

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

ОВДЕНКО ВАЛЕРІЯ МИКОЛАЇВНА



УДК 541.64+541.144.8.

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

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук**

КИЇВ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Колендо Олексій Юрійович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Професор кафедри хімії високомолекулярних сполук

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Алексєва Тетяна Трохимівна
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
провідний науковий співробітник відділу фізико-хімії полімерів;

кандидат хімічних наук

Носков Юрій Васильович

Інституту біоорганічної та нафтохімії НАН України.
науковий співробітник відділу хімії функціональних матеріалів

Захист відбудеться "6" березня 2018 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.25 у Київському університеті імені Тараса Шевченка за адресою: 01033, Київ-33, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет, ауд. 518, тел. (044) 239-33-00.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці імені М.Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: Київ, вул. Володимирська, **58**, або на сайті Науковоконсультаційного центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка за посиланням <http://scc.univ.kiev.ua/abstracts>.

Автореферат розісланий " __ " _____ 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради
Д 26.001.25, доктор хімічних наук

Савченко І.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. З розвитком інформаційних технологій все більш актуальним стає питання підвищення ефективності роботи сучасних пристроїв обробки, запису та збереження інформації. Воно диктує потребу у вдосконаленні матеріалів, що використовуються як фоточутливі середовища для реєстрації та збереження даних. Для таких цілей широко досліджуються фотохромні органічні молекули, що містять систему подвійних зв'язків, в тому числі азометини та азобензени.

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

Особливість обраних як об'єкти досліджень, азометинів з гетероциклічними фрагментами полягає в наявності кількох фотоактивних центрів, що надають цим сполукам специфічні фотохімічні властивості. Мова йде про мономери на основі симетричних біс-азометинів. Адже використання таких сполук дає можливість ввести в полімерний матеріал подвійну кількість фотохромних груп при включенні у полімерний ланцюг однієї мономерної ланки.

Таким чином, пошук, розробку та дослідження нових полімерних систем з комплексом нелінійно-оптичних властивостей можна вважати важливим для подальшого розвитку оптоелектроніки. Перспективними в цьому плані можуть бути нові полімери на основі симетричних біс-азометинів.

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

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

Для досягнення мети роботи необхідними були:

- 1) Синтез, розробка способів цілеспрямованого синтезу, а також оптимізація методик синтезу симетричних молекул з азометиновими групами та різними замісниками у *para*-положенні до фотоактивних груп і їх метакрилових мономерів;
- 2) Дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилатів у процесах радикальної термомініційованої гомо- та кополімеризації;

- 3) Вивчення фотохімічних та фотофізичних властивостей синтезованих сполук;
- 4) Дослідження можливості використання одержаних полімерів у реєструючих середовищах;

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

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

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

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше:

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

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

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

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

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

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

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

Практичне значення одержаних результатів. Результати, одержані в роботі, демонструють придатність біс-азометинів з 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-оловим фрагментом до створення полімерних матеріалів з комплексом фотохімічних та фотофізичних властивостей. Показано перспективність використання даних сполук для термостабілізації полістиролу, створення реєструючих середовищ для голографічного запису інформації та використання в нелінійно-оптичних (НЛО) матеріалах.

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

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідались на таких наукових форумах: 14-ій міжнародній науковій конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ, 2013); 9-ій міжнародній конференції "Electronic Processes in Organic Materials" (Львів, 2013); міжнародній науковій конференції "7th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev" (Київ, 2013); 6-ій Всеросійській Каргінській конференції "Полімери-2014" (Москва, Росія, 2014); 1-ій Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів та молодих вчених "Перспективні лакофарбові матеріали та покриття: теорія і практика" (Дніпро, 2014); 15-ій міжнародній науковій конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ, 2014); VII міжнародній науково-технічній конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (Львів, 2014); VIII Українсько-Польській науковій конференції "Полімери спеціального призначення", (Буковель, 2014); 2-му міжнародному науковому семінарі з полімерів "The Second SEEPN Workshop on polymer science" (Яси, Румунія, 2014); 16-ій міжнародній науковій конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ, 2015); міжнародній науковій конференції "8th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev" (Тулуза, 2015); 3-ій Міжнародній науково-практичній конференції

“Нанотехнології та наноматеріали” NANO-2015 (Львів, 2015); 10-й міжнародній конференції “Electronic Processes in Organic Materials” (Тернопіль, 2016); міжнародній науковій конференції “9th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev” (Київ, 2017).

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

Структура та обсяг роботи. Дисертацію викладено на сторінках, вона складається з вступу, шести розділів, висновків, переліку використаних джерел (269 найменувань) та додатків, містить 2 схеми, рисунки та таблиць.

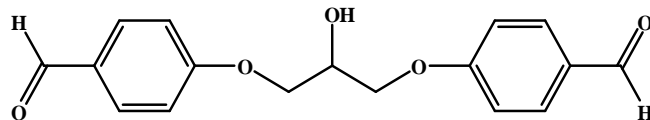
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи та сформульовано мету. Також представлено завдання та практичну цінність одержаних результатів. У першому розділі дисертації систематизовано та проаналізовано літературні дані, що стосуються проблем синтезу та дослідження властивостей азометинів вцілому та симетричних вигнутих біс-азометинів, зокрема. Аналіз літературних першоджерел дав можливість обґрунтувати мету та обрати основний напрямок і задачі наукових досліджень.

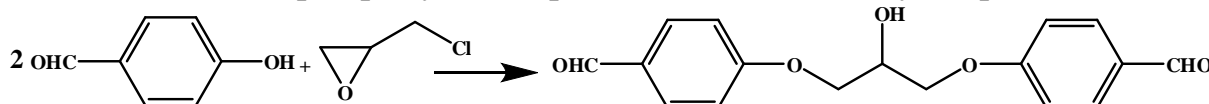
Синтез «вигнутих» біс-азометинів, сполук з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом та метакрилових мономерів на їх основі

У другому розділі визначено об'єкти досліджень, наведено характеристики вихідних речовин та методики синтезу 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-олів, а також азобензенової і азометинових сполук з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом та метакрилових мономерів на їх основі. Описано умови проведення експериментальних досліджень та оптимізовані методики синтезу.

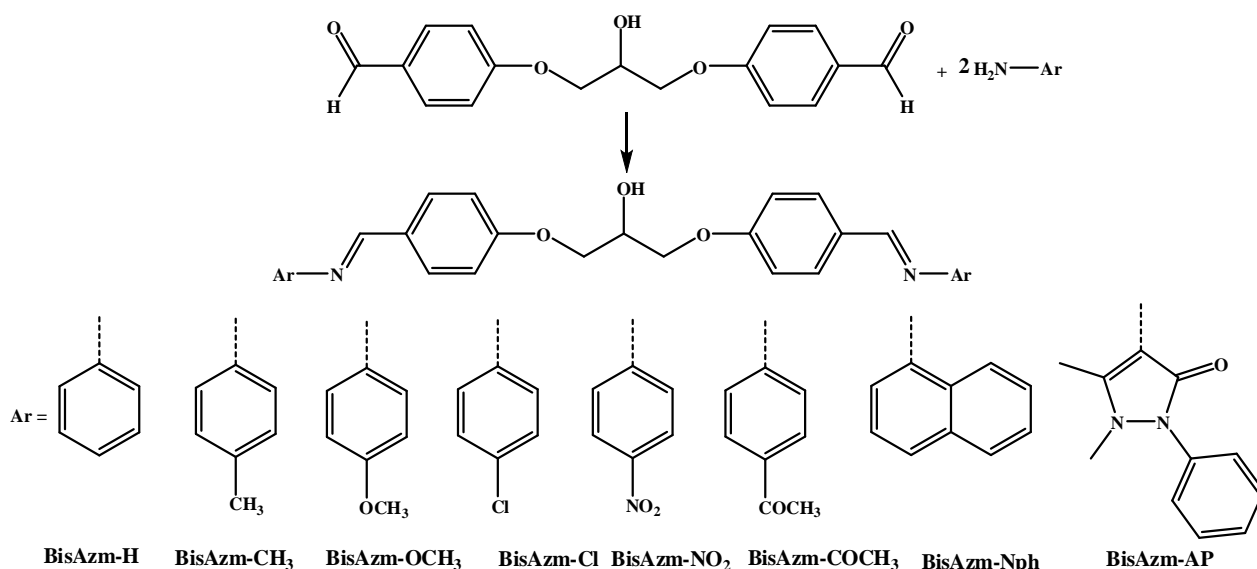
Нами були синтезовані симетричні 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)фенокси)пропан-2-оли з різними замісниками у 4,4'-положенні до азометинового фрагменту. Для цього спочатку було синтезовано 4,4'-((2-гідроксипропан-1,3-диіл)біс(окси))добензальдегід (**Bis-CHO**):



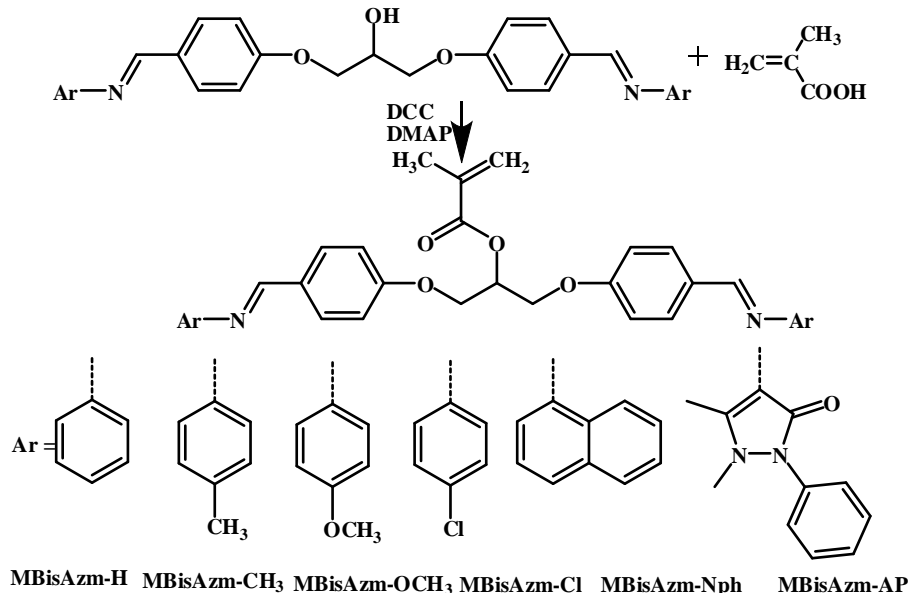
взаємодією епіхлоргідрину з 4-гідроксибензальдегідом у спирті:



Симетричні біс-азометини з виходами 56-98% одержано конденсацією відповідних ароматичних амінів з добензальдегідом у бензолі в присутності каталітичної кількості мурашиної кислоти:



Синтез мономерів проводили згідно з наведеною нижче схемою:

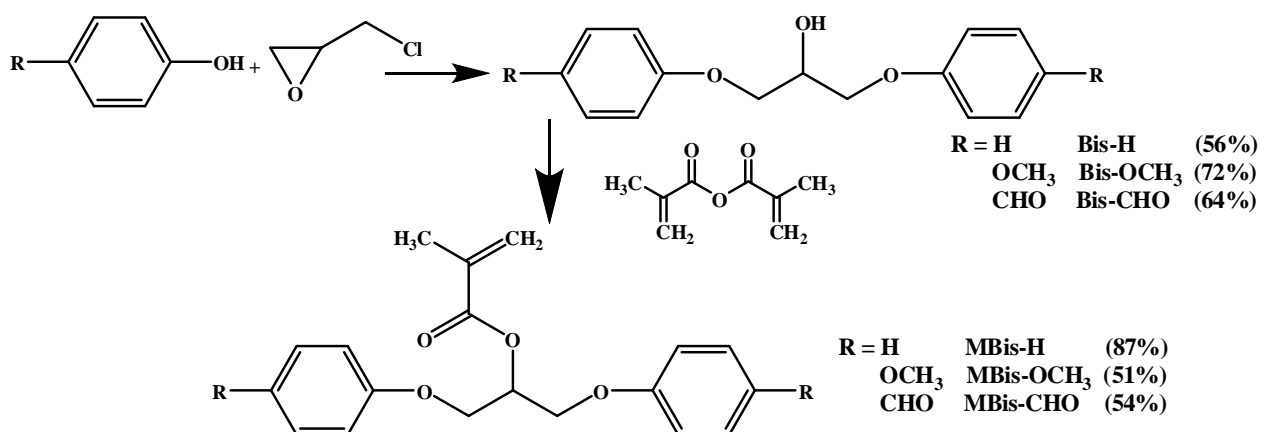


Нами було підбрано оптимальні умови проведення синтезу для одержання відповідних метакрильних похідних біс-азометинів. Випробувано ацилювання гідроксильної групи метакриловою кислотою у присутності *N,N'*-біциклогексилкарбодіміду та 4-*N,N'*-диметиламінопіридину у різних розчинниках та протягом різного часу реакції.

Як розчинник використовували тетрагідрофуран (ТГФ), диметилформамід (ДМФА) та дихлоретан (ДХЕ). Одержати мономери з акцепторними замісниками з азометинів **BisAzm-NO₂** та **BisAzm-COCH₃** не вдалось, так як при ацилюванні відбувалася деструкція імінного зв'язку.

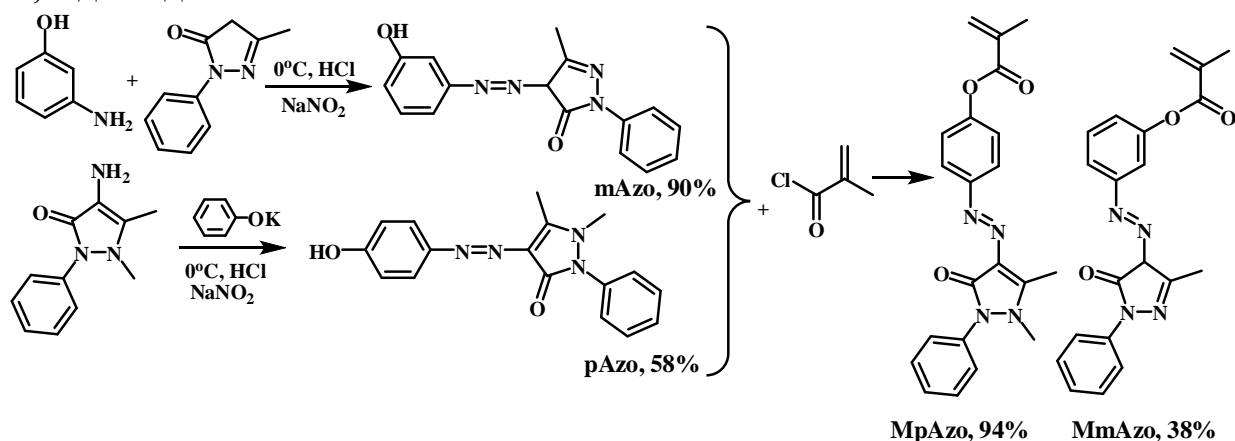
Всі біс-азометини та їх метакрилати синтезовані вперше.

Як модельні сполуки, також було синтезовано метакрильні похідні 4,4'-заміщених 1,3-дифеноксипропан-2-олів без замісника (**MBis-H**) та з альдегідними (**MBis-CHO**) і метоксильними групами (**MBis-OCH₃**) в пара-положенні бензольного кільця. Вихідні сполуки синтезовано взаємодією епіхлоргідрину з відповідним 4-заміщеним фенолом у діоксані, етиловому спирті або воді. Метакрильні похідні одержано ацилюванням вихідних сполук метакриловим ангідридом у присутності фенотіазину у розчинах діоксану або ДМФА.



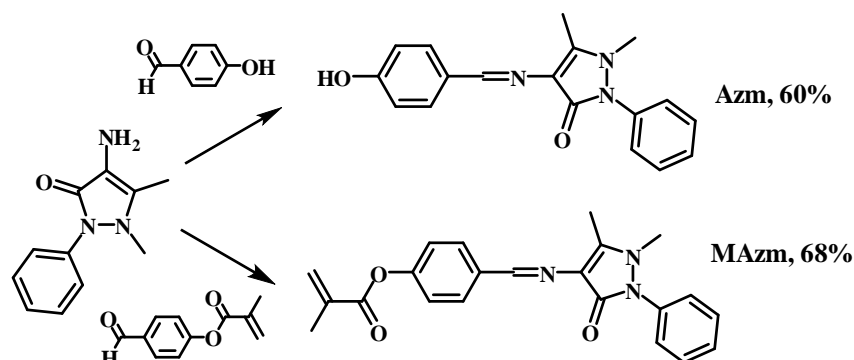
Для порівняння характеристик нових біс-азометинів з азометинами, що містять одну хромофорну групу, було синтезовано ще одну серію речовин - з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом як аналогів азометину **BisAzm-AP**.

Мета- та *пара*-заміщені азо-сполуки **mAzo** та **pAzo** синтезували діазотуванням відповідного аміну з подальшим азосполученням з піразолоном або фенолятом калію, відповідно:



Синтез метакрилових похідних проводили ацилюванням вихідних сполук хлорангідридом метакрилової кислоти (ХМАК) у присутності триетиламіну в ТГФ.

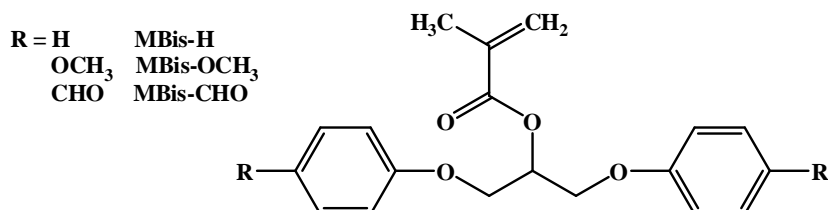
Азометин **Azm** та його метакрилову похідну **MAzm** одержано конденсацією 4-аміноантипірину з 4-гідроксибензальдегідом або 4-метакрилоксибензальдегідом у етанолі:



Всі нові вихідні сполуки та метакрилові мономери придатні до тривалого зберігання за кімнатних умов, не розчинні у воді та етанолі, розчинні в тетрагідрофурани, диметилсульфоксиді, диметилформаміді, дихлоретані. Будову всіх синтезованих сполук доведено за даними ПМР-, ІЧ- та УФ-спектроскопії.

Дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилатів в умовах термоініційованої радикальної полімеризації

У третьому розділі описано кінетичні дослідження процесів радикальної термоініційованої гомо- та кополімеризації нових мономерів з метилметакрилатом (ММА) дилатометричним методом в 10 %-му (мас.) розчині ДМФА у присутності 1 мас. % азобісізобутиронітрилу (АІБН) як ініціатора в атмосфері аргону. Наведено результати досліджень молекулярних мас та температур склування синтезованих полімерів. Представлено результати досліджень кополімеризації синтезованих мономерів з метилметакрилатом для оцінки їх полімеризаційної активності.



На прикладі модельних мономерів з 4,4'-заміщеним 1,3-дифеноксипропан-2-ол метакриловим фрагментом було досліджено вплив замісників на швидкість їх радикальної гомополімеризації (Рис.1).

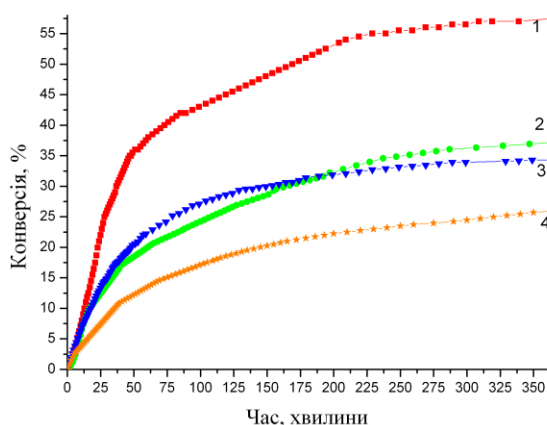


Рис.1. Кінетичні криві радикальної термоініційованої гомо-полімеризації 10 % (мас.) розчинів метакрилатів у ДМФА при 80°C у присутності 1 мас. % АІБН (Аргон). 1 – MBis-CHO, 2 - MBis-H, 3 - MMA, 4 - MBis-OCH₃.

На основі кінетичних даних розраховано швидкості росту, приведену швидкість та сумарну константу швидкості полімеризації, які порівняно з відповідними параметрами для гомополімеризації MMA (Таблиця 1). При гомополімеризації мономерів з 4,4'-заміщеним 1,3-дифеноксипропан-2-ол метакриловим фрагментом вихід полімеру за 350 хвилин та швидкість полімеризації найбільші для мономеру з акцепторним замісником **MBis-CHO**, а найменші для мономеру з донорним замісником **MBis-OCH₃**.

Вивчено кінетику гомо- та кополімеризації мономерів, що містять 4,4'-заміщений 1,3-біс(4-((феніліміно)метил) фенокси) пропановий та 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент з метилметакрилатом. Кінетичні криві гомо- та кополімеризації нових мономерів з MMA (1:1) наведено на рисунках 2а, 2б, 3а та 3б, відповідно.

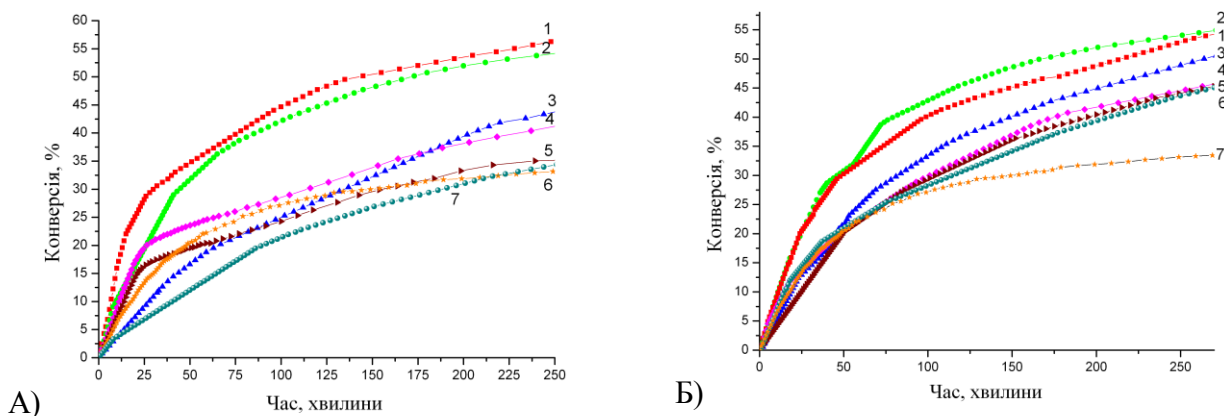


Рис. 2. Кінетичні криві А) гомополімеризації та Б) кополімеризації з ММА (1:1) 10% розчинів нових метакрилатів у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН (Аргон). 1 – MBisAzm-Cl, 2 - MBisAzm-H, 3 - MBisAzm-Nph-MA, 4 - MBisAzm-OCH₃, 5 - MBisAzm-CH₃, 6 - MBisAzm-AP, 7 - ММА.

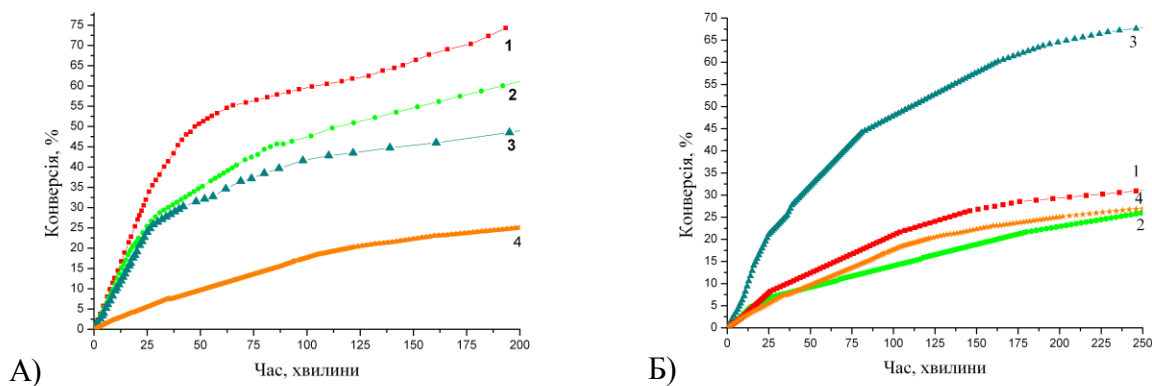


Рис. 3. Кінетичні криві А) гомо- та Б) кополімеризації з ММА (1:1) 10% розчинів нових метакрилатів у ДМФА при 80°C у присутності 1% АІБН (Аргон). 1 – MmAzo, 2 - MрAzo, 3 – MAzm, 4 – ММА.

На основі всіх кінетичних кривих розраховано приведену швидкість та сумарну константу швидкості полімеризації, які порівняно з відповідними параметрами для гомополімеризації ММА.

Таблиця 1. Виходи полімеру, приведені швидкості та сумарні (ефективні) константи швидкості полімеризації нових метакрилових мономерів (80°C, 10 мас. % розчин в ДМФА, 1 мас. % АІБН).

| Мономер | Вихід за 250 хв, % | $V_{пр} \times 10^4, \text{ с}^{-1}$ | $K_{\Sigma} \times 10^4, \text{ л/моль} \times \text{с}$ |
|--------------------------|--------------------|--------------------------------------|--|
| MBis-OCH ₃ | 23 | 0,78 | 3,67 |
| MBis-H | 35 | 0,92 | 4,35 |
| MBis-CHO | 56 | 1,34 | 6,30 |
| MBisAzm-AP | 34 | 0,93 | 4,41 |
| MBisAzm-CH ₃ | 35 | 1,23 | 5,83 |
| MBisAzm-OCH ₃ | 41 | 1,52 | 7,15 |

| | | | |
|-------------|----|------|-------|
| MBisAzm-H | 54 | 1,95 | 9,20 |
| MBisAzm-Nph | 44 | 1,74 | 8,25 |
| MBisAzm-Cl | 56 | 2,54 | 11,95 |
| MmAzo | 75 | 2,25 | 10,59 |
| MpAzo | 61 | 1,91 | 8,99 |
| MAzm | 49 | 1,56 | 7,37 |
| MMA | 33 | 1,08 | 5,10 |

Тривалість експерименту по дослідженню кінетики полімеризації становила від 360 до 480 хвилин, але у таблиці наведено значення виходів полімерів за 250 хвилині процесу. Як видно з таблиці 1, нові мономери гомополімеризуються в розчині ДМФА при ініціюванні АІБН зі швидкістю, в цілому, близькою до метилметакрилату (ММА), оскільки всі вони є заміщеними похідними ізо-пропілметакрилату.

З найбільшими виходами (за 250 хвилин) та найбільшими швидкостями серед біс-азометинів полімеризуються незаміщений **MBisAzm-H** та мономери **MBisAzm-Nph** і **MBisAzm-Cl** з акцепторними замісниками. Найменш активним у процесі гомополімеризації виявився мономер з донорним замісником **MBisAzm-AP**. Таким чином, швидкість полімеризації біс-азометинів знижується при збільшенні донорності замісників.

Серед сполук з 1-феніл-3-метил-5-піразолоновим фрагментом з найбільшою швидкістю гомополімеризується найменш супржений **MmAzo**. В цілому, кополімеризація нових метакрилатів з ММА відбувається з меншою швидкістю, ніж гомополімеризація відповідних мономерів.

Методом гель-проникаючої хроматографії визначено молекулярні маси, а методом диференційної скануючої калориметрії - температури склування одержаних полімерів. Ці дані наведено в Таблиці 2.

Для полімеру з найбільшою молекулярною масою та найбільш об'ємним замісником біля імінного зв'язку - **Poly-BisAzm-AP**, значення $T_{\text{скл}}$ виявилось найбільшим. При переході до кополімерів значення температур склування стають вищими у середньому на 7-16°C для всіх досліджуваних полімерів, окрім **MBisAzm-AP:MMA**, для якого $T_{\text{скл}}$ зменшилась на три градуси.

Таблиця 2. Температури склування $T_{\text{скл}}$ та молекулярно-масові параметри деяких з одержаних полімерів

| Полімер | $T_{\text{скл}}$ | M_n (kDa) | M_w (kDa) | \bar{D} (M_w/M_n) |
|------------------------------|------------------|-------------|-------------|-------------------------|
| Poly-Bis-OCH ₃ | 43 | 12,63 | 34,35 | 2,72 |
| Poly-BisAzm-CH ₃ | 95 | 8,05 | 24,32 | 3,02 |
| Poly-BisAzm-OCH ₃ | 70 | 5,34 | 9,00 | 1,69 |
| Poly-BisAzm-AP | 146 | 5,07 | 5,90 | 1,16 |

| | | | | |
|-------------------------------|-----|-------|-------|------|
| MBisAzm-CH ₃ :MMA | 102 | 11,39 | 21,28 | 1,87 |
| MBisAzm-OCH ₃ :MMA | 86 | 9,55 | 16,93 | 1,77 |
| MBisAzm-AP:MMA | 143 | 9,19 | 13,25 | 1,44 |
| Poly-Azm | 168 | 4,8 | 5,77 | 1,20 |
| MAzm:MMA | 164 | 14,19 | 18,40 | 1,30 |

Температура склування гомополімеру **Poly-mAzo** найнижча серед досліджуваних гомополімерів, які не відносяться до біс-сполук, і становить 96°C, а у випадку кополімеру з MMA **MmAzo:MMA** знижувалась до 89°C за рахунок полегшення сегментального руху. Для його *para*-заміщеного аналога **MPAzo** встановити $T_{\text{скл}}$ не вдалося, адже гомополімер, як і кополімер з MMA, деструктували близько 185°C. Для азометину **MAzm** різниця між температурами склування його гомо- та кополімерів становить лише 3°C.

Спостерігається зменшення коефіцієнта полідисперсності при переході від донорних замісників до акцепторних. Молекулярна маса зростає при зменшенні донорності замісників. Значення молекулярних мас вдалось встановити лише для сполук з донорними замісниками. У випадку акцепторних замісників або відсутності замісників у 4,4'-положенні до імінного зв'язку точні значення не було встановлено через взаємодію полімерів з матеріалом колонки.

Параметри кополімеризації з MMA вивчено на прикладі мономеру **MAzm**. Адже вони для досліджуваних сполук не відомі.

Кополімеризацію проводили до досягнення конверсії 10-11%, в 10%-х розчинах ДМФА при 80°C у присутності АІБН, в атмосфері аргону. Склад кополімерів розраховували за даними ПМР спектрів.

На Рисунку 4 зображено «миттєвий» склад кополімеру.

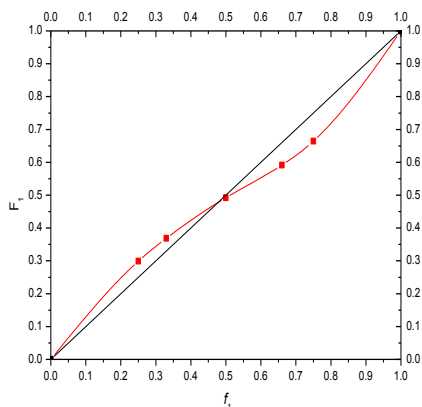


Рис. 4. «Миттєвий» склад кополімеру: f_1 –

мольна частка нового мономеру у вихідній суміші, F_1 – мольна частка ланок мономеру в кополімері, в залежності від складу мономерної суміші

Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 розраховували за методом Файнмена-Росса та розрахунковим методом. Їх значення наведено у таблиці 4. За

одержаними значеннями сталих кополімеризації було розраховано параметри Q (резонансний фактор) та e (полярий фактор) схеми Альфрея-Прайса. Одержані значення параметрів наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 , а також параметри Q та e в для кополімеру **MAzm:MMA**

| Шифр мономеру | Метод Файнмена-Росса | | Розрахунковий метод | | $r_1 \cdot r_2$ | $1/r_2$ | Q | e |
|---------------|----------------------|-------|---------------------|-----------|-----------------|---------|------|------|
| | r_1 | r_2 | r_1 | r_2 | | | | |
| MAzm | 0,44 | 0,54 | 0,43±0,02 | 0,54±0,02 | 0,23 | 1,85 | 1,60 | 2,22 |

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

Дослідження фотохімічних властивостей вихідних сполук, деяких мономерів та полімерів

У четвертому розділі описано ідентифікацію синтезованих вихідних сполук та мономерів спектральними методами. Описано дослідження фотоіндукованої ізомеризації вихідних сполук, деяких мономерів та полімерів при опроміненні УФ світлом у розчинах та у плівках. Наведено результати квантово-хімічних розрахунків, необхідних для оцінки можливості використання одержаних сполук у нелінійній оптиці.

Всі вихідні біс-азометини характеризуються двома областями поглинання - інтенсивне поглинання в короткохвильовій області (близько 275 нм), яке відповідає за $\pi-\pi^*$ перехід в ароматичній системі, та в довгохвильовій - (300-360 нм) - смуга, яку відносять до $n-\pi^*$ переходу. Спектри поглинання біс-азометинів у ТГФ наведено на Рис.5

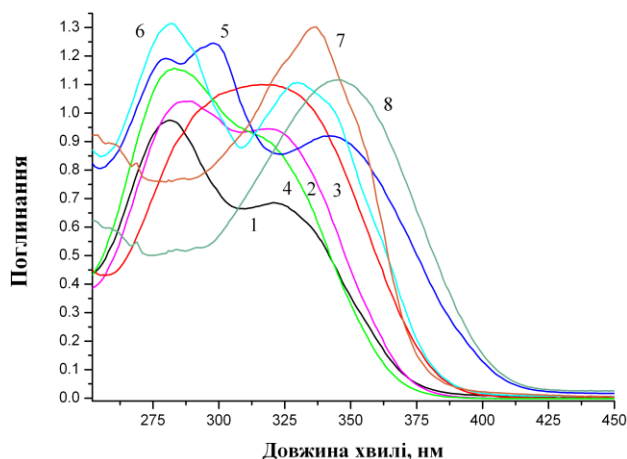


Рис. 5. Спектри поглинання розчинів біс-азометинів ($C = 1,25 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ. 1-BisAzm-CH₃, 2-BisAzm-COCH₃, 3-BisAzm-H, 4-BisAzm-Cl, 5-BisAzm-Nph, 6-BisAzm-OCH₃, 7-BisAzm-AP, 8- BisAzm-NO₂

Відомо, що азометини та азобензени здатні до зворотної *E-Z-E* ізомеризації під дією світла певної довжини хвилі. Але фотоіндуковану ізомеризацію «вигнутих» симетричних біс-азометинів раніше не вивчали. Тому вивчення фотоізомеризації їх гідроксильних сполук, а також деяких мономерів та полімерів становить значний інтерес.

Для дослідження кінетики фотоіндукованої ізомеризації використовували свіжоприготовані розчини азометинів у дихлоретані (ДХЕ) та тетрагідрофурані

(ТГФ), які опромінювали світлом з довжиною хвилі 390 нм (ТГФ та ДХЕ) та 254 нм (ТГФ). При цьому спостерігалось зменшення оптичної густини розчинів у області 250-425 нм та її збільшення на довжинах хвиль менших за 250 нм, що є результатом *E-Z* ізомеризації сполук. Реальні електронні спектри корелюють з теоретично розрахованими (PM3/INDO/S), що видно з Рисунку 6.

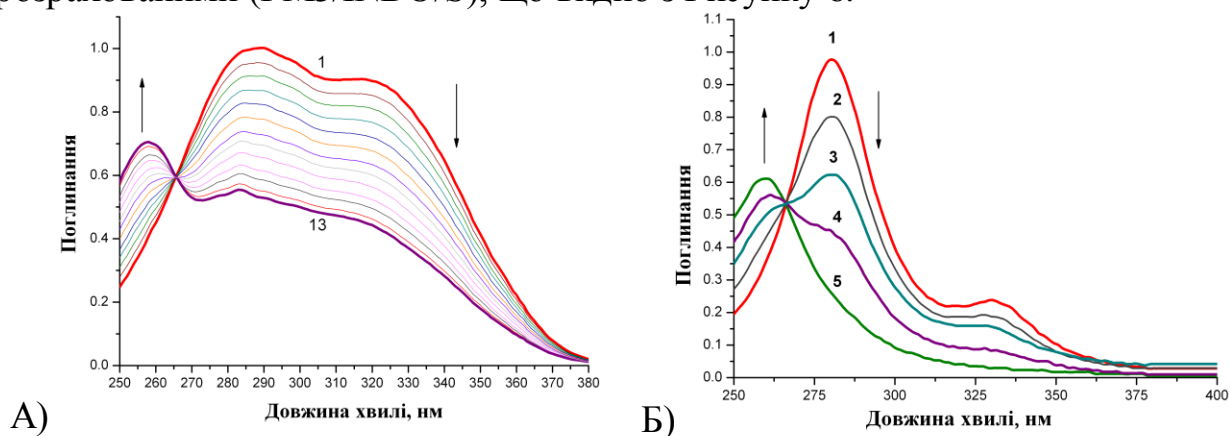


Рис. 6. Спектри поглинання розчину **BisAzm-Cl** ($C = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л) у ТГФ до (крива 1) та при опроміненні світлом на довжині хвилі 390 нм (криві 2 – 13) - (А) та теоретичний спектр поглинання (PM3/INDO/S, вакуум) для ізомерів **BisAzm-Cl** - (Б): 1 - *E,E*-ізомер, 2 - *E,E*- та *E,Z*-ізомери в співвідношенні 1:1, 3 - *E,Z*-ізомер, 4- *E,Z*- і *Z,Z*-ізомер в співвідношенні 1:1, 5 - *Z,Z*-ізомер.

Має відбуватися перехід від *E,E*-форми (крива 1, Рис. 6Б) до *Z,Z*-форми (крива 5). Кінцевий спектр розчину азометину **BisAzm-Cl**, схожий з змодельованим (Рис. 6А). Встановлено, що зворотній процес *Z-E* фотоізомеризації до *E,E*-форми не є повним. Це може бути пов'язано з побічними фотохімічними реакціями. Для встановлення такої можливості було досліджено кінетику фотоперетворення біс-азометинів **BisAzm-Cl**, **BisAzm-CH₃** та **BisAzm-H** за допомогою ПМР-спектроскопії. Так, записували ПМР-спектри розчинів азометинів у ДМСО-*d*₆, до та через кожен годину опромінення повним спектром лампи ДРШ-500 (загалом 3 години). Окрім розділення та часткового зміщення піку, що відповідає імінному протону *E* або *Z* форми, спостерігалось поступове руйнування імінного зв'язку з утворенням вихідних аміну та альдегіду. Спостерігається зникнення сигналів протонів при 8,24-8,26 м.ч., що відповідають імінній групі – $\text{CH}=\text{N}-$, та появи сигналів при 9,71 м.ч., що відповідають сигналам протонів альдегідної групи. Ступінь перетворення був пропорційний кількості води у розчиннику. Таким чином, при опроміненні розчинів біс-азометинів відбувається *E-Z* ізомеризація, але *Z*-форма нестабільна у середовищі розчинника. При тривалому стоянні опроміненних розчинів спостерігається повне руйнування азометинового фрагменту з утворенням вихідного аміну та дибензальдегіду. При дослідженні *E-Z* фотоізомеризації біс-азометинів у плівках такий ефект відсутній, при цьому наявне повне повернення до *E,E*-форми після *Z-E* фотоізомеризації. На Рисунку 7 наведено приклад *E-Z-E* – ізомеризації плівки біс-азометину **BisAzm-NO₂** при опроміненні світлом на довжині хвилі 254 нм. Слід відмітити, що фото індукована ізомеризація у плівках відбувається також при дії світла з довжиною хвилі 390 нм.

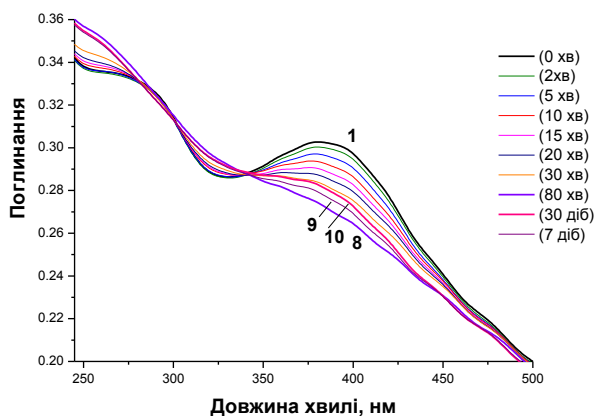


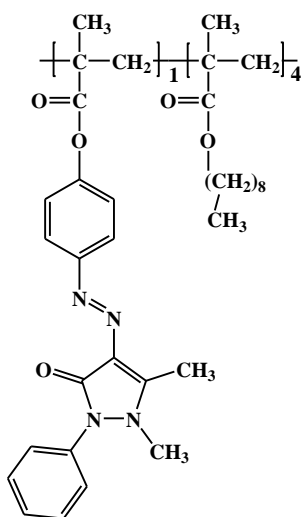
Рис. 7. Спектри поглинання плівки біс-азометину BisAzM-NO₂ при опроміненні світлом на довжині хвилі 254. Криві 1-8 – E-Z – ізомеризація (1 – 0 хв, 2 – 2 хв, 3 – 5 хв, 4 – 10 хв, 5 – 15 хв, 6 – 20 хв, 7 – 30 хв, 8 – 80 хв), 8-10 - термоіндукована Z-E-ізомеризація - витримка при кімнатній температурі (9 – 7 діб, 10 – 30 діб)

Для «вигнутих» біс-азометинів квантово-хімічними методами – напівемпіричним РМЗ та методом DFT(b3lyp) в кореляційно узгодженому базисі cc-pvdz було розраховано значення дипольного моменту, поляризуємості (альфа), першої (бета) і другої (гамма) гіперполяризуємості E,E, E,Z- та Z,Z-ізомерів, що дає можливість оцінити перспективність їх використання в матеріалах для нелінійної оптики. Показано, що значення першої повної гіперполяризуємості β_{TOT} та середньої другої гіперполяризуємості γ зростають зі збільшенням акцепторності замісників та найбільші для **BisAzM-COCH₃** та **BisAzM-NO₂**. Гіперполяризуємость першого порядку для них становить $25,8 \times 10^{-30}$ esu і $38,9 \times 10^{-30}$ esu, що майже в 185-280 разів більше, ніж у стандарту - сечовини ($0,14 \times 10^{-30}$ esu)). Останні можуть бути використані для отримання стабільних полімерних систем, здатних генерувати другий гармонічний сигнал (SHG) з довжиною хвилі $\lambda = 532$ нм, оскільки вони, також, характеризуються повною оптичною чистотою (відсутністю поглинання) на цій довжині хвилі.

Дослідження фотофізичних властивостей нових сполук.

П'ятий розділ присвячено дослідженню фотофізичних властивостей синтезованих фотохромів та полімерів на їх основі.

В інформаційних технологіях, зокрема в оптоволоконних лініях збору і передачі даних, необхідним є використання оптичних елементів для перерозподілу світлових потоків. Такими елементами можуть бути дифракційні ґратки. Останні можна виготовити у вигляді тонких полімерних плівок, в яких оптична неоднорідність створюється методом тиснення або фізико-хімічними методами. Нами було випробувано азо- та азометинові мономери, для виготовлення реєструючих середовищ (РС) для поляризаційної голографії. Було обрано мономери **MAzo** (полімер **MAzo:HMA**), **MAzm** (полімер **MAzm:HMA**) та **MBisAzM-AP** (полімер **MBisAzM-AP:HMA**). Такий вибір був обумовлений бажанням дослідити зміну властивостей при переході від азо-сполуки до азометину, та від «одинарного» азометину до біс-сполуки. Для отримання РС з температурою розм'якшення близькою до кімнатної, було синтезовано кополімери обраних мономерів з нонілметакрилатом у співвідношенні 1:4. Температура розм'якшення отриманих зразків становила 38-39°C.



Слід відмітити, що з трьох зразків позитивний результат продемонстрував лише мономер **MrAzo:HMA**, оскільки тільки він поглинав випромінення лазера на довжині хвилі (532 нм). Для нього зареєстровані голограми плоского хвильового фронту у випадках паралельної ($e_1 \parallel e_2$) та перпендикулярної ($e_1 \perp e_2$) поляризації лазера. Про поляризаційну природу записаних голограм свідчить гасіння дифракційних порядків при зміні поляризації відновлюючого променя від умови $e_1 \perp e_2$ до $e_1 \parallel e_2$. На Рис.8 зображено фотографію екрану, на якій спроектовано відтворене зображення голограми плоского хвильового фронту в РС після запису

голограми протягом 2 хв. при $I_1 + I_2 = 20 \text{ Вт/м}^2$; та 3-D зображення ділянки вільної поверхні (відповідне фотографії), отримане з використанням оптичного мікроскопу та подальшої цифрової обробки.

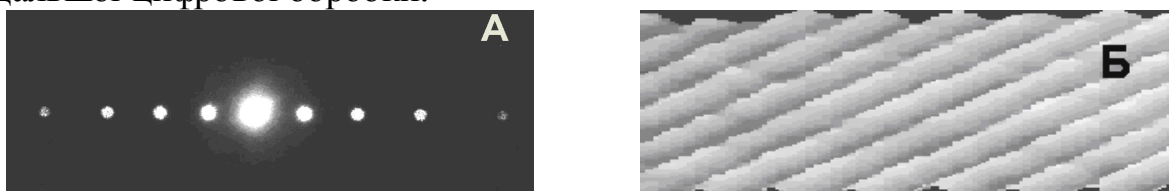


Рис. 8. Фотографія екрану, на якій спроектовано відтворене зображення голограми плоского хвильового фронту в РС (А) та 3-D зображення ділянки вільної поверхні РС (Б).

Також було досліджено фотовольтаїчні ефекти для плівок з вільною поверхнею на основі біс-азометинів з акцепторними замісниками **BisAzm-NO₂** та **BisAzm-Cl**. Плівки проявляють фотовольтаїчний ефект при опроміненні їх світлом в області поглинання барвника. На Рис. 9. представлено кінетику фотовольтаїчного відгуку в зразках фотопровідних композицій на основі **BisAzm-NO₂**, стрілкою показано момент припинення опромінення світлом білого напівпровідникового світлодіоду з боку прозорого ІТО електроду.

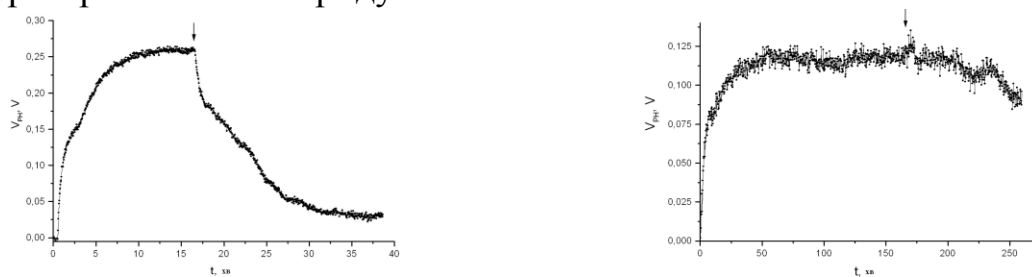


Рис. 9. Осцилограма кінетики наростання та релаксації фотовольтаїчного відгуку в зразках з вільною поверхнею фотопровідних композицій на основі **BisAzm-NO₂** та **BisAzm-Cl**.

Як видно, біс-азометин з менш акцепторним замісником **BisAzm-Cl** характеризується вдвічі меншими значеннями величини електричного потенціалу V_{PH} вільної поверхні плівки, щодо електроду ІТО, ніж **BisAzm-NO₂**. Час наростання майже втричі більший. Але, після вимкнення світла спостерігається дуже повільний

спад електричного потенціалу V_{PH} .

Таким чином, біс-азометини можуть бути використані для виготовлення фотопровідних матеріалів, у той час як для створення реєструючих середовищ для голографії більш перспективними можна вважати азо-сполуки.

Дослідження термостабілізаційної здатності нових мономерів

Шостий розділ містить результати досліджень термостабілізуючої дії обраних модифікаторів на полістирол в умовах термоокиснювальної деструкції.

Термогравіметричні дослідження зразків проведено за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Як стандарт для порівняння використовували α - Al_2O_3 . Наважки полімерів становили 2-5 мг.

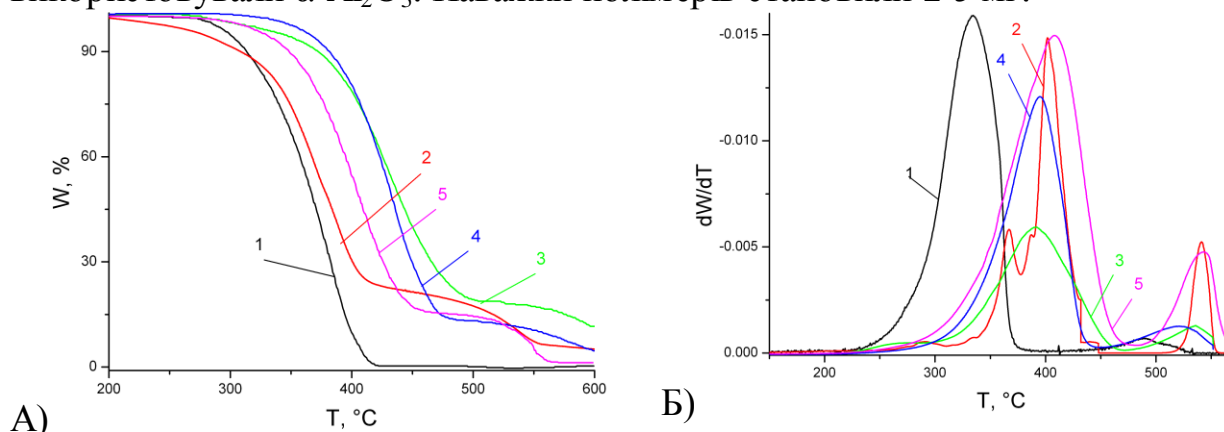


Рис.10. Фрагменти ТГ (А) та ДТГ (Б) кривих деструкції в атмосфері повітря. 1 – ПС, 2 – ПС-МmАzo, 3 – ПС-МрАzo, 4 – ПС-MAzm, 5 – ПС-MBisAzm-CH₃

Полістирол (ПС) та його модифіковані зразки були одержані радикальною термоініційованою полімеризацією з додаванням під час полімеризації 3 % (моль) мономерів МmАzo (полімер ПС-МmАzo), МрАzo (ПС-МрАzo), MAzm (ПС-MAzm) та MBisAzm-CH₃ (ПС-MBisAzm-CH₃). На Рисунку 10 Показано термогравіметричні (ТГ) та (ДТГ) криві деструкції немодифікованого ПС та його модифікованих зразків.

ПС, модифікований додатками МрАzo, MAzm та MBisAzm-CH₃ виявився більш термостабільним, ніж немодифіковані зразки синтезовані за тих самих умов. У випадку використання модифікатора МmАzo деструкція зразка починається за нижчих температур, ніж для не модифікованого ПС але спостерігається значний сповільнюючий ефект. Значення температур $T_{10\%}$ для ПС та ПС-МmАzo відрізняються на 6°C, в той час як для ПС-МрАzo та ПС-MAzm різниця між значеннями $T_{10\%}$ модифікованих зразків та ПС становить 58-70°C. Різниця між $T_{10\%}$ ПС та зразку ПС-MBisAzm-CH₃ складає 34°C.

Для вивчення впливу модифікаторів на молекулярно-масові характеристики ПС, що утворюється, було використано метод гель-проникаючої хроматографії, а для визначення $T_{скл}$ – метод ДСК. Результати наведено у Таблиці 3.

Таблиця 3. Значення температур склування $T_{скл}$ та молекулярно-масових параметрів полімерів - ПС, ПС-МmАzo, ПС-МрАzo, ПС-MAzm, ПС-MBisAzm-CH₃

| Полімер | T _{скл.} , °C | M _n (kDa) | M _w (kDa) | Đ (M _w /M _n) |
|----------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|
| ПС | 88 | 4,69 | 7,52 | 1,60 |
| ПС-MmAzo | 97 | 7,25 | 12,94 | 1,78 |
| ПС-MpAzo | 109 | 4,41 | 6,65 | 1,51 |
| ПС-MAzm | 107 | 6,37 | 9,90 | 1,56 |
| ПС-MBisAzm-CH₃ | 91 | 5,55 | 9,26 | 1,67 |

З таблиці 3 видно, що всі модифікатори підвищують T_{скл.} зразків **ПС**. Введення застосованих модифікаторів, крім **MmAzo**, не зменшує молекулярну масу та не впливає на полідисперсність полістиролу, що є позитивним фактором з точки зору перспектив промислового використання цих модифікаторів.

Таким чином, всі мономери, крім **MmAzo**, можна використовувати як термостабілізуючі добавки для внутрішньоланцюгової термостабілізації полістиролу. Особливо ефективним є мономер **MBisAzm-CH₃**. Мономер **MmAzo** можна використовувати, навпаки, для зниження температури деградації виробів з полістиролу майже на 50°C.

ВИСНОВКИ

На основі досліджень полімерів на основі симетричних біс-азометинів визначено перспективність їх використання у нелінійній оптиці та у пристроях для запису та зберігання інформації.

1) Вперше синтезовано, відпрацьовано методики синтезу та охарактеризовано 3 нові модельні сполуки на основі 4,4'-заміщених 1,3-біс(феноксі)пропан-2-олів, а також 3 їх метакрилових похідних, 8 нових 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олів, а також 8 їх метакрилових похідних. Встановлено, що отримання метакрилатів 4,4'-заміщених 1,3-біс(4-((феніліміно)метил)феноксі)пропан-2-олів з акцепторними замісниками супроводжується деструкцією імінного зв'язку. Також синтезовано та спектрально охарактеризовано азо- та азометинові сполуки, що містять 1-феніл-3-метил-5-піразолоновий фрагмент, та 3 нових метакрилата на їх основі.

2) Встановлено кінетичні закономірності радикальної термінційованої гомо- та кополімеризації метакрилових похідних, а саме виявлено, що швидкість полімеризації нових мономерів знижується зі збільшенням донорності замісника. Показано, що при дії радикалів, що генеруються у процесі розкладу АІБН, відбувається руйнування імінного зв'язку в мономерах з акцепторними замісниками.

3) Вивчено фотоізомеризацію гідроксильних похідних азометинів та азобензенів, а також деяких мономерів та полімерів на їх основі. Виявлено, що при опроміненні розчинів всіх біс-азометинів відбувається *E-Z* ізомеризація, під час проходження якої має місце часткове руйнування імінного зв'язку. В плівках ефект руйнування імінного зв'язку відсутній і спостерігається процес багаторазової *E-Z-E* ізомеризації.

4) Встановлено, що на основі азо-мономера **MpAzo** можуть бути створені реєструючі середовища для запису поляризаційних голограм, що характеризуються

гарними інформаційними характеристиками і фоточутливістю у видимому діапазоні. На основі сполук **BisAzm-NO₂** та **BisAzm-Cl** можуть бути створені матеріали для фотовольтаїки.

5) Показано, що мономери **MpAzo**, **MAzm** та **MBisAzm-CH₃** можна використовувати як добавки для внутрішньоланцюгової термостабілізації полістиролу. Мономер **MmAzo** можна використовувати для зниження температури деградації виробів з полістиролу майже на 50°C.

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Овденко В.** Полімери з азобензольними фрагментами у бічному ланцюгу / Овденко В., Смокал В., Крупка О., Колендо О. // Вопросы химии и химической технологии. — 2011. — № 3. — С. 31—34. (*Особистий внесок: синтез вихідних сполук та полімерів*).
2. **Ovdenko V.** Quantum-chemical investigation of correlation between the polar factor e and the charge on β -carbon atom of the vinyl group in substituted styrenes / Filimonova Y., Ovdenko V., Kolendo A., Kronikovskiy O. // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, секція «ХІМІЯ» – 2015 – Том 51 – №1 – С. 76-80. (*Особистий внесок: проведення частини квантово-хімічних розрахунків, обробка та аналіз результатів, участь у написанні статті*).
3. **Ovdenko V.** New bent-shaped azomethine monomers for optical applications / Ovdenko V., Kolendo A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2016. – Vol. 640. – P. 113-121. (*Особистий внесок: збір літературних даних, синтез вихідних сполук та полімерів, обговорення результатів, участь у написанні статті*).
4. **Ovdenko V.** Photoconductive, photovoltaic and information properties of new photochromic carbazole-based oligomeric film compositions doped with azo-dye / Ovdenko V., Studzinsky S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2016. – Vol. 641. – P. 115-125. (*Особистий внесок: одержання азо-барвника, обговорення результатів, участь у написанні статті*).
5. **Овденко В.** Синтез и исследование полимеризационной способности новых метакриловых мономеров с азометиновыми молекулярными фрагментами / Овденко В., Колендо А. // Полимерные материалы и технологии – 2016. – Том 2. – №4. – С. 57-61. (*Особистий внесок: огляд літературних джерел, отримання полімерів та дослідження їх будови, обробка та обговорення результатів, написання статті*).
6. **Овденко В.** Полиазометины. Синтез, свойства и применение (обзор) / Овденко В., Сыромятников В., Колендо А. // Полимерные материалы и технологии – 2017. – Том 3. – №1. – С. 6-31. (*Особистий внесок: збір літературних даних, написання статті*).
7. **Ovdenko V.** New azo-polymers based on glycerol-1,3-diphenil ether / Ovdenko V., Kolendo A. // Abstracts of 9th International Conference on Electronic Processes in Organic and Materials, Lviv, Ukraine, 20-24 May 2013, pg 142-143.
8. **Ovdenko V.** New azo-polymers based on glycerol-1,3-diphenil ether / Ovdenko V., Kolendo A. // Abstracts 7th International Chemical Conference. Kiev –Toulouse, Kiev, Ukraine, 2-7 June, 2013, pg 192.
9. **Овденко В.** Симметричные основания Шиффа как потенциальные мономеры

с оптичними властивостями / Овденко В., Колендо А. // VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014», Москва, Россия, 27-31 января 2014, стор. 584.

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

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

12. **Овденко В.** Нові метакрильні мономерні на основі азо-гетероциклічних сполук / Овденко В., Святненко А., Колендо А. // VII міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», Львів, Україна, 19-24 травня 2014, стор. 190.

13. **Ovdenko V.** Synthesis and characterization of symmetric bent-shaped azomethines with the optical properties / Ovdenko V., Kolendo A. // VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special applications», Bukovel, Ukraine, 2014, pg. 96.

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

15. **Овденко В.** Заміщені 1,3-біс(4-((феніліміно)метил) феноксі) пропан-2-оли як перспективні фоточутливі матеріали / Овденко В., Козаченко Л., Колендо А. // 16 Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, 20-22 травня 2015, стор. 154.

16. **Ovdenko V.** Synthesis and optical properties of new 4,4'-substituted 1,3-bis(4-((e)-(phenylimino)methyl)phenoxy)propan-2-ols / Ovdenko V., Kozachenko L., Kolendo A. // 8 International Chemical Conference. Kiev –Toulouse, Toulouse, France, 1-4 June, 2015, pg 172.

17. **Ovdenko V.** Optical properties of 4,4'-substituted bis-azomethines / Ovdenko V., Kolendo A. // 3rd International conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2015), Lviv, Ukraine, 26 – 29 August, 2015, pg 338.

18. **Ovdenko V.** New bent-shaped azomethine monomers for optical applications / Ovdenko V., Kolendo A. // 10th International Conference on Electronic Processes in Organic and Materials, Ternopil, Ukraine, 23-27 May 2016, pg 146.

19. **Ovdenko V.** Synthesis, photochemical and fluorescent properties of new bent-shaped azomethines / Ovdenko V., Kolendo A. // 9th International Chemical Conference. Kiev –Toulouse, Kiev, Ukraine, 4-9 June, 2017, pg 290.

АНОТАЦІЯ

Овденко В.М. Синтез та дослідження нових біс-азометинвмістних метакрилатів для оптоелектроніки - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Міністерство освіти та науки України, 2017.

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

Досліджено фотохімічні властивості нових синтезованих мономерів, а також полімерів на їх основі. Встановлено здатність до незворотньої *E-Z* фотоізомеризації під дією УФ опромінення у розчині для всіх гідроксильних похідних біс-азометинів та деяких мономерів та полімерів на їх основі. Доведено можливість проходження зворотньої фотоіндукованої *E-Z-E* ізомеризації в плівках для гідроксильних похідних та полімерів біс-азометинів.

Досліджено термостабілізуючу дію азо- та азометинвмістних мономерів на полістирол при їх ковалентному введенні у полімерний ланцюг. Показано, що вони можуть виступати як уповільнювачі та інгібітори термоокиснювальної деструкції полістиролу, а деякі з них можна використовувати для зниження температури деградації виробів з полістиролу майже на 50°C.

На основі нових мономерів створено перспективні середовища з низькими температурами розм'якшення для реєструючих середовищ у голографії та показано перспективність створення матеріалів з НЛО властивостями.

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

АННОТАЦІЯ

Овденко В.М. Синтез и исследование новых бис-азометинсодержащих метакрилатов для оптоэлектроники - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Министерство образования и науки Украины, 2017.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию свойств новых мономеров на основе азометинов и азосоединений с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоновых фрагментом. Синтезированы 14 новых гидроксилсодержащих соединений и 12 метакрильных производных на их основе. Также, синтезированы и оптимизированы методики синтеза 6 новых метакрилатов бис-азометинов и 3 новых метакрилатов с пиразолоновых фрагментом. С помощью спектральных методов подтверждено строение новых мономеров и их полимеров. Кинетическими исследованиями показано, что новые мономеры способны к термоинициированной гомо- и сополимеризации с виниловыми мономерами по радикальному механизму в растворах ДМФА.

Исследованы фотохимические свойства новых бис-азометиновых мономеров, а

также полимеров на их основе. Установлена способность к необратимой *E-Z* фотоизомеризации под действием УФ облучения в растворе для всех гидроксильных производных бис-азометинов и некоторых мономеров и полимеров на их основе. Также, доказана возможность прохождения обратимой *E-Z-E* фотоизомеризации в пленках для гидроксильных производных и полимеров бис-азометинов.

Исследовано термостабилизирующее действие азо- и азометинсодержащих мономеров на полистирол при их ковалентном введении в полимерную цепь. Показано, что они могут выступать как замедлители и ингибиторы термоокислительной деструкции полистирола, а некоторые из них можно использовать для снижения температуры деградации изделий из полистирола почти на 50°C.

На основе новых мономеров созданы перспективные материалы с низкими температурами размягчения для регистрирующих сред в голографии и показана перспективность создания материалов с НЛО свойствами.

Ключевые слова: бис-азометины, азо-соединения, радикальная полимеризация, фотоизомеризация, термостабилизация, голография.

SUMMARY

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

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry in speciality 02.00.06 Macromolecular Chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of education and science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to the synthesis and investigation of the properties of new monomers based on bis-azomethines and azo-/azomethine compounds with 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone fragments. 14 new hydroxyl-containing compounds and 12 methacrylic derivatives based on them were synthesized. Also, 6 new methacrylates of bis-azomethines and 3 new methacrylates with pyrazolone fragments have been synthesized and methods for its synthesis of have been optimized. Using spectral techniques the structures of new monomers and polymers have been confirmed. It has been proven that monomers with electron-acceptor group can't be synthesized by direct acylation with methacrylic compounds. The polymerization ability of the new monomers for radical homopolymerization and copolymerization were investigated kinetically by using dilatometric method. Kinetic studies have shown that new monomers are capable of thermoinitiated homo- and copolymerization by a radical mechanism with vinyl monomers in DMF solutions. The synthesized polymers exhibited glass transition temperatures in the range of 43–168°C.

The photochemical properties of new synthesized initial azomethines and azobenzenes, monomers, as well as polymers based on them, have been studied. The ability to irreversible *E-Z* photoisomerization by UV irradiation in solution for all hydroxyl derivatives of bis-azomethines and some monomers and polymers based on them was established. The possibility of reversible photoinduced *E-Z-E* isomerization in films for hydroxyl derivatives and polymers of bis-azomethines was also proved.

The thermostabilizing effect of azo- and azomethine-containing monomers on polystyrene was studied upon their covalent introduction into the polymer chain. It has

been shown that they can be used as inhibitors of the thermo-oxidative destruction of polystyrene, and some of them can be used to reduce the processing temperature of polystyrene products by 50°C.

On the basis of new monomers, promising materials with low softening temperatures for recording media in holography have been created. Also, the prospect of creating materials with nonlinear-optical properties was shown.

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