаються молекулою. Сполуки, наведені в таблиці, мають різні замісники в бензольних кільцях, які впливають на їхні електронні властивості та, отже, на спектри поглинання.

Таблиця 1. Спектральні характеристики

		МТБЕ		ТГФ	Піридин		DCE CH_2Cl_2		ДМФА		ДМСО		Оцтова кислота		Етанол	
Полярність		0.124		0.207	0.302		0.327		0.386		0.444		0.648		0.654	
		апротонний		апротонний	апротонний		апротонний		апротонний		апротонний		протонний		протонний	
R_1	R_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
-CH ₃	H	~240	349	352	358	-	348	429	374	446	359	466	356	455	360	467
-H		276	347	350	358	-	344	431	363	447	355	465	354	454	356	464
-Cl		275	353	357	370	-	350	439	376	448	359	466	361	450, 610	368	464
-NO ₂		276	371	376	405	466	364	553	287	502	393	497	404	456, 611	284	408, 469
-OCH ₃		NO ₂	~245	362	369	384	530	365	-	408	492	382	542	363	520, 612	373

-H		~245	351	354	380	496	348	-	353, 399	508	361	518	350	470, 518, 611	358	496
-NO ₂		~240	376	385	404	480	378	-	316, 411	525	394	526	375	471, 518, 611	387	498

В основному, всі досліджувані сполуки характеризуються двома максимумами поглинання, положення яких залежить як від розчинника, так і від електронно-донорної природи замісників. Як правило, більш полярні розчинники, такі як оцтова кислота та етанол, мають тенденцію зміщувати значення λ_{\max} у бік більших довжин хвиль (переходи з меншою енергією), тоді як менш полярні розчинники, такі як метилтретинний бутиловий етер (МТБЕ) та тетрагідрофуран (ТГФ), мають тенденцію зміщувати значення λ_{\max} у бік коротших довжин хвиль (переходи з більшою енергією). Це пояснюється тим, що полярні розчинники можуть стабілізувати збуджений стан молекули, що призводить до більшого поділу між енергетичними рівнями ВЗМО та НВМО (зменшення енергії, необхідної для електронних переходів) та червоного зсуву в спектрі поглинання (збільшення довжини хвилі поглинання). Наприклад, максимальна довжина хвилі поглинання для *Azo-NO₂-Benz-H* у диметилформаміді (ДМФА) (полярному апротонному розчиннику) становить 466 нм, тоді як в оцтовій кислоті (полярному протонному розчиннику) вона становить лише 287 нм. Це пояснюється тим, що полярність і здатність розчинника до утворення водневих зв'язків можуть впливати на електронну структуру молекули та спосіб, у який вона взаємодіє зі світлом.

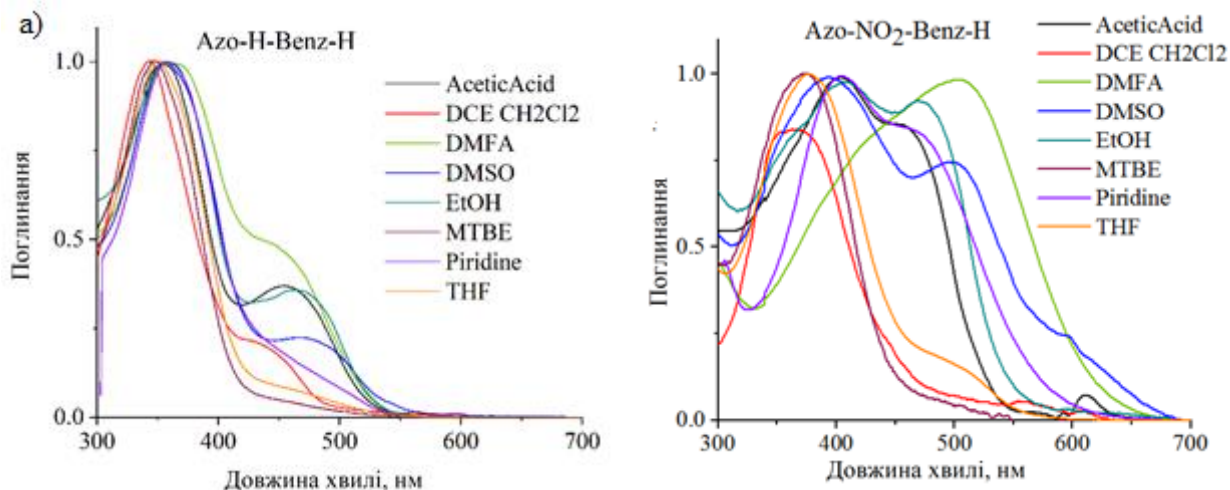


Рис. 17: Нормалізовані спектри поглинання розчинів а) *Azo-H-Benz-H* та б) *Azo-NO₂-Benz-H* у різних за полярністю розчинниках.

Сполуки з електродонорними замісниками (*-OCH₃ Azo-OCH₃-Benz-NO₂*) мають нижчий λ_{max} , ніж їхні незаміщені аналоги. Це пов'язано з тим, що електродонорна група збільшує електронну густину в молекулі, полегшуючи електронам перехід до вищих енергетичних станів. Сполуки з електроноакцепторними замісниками (*Azo-OCH₃-Benz-NO₂, Azo-H-Benz-NO₂, Azo-NO₂-Benz-NO₂*) мають більший λ_{max} , ніж їхні незаміщені аналоги. Це пояснюється тим, що електроноакцепторна група зменшує електронну густину в молекулі, ускладнюючи перехід електронів у стани з більшою енергією.

Наявність двох електроноакцепторних нітрогруп викликає значний червоний зсув у спектрі поглинання *Azo-NO₂-Benz-NO₂* порівняно з *Azo-H-Benz-H*, з піками поглинання при 240 нм і 387 нм відповідно. Це пов'язано зі стабілізуючим ефектом нітрогруп на ВЗМО молекули, що ускладнює збудження електрона на наступний енергетичний рівень.

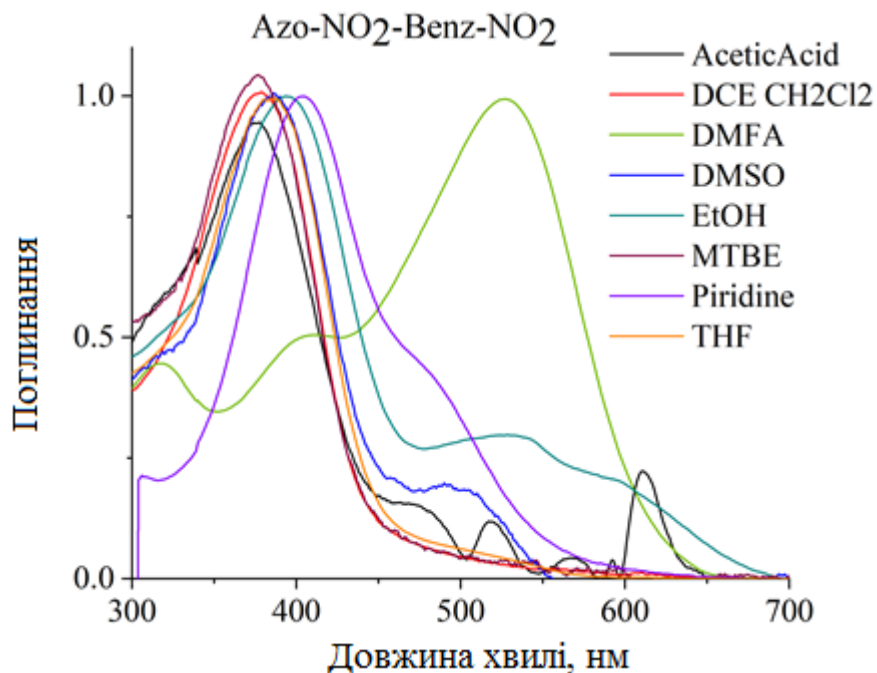


Рис. 18:
Нормалізований
спектр поглинання
розчину Azo-NO₂-
Benz- NO₂ у різних
за полярністю
розчинниках.

Загалом похідні азобензолу з більшою кількістю електроноакцепторних замісників (*Azo-Cl-Benz-H*, *Azo-NO₂-Benz-H*, *Azo-OCH₃-Benz-NO₂*, *Azo-H-Benz-NO₂*, *Azo-NO₂-Benz-NO₂*) мають тенденцію до більшої довжини хвилі поглинання (тобто поглинають світло на більшій довжині хвилі), ніж похідні з більшою кількістю електронодонорних замісників (*Azo-CH₃-Benz-H*, *Azo-H-Benz-H*).

Також при введенні нітро-групи у один чи обидва фрагменти спостерігається поява незначного максимуму при 610 нм у розчині оцтової кислоти.

3.2. Дослідження впливу введення нітро-групи на нелінійно-оптичні характеристики тонких плівок.

Нелінійно-оптичні характеристики вищезазначеної серії сполук було досліджено у тонких плівках товщиною близько 3-4 мікрометрів. Плівки були політі з розчину ТГФ, який містив 99% (мас.) ПММА та 1 % (мас.) відповідного азо-азометину. Висушування проводили у вакуумній шафі при температурі 40<C° протягом 48 годин.

Для вищезазначених плівок було виміряно спектри поглинання та досліджено індикатрису пружного світлорозсіювання при дії твердотільного лазера з довжиною хвилі 532 нм.

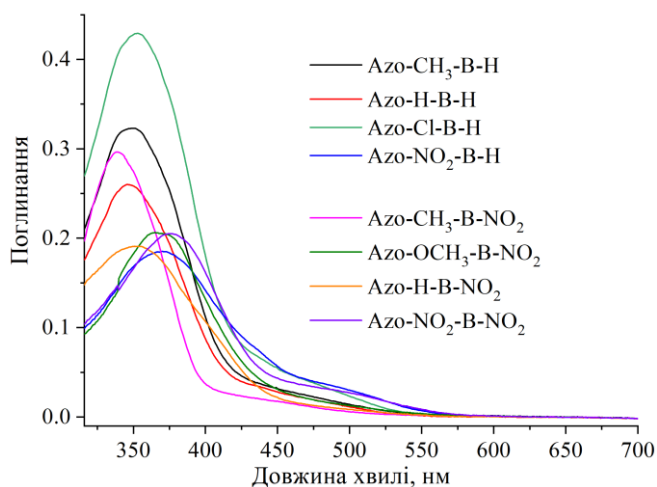


Рис. 19: Спектр поглинання плівок политих з розчину ТГФ, який містив 99% (мас.) ПММА та 1 % (мас.) відповідного азо-азометину.

На Рис. 19 представлено спектри плівок, з яких видно, що максимуми поглинання сполук, що містять нітро-групу у азометиновій фрагменті молекули знаходяться при більших значеннях довжини хвилі, ніж ті, що містять лише -ОН групу. Що корелює з даними УФ-спектроскопії для розчинів.

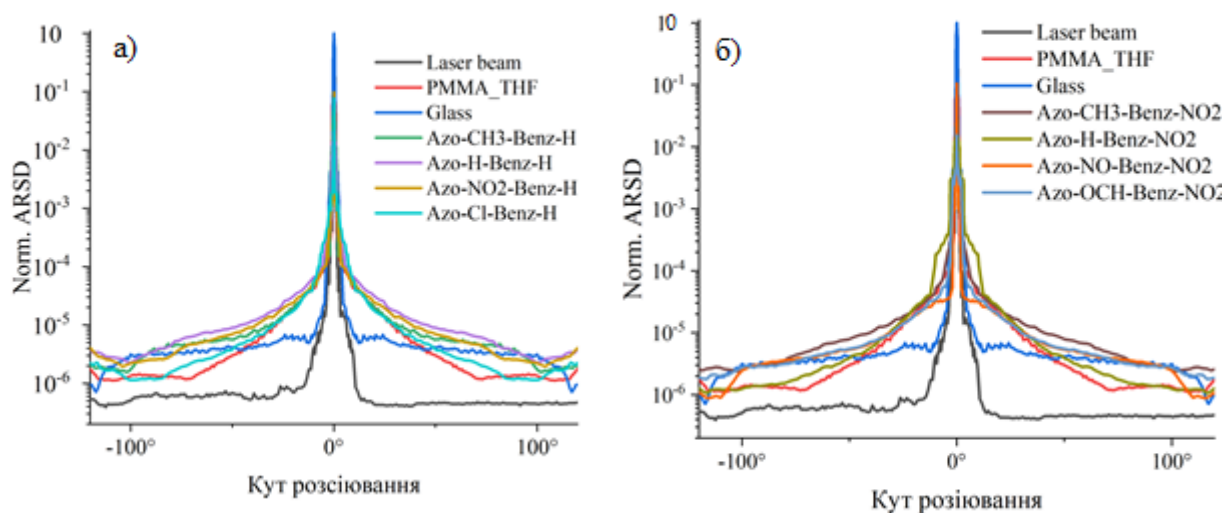


Рис. 20: Спектри індикатрису пружного світлорозсіювання у тонких плівках при дії твердотільного лазера з довжиною хвилі 532 нм а) без нітро-групу у азометиновій фрагменті б) з нітро-групу у азометиновій фрагменті.

Всі зразки продемонстрували високу якість утворених плівок. Було порівняно розсіяння на плівках чистого ПММА та відповідні зразки з додаванням азо-азометинів. Втрати на розсіяння у бік становлять приблизно 2-7 %. Слід відмітити, що втрати зростають при переході від донорних замісників до акцепторних.

Для всіх зразків було досліджено нелінійно-оптичні характеристики. Було вивчено ефекти самовпливу при дії пікосекундного випромінювання з довжиною хвилі 1064 нм. Слід відмітити, що зразки не поглинають у цій області, і всі ефекти можна пов'язувати з двофотонним поглинанням.

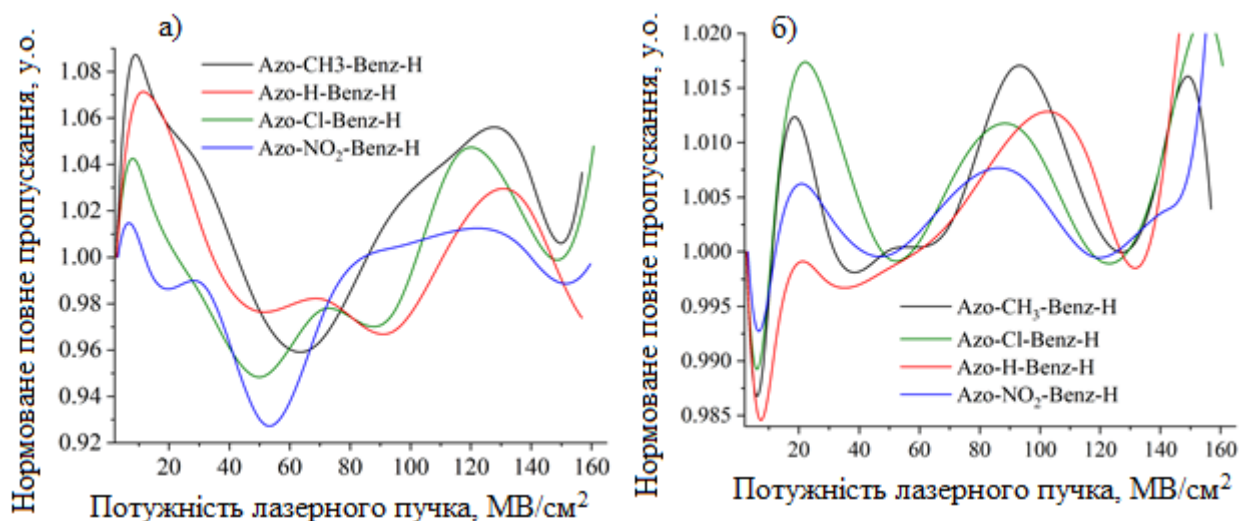


Рис 21. Приосьове (а) та повне (б) пропускання у плівках азо-азометинів.

На Рис. 21 зображено приосьове та повне пропускання плівок при малих енергетиках (до 200 МВ/см²). Всі плівки демонструють самофокусування при малих інтенсивностях (приблизно 10 МВ/см²), що досить швидко насичується і переходить у самодефокусування при 50 МВ/см². Найбільший ефект, приблизно 8%, спостерігається для донорно-заміщеного *Azo-CH₃-Benz-H*. Незаміщений аналог продемонстрував 7% самофокусування, хлор-заміщений – 4 %. Найменше значення спостерігається для нітро-заміщеного аналога – всього 1,3%. У той же час, глибина ефекту самодефокусування найбільша для *Azo-NO₂-Benz-H* – 7%, та спадає у ряду замісників Хлор-Метил-Н до 5, 4 та 2

відсотків відповідно. Швидкість насичення найбільша для нітро-заміщеного аналога.

Абсорбційний відгук, як видно на графіку для повного пропускання, також залежить від природи замісника. Для всіх зразків спостерігається легкий ефект фотозатемнення порядку 0,5-1,5%, що переходить у фотовідбілювання до 2%.

Введення додаткового акцепторного замісника у азометинову частину суттєво змінює відгуки молекул.

На Рис. 22 зображено приосьове та повне пропускання відповідних плівок при малих енергетиках (до 200 МВ/см²). Так, на противагу азо-бенzenам попередньої серії, динітро-заміщена похідна *Azo-NO₂-Benz-NO₂* демонструє найбільший ефект самофокусування – порядку 4% при малих енергетиках та до 11% на більш розвинених ділянках кривої при 50 МВ/см². Це може свідчити про суттєві відмінності у перерозподілі електронної густини у основному та збудженому станах при введенні додаткового акцепторного замісника в азометинову частину молекули.

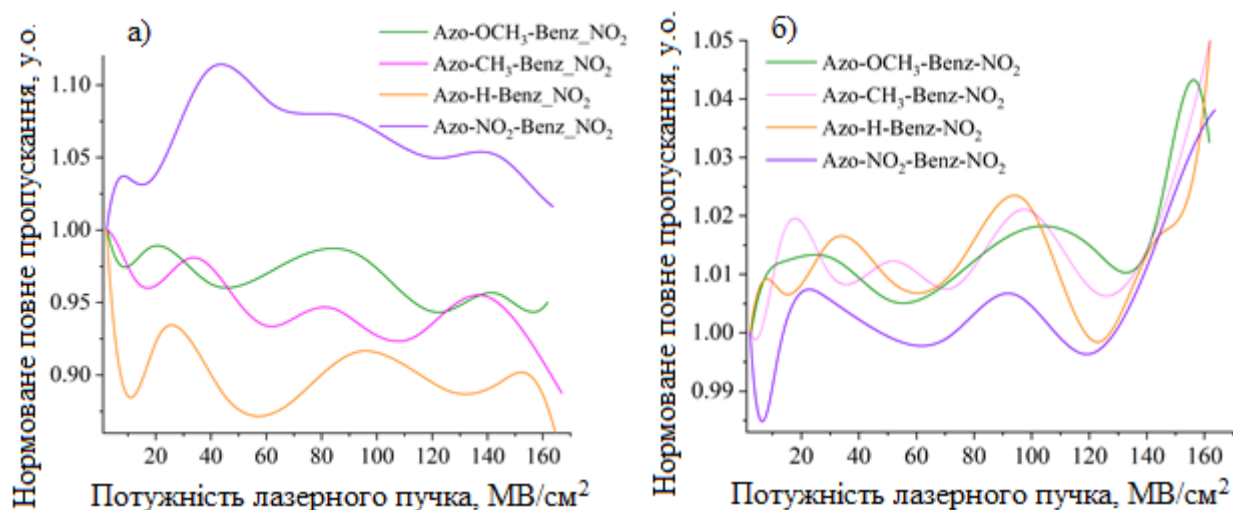


Рис 22. Приосьове (а) та повне (б) пропускання у плівках азо-азометинів.

Зразки серії з донорними замісниками *Azo-OCH₃-Benz-NO₂* та *Azo-CH₃-Benz-NO₂* продемонстрували слабкий ефект самодефокусування - 2 та 4 %

відповідно. Цікавим можна вважати результат для *Azo-H-Benz-NO₂*. У попередній серії відсутність замісника дозволяла одержати НЛО відгуки середні між відгуками для донорно- та акцепторно-заміщених молекул. Але *Azo-H-Benz-NO₂* показала значне самодефокусування 12%, що можна вважати ефектом співрозмірним з *Azo-NO₂-Benz-NO₂*, але з протилежним знаком.

Таблиця 2. Нелінійно оптичні характеристики досліджуваних сполук.

	Re $\chi^{(3)}$, 10 ⁻⁸ esu			Im $\chi^{(3)}$, 10 ⁻¹⁰ esu			Δn , 10 ⁻²			FOM		
	I	II	I	I	I	I	I	II	III	I	II	III
	5	60	5	5	5	5	5	60	110	5	60	110
<i>Azo-CH₃-Benz-H</i>	125.17	15.73	11.34	8.87	8.87	8.87	88.90	11.17	4.09	26.57	-4.07	4.86
<i>Azo-H-Benz-H</i>	71.37	2.66	7.59	6.31	6.31	6.31	60.92	2.27	11.76	25.58	-1.22	4.73
<i>Azo-Cl-Benz-H</i>	77.81	12.49	6.39	5.27	5.27	5.27	62.96	10.10	28.27	31.66	-3.09	4.21
<i>Azo-NO₂-Benz-H</i>	30.59	23.53	2.93	3.49	3.49	3.49	25.08	19.29	1.69	19.07	-1.91	2.66
<i>Azo-CH₃-Benz-NO₂</i>	2.91	-0.90	0.19	0.84	0.84	0.84	2.81	-0.87	3.40	8.84	-3.78	5.73
<i>Azo-OCH₃-Benz-NO₂</i>	-22.39	2.67	-2.32	3.50	3.50	3.50	-16.52	1.97	-3.96	-12.53	-2.32	-0.91
<i>Azo-H-Benz-NO₂</i>	-84.62	9.24	-7.96	12.51	12.51	12.51	-72.69	7.94	-3.48	-15.40	-4.89	12.44
<i>Azo-NO₂-Benz-NO₂</i>	43.94	-6.39	3.43	2.47	2.47	2.47	44.56	-6.48	-3.95	47.78	1.47	4.54

Аналіз даних Таблиці показує, що при переході від донорного замісника у серії (*Azo-CH₃-Benz-H*, *Azo-H-Benz-H*, *Azo-Cl-Benz-H*, *Azo-NO₂-Benz-H*) до незаміщеного чи хлор-заміщеного зразка реальна частина НЛО сприйнятливості **Re $\chi^{(3)}$** падає майже вдвічі при малих енергіях дії лазеру, а при переході до акцепторного замісника – у 4 рази. Протилежна картина спостерігається для серії (*Azo-CH₃-Benz-NO₂*, *Azo-OCH₃-Benz-NO₂*, *Azo-H-Benz-NO₂*, *Azo-NO₂-Benz-NO₂*): даний показник для динітро похідної у 20 разів більше, ніж для зразка *Azo-CH₃-Benz-NO₂*.

Висновки

1. Було показано можливість синтезу з високими виходами серії азо-азометинових сполук з різними наборами донорно-акцепторних замісників у азо- та іміно-фрагменті;
2. Виявлено, що до фотоіндукованої ізомеризації у розчині схильні сполуки з переважно донорними замісниками. У випадку акцепторних замісників, швидкість зворотного *цис-транс* процесу є більшою;
3. Азо-азометини зазначеної структури проявляють сольватохромні властивості. Це пов'язано з двома можливими центрами кето-єнольної таутомерії. Введення акцепторних замісників посилює даний ефект;
4. Плівки ПММА з 1% (мас.) азо-азометинів у якості допантів мають гарну якість та невеликі втрати на розсіяння;
5. Дослідження ефектів самовпливу при дії пікосекундного випромінювання з довжиною хвилі 1064 нм продемонстрували високі значення рефрактивних відгуків та можливість контролю знаку шляхом варіювання замісників на різних кінцях молекули.

Список використаної літератури:

- [1]. H. Dincalp, S. Yavuz, O. Haklı, C. Zafer, C. Ozsoy, I. Durucasu, S. İcli, J. Photochem. Photobiol. Chem. 210 (2010) 8.
- [2]. C. Motoc, G. Iacobescu, Magnet. Mater. 306 (2006) 103.
- [3]. Z. Zhu, Q. Li, Q. Zeng, Z. Li, Z. Li, J. Qin, C. Ye, Dyes Pigment. 78 (2008) 199.
- [4]. C. Saravnan, P. Kanan, Polym. Degr. Stab. 94 (2009) 1001.
- [5]. P.J. Coelho, L.M. Carvalho, A.M.C. Fonseca, M.M.M. Raposo, Tetrahedron Let. 47n(2006) 3711.
- [6]. F. Karipcin, B. Dede, S.P. Ockorucuklu, E. Kabalcilar, Dyes Pigment. 84 (2010) 14.
- [7]. M. Odabas_oglu, C. Albayrak, R. Ozkanca, F.Z. Akyan, P. Lonecke, J. Mol. Struct. 840 (2007) 71.
- [8]. E. İspir, Dyes Pigment. 82 (2009) 13.
- [9]. K. Nejati, Z. Rezvani, B. Massoumi, Dyes Pigment. 75 (2007) 653.
- [10]. C. Sakong, Y. Do Kim, J.-H. Choi, C. Yoon, J.P. Kim, The synthesis of thermally-stable red dyes for LCD color filters and analysis of their aggregation and spectral properties, Dyes and pigments 88(2) (2011) 166-173.
- [11]. H. Dinçalp, S. Yavuz, Ö. Haklı, C. Zafer, C. Özsoy, İ. Durucasu, S. İcli, Optical and photovoltaic properties of salicylaldehyde-based azo ligands, Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry 210(1) (2010) 8-16.
- [12]. F. Aydogan, N. Oecal, Z. Turgut, C. Yolacan, Transformations of aldimines derived from pyrrole-2-carboxaldehyde. Synthesis of thiazolidino-fused compounds, Bull. Korean Chem. Soc 22(5) (2001) 476-480.
- [13]. I. Sheikhshoai, M.A. Sharif, 2, 2'-[Hexane-1, 6-diylbis (nitrilomethylidyne)] diphenol, Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online 62(8) (2006) o3563-o3565.
- [14]. A. Slark, P. Hadgett, The effect of specific interactions on dye transport in polymers above the glass transition, Polymer 40(14) (1999) 4001-4011.
- [15]. A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, N. Tamai, Rapid optical switching by means of photoinduced change in refractive index of azobenzene

liquid crystals detected by reflection-mode analysis, *Journal of the American Chemical Society* 119(33) (1997) 7791-7796.

[16].M. Ho, A. Natansohn, P. Rochon, Azo polymers for reversible optical storage. 7. The effect of the size of the photochromic groups, *Macromolecules* 28(18) (1995) 6124-6127.

[17].M.S. Karthikeyan, D.J. Prasad, B. Poojary, K.S. Bhat, B.S. Holla, N.S. Kumari, Synthesis and biological activity of Schiff and Mannich bases bearing 2, 4-dichloro-5-fluorophenyl moiety, *Bioorganic & medicinal chemistry* 14(22) (2006) 7482-7489.

[18].R. Mladenova, M. Ignatova, N. Manolova, T. Petrova, I. Rashkov, Synthesis, structural features and evaluation of antibacterial activities of two Schiff bases derived from 3, 4- Dihydroxybenzhydrazide, *Eur. Polym. J* 38 (2002) 989-999.

[19].S. Milione, V. Bertolasi, Tautomerism in bis (oxazolines): an experimental and theoretical study of proton transfer in 1, 1-bis (4, 4-dimethyl-1, 3-oxazolin-2-yl)-ethane, *Tetrahedron letters* 52(28) (2011) 3570-3574.

[20].A.G. Gilani, M. Moghadam, M. Zakerhamidi, E. Moradi, Solvatochromism, tautomerism and dichroism of some azoquinoline dyes in liquids and liquid crystals, *Dyes and Pigments* 92(3) (2012) 1320-1330.

[21].E. Hadjoudis, Photochromism and thermochromism of N-salicylideneanilines and Nsalicylideneamino-pyridines, *Journal of Photochemistry* 17(2) (1981) 355-363.

[22].Z. Cimerman, N. Galešić, B. Bosner, Structure and spectroscopic characteristics of Schiff bases of salicylaldehyde with 2, 3-diaminopyridine, *Journal of molecular structure* 274 (1992) 131-144.

[23].Z. Cimerman, R. Kiralj, N. Galić, The structure and tautomeric properties of 2-(3-pyridylmethyliminomethyl) phenol, *Journal of molecular structure* 323 (1994) 7-14.

[24].W.M. Fabian, L. Antonov, D. Nedeltcheva, F.S. Kamounah, P.J. Taylor, Tautomerism in hydroxynaphthaldehyde anils and azo analogues: a combined experimental and computational study, *The Journal of Physical Chemistry A* 108(37) (2004) 7603-7612.

[25].S. Ríos Vázquez, M.C. Ríos Rodríguez, M. Mosquera, F. Rodríguez-Prieto, Rotamerism, Tautomerism, and Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-(4 '-

N, N-Diethylamino-2'-hydroxyphenyl) benzimidazoles: Novel Benzimidazoles Undergoing Excited-State Intramolecular Coupled Proton and Charge Transfer, *The Journal of Physical Chemistry A* 112(3) (2008) 376-387.

[26].P. Šimůnek, V. Macháček, The structure and tautomerism of azo coupled β -Enaminones, *Dyes and Pigments* 86(3) (2010) 197-205.

[27].A. Kakanejadifard, F. Azarbani, A. Zabardasti, S. Kakanejadifard, M. Ghasemian, F. Esnaashari, S. Omid, S. Shirali, M. Rafieefar, The synthesis, structural characterization and antibacterial properties of some 2-((4-amino-1, 2, 5-oxadiazol-3-ylimino) methyl)-4-(phenyldiazenyl) phenol, *Dyes and Pigments* 97(1) (2013) 215-221.

[28].M. Ghasemian, A. Kakanejadifard, F. Azarbani, A. Zabardasti, S. Kakanejadifard, The triazine-based azo–azomethine dyes; spectroscopy, solvatochromism and biological properties of 2,2-((2, 2-(6-methoxy-1, 3, 5-triazine-2, 4-diyl) bis (oxy) bis (2, 1-phenylene)) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene)) bis (4-phenyldiazenyl) phenol, *Journal of Molecular Liquids* 195 (2014) 35-39.

[29].M. Ghasemian, A. Kakanejadifard, T. Karami, Synthesis, structural characterization, antimicrobial activities and theoretical investigations of some 4-(4-aminophenylsulfonyl)phenylimino) methyl)-4-(aryldiazenyl) phenol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 168 (2016) 190-198.

[30].M. Ma, Y. Sun, G. Sun, Antimicrobial cationic dyes: part 1: synthesis and characterization, *Dyes and Pigments* 58(1) (2003) 27-35.

[31].T. Zhao, G. Sun, Hydrophobicity and antimicrobial activities of quaternary pyridinium salts, *Journal of applied microbiology* 104(3) (2008) 824-830.

[32].J. Marek, P. Stodulka, J. Cabal, O. Soukup, M. Pohanka, J. Korabecny, K. Musilek, K. Kuca, Preparation of the pyridinium salts differing in the length of the N-alkyl substituent, *Molecules* 15(3) (2010) 1967-1972.

[33].A. Ilangovan, P. Venkatesan, M. Sundararaman, R.R. Kumar, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of 4-amino-1-alkyl pyridinium salts, *Medicinal Chemistry Research* 21(6)(2012) 694-702.

- [34].M. Kratky, J. Vinsova, Antimycobacterial Activity of Quaternary Pyridinium Salts and Pyridinium N-oxides-Review, *Current pharmaceutical design* 19(7) (2013) 1343-1355.
- [35].S. Shahab, M. Sheikhi, L. Filippovich, R. Kumar, E. Dikumar, H. Yahyaei, M. Khaleghian, Synthesis, geometry optimization, spectroscopic investigations (UV/Vis, excited states, FT-IR) and application of new azomethine dyes, *Journal of Molecular Structure* 1148 (2017) 134-149.
- [36].V.V. Menon, E. Fazal, Y.S. Mary, C.Y. Panicker, S. Armaković, S.J. Armaković, S. Nagarajan, C. Van Alsenoy, FT-IR, FT-Raman and NMR characterization of 2-isopropyl-5-methylcyclohexyl quinoline-2-carboxylate and investigation of its reactive and optoelectronic properties by molecular dynamics simulations and DFT calculations, *Journal of Molecular Structure* 1127 (2017) 124-137.
- [37].P. Goszczycki, K. Stadnicka, M.Z. Brela, J. Grolik, K. Ostrowska, Synthesis, crystal structures, and optical properties of the π - π interacting pyrrolo [2, 3-b] quinoxaline derivatives containing 2-thienyl substituent, *Journal of Molecular Structure* 1146 (2017) 337-346.
- [38].Z. Shaghghi, *Spectrochim. Acta A* 131 (2014) 67.
- [39].J.N. Liu, B.W. Wu, B. Zhang, Y. Liu, *Turk. J. Chem.* 30 (2006) 41.
- [40].M. Gulcan, S. Ozdemir, A. Dundar, E. Ispir, M. Kurtoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 640 (2014) 1754.
- [41].S. Issaadi, D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, D. Seraphin, M.A. Khan, G. Bouet, *Synth. React. Met-Org. & Nano-Met. Chem.* 352 (2005) 875.
- [42].M. Kose, N. Kurtoglu, O. Gumus_su, M. Tutak, V. McKee, D. Karakas_, M. Kurtoglu, *J. Mol. Struct.* 1053 (2013) 89; (b) H. Khanmohammadi, F. Khodam, *J. Mol. Liq.* 177 (2013) 198; (c) K. Rezaeian, H. Khanmohammadi, *Spectrochim. Acta A* 133 (2014) 31.
- [43].H. Khanmohammadi, M. Pass, K. Rezaeian, G. Talei, *J. Mol. Struct.* 1072 (2014) 232.
- [44].Basu Baul, T. S., Rao Addepalli, M., Lyčka, A., van Terwingen, S., & Fátima C. Guedes da Silva, M. (2020). Synthesis and structural characterization of diorganotin(IV)

complexes with heteroditopic pyridyl-ONO'-ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 119892. doi:10.1016/j.ica.2020.119892

[45]. L. S. Zamudio-Rivera, R. George-Tellez, G. López-Mendoza, A. Morales-Pacheco, E. Flores, H. Höpfl, V. Barba, F. J. Fernández, N. Cabirol, H. I. Beltrán, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5370-5378.

[46]. E. Gómez, G. Contreras-Ordoñez, T. Ramírez-Apan, *Chem. Pharm. Bull.* 54 (2006) 54-57.

[47]. H. I. Beltrán, C. Damián-Zea, S. Hernández-Ortega, A. Nieto-Camacho, M. T. Ramírez-Apan, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 1070-1085.

[48]. J. L. Williams, L. C. Lewis-Alleyne, M. Solomon, L. Nguyen, R. Johnson, J. Vital, P. Ji1, J. Durant, C. Cooper, P. Cagle, P. Martin, D. Van Derveer, W. L. Jarrett, A. A. Holder, *Biomed. Res. Clin. Prac.* 1 (2016) 5-13.

[49]. M. Roy, S. Roy, N. M. Devi, C. B. Singh, K. S. Singh, *J. Mol. Str.* 1119 (2016) 64-70.

[50]. Y.-X. Tan, Z.-J. Zhang, Y. Liu, J.-X. Yu, X.-M. Zhu, D.-Z. Kuang, W.-J. Jiang, *J. Mol. Str.* 1149 (2017) 874-881.

[51]. R. Vinayak, D. Dey, D. Ghosh, D. Chattopadhyay, A. Ghosh, H. P. Nayek, *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) e4122.

[52]. Z.-J. Zhang, H.-T. Zeng, Y. Liu, D.-Z. Kuang, F.-X. Zhang, Y.-X. Tan, W.-J. Jiang, *Inorg. Nano-Met. Chem.* 48 (2018) 486-494.

[53]. J. M. Rivera, H. Reyes, A. Cortes, R. Santillan, P. G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, N. Farfan, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1174-1183.

[54]. H. Reyes, C. García, N. Farfán, R. Santillan, P. G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 2303-2310.

[55]. J. S. Zugazagoitia, M. Maya, Carlos Damián-Zea, P. Navarro, H. I. Beltrán, J. Peon, *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 704-714.

[56]. N. Singh, N. Srivastav, R. Singh, V. Kaur, E. Brendler, J. Wagler, E. Korke, *New J. Chem.* 42 (2018) 1655-1664.

[57]. T. S. Basu Baul, A. Chaurasiya, M. Rabha, S. Khatua, A. Lyčka, D. Schollmeyer, K. Jurkschat, *Eur. J. Inorg. Chem.* 18 (2020) 1803-1813.

- [58].N. Singh, K. Kumar, N. Srivastav, R. Singh, V. Kaur, J. P. Jasinski, R. J. Butcher, *New J. Chem.* 42 (2018) 8756-8764.
- [59].Z. A. K. Khattaka, H. A. Younus, N. Ahmad, B. Yu, H. Ullah, S. Suleman, A. H. Chughtai, B. Moosavi, C. Somboon, F. Verpoort, *J. CO2 Util.* 28 (2018) 313-318.
- [60].T. S. Basu Baul, W. Rynjah, E. Rivarola, A. Lyčka, M. Holčapek, R. Jirásko, D. De Vos, R. J. Butcher, A. Linden, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 4850-4862.
- [61].T. S. Basu Baul, A. Paul, L. Pellerito, M. Scopelliti, P. Singh, P. Verma, A. Duthie, D. De Vos, E. R.T. Tiekink, *Invest. New Drugs* 29 (2011) 285-299.
- [62].E. Corral, A. C. G. Hotze, H. Den Dulk, A. Leczkowska, A. Rodger, M. J. Hannon, J. Reedijk, *J. Biol. Inorg. Chem.* 14 (2009) 439-448.
- [63].Q. Li, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Chem.-Eur. J.* 10 (2004) 1456-1462.
- [64].E. C. Kimmel, R. H. Fish, J. E. Casida, *J. Agric. Food Chem.* 25 (1977) 1-9. E. C. Kimmel, R. H. Fish, J. E. Casida, *J. Agric. Food Chem.* 25 (1977) 1-9.
- [65].Khojasteh, V., Kakanejadifard, A., Zabardasti, A., & Azarbani, F. (2019). Spectral, structural, solvatochromism, biological and computational investigation of some new azo–azomethines containing N-alkylpyridinium salts. *Journal of Molecular Structure*, 1175, 261–268. doi:10.1016/j.molstruc.2018.08.00.
- [66].Sarigul, M., Deveci, P., Kose, M., Arslan, U., Türk Dagi, H., & Kurtoglu, M. (2015). New tridentate azo–azomethines and their copper(II) complexes: Synthesis, solvent effect on tautomerism, electrochemical and biological studies. *Journal of Molecular Structure*, 1096, 64–73. doi:10.1016/j.molstruc.2015.04.04
- [67].Meredith GR, Van Dusen JG, Williams DJ. Optical and nonlinear optical characterization of molecularly doped thermotropic liquid crystalline polymers. *Macromolecules* 1982;15:1385–9.
- [68].Williams DJ. Organic polymeric and non-polymeric materials with large optical nonlinearities. *Angew Chem Int Ed Engl* 1984;23:690–703.
- [69].Meredith GR, van Dusen JG, Williams DJ. In: Williams DJ, editor. *Nonlinear optical properties of organic and polymeric materials*. ACS Symposium Series No. 233, Washington, DC: American Chemical Society; 1983. p. 109–33.

- [70]. Garito AF, Singer KD, Teng CC. In: Williams DJ, editor. Nonlinear optical properties of organic and polymeric materials. ACS Symposium Series No. 233, Washington, DC: American Chemical Society; 1983. p. 1–26.
- [71]. Moehlmann GR, Horsthuis WH, van der Vorst CP, Donach AM, Copeland JM, Duchet C, Fabre P, Diemeer MB, Trommel ES, Suyten FM, van Daele P, van Tomme E, Baets RG. Recent developments in optically nonlinear polymers and related electro-optic devices. *Proc SPIE* 1990;1147: 245–55.
- [72]. Durr H, Laurent HB. Photochromism: molecules and systems in studies in organic chemistry 40. Amsterdam: Elsevier; 1990.
- [73]. Epstov AV. Organic photochromes, vol. 3. New York: Plenum Press; 1971.
- [74]. Sutherland RL. Handbook of nonlinear optics. New York: Marcer Dekker; 1996.
- [75]. Kumar GS. Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design. Lancaster: Technomic Publication; 1992.
- [76]. Demus D, Goodby J, Gray GW, Spiess HW, Vill V, editors. Handbook of liquid crystals. New York: Wiley-VCH; 1998.
- [77]. Sekkat Z, Knoll W. Photoreactive organic thin films. Amsterdam: Academic Press; 2002.
- [78]. Walsh CA, Burland DM, Lee VY, Miller RD, Smith BA, Twieg RJ, Volksen W. Orientational relaxation in electric field poled guest–host and side-chain polymers below T_g. *Macromolecules* 1993;26:3720–2
- [79]. Prasad PN, Williams DJ. Introduction to nonlinear optical effects in molecules & polymers. New York: Wiley-Interscience; 1991
- [80]. Lin, J. H., Huang, Y. C., DiepLai, N., Kan, H.-C., & Hsu, C. C. (2011). Optical modulation of guided mode resonance in the waveguide grating structure incorporated with azo-doped-poly(methylmethacrylate) cladding layer. *Optics Express*, 20(1), 377.
- [81]. Z. Sekkat and W. Knoll, eds., *Photoreactive Organic Thin Films* (Academic, San Diego, CA, 2002), and references therein.
- [82]. Z. Sekkat and M. Dumont, “Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility,” *Synth. Met.* **54**(1-3), 373–381 (1993).

- [83]. V. M. Churikov and C. C. Hsu, "Optical control of third harmonic generation in azo-doped polymethylmethacrylate thin films," *Appl. Phys. Lett.* **77**(14), 2095–2097 (2000).
- [84]. V. M. Churikov and C. C. Hsu, "Optically induced anisotropy of third-order susceptibility in azo-dye polymers," *J. Opt. Soc. Am. B* **18**(11), 1722–1731 (2001).
- [85]. Czaplicki, R., Krupka, O., Essaidi, Z., El-Ghayoury, A., Kajzar, F., Grote, J. G., & Sahraoui, B. (2007). Grating inscription in picosecond regime in thin films of functionalized DNA. *Optics Express*, 15(23), 15268. doi:10.1364/oe.15.015268
- [86]. M. G. Moharam, T. K. Gaylord, and R. Magnusson, "Criteria for Raman-Nath regime diffraction by phase gratings," *Opt. Commun.* **32**, 19-23 (1980).
- [87]. C. Cojocariu and P. Rochon, "Light-induced motions in azobenzene containing polymers," *Pure Appl. Chem.* **76**, 1479-1497 (2004).
- [88]. A. Migalska-Zalas, Z. Sofiani, B. Sahraoui, I. V. Kityk, V. Yuvshenko, J.-L. Fillaut, J. Perruchon, T. J. J. Muller., "□(2) Grating in Ru Derivative Chromophores Incorporated within the PMMA Polymer Matrices," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 14942-14947 (2004).
- [89]. I. V. Kityk, M. Makowska-Janusik, E. Gondek, L. Krzeminska, A. Danel, K. J. Plucinski, S. Benet, B. Sahraoui, "Optical poling of oligoether acrylate photopolymers doped by stilbene-benzoate derivative chromophores," *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 231-239 (2004).
- [90]. Shubrajyotsna Aithal, P. S. Aithal & G. K. Bhat, "Type 1 & Type 2 Optical Limiting Studies in Disperse Orange-25 Dye-Doped PMMA-MA Polymer Films Using CW Laser", *International Journal of Applied and Advanced Scientific Research*, Volume 1, Issue 1, Page Number 196-208, 2016.
- [91]. Rekha, R. K. & Ramalingam, A. (2009). Non-linear characterization and optical limiting effect of carmine dye. *Indian Journal of Science and Technology*, 2(8), 27-31.
- [92]. Cassano T, Tommasi R, Ferrara M, Babudri F, Farinola GM and Naso F (2001). Substituent dependence of the optical nonlinearities in poly (2, 5-dialkoxy-p-phenylenevinylene) polymers investigated by the Z-scan technique. *Chem. Phys.*
- [93]. Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T., Hagan, D. J. and Van Strayland, E.W. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.* 26, 760-769.