

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Побігайленко Валерії Ігорівни

Синтез азо-бензоксазолів та дослідження нелінійно-оптичних властивостей полімерних композитів на їх основі

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

к.х.н., асистент Овденко В. М.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

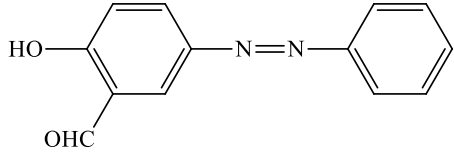
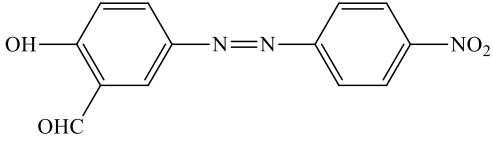
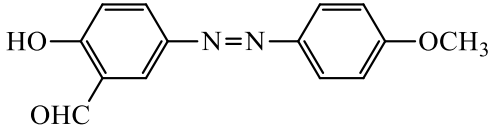
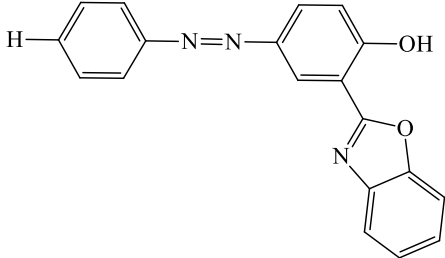
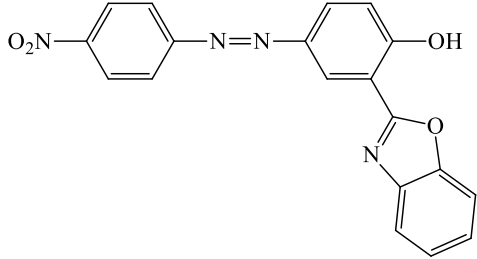
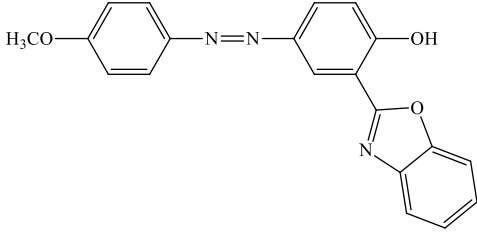
“ ___ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

Зміст

Список умовних скорочень	3
Вступ	4
Розділ 1. Синтез, властивості та дослідження азо-бензоксазолів (Літературний огляд)	6
1.1. Загальний підхід до синтезу бензоксазолів	6
1.2. Азосполуки з бензоксазоловим фрагментом: синтез та оптичні характеристики	9
1.3. Азо-бензоксазоли як матеріали для нелінійної оптики	13
1.4. Азо-бензоксазоли як матеріали для очистки від металів	23
Розділ 2. Експериментальна частина	26
2.1. Синтез вихідних сполук та мономерів	26
Розділ 3. Обговорення експериментальних даних	31
3.1. Дослідження спектральних характеристик вихідних сполук	31
3.2. Дослідження спектральних характеристик азо-бензоксазолів	33
3.3. Дослідження впливу введення бензоксазолового фрагменту на нелінійно-оптичні характеристики.	34
Висновки	38
Використана література	39
Додатки	42

Список умовних скорочень

Шифр сполуки	Назва сполуки	Структурна формула
SA-Azo-H	2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)бензальдегіду	
SA-Azo-NO₂	2-гідрокси-5-(4-нітрофеніл)діазеніл)бензальдегіду	
SA-Azo-OCH₃	2-гідрокси-5-(4-метоксифеніл)діазеніл)бензальдегіду	
Azo-Benz-H	2-(бензо[d]оксазол-2-іл)-4-(фенілдіазеніл)фенолу	
Azo-Benz-NO₂	2-бензо[d]оксазол-2-іл)-4-(нітрофеніл)діазеніл)фенол	
Azo-Benz-OCH₃	2-(бензо[d]оксазол-2-іл)-4-(4-метоксифеніл)діазеніл)фенол	

Вступ

Актуальність теми

Робота присвячена синтезу серії нових азобензоксазолів, дослідженню можливості подальшого одержання на їх основі метакрильовмісних мономерів, а також фотохімічних процесів у азогетероциклічних сполуках. Ці сполуки можуть слугувати для запису та збереження інформації, що в свою чергу може вважатися однією з провідних галузей індустрії фоточутливих матеріалів. Створення полімерного матеріалу на основі азо-бензоксазолів, які будуть мати гарні експлуатаційні характеристики: розчинність, плівкоутворюючі властивості при збереженні високої фоточутливості, є принципово важливою задачею для розширення ряду фотоактивних матеріалів для промисловості.

Мета і завдання дослідження

Метою роботи є синтез нових азо-бензоксазолів на базі відомих методик та дослідження можливості їх вдосконалення. Необхідно було вирішити такі задачі:

1. Ознайомитись з методиками синтезу азо-бензоксазолів;
2. Знайти оптимальні умови реакцій для виділення індивідуальних продуктів з високим виходом;
3. Встановити будову отриманих речовин за допомогою сучасних фізико-хімічних методів дослідження;
4. Дослідити перспективність використання матеріалів у нелінійній оптиці та фотоконтрольованих середовищах;
5. Узагальнити та пояснити одержані результати.

Об'єкти дослідження

Альдегідвмісні азосполуки та їх похідні, азо-бензоксазоли, з різними донорно-акцепторними властивостями замісника у пара-положенні до азо-групи.

Предмет дослідження

Реакції утворення азо-бензоксазолів та дослідження можливості отримання мономерів на основі цих сполук.

Методи дослідження

Основні результати одержано за допомогою синтетичних, фізико-хімічних методів дослідження: синтезовані сполуки охарактеризовано за даними УФ-, ¹H-ЯМР – спектроскопії, перебіг реакції контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії (ТШХ).

Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше синтезовано 2-бензо[d]оксазол-2-іл)-4-(нітрофеніл)діазеніл)фенол (Azo-Benz-NO₂), 2-(бензо[d]оксазол-2-іл)-4-(фенілдіазеніл)фенолу (Azo-Benz-H).
2. Доведено неможливість одержання метакрилової похідної за допомогою класичної методики ацилювання через деструкцію бензоксазолового гетероциклу.
3. Вперше досліджено самовплив у тонких плівках для бензаксазолу з нітрогрупою при дії безперервного лазерного випромінювання з довжиною хвилі 532 нанометра.

Розділ 1. Синтез, властивості та дослідження азо-бензоксазолів

(Літературний огляд)

1.1. Загальний підхід до синтезу бензоксазолів

Відомо, що бензоксазоли характеризуються широким спектром біологічної активності, а саме: протипухлинна [1], антибактеріальна [2], противірусна [3], антибіотична [4], протигрибкова [5], противиразкова [6], антигістамінна [7], інгібуюча циклооксигенезу [8], протисудомна [9], протизапальна [10,11], протитуберкульозна [12], антипаразитарна [13], гіпоглікемічна [14], гербіцидна [15], протиалергічна [16], антигельмінтна та цитотоксична активність [17]. Бензоксазоли є структурними ізоестерами нуклеїнових основ аденіну та гуаніну, що дозволяють їм легко взаємодіяти з полімерами живих систем [18], і деякі з них знайшли застосування як флуоресцентні агенти [19].

Двома найпоширенішими підходами до синтезу бензоксазолів є:

- пряма конденсація 2-амінофенолу з карбоною кислотою або альдегідом в жорстких умовах, таких як наявність сильної кислоти та висока температура [20];
- окиснювальна циклізація фенольних основ Шиффа з використанням різних окисників [21-23].

Слід відмітити, що при цьому процедури синтезу бензоксазолів мають такі серйозні недоліки, як тривалий час реакції та трудомісткий процес очистки, значна кількість токсичних відходів, високоокислі умови, поява побічних реакцій, низький вихід, використання дорогих реагентів або каталізаторів, низька селективність і високі температури кип'ятіння.

Але внаслідок перспективності застосувань похідних оксазолу у різних галузях, і в першу чергу у біології та медицині, постійно з'являються різні синтетичні методології для полегшення одержання цих сполук.[24] Як правило, процедури синтезу оксазолів включають реакцію Ганца - так званий «one-pot» синтез в одній посудині оксазолів за реакціями Фріделя-Крафтса/

Робінсона-Габрієля, дегідратацію оксазолінів, конденсацію заміщених амідів з фенацилбромідом в етанолі, реакція Угі з аміаком як амінним компонентом, реакцію β -(ацилокси) вінілазидів з триетилфосфітом та реакцію карбоксилатів бензоїну з формаїдом. Однак ці методи мають кілька недоліків, які включають використання реакційноздатних вихідних речовин, тривалий час реакції, низький вихід та суворе дотримання певних умов реакції.

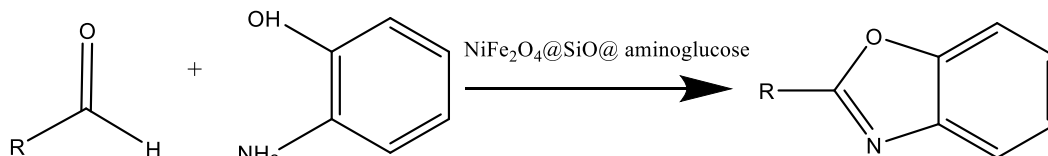


Рисунок 1. Конденсація 1,2-амінофенолу з альдегідом для синтезу бензоксазолів за допомогою магнітно відокремлюваних наночастинок

Також бензоксазоли можуть бути отримані альтернативними методами. Один з цих методів описує одержання бензоксазолів за допомогою магнітно відокремлюваних наночастинок $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{аміноглюкози}$ (NPs) як багаторазовий та ефективний каталізатор для зеленого синтезу 2,4,5-тризаміщених імідазолів та бензоксазолів з використанням однокомпонентних та багатокомпонентних реакцій конденсації. Реакція конденсації 1,2-амінофенолу з альдегідом для синтезу бензоксазолів в оптимізованих умовах показана на Рис 1.

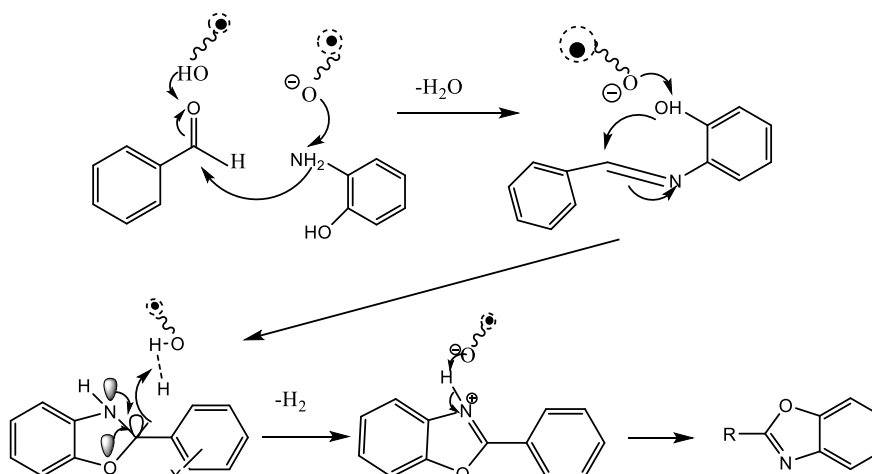


Рисунок 2. Механізм одержання бензоксазолів за допомогою магнітно відокремлюваних наночастинок

Механізм утворення передбачає спочатку активацію альдегіду за допомогою $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{аміноглюкози}$ (NPs). До цього альдегіду в подальшому приєднується один еквівалент 2-амінофенолу. Після дегідратації, циклізації та окиснення отримується бензоксазол (Рисунок 2).

Існує ще один метод синтезу бензоксазолів, який базується на використанні іонних рідин (Рисунок 3). Такий метод описаний в статті [25]. Цікаво, що описані у статті сполуки містять не лише бензоксазольний фрагмент, а і фотоактивний азо-фрагмент.

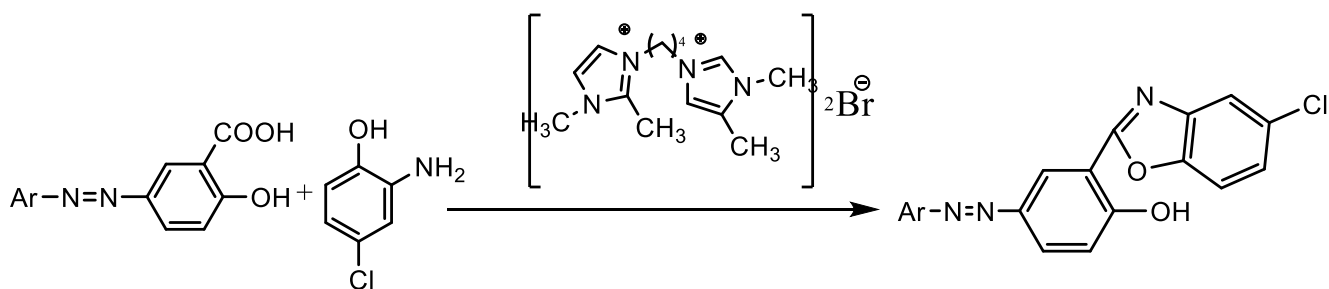


Рисунок 3. Механізм одержання бензоксазолів за допомогою іонних рідин.

У наведеній нижче Таблиці 1 відображено можливі часи проведення реакції, а також виходи продукту залежно від замісників у ароматичному ядрі азо-сполуки.

Таблиця 1. Синтез бензоксазолів та порівняння ефективності

№	Ar	Час (хв)	Вихід (%)
1	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	60(120)(360)	90(82)(75)
2	C ₆ H ₅	120(240)(360)	86(75)(65)
3	2-Cl-4-NO ₂ -C ₆ H ₃	90	90
4	4-Cl-2-NO ₂ -C ₆ H ₃	60	90
5	2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₂	60(120)	95(80)
6	2,4,5-Cl ₃ -C ₆ H ₂	90	88
7	2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	180	82

8	2-NO ₂ -C ₆ H ₄	90	95
9	2,4,6-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	150	85
10	2-Cl-C ₆ H ₄	120	90

1.2. Азосполуки з бензоксазоловим фрагментом: синтез та оптичні характеристики

Азобарвники - це сполуки, що містять азо-групи -N=N-, пов'язані з метаном або ароматичним sp² – гібридизованим атомом вуглецю (Рисунок 5).

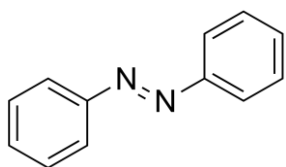


Рисунок 4. Азобензол - найпростіша ароматична азосполука складу C₆H₅-N=N-C₆H₅.

Азобарвники є добре відомим класом органічних фотоактивних матеріалів завдяки своїм чудовим оптичним властивостям, хорошій хімічній стійкості та високій розчинності [26, 27]. Ці матеріали широко використовуються в поліграфічній та текстильній промисловості, [28, 29] для оптичного зберігання даних [30] та у фоторефрактивній полімерній промисловості [31]. А введення до складу простих азо-сполук складних гетероциклічних фрагментів здатне покращити фотофізичні та експлуатаційні характеристики одержуваного матеріалу, тому потребує ретельного вивчення.

Так, Mohammad Nikpassand та співавтори, продовжуючи свої дослідження потенціалу використання методики конденсації для селективного синтезу бензоксазолів різних типів з азовмісних кислот з 2-аміно-4-хлорфенолом, дійшли такого висновку: вплив ультразвуку на реакцію здатен «розрізняти» ароматичні сполуки, що містять електрон-донорні і електрон-акцепторні групи, перетворення яких важко здійснити за допомогою звичайних методів (Рисунок 4.). [32] Важливими моментами

цього процесу реакції є більш легка обробка, більш короткий час реакції і більш високі виходи, ніж при традиційному методі.

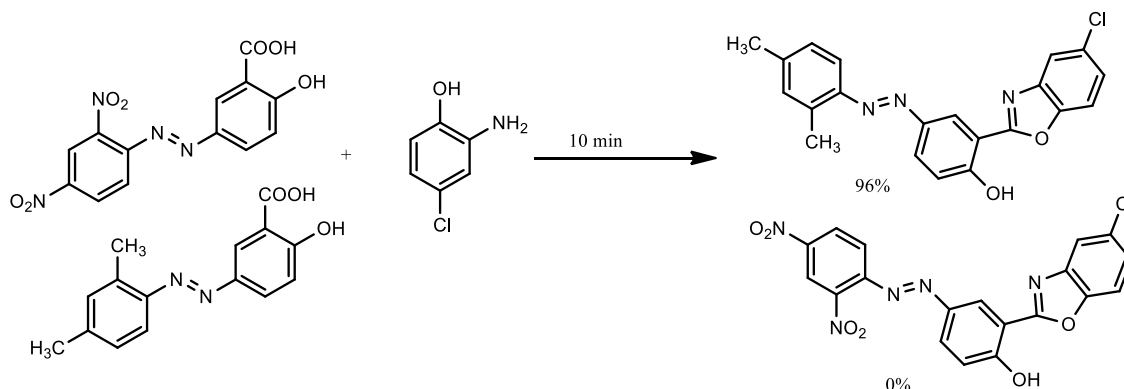


Рисунок 5. Селективний синтез бензоксазолів з різних типів азовмісних кислот.

Virendra R. Mishraa , Nagaiyan Sekara та співавтори синтезували серію азо-бензоксазолів для використання в антимікробних цілях.[33] Слід зазначити, що бензоксазолвмісні амінопохідні можуть вступати в реакцію азосполучення та утворювати азо-бензоксазоли (Рисунок 6). Адже відомо, що деякі гетероцикли з аміно-групами вступають у реакцію діазотування дуже важко.

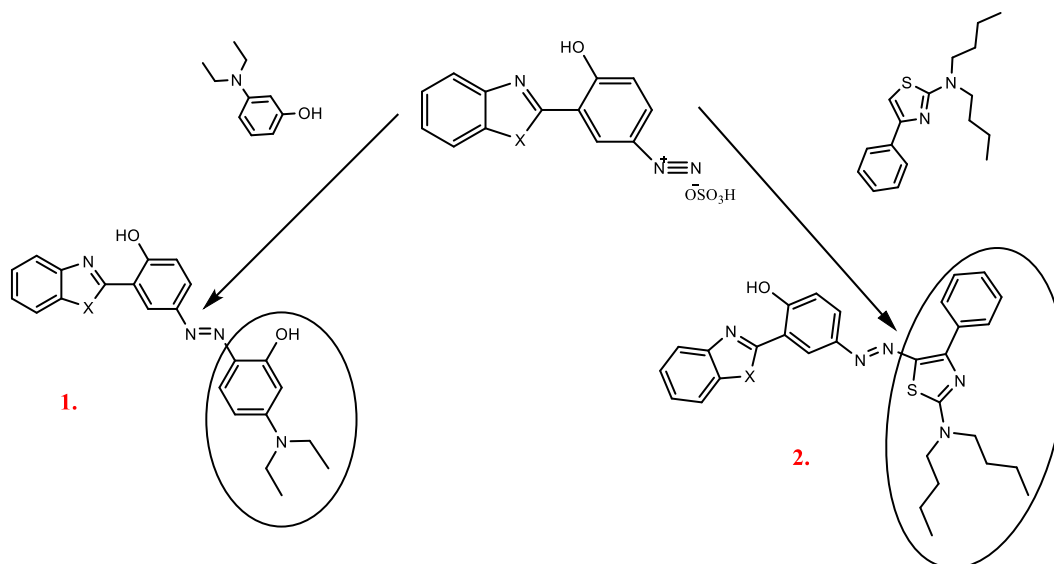


Рисунок 6. Схема синтезу нових гетероциклічних азобарвників

Новосинтезовані сполуки 1. і 2. були піддані антимікробному тестуванню на грампозитивні (стафілококи) та грамнегативні (кишкова паличка) культури.

Всі барвники 1. і 2. були оптимізовані в умовах перебування у розчиннику ДМСО за допомогою квантово-хімічних розрахунків у базисі V3LYP 6-31g. Найвища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) і найнижча вільна молекулярна орбіталь (НВМО) є найбільш важливими орбітальми в молекулі. Приклад оптимізованих таким чином структур молекули 2 показано на Рисунку 7. Значення енергетичного бар'єру відображає реакційну здатність молекул. [34]

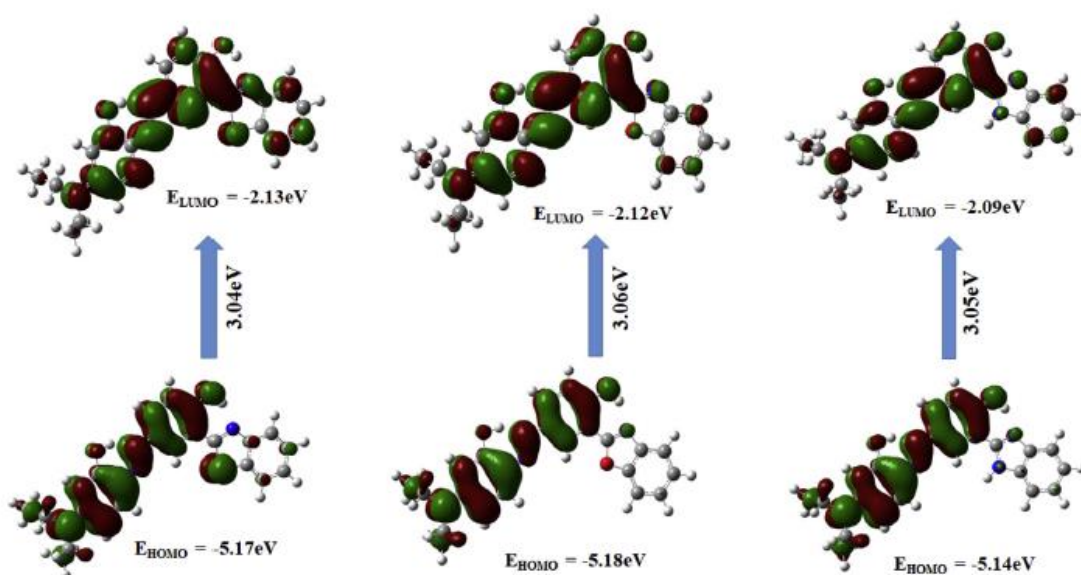


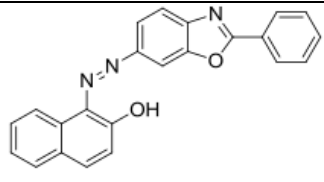
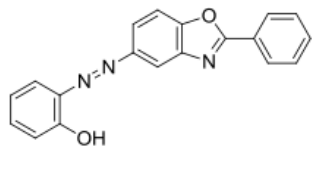
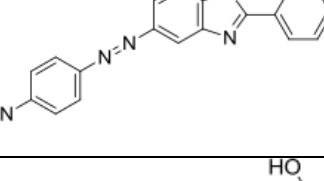
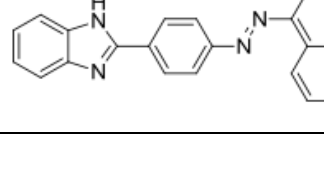
Рисунок 7. ВЗМО- НВМО структури 2.

Тому дослідники спробували співвіднести цю реакційну здатність з біологічною активністю. Молекула з високою хімічною реакційною здатністю і низькою кінетичної стабільністю зазвичай досягається за невеликим енергетичним бар'єром між граничними орбітальми. Потенціал іонізації безпосередньо пов'язаний з енергією ВЗМО. Отже, коли молекула знаходиться під напругою, вона легко втрачає електрон. У разі НВМО це безпосередньо досягається за допомогою спорідненості до електрону. Зразок 2. має зазор ВЗМО- НВМО (3,04 eV), таким чином, він повинен проявляти кращу біологічну активність, і це підтверджується методом аналізу REMA

(Resazurin microtiter assay- метод виявлення стійкості до лікарських засобів при мікобактеріях туберкульозу). З іншого боку, для 1. спостерігали аналогічну активність методом аналізу REMA, і вона не корелювала з розривом ВЗМО- НВМО.

Схожий підхід до синтезу, описаного на Рисунку 5, запропонували М.Е. Трусова та група студентів Е.С. Сухинина, Я.В. Другова, Т.Х. Нгуен. [35] Азосполуки синтезували за реакцією арендіазоній тозілат похідних бензоксазола і бензімідазола з β -нафталом (фенолом або аніліном) в лужному середовищі при температурі 25°C. Після повної конверсії діазонієвої солі реакційну масу доводили до нейтрального середовища поступовим додаванням концентрованої соляної кислоти. Осад, який виділився, відфільтровували. Властивості отриманих сполук представлені в таблиці 2. Отримані сполуки мають цінність у виробництві азобарвників.

Таблиця 2. Властивості похідних бензоксазолу та бензімідазолу.

Продукт	Вихід %	Колір осаду	Температура плавлення, °C
	49	Червоний	172-174
	52	Жовтий	179-181
	26	Коричневий	158-160
	54	Червоний	183-186

1.3. Азо-бензоксазоли як матеріали для нелінійної оптики

Органічні нелінійно-оптичні (НЛО) матеріали у порівнянні з неорганічними матеріалами мають більше потенційних переваг, наприклад більша нелінійна гіперполяризація другого порядку, більш швидкий час відгуку, краща технологічність і т.д. [36] Найбільш задіяними у дослідженні НЛО-властивостей можна вважати аморфні полімерні системи з однонаправленими хромофорами. Причиною є як гарні оптичні та плівкоутворюючі властивості, так і широкі можливості як хімічного, так і фізичного введення фотоактивних молекул у полімерну матрицю.

Для покращення термостійкості органічного НЛО-полімеру часто використовують поліаміди в якості основного ланцюга, адже поліаміди володіють виключно високою температурною стабільністю і високими температурами склування, а також хорошими механічними, оптичними і діелектричними властивостями. Але ще один компонент системи для дослідження НЛО властивостей матеріалів окрім полімерної матриці потребує уваги - це хромофори. Хромофори з бензоксазольним π-кон'югуванням добре розчинні і мають високі показники магнітного моменту в порівнянні з хромофорами стильбену.

Попередні дослідження К.Н. Park, його колег і співавторів повідомляють про наявність нелінійно-оптичних властивостей та стабільність бензоксазол-та стильбен-вмісних кополімерів поліметилметакрилату (ПММА).[37]

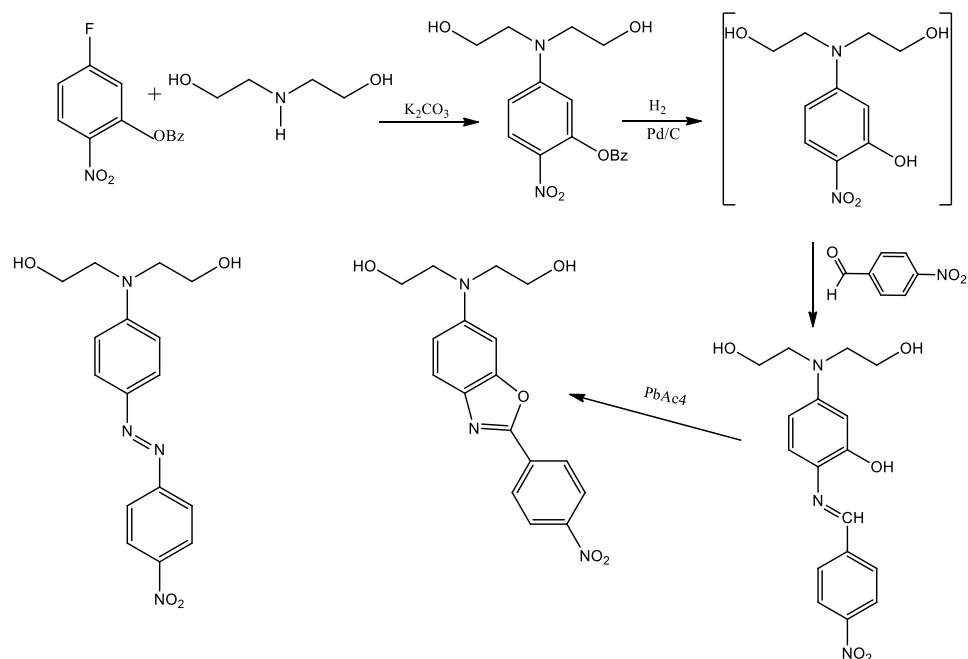


Рисунок 8. Синтез бензоксазольного хромофора.

На рисунку 8 зображено структури хромофорів та способи їх одержання. Ці хромофори вводились до складу полімерів, де у якості ко-мономерів виступали метилметакрилат або стирол. Кополімери з ПММА показали кращу термічну стабільність і часи релаксації ніж кополімери з полістиролом з тими ж хромофорними фрагментами.

Група вчених синтезували новий хромофор бензоксазолдіол, у подальшому введений до структури поліуретану, і провели заміри електрооптичних коефіцієнтів поліуретанових плівок з поляризацією (Рисунок 9). Термічну стійкість поліуретанів оцінювали за допомогою термогравиметричного (ТГ) аналізу і інфрачервоної спектроскопії (ІЧ).

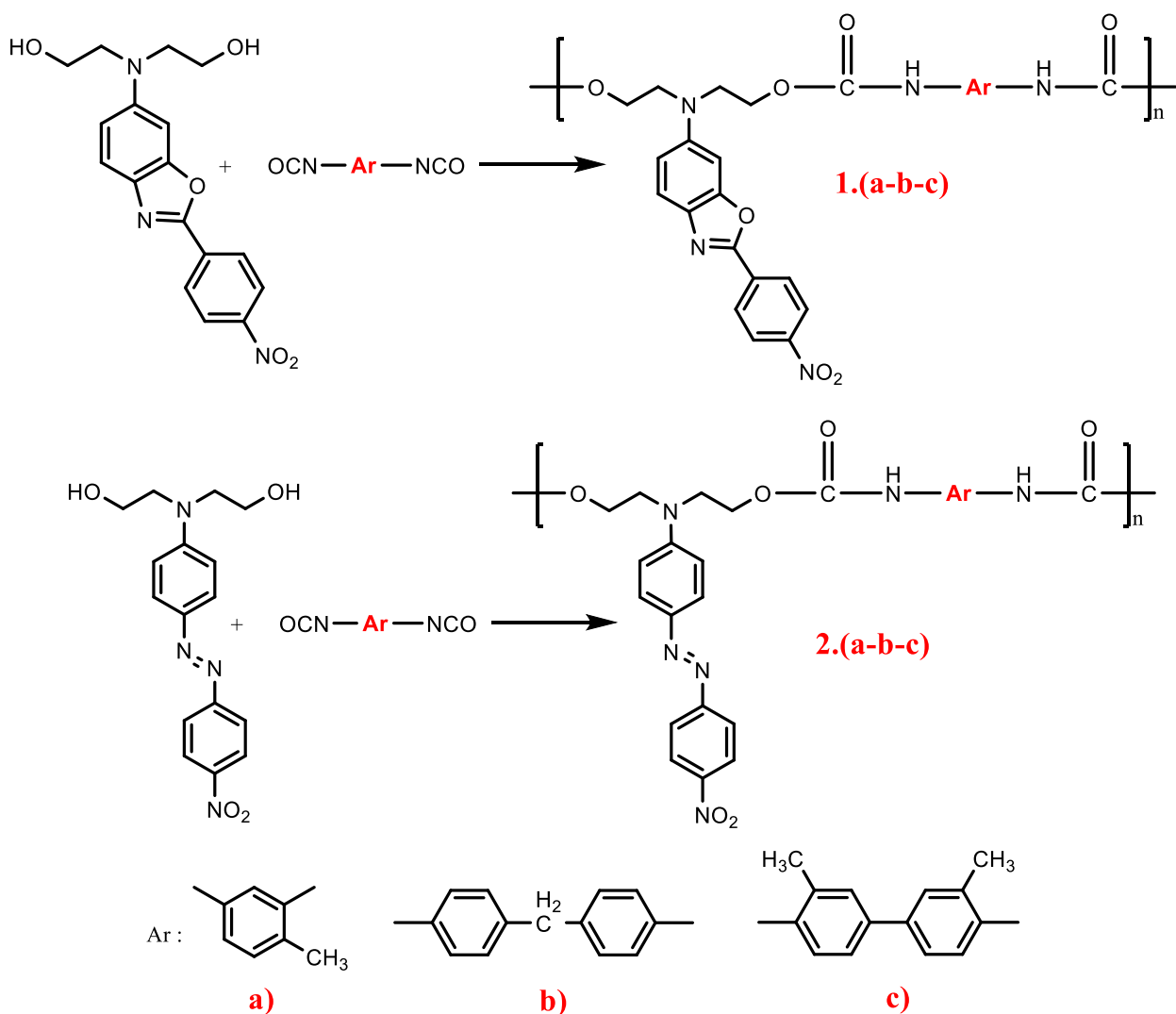


Рисунок 9. Синтез поліуретанів.

Значення r_{33} контактної-поляризованої плівки бензоксазолвмісного поліуретану при температурі склування та при дії поля показані в таблиці 3. Сполука 1b, що має дифенілметанові ланки в полімерній основі, мала більше значення r_{33} , ніж 1a з толіленовими ланками. Значення r_{33} для 1c не визначалося через погану якість плівки, викликану обмеженою розчинністю полімеру. Значення r_{33} для 2b, що має нітроазобензолні ланки в бічному ланцюзі, для порівняння з 1b неможливо було розрахувати, оскільки електрооптичний сигнал при довжині хвилі лазера 632,8 нм був дуже нестабільним.

Таблиця 3. Лінійні та нелінійні оптичні властивості поліуретанів

Назва	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{конечная (cutoff)}}$ (нм)	r_{33} (pm/V)
1a	438	606	8.4
1b	440	606	46.6

Генерація другої гармоніки (ГДГ) показала, що коефіцієнт d_{33} для зразка 1b 61 pm/V на основній довжині хвилі 1064 нм був отриманий шляхом порівняння зі стандартним зразком кварцу. Обидва значення r_{33} і d_{33} для 1b, який містить нові бензоксазольні хромофори, були досить високими, щоб конкурувати зі звичайним стильбенами і хромофорами азо-типу.

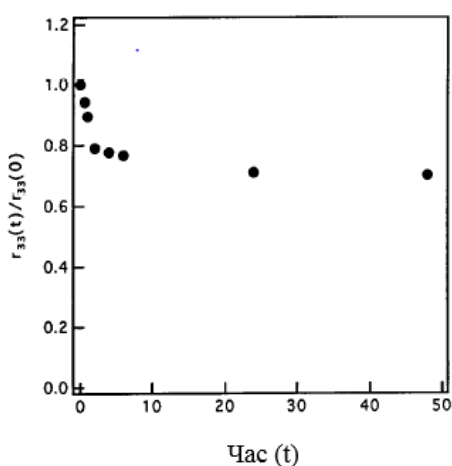


Рисунок 10. Часова стабільність електрооптичних коефіцієнтів поліуретанової плівки 1b, що зберігається при 100°C.

На Рисунок 10 показано поведінку $r_{33}(t)/r_{33}(0)$ поляризованої частки 1b при 100°C в залежності від часу. 1b, витриманий при 100°C протягом 48 годин, показав близько 70% від початкового значення r_{33} . Цей результат показує, що хромофори бензоксазолу можуть вважатися дуже багатообіцяючими і довгоживучими молекулами для застосування в НЛО. Така гарна стабільність у часі для плівки кополімеру бензаксазолу з поліуританом може бути в основному пов'язана з тим, що її хромофор з жорстким бічним ланцюгом не релаксує при підвищеній температурі.

Отримання НЛО-матеріалів базується на включенні активних молекул з НЛО-властивостями у полімерну матрицю - дії, яка може виконуватися з ковалентним зв'язком або без нього (системи гостя-господаря). У першому випадку належним чином функціоналізовані молекули хромофору можуть бути дисперговані в системі реагентів з низькою молярною масою,

орієнтованих і послідовно з'єднаних в золь-гелеві системи, або вони можуть бути включені в полімерний ланцюг як мономері з послідовним поліруванням полімеру.

У статті Vincenza Bruno та його співавторів повідомляється про синтез та характеристики, включаючи генерацію другої гармоніки (ГДГ) для деяких полімерів на основі нового бензоксазолового хромофору (Рисунок 11). [38]

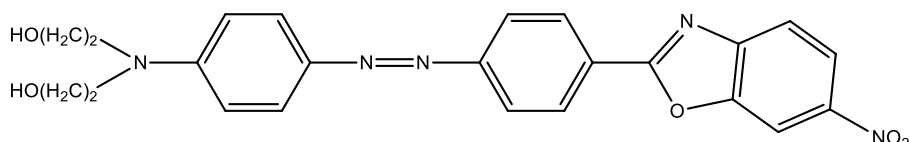


Рисунок 11.
Бензоксазоловий хромофор

Нещодавні дослідження, орієнтовані на застосування даного хромофору, показали, що він демонструє кращі комбіновані особливості оптичної прозорості та гіперполяризації порівняно з іншими можливими π -електронними системами. Синтез хромофору зображено на Рисунку 12.

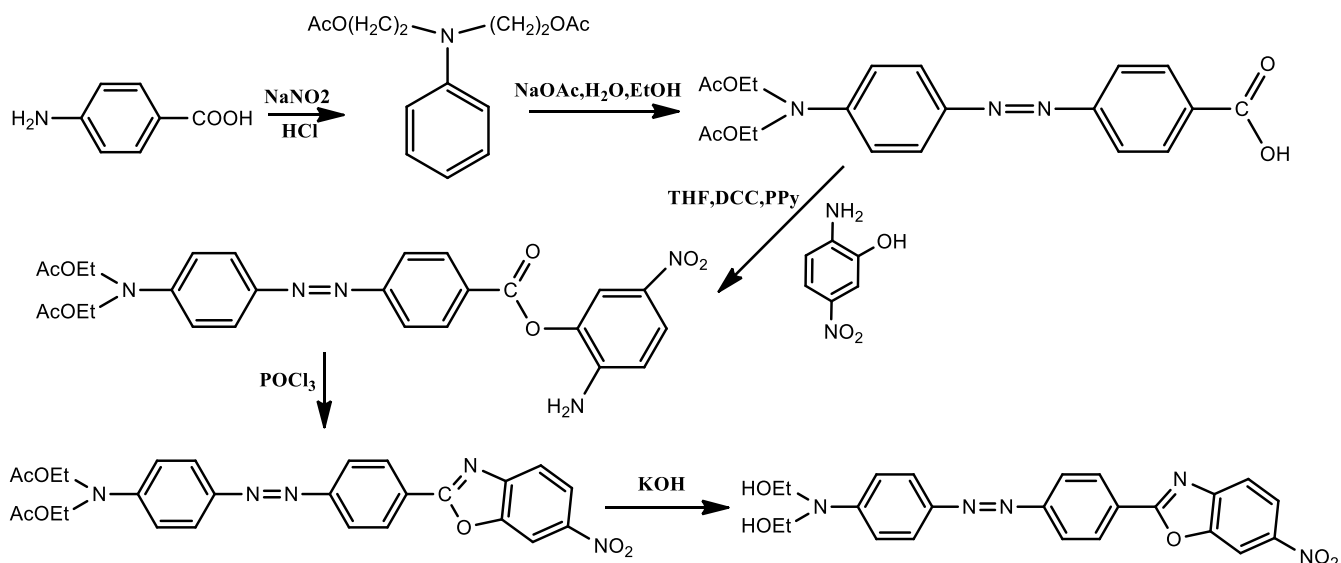


Рисунок 12. Схема синтезу азо-бензоксазолового мономеру

Хромофор був використаний для синтезу полімерів - одного полієфіру та чотирьох поліуретанів. В останньому випадку також були досліджені полімери, що містять змінні молярні кількості другого хромофору (30, 50 та 100% для ПУ70, ПУ50 та ПУ2, відповідно), як показано на Рисунку 13.

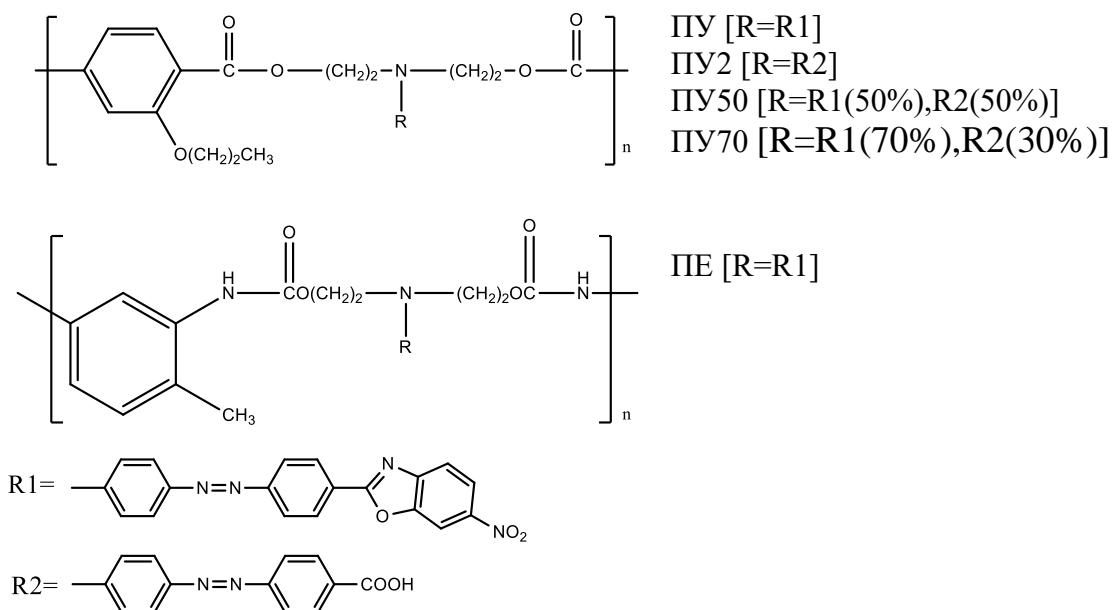


Рисунок 13. Синтезовані полієфір та поліуретани з бензоксазоловим хромофором.

Хромофор показує рідкокристалічну фазу при плавленні, ізотропізація якої з частковим хімічним розкладом спостерігається в діапазоні 282–288°C. Готовий гомополіестер – аморфний, а поліуретан (ПУ) – це напівкристалічний полімер.

Коефіцієнти ГДГ представлені в таблиці 4. Найвища НЛО активність спостерігається для полієфіру (ПЕ), найнижча - для поліуретану 2 (ПУ2). Нелінійна оптична активність кополімерів ПУ50 і ПУ70 зростає зі збільшенням молярного вміст хромофору R1. Така поведінка узгоджується з двома факторами, від яких можна очікувати, що вони відіграватимуть відповідну роль у стимулюванні НЛО полімерів - вищою внутрішньою активністю R1 у порівнянні з R2 та деякою перешкодою процесу поляризації, як результат водневих зв'язків, утворених карбоксильними групами R2.

Таблиця 4. Нелінійно-оптичний коефіцієнти другого порядку полімерів

Полімер	d_{33} (pm/v)
ПУ2	6
ПУ50	11
ПУ70	20
ПЕ	34

Схожу роботу проробив Т. Veltrani синтезуючи поліуретани та полієфіри за участі бензоксазолового хромофору та фенілбензаксазолового хромофору (Рисунок 14).

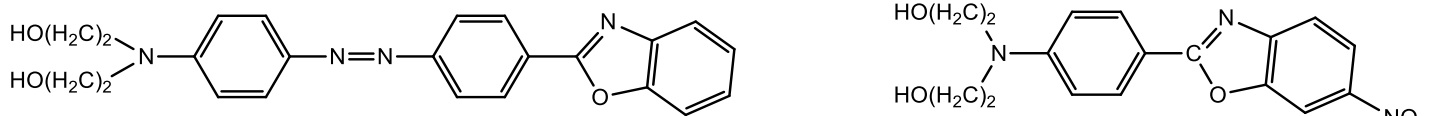


Рисунок 14. Азо-бензоксазоловий і фенілбензоксазоловий хромофори

Метод синтезу мономеру дещо відрізняється, вихідною речовиною було обрано 2-(4-амінофеніл)-бензоксазол, як зображено на Рисунку 15.

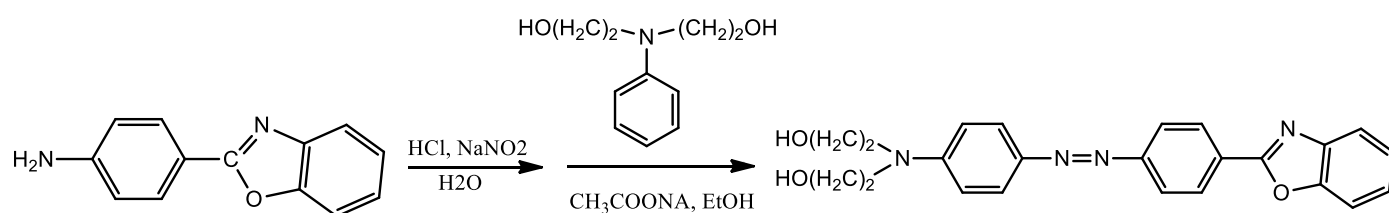


Рисунок 15. Синтез азо-бензоксазолового мономеру

Поліуретани були синтезовані на основі 2,4-толілендіізоціанатному мономері, про який вже повідомлялося в літературі для синтезу активних полімерів НЛО [39]. Цей мономер повинен забезпечувати нелінійний та структурно невпорядкований зв'язок уздовж полімерних ланцюгів, з подальшим можливим збільшенням розчинності та зменшенням тенденції кристалізації. Поліестер був синтезований на основі 2-пропілокситерефталевій кислоті з подібних причин. Структури полімерів представлені на Рисунку 16.

Всі синтезовані полімери є аморфними, некристалічними матеріалами, про що свідчить комбінований рентгенівський дифракційний аналіз та оптичні спостереження за допомогою поляризаційного мікроскопу. Дані НЛО полімерів, наведені в таблиці 5, вказують на те, що активність НЛО властивостей ПУ1 та ПУ2 досить схожа і значно вища, ніж ПЕ2.

Насправді, порівняння даних НЛО різних полімерів може бути не повністю значущим, оскільки дане значення НЛО залежить від кількох факторів, які навряд чи можна контролювати і відтворювати в хімічно різних

системах (як, наприклад, ефективність полірування, тобто ступінь і тимчасова стабільність орієнтації хромофорів для певного електричного поля, що застосовується, пов'язана як з хімічною структурою хромофору, так і з структурою полімерного каркасу).

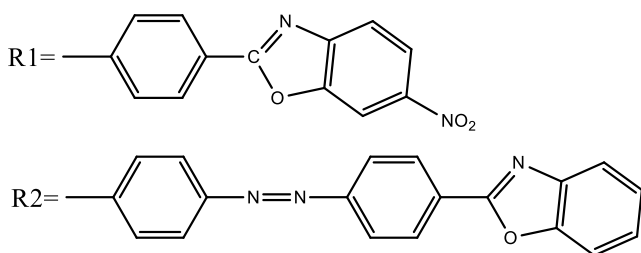
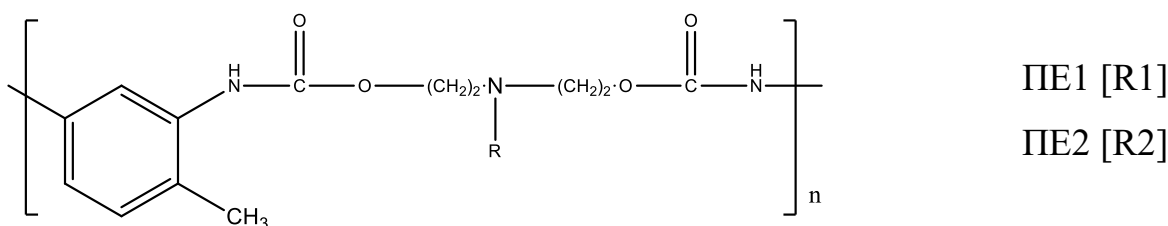
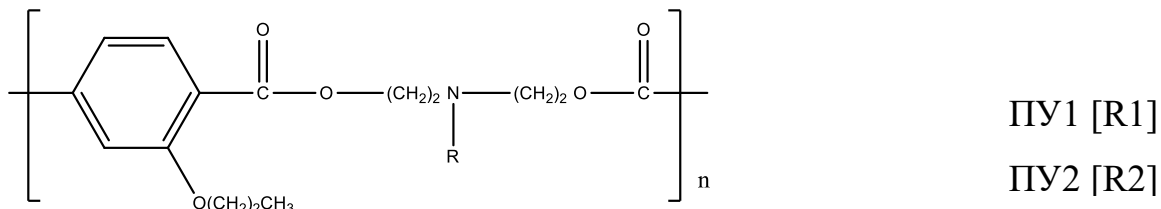


Рисунок 16. Синтезовані поліуретани та полієфіри з різними замісниками

Отже, можливо, порівняння значущих речовин повинно обмежуватися системами, в яких впроваджені відносно невеликі хімічні модифікації. Подібні значення r_{33} для ПУ1 і ПУ2 можуть свідчити про те, що внутрішня активність НЛО хромофорів 1 і 2 не сильно відрізняється. Насправді, хромофор 1 має сильнішу електронно-акцепторну групу порівняно з 2, але для 2-го довжина шляху кон'югації вища. Якби для ПУ1 значення r_{33} було вище, це б означало, що вплив довжини шляху кон'югації переважає на ефектом впливу донорності групи.

Таблиця 5. Нелінійно оптичні властивості полімерів.

Полімер	$r_{33}(\text{pm/V})$
ПУ1	6.5
ПУ2	5.0
ПЕ2	1.7

Однак невелика різниця може також відображати більш складну орієнтацію хромофору 2 під час полірування через більшу стеричну обтяженість. Невелике значення r_{33} , яке спостерігається для ПЕ2, який містить той самий хромофор, що і ПУ2, може бути обумовлено більш швидкою релаксацією орієнтації груп хромофорів після полірування, або, швидше за все, це може бути просто наслідком нижчої напруги полірування.

Розробка та синтез нових органічних матеріалів, що мають нелінійно-оптичні властивості, активно здійснюється через великі та швидкі відгуки нелінійності, високі межі пошкодження та потенційну простоту обробки. З цих причин органічні нелінійно-оптичні матеріали широко досліджувались у різних формах, таких як кристали, органічні скельця, структури Ленгмюра-Блоджетта, плівки, що осідають парами, комплекси хлатратів, полімерні плівки тощо. Найперспективнішими є полімерні плівки. Початковою тенденцією було розповсюдження великих кон'югованих органічних матеріалів у склоподібній полімерній матриці. Проте існують певні недоліки, такі як обмежена розчинність та втрата орієнтації. Більш вигідна стратегія базується на ковалентному включенні активних НЛО хромофорів до основного полімерного ланцюга, як було описано вище.

Поляризованість бензолу другого порядку добре визначена простою класичною моделлю. Ця модель передбачає, що двотактні системи типу донор- π -акцептор (Д- π -А) повинні мати великі поляризуючі властивості, оскільки ці групи посилюють асиметричне спотворення спряженої системи. У простій дворівневій моделі поляризованість пропорційна зміні дипольного моменту між основним та першим електронним станами. У залежності від електричного поля властивостей НЛО Д- π -А молекул комбінація аміно- та диціановінільних груп має більше значення, ніж аміно- та альдегідних груп, що краще, ніж метокси- та нітрогрупи.

Dipak Kumar Mukhopadhyay та група вчених синтезували мономер саме 4'--(6-нітробензоксазол-2-іл)-4-(аллілокси)феніл-азобензол та його полісилоксан з полі(метилгідроксилоксаном). [40] У цьому полімері

зберігається Д-π-А фрагмент. Донор-акцепторними групами є аллілокси та нітро. Більше того, там є міст π-спряження бензоксазолу.

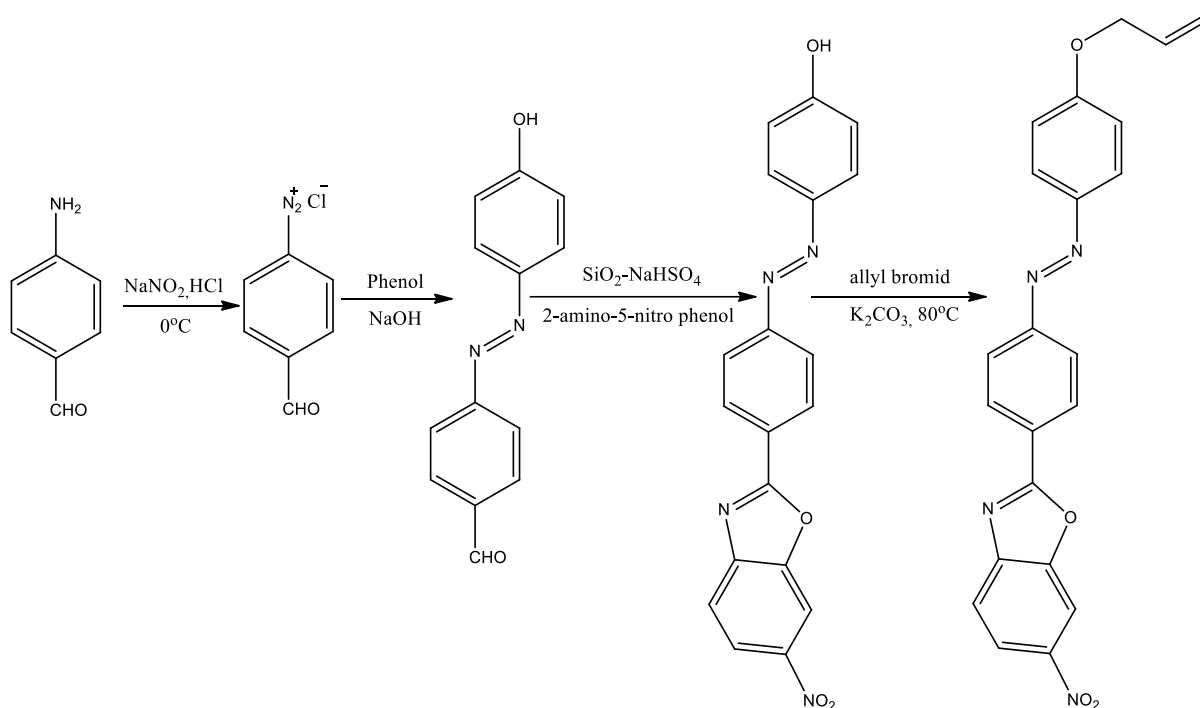


Рисунок 17. Синтез бензаксазолового мономеру

Синтезували новий потенційно НЛО-активний мономер 4'-(6-нітробензоксазол-2-іл)-4-(аллілокси)фенілазобензол (Рисунок 17), що несе високодипольярну електронну систему, складену з фенільних груп з електронним акцептором, а саме нітрогрупою.

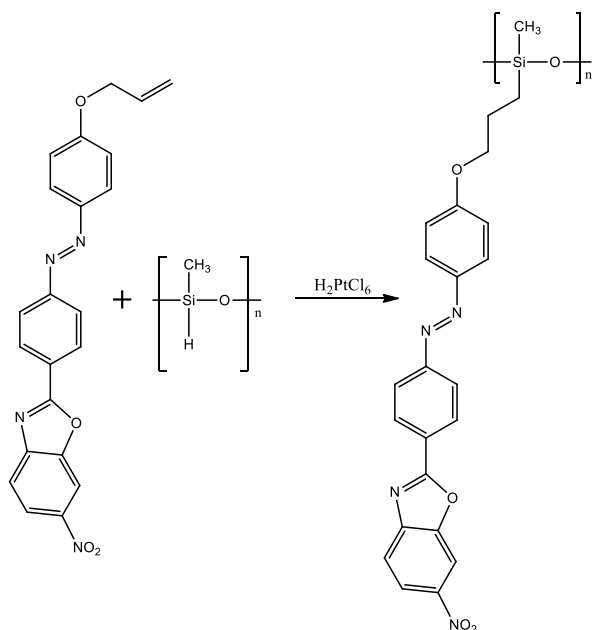


Рисунок 18. Синтез нелінійного оптичного полі (сілоксану), що має азо-бензаксазольний фрагмент

Полі (силоксан) синтезували обробкою алілового мономеру полі(метилгідросилоксаном) у присутності платиного каталізатора в середовищі розчинника толуолу зі зворотним холодильником при температурі кипіння 150°C протягом 6 годин (Рисунок 18). Новий хромофор 4'-(6-нітробензоксазол-2-іл)-4-(алілокси)феніл азобензол, який міг би бути ефективним хромофором для нелінійно-оптичного матеріалу з відгуком другого порядку, був прикріплений до такої гнучкої основи, як полі(метилгідросилоксан), шляхом реакції гідросиліювання з використанням платиного каталізатора.

1.4. Азо-бензоксазоли як матеріали для очистки від металів

Окрім антимікробних властивостей, азо-бензоксазоли можуть бути використані для очищення від металів. С.А. Ахмедов та співавтори синтезували акриловий полімер (Рисунок 19), на основі якого отримували гранули, які сорбують метали. З графічної залежності ступеня вилучення таких металів, як Со (II), Ni (II) і Cu (II) від рН (Рисунок 20) видно, що зі зменшенням кислотності середовища (до рН 10) збільшується ступінь сорбції елементів.

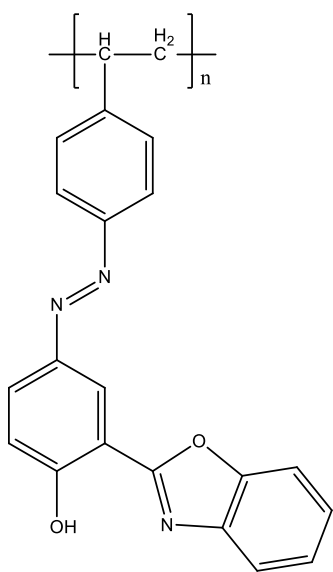


Рисунок 19. Структурна формула сорбенту полістирол-азо-2-(2-оксифеніл)бензаксазол

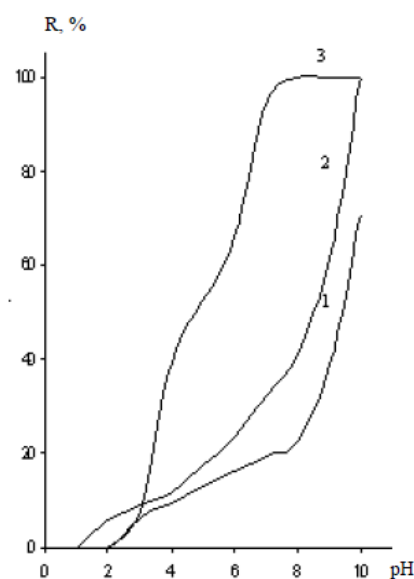


Рисунок 20. Залежності ступеня вилучення: 1 - кобальту (II); 2 - нікелю (II); 3 - міді (II) полі {4- [2- (бензоксазол-2-іл) фенол-4-азо] стиролом} від рН.

Дані залежності ступеня сорбції кобальту (II), нікелю (II) і міді (II) від часу при різних температурах (рис.21) показують, що при 20°C кількісне вилучення Co (II) і Ni (II) досягається протягом 120 хв, а при 40°C - через 30 хв, але, пройшовши через екстремум, ступінь вилучення знижується, що свідчить про процеси десорбції; при 50 і особливо 60°C ця тенденція ще більше посилюється, причому максимум сорбції досягається ще швидше - за 5 і 20 хв для Co (II) і Ni (II) при 60°C відповідно.

Для Cu (II) спостерігається дещо інша картина: при 20°C кількісне вилучення настає вже через 20 хв, вище 40°C - через 5 хв, а при 60°C - через 120 хв спостерігається незначна десорбція. Таким чином встановлено, що оптимальними значеннями температури і часу контакту фаз є 60°C і 5 хв; 60°C і 20 хв; 40°C і 5 хв для кобальту (II), нікелю (II) і міді (II) відповідно.

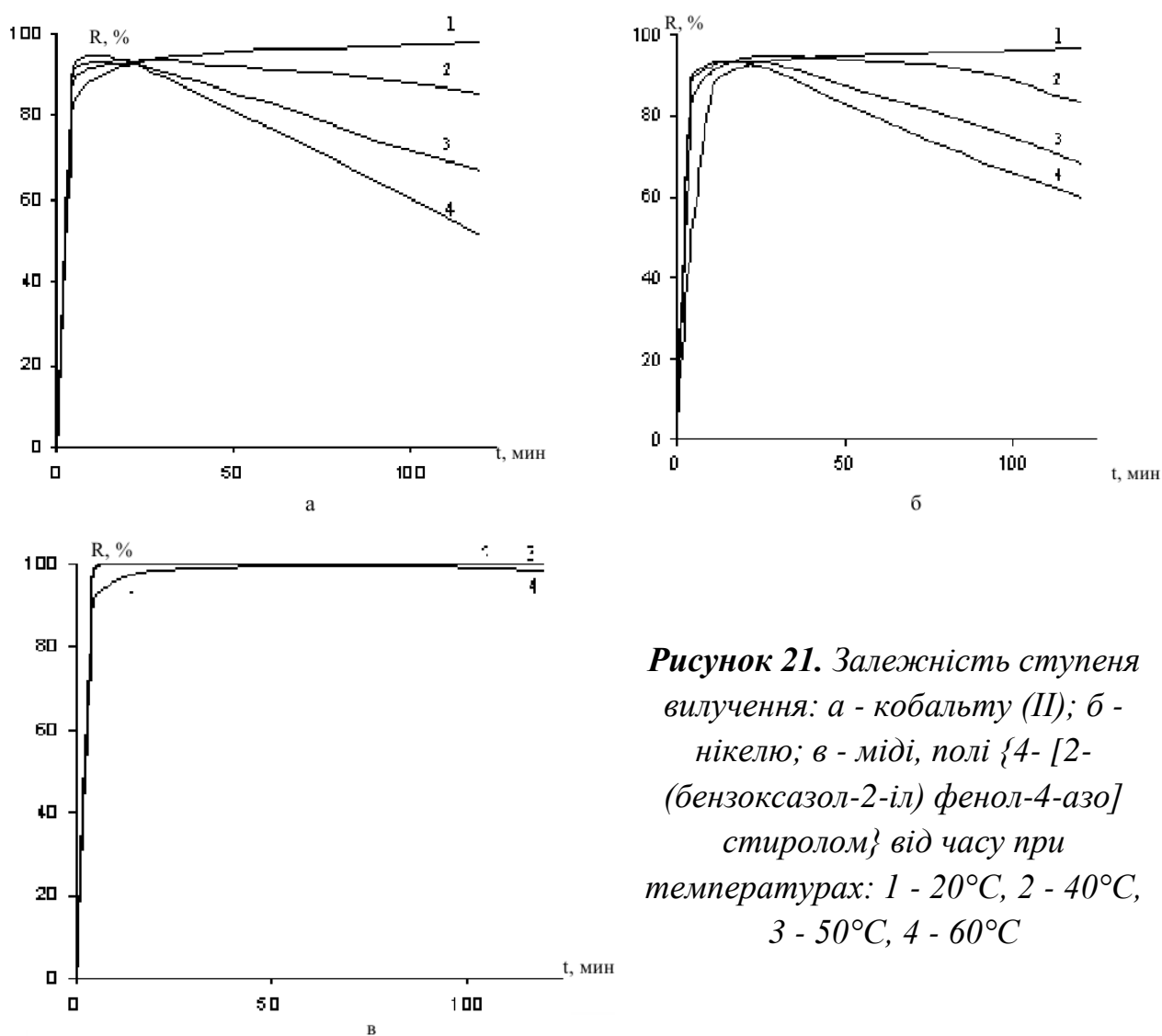


Рисунок 21. Залежність ступеня вилучення: а - кобальту (II); б - нікелю; в - міді, полі {4- [2- (бензоксазол-2-іл) фенол-4-азо] стиролом} від часу при температурах: 1 - 20°C, 2 - 40°C, 3 - 50°C, 4 - 60°C

Статичні сорбційні ємності (СЕС), знайдені по кривим насичення (Рисунок 22), складають Со (II) - 47,7, Ni (II) - 39,1, Cu (II) - 40,9 мг/г, коефіцієнти розподілу, розраховані за ізотермою сорбції (Рисунок 23), - 2,41, 1,19 і 0,55 відповідно.

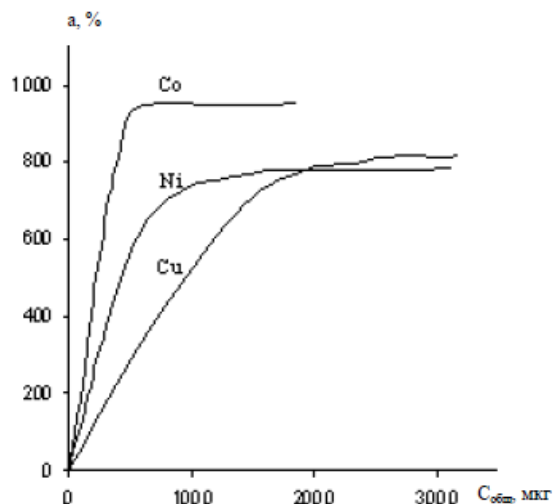


Рисунок 22. Залежність кількості сорбованого металу, мкг: Со (II), Ni (II), Cu (II) від спочатку введеного (С, мкг)

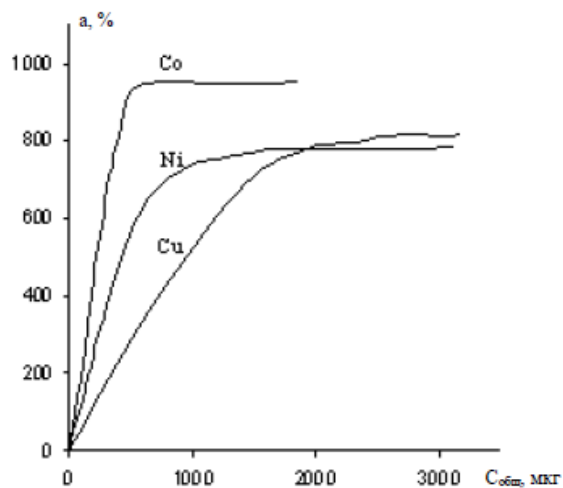


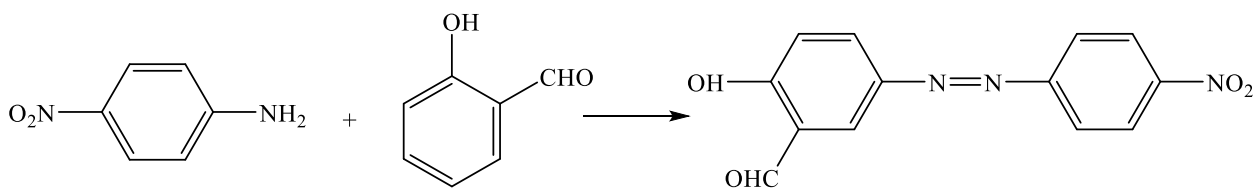
Рисунок 23. Ізотерми сорбції Со (II), Ni (II), Cu (II) полістирол -азо-2- (2-оксифеніл) –бензоксазолом.

Проаналізувавши дослідження за сорбційними характеристиками, синтезований сорбент може бути використаний для отримання та подальшого визначення Со (II), Ni (II) і Cu (II) в реальних об'єктах.

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1. Синтез вихідних сполук та мономерів

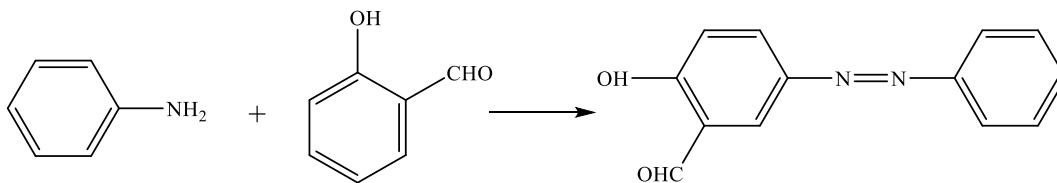
Синтез 2-гідрокси-5-5'-(4-нітрофеніл)діазеніл)бензальдегіду (SA-Azo-NO₂)



Готуємо розчин солі діазонію: до 4-нітроаніліну (3,45 г., 0,025 моль) додаємо сірчану кислоту (15 мл.) і воду (15 мл.). Суміш перемішуємо за допомогою магнітної мішалки та охолоджуємо до 0...5 °С. В той же час розчиняємо нітрит натрію (2,76 г., 0,04 моль) у мінімальній кількості води (8 мл.). Прикапування нітриту натрію до 4-нітроаніліну проводимо зі швидкістю приблизно одна крапля у 7 секунд за допомогою крапельної воронки протягом 20-ти хвилин, після чого витримуємо суміш при інтенсивному перемішуванні та пониженій температурі ще 25-30 хвилин. Колір суміші з жовтого став більш темним. Тим часом готуємо наступний розчин: до суспензії саліцилового альдегіду (3,05 г., 0,025 моль) у воді (10 мл.) додаємо розчин гідроксиду натрію (1,01 г., 0,025 моль) у воді (15 мл.), після чого доливаємо розчин соди (9,15 г., 0,075 моль) у воді (15 мл.). Охолоджуємо суміш до -5...0 °С, і прикапуємо сіль діазонію протягом 2-х годин, при інтенсивному перемішуванні, контролюючи температуру яка має бути нижче 5°С. Колір суміші відразу змінився на темно-бордовий. Осад, що виділився, відфільтровуємо і промиваємо водою (15 мл.). Після висихання осаду перекристалізуємо його з ізопропілового спирту (15 мл), через годину розчин охолонув і осад відфільтровуємо та висушуємо. Вихід 4,94 г., 72,91%.

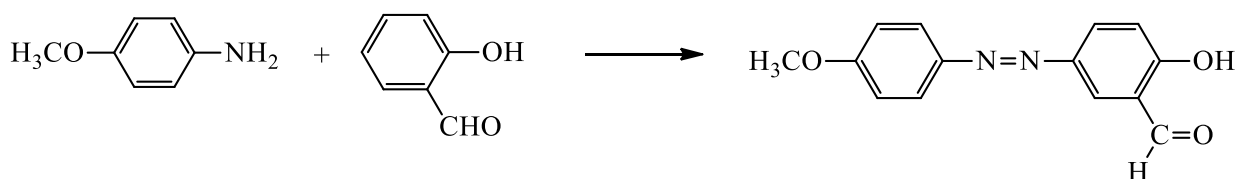
¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ 10.34 (s, 1H, -CHO), 8.39 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar), 8.21 (s, 1H, Ar), 8.10 (d, J = 8.9 Hz, 1H, Ar), 8.01 (d, J = 8.7 Hz, 2H, Ar), 7.14 (d, J = 8.9 Hz, 1H, Ar).

Синтез 2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)бензальдегіду (SA-Azo-H)



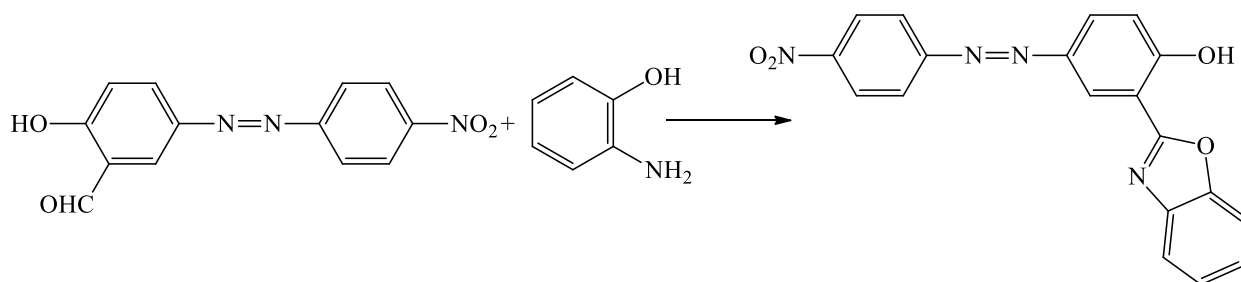
Готуємо розчин солі діазонію: до аніліну (2,41г., 0,025 моль) додаємо сірчану кислоту (15,5 мл.) і воду (10 мл.). Суміш перемішуємо за допомогою магнітної мішалки та охолоджуємо до 0...5 °С. В той же час розчиняємо нітрит натрію (2,78 г., 0,04 моль) у мінімальній кількості води (9,5мл.). Прикапування нітриту натрію до солі діазонію проводимо зі швидкістю приблизно одна крапля у 7 секунд за допомогою крапельної воронки протягом 20-ти хвилин, після чого витримуємо суміш при інтенсивному перемішуванні та пониженій температурі ще 25-30 хвилин. Тим часом готуємо наступний розчин: до суспензії саліцилового альдегіду (3,05 г., 0,025 моль) у воді (10 мл.) додаємо розчин гідроксиду натрію (1,06 г., 0,025 моль) у воді (22 мл.), після чого доливаємо розчин соди (9,15 г., 0,075 моль) у воді (15 мл.). Охолоджуємо суміш до -5...0 °С, і прикапуємо сіль діазонію протягом 2-х годин, при інтенсивному перемішуванні, контролюючи температуру яка має бути нижче 5°С. Колір суміші відразу змінився на світло-помаранчевий. Осад, що виділився, відфільтруємо і промиваємо водою (15 мл.). Після висихання осаду перекристалізуємо його з ізопропілового спирту (15 мл), відфільтруємо та висушуємо. Вихід 4,15 г., 73,45%. ¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ 10.35 (s, 1H, -CHO), 8.16 (s, 1H, Ar), 8.07 (dd, J = 8.7, 2.3 Hz, 1H, Ar), 7.84 (d, J = 7.7 Hz, 2H, Ar), 7.56 (d, J = 7.5 Hz, 2H, Ar), 7.52 (d, J = 6.5 Hz, 1H, Ar), 7.16 (d, J = 8.8 Hz, 1H, Ar).

Синтез 2-гідрокси-5-((4-метоксифеніл)діазеніл)бензальдегіду (SA-Azo-OCH₃)



Готуємо розчин солі діазонію: до 4-метоксианіліну (4-анізидину) (3,08г., 0,025 моль) додаємо сірчану кислоту (15,5 мл.) і воду (10 мл.). Суміш перемішуємо за допомогою магнітної мішалки та охолоджуємо до 0...5 °С. В той же час розчиняємо нітрит натрію (2,76 г., 0,04 моль) у мінімальній кількості води (9,5 мл.). Прикапування нітриту натрію до солі діазонію проводимо зі швидкістю приблизно одна крапля у 7 секунд за допомогою крапельної воронки протягом 20-ти хвилин, після чого витримуємо суміш при інтенсивному перемішуванні та пониженій температурі ще 25-30 хвилин. Колір суміші солі діазонію – сіро-коричнево-фіолетовий з перламутровим відтінком. Тим часом готуємо наступний розчин: до суспензії саліцилового альдегіду (3,05 г., 0,025 моль) у воді (10 мл.) додаємо розчин гідроксиду натрію (2,55 г., 0,025 моль) у воді (20 мл.), після чого доливаємо розчин соди (9,15 г., 0,075 моль) у воді (40 мл.). Охолоджуємо суміш до -5...0 °С, і прикапуємо сіль діазонію протягом 2-х годин, при інтенсивному перемішуванні, контролюючи температуру яка має бути нижче 5°С. Колір суміші відразу змінився на рудовато-коричневий. Осад, що виділився, відфільтровуємо і промиваємо водою (40 мл.). Після висихання осаду перекристалізуємо його з ізопропілового спирту (40 мл), осад відфільтровуємо та висушуємо. Вихід 63%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.08 (s, 1H, -CHO), 7.79 (s, 1H, Ar), 7.64 (d, J = 8.7 Hz, 3H, Ar), 7.01 (s, 1H, Ar), 6.99 (s, 1H, Ar), 6.26 (d, J = 9.5 Hz, 1H, Ar), 3.80 (s, 5H, -OCH₃).

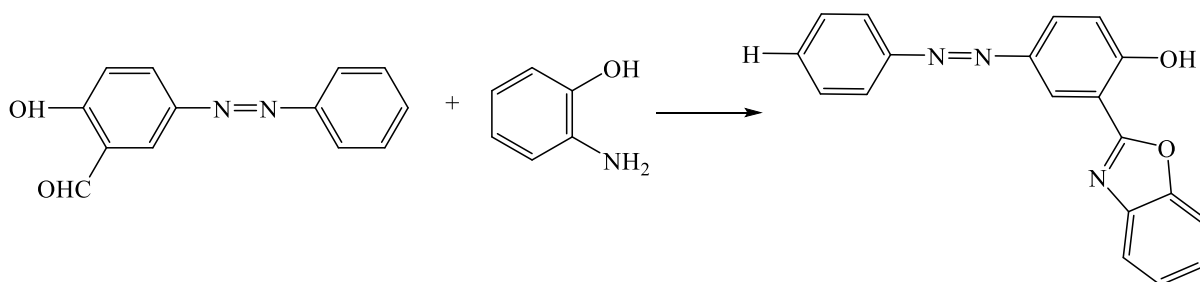
Синтез 2-бензо[d]оксазол-2-іл)-4-(нітрофеніл)діазеніл)фенол (Azo-Benz-NO₂)



До 2-гідрокси-5-5((4-нітрофеніл)діазеніл)бензальдегіду (SA-Azo-NO₂) (0,27 г., 0,001 моль) додаємо о-амінофенол (0,16 г., 0,0015 моль) та ізопропіловий

спирт (20 мл.). Суміш перемішуємо за допомогою магнітної мішалки при нагріванні із зворотнім холодильником. Через 10 хвилин вже почав утворюватись осад червоного кольору. Після закипання додаємо каталізатор – мурашину кислоту (10 крапель). Суміш перебуває при інтенсивному перемішуванні та нагріванні протягом 7-ми годин. Осад, що виділився відфільтровуємо за допомогою колби Бунзена і воронки Бюхнера. Кристали – червоно-бурого кольору. Вихід 47%.

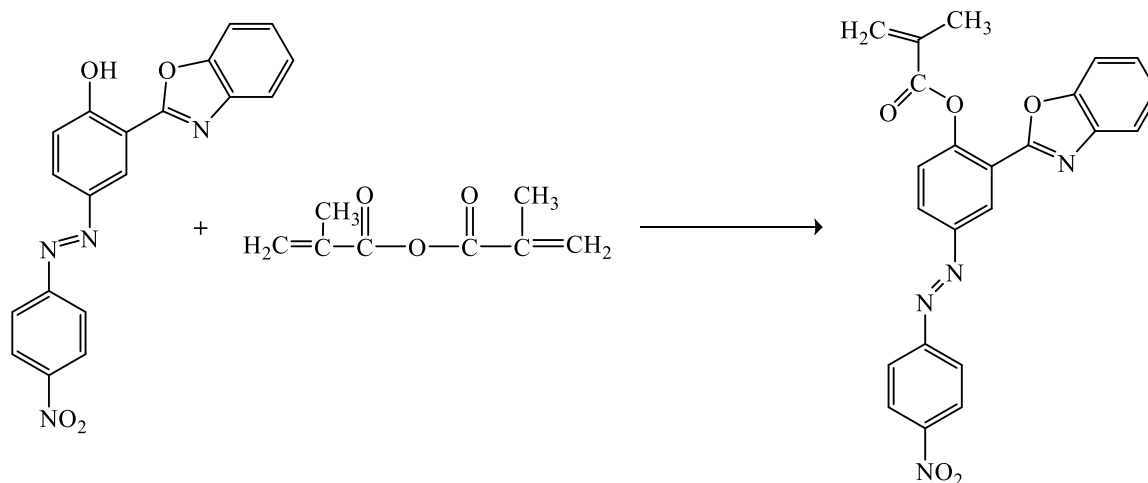
Синтез 2-(бензо[d]оксазол-2-іл)-4-(фенілдіазеніл)фенолу (Azo-Benz-H)



До 2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)бензальдегіду (SA-Azo-H) (0,23 г., 0,001 моль) додаємо о-амінофенол (0,16 г., 0,0015 моль) та ізопропіловий спирт (20 мл.). Суміш перемішуємо за допомогою магнітної мішалки при нагріванні із зворотнім холодильником. Через 10 хвилин вже почав утворюватись осад червоного кольору. Після закипання додаємо каталізатор – мурашину кислоту (10 крапель). Суміш перебуває при інтенсивному перемішуванні та нагріванні протягом 7-ми годин. Осад, що виділився відфільтровуємо за допомогою колби Бунзена і воронки Бюхнера. Кристали – червоно-бордового кольору. Вихід 45%

Синтез (E)-2-(бензо[d]оксазол-2-іл)-4-((4-нітрофеніл)діазеніл)феніл метакрилату (M-Azo-Benz-NO₂)

Готуємо розчин: до 2-бензо[d]оксазол-2-іл)-4-((4-нітрофеніл)діазеніл)фенолу (0,4 г., 0,0011 моль) у ДМФА (10 мл.). Суміш перемішуємо за допомогою магнітної мішалки при нагріванні до 70...75°C.

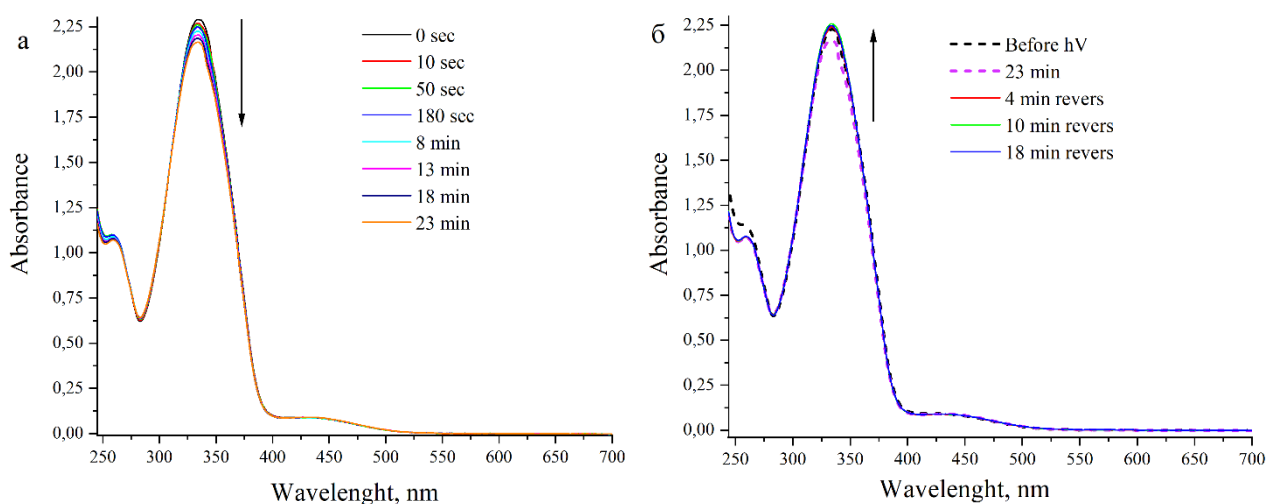


Через 20 хвилин додаємо метакриловий ангідрид (0,35 мл., 0,0018 моль) та каталітичну кількість інгібітору полімеризації фентеазину. Відразу додаємо каталізатор – каталітичну кількість *para*-толуол сульфокислоти. Через 25 хвилин перевіряємо проходження синтезу за допомогою методу ТШХ на пластинках (Silufol-254). $R_f=0,97$ (система етилацетат:гексан = 1:1), але виявлено, що такого типу елюент не підходить тож була обране інше співвідношення системи $R_f=0,77$ (система етилацетат:гексан = 1:2). Наступного дня розчин доводимо до 75°C при перемішуванні протягом 4-х годин і додаємо метакриловий ангідрид (0,3 мл.). Повторно перевіряємо повноту проходження синтезу методом ТШХ $R_f=0,82$ (система етилацетат:гексан = 1:2). В результаті спостерігаємо, що вихідна речовина досі присутня. Додаємо ще метилового ангідриду (1,5 мл.) і сірчану кислоту (9 крапель). Після закінчення реакції (по даним ТШХ) розчин охолоджуємо та висаджуємо на лід. Осад, що утворився, відфільтровуємо та кристалізуємо. По даним ЯМР було встановлено, що у процесі реакції відбулось руйнування бензоксазолового кільця з утворенням вихідного азо-альдегіду SA-Azo-NO₂.

Розділ 3. Обговорення експериментальних даних

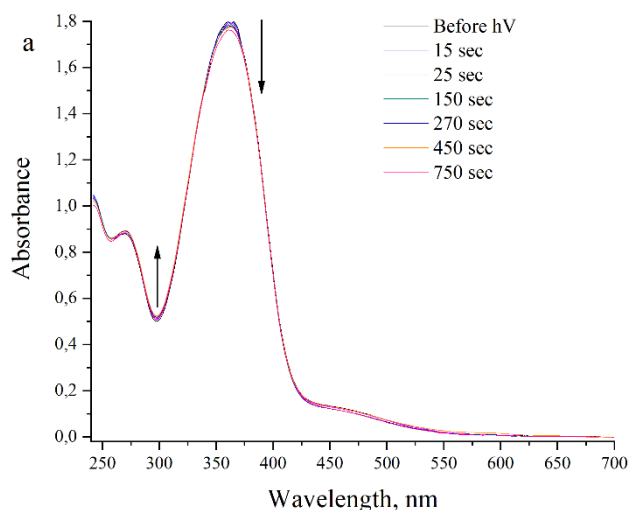
3.1. Дослідження спектральних характеристик вихідних сполук.

Процес фотоіндукованої ізомеризації у розчинах ТГФ (спектрально чистий) було досліджено у стандартних кварцевих кюветах ($l = 1$ см) при опроміненні світлом ультрафіолетового світлодіода EFEV-1BE1 з максимумом випромінювання при 390 нм. Енергія його випромінювання, на відстані 5 см від джерела становила 0,25 Вт. В процесі опромінення, через визначені проміжки часу записували спектри поглинання і, таким чином, сліdkували за проходженням процесу ізомеризації.



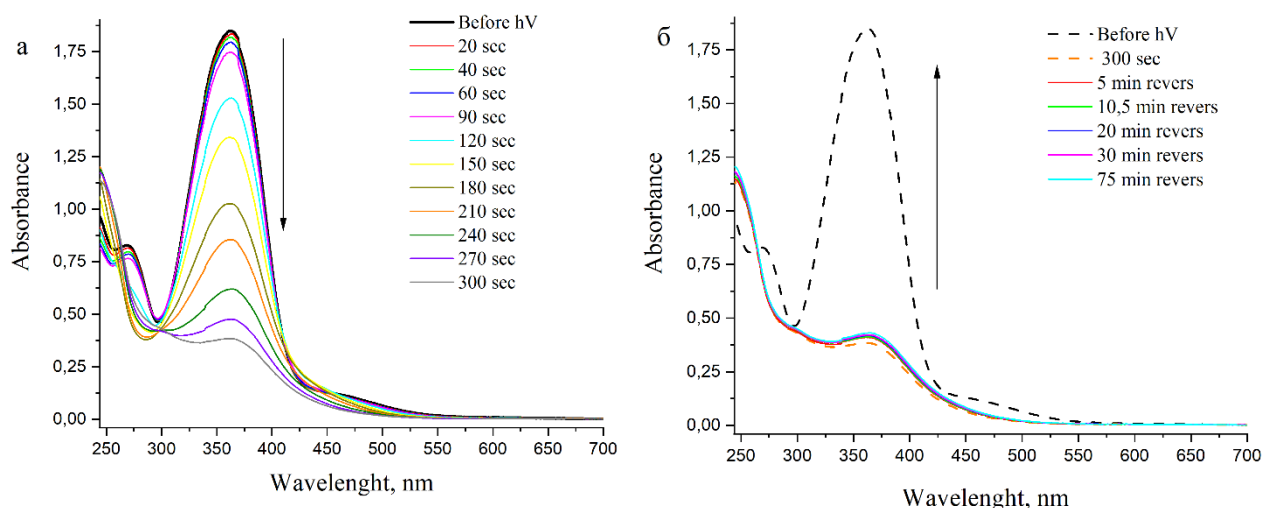
Спектри 3.1 поглинання розчину SA-Azo-H ($C = 8,8 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)

На спектрі наведеному вище 3.1-а) ми можемо спостерігати, що при короткому часі опромінення приблизно 2-4 секунди оборотній процес проходить швидше, ніж процес фотоіндукованої ізомеризації, що не дає нам змогу оцінити чисельне значення константи швидкості. На спектрі 3.1-б) наведений оборотній процес без опромінення – реверс. Проаналізувавши данні можемо сказати, що через 4 хвилини після закінчення опромінення реверсна крива повернулась до початкової кривої, тобто оборотній процес дуже швидкий. Реєстрація спектрів поглинання протягом наступних 18 хвилин показала відсутність змін і, відповідно, завершення процесу.



Спектри 3.2 поглинання розчину SA-Azo-NO₂ ($C = 7,4 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм

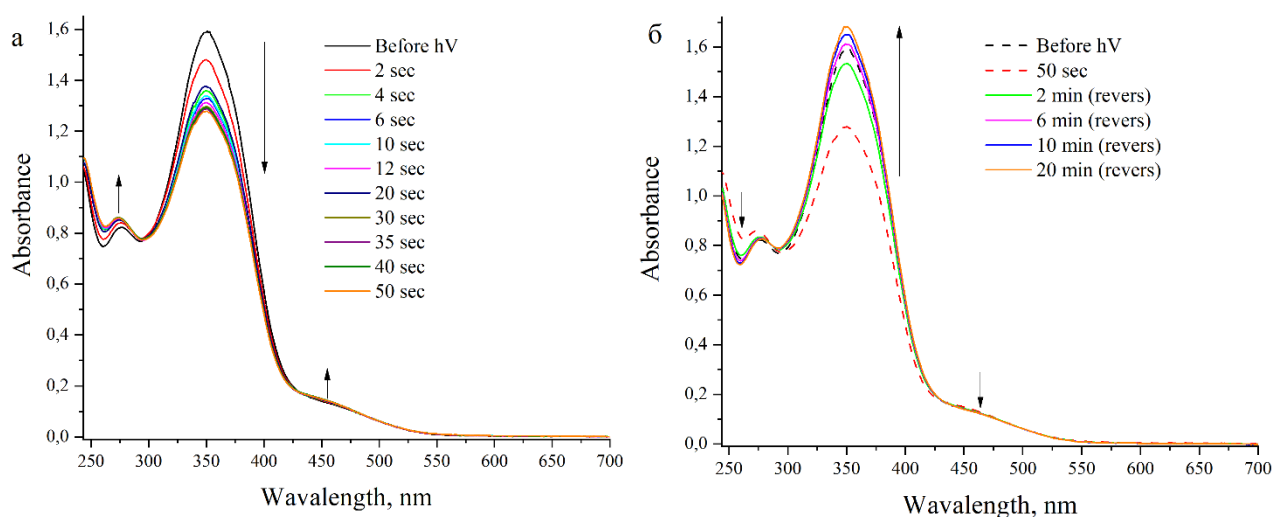
При введенні акцепторної нітро-групи у пара-положення до азо-зв'язку на спектрі 3.2 швидкість ізомеризації знизилась. Слідкуючи за зворотнім процесом ре-ізомеризації було зроблено висновок про значно вищу швидкість зворотного процесу порівняно з прямим. Так, як збільшення інтервалів опромінювання не принесло бажаних результатів, було вирішено використати більш потужнішу лампу, а саме ртутну з максимумом випромінювання 254 нм. Опромінювали зразок повним спектром ртутної лампи.



Спектри 3.3 поглинання розчину SA-Azo-NO₂ ($C = 7,4 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 254 нм (а) та після припинення опромінення (б)

При опроміненні на спектрі 3.3-а) перші 90 секунд спостерігаємо рівномірний спад поглинання та ізобестичну точку при 314 нм. Вже понад 90 секунд йде прискорення процесу та зміщення ізобестичної точки до 299 нм. Це свідчить, що скоріш за все відбувається процес деструкції. Для перевірки цієї гіпотези було вирішено прослідкувати за зворотнім процесом цис-транс ізомеризації після 5 хвилин опромінення. Протягом 75-ти хвилин ми робили заміри, проте чітко видно, що оборотній процес спочатку був дуже повільний, а потім повністю зупинився (спектр 3.3 б). Це свідчить про цис-транс ізомеризацію незначної кількості азо-сполуки, яка зазнала значної деструкції під час опромінення.

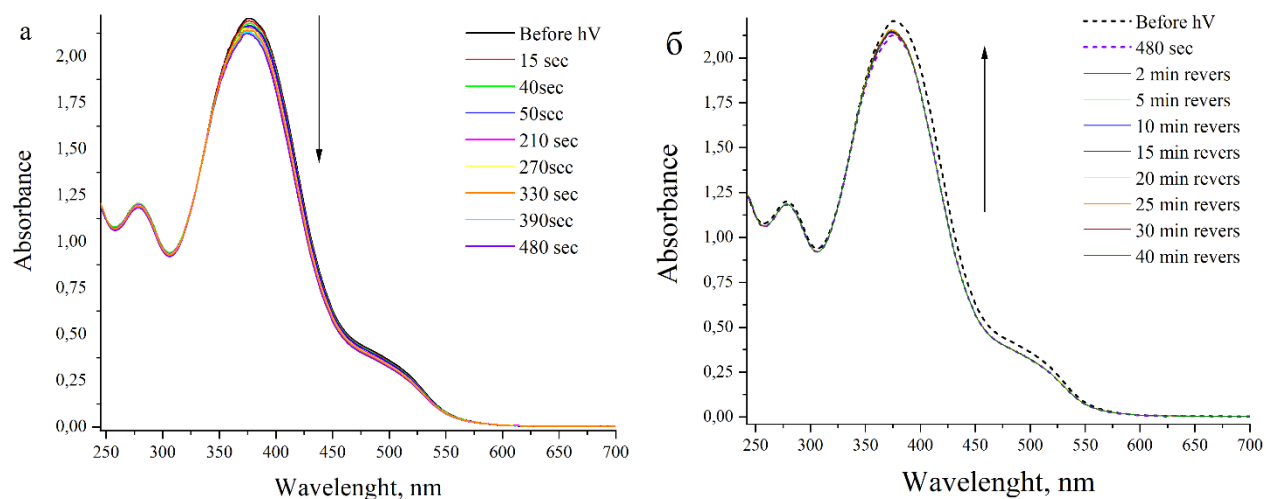
3.2. Дослідження спектральних характеристик азо-бензоксазолів.



Спектри 3.4 поглинання розчину Azo-Benz-H ($C = 6,3 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)

Аналізуючи спектри бензоксазолвмісної сполуки Azo-Benz-H 3.4 а) та порівнюючи з вихідним спектром для SA-Azo-H (спектр 3.1 а)) можна затвердити, що процес ізомеризації проходить швидше для азо-бензоксазолу. Ізобестична точка присутня і вона не змінює своє положення. Оборотній процес 3.4 б) стрімко проходить на більше ніж 50% за 2 хвилини. Слід зазначити, що криві реверса через 20 хвили лежать вище, ніж початкова крива, що дає нам змогу зробити наступне припущення: відразу після

приготування розчину зразка молекули знаходились не в оптимальній конформації, а після опромінення вони змогли її прийняти. Більш очевидна причина зміни концентрації при випаровуванні розчинника була перевірена та визнана такою, що не мала місця бути через відсутність змін рівня розчину у кюветі.

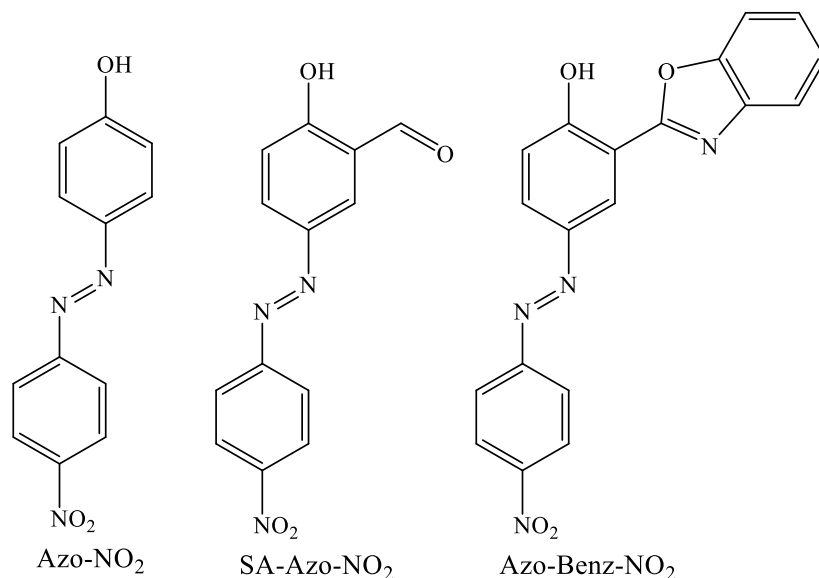


Спектри 3.5 поглинання розчину Azo-Benz-NO₂ ($C = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)

На спектрі 3.5 а) при введенні у азо-бензаксазол нітро-групу швидкість ізомеризації поступова знижується у порівнянні з Azo-Benz-H (спектри 4 а),б)) але при цьому знижується й швидкість оборотного процесу. Якщо ж порівнювати з SA-Azo-NO₂ то видно, що введення бензоксазолового фрагменту збільшує швидкість.

3.3. Дослідження впливу введення бензоксазолового фрагменту на нелінійно-оптичні характеристики.

Для визначення впливу на нелінійно-оптичні (НЛО) характеристики азо-сполук введення формільного та бензоксазолового фрагментів, було досліджено самовплив під дією неперервного лазерного випромінювання з $\lambda = 532$ нм у плівках ПММА з 1% та 2% барвників. Структури барвників наведені нижче. Вимірювання проводились відносно скла.



Слід відмітити, що ефекти при повному пропусканні дуже малі і становлять близько 0,5%, що дуже близько до значення апаратної помилки (Рис 3.6.б). Тому аналізувати має сенс дані приосьового пропускання. Але слід відмітити загальні тенденції. При повному пропусканні азо-сполука з найпростішою структурою Azo-NO₂ проявила тенденцію до незначного самофокусування з подальшим виходом на насичення. Сполуки SA-Azo-NO₂ та Azo-Benz-NO₂ продемонстрували ефект самодефокусування. При цьому введення бензоксазолового фрагменту сприяє тому, що ефект становить ~ 1%.

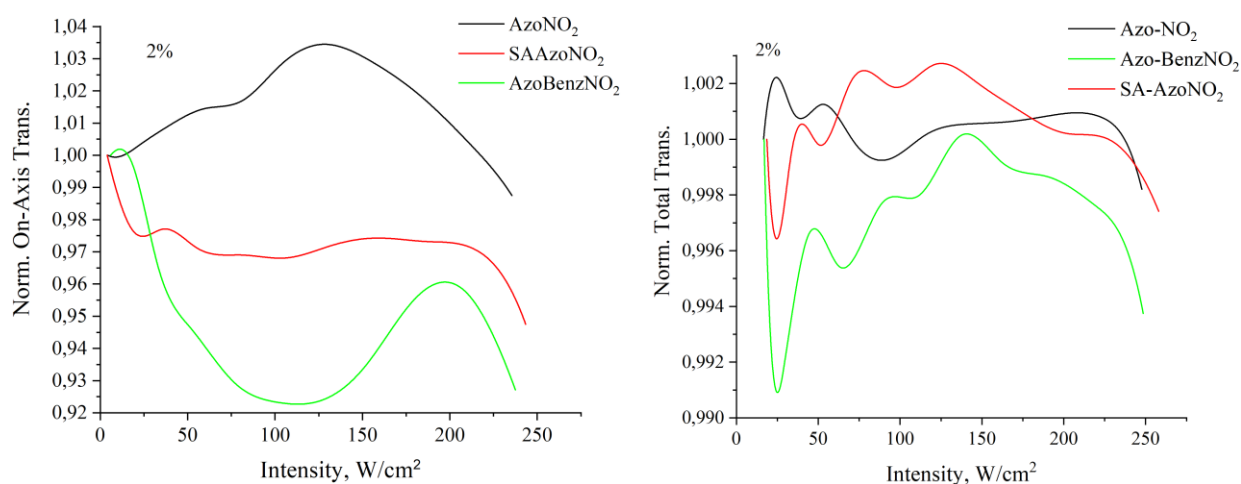


Рисунок 3.6. Приосьове (а) та повне (б) пропускання у плівках азо-сполук.

При збільшенні концентрації Azo-Benz-NO₂ з 1% до 2% спостерігається зміна рефрактивних показників приблизно у 2 рази. Можемо зробити висновок, що ефект агрегації якщо і присутній, то він не є значним. На рисунку 3.7.а-б зображено криві змін приосьового пропускання залежно від концентрації для сполук SA-Azo-NO₂ та Azo-Benz-NO₂. Для випадку SA-Azo-NO₂ спостерігається зміна знаку. В той час як бензоксазольна похідна продемонструвала зміну більш суттєву – майже 8% дефокусування для 2% плівок у порівнянні з малими ефектами для 1%.

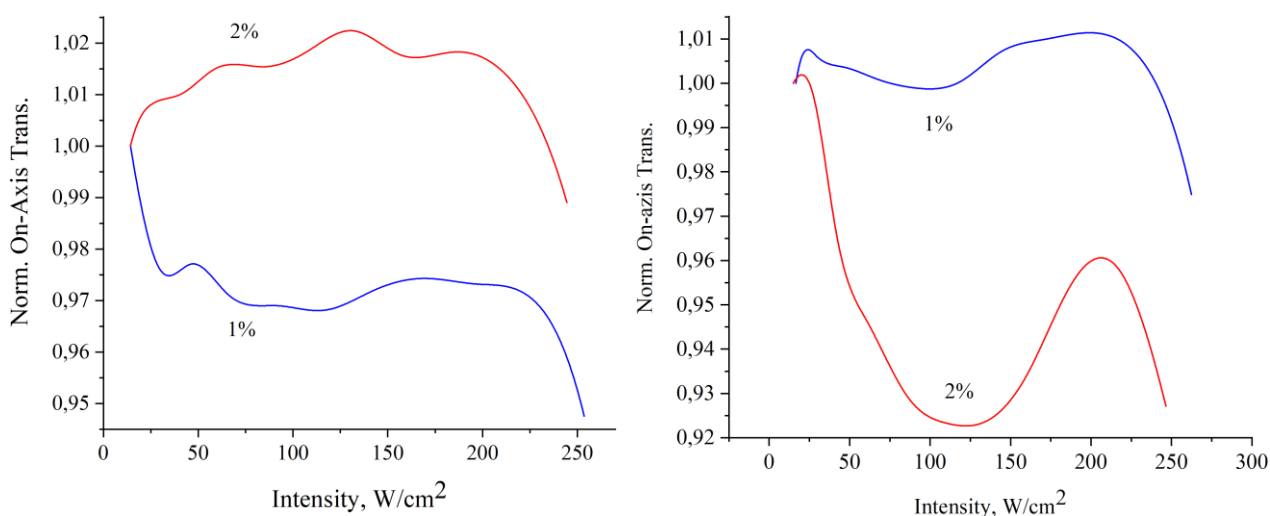


Рисунок 3.7. Приосьове пропускання у плівках азо-сполук SA-Azo-NO₂ (а) та Azo-Benz-NO₂ (б).

Цікаво було дослідити, як змінюються НЛО характеристики при дії світла, тобто зміну НЛО відгуків при зміні конформації молекули. Тому було вирішено опромінити плівки повним спектром ртутної лампи. Було обрано інтервали 1 хв, 5 хв та 10 хв. Для того, щоб нівелювати зміну ефектів через зміну товщини чи морфології плівки, опромінювання проводили не переміщуючи плівку та не виймаючи її з тримача.

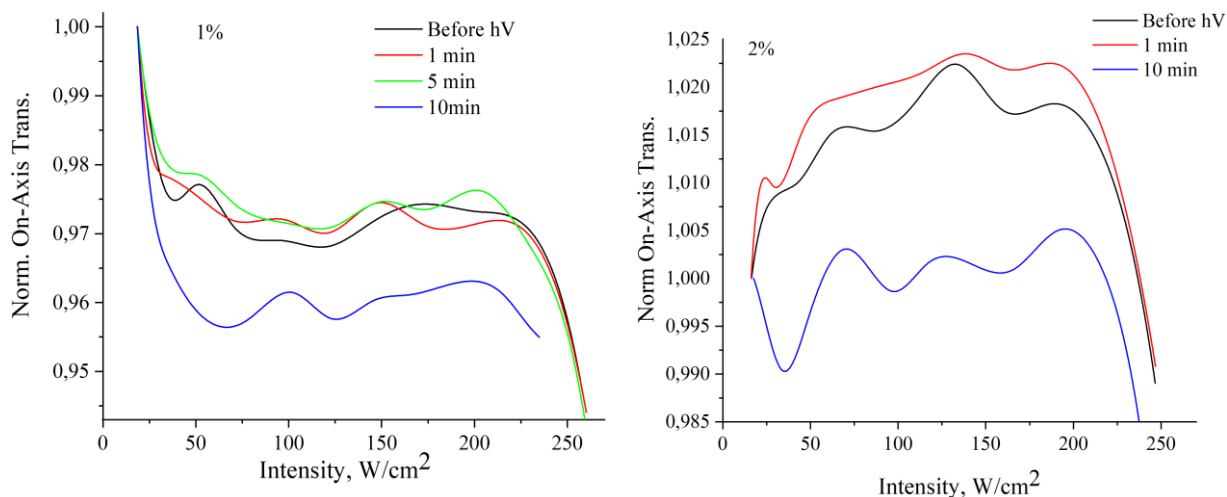


Рисунок 3.8. Приосьове пропускання у плівках азо-сполук SA-Azo-NO₂ при 1%(а) та 2% (б) у ПММА.

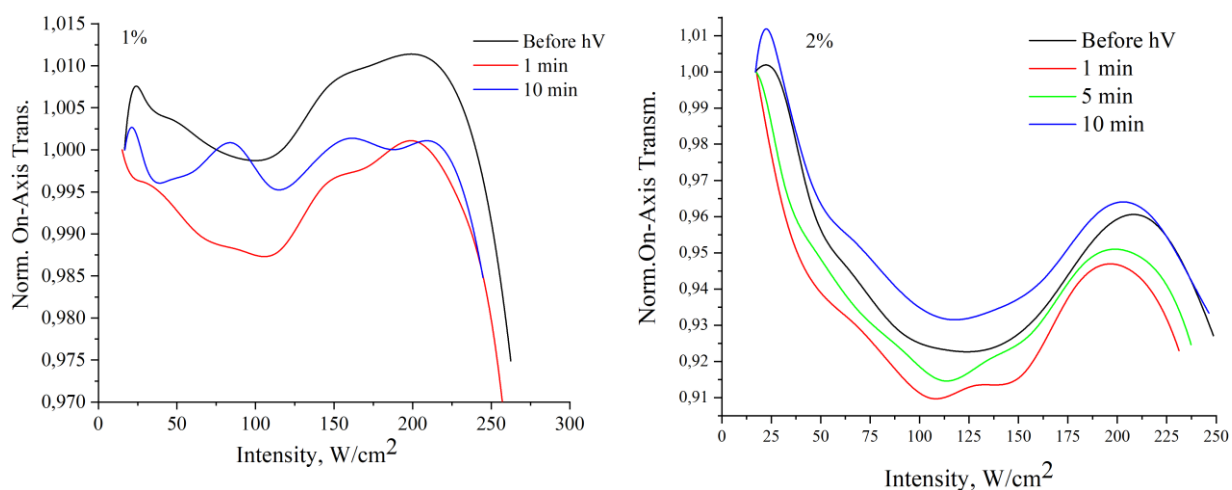


Рисунок 3.9. Приосьове пропускання у плівках азо-сполук Azo-Benz-NO₂ при 1%(а) та 2% (б) у ПММА.

Як видно, для зразків SA-Azo-NO₂ (1% та 2% у ПММА) після 1 та 5 хвилин помітна тенденція до самофокусування, яка змінюється дефокусуванням на 10 хв. опромінення.

Висновки

1. При одержанні азо-безоксазолів з о-амінофенолу та відповідних пара-заміщених азо-альдегідів вихід і легкість отримання збільшується при переході від донорного замісника до акцептора.
2. При метакрилюванні Azo-Benz-NO₂ доведена неможливість у вище зазначених умовах прометакрилювати гідрокси похідну з бензоксазолом в орто-положенні через руйнування зв'язку -C=N- у гетероциклі під дією ангідриду та подальшим утворенням вихідного азо-бензальдегіду.
3. Показано, що швидкість ізомеризації вихідних альдегідвмісних азосполук у розчинах нижча, ніж швидкість ізомеризації відповідних бензоксазолів. При цьому швидкість ізомеризації у ряду бензоксазолів знижується при збільшенні акцепторних властивостей замісника у пара-положенні до азо-зв'язку.
4. Показна принципова відмінність між елементарним 4'-гідрокси-4'-нітро-азобензолом та більш складними форміл- та бензоксазолвмісними похідними при дослідженні НЛО властивостей у тонких плівках: перший демонструє слабкий ефект самофокусування у той час як інші два мають більш сильний ефект самодефокусування.

Використана література

- [1] S. Aiello, G. Wells, E. Ston, H. Kadri, *J. Med. Chem.* 51 (2008) 5135-5139.
- [2] Oren-Yildiz, B. Tekiner-Gulbas, I. Yalcin, N. Altanlar, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 337 (2004) 402-410.
- [3] M. Maurice, A. M. Samia, B. Conrad, W. R. Dolbier JR, G. Laumond, A. M. Aubertin, *J. Fluor. Chem.* 126 (2005) 533-540.
- [4] H. Ozan Gulcan, S. Unlu, E. Banoglu, M. Fethi Sahin, *Turk. J. Chem.* 27 (2003) 467-476.
- [5] Y. Ismail, O. Ikay, T. Özlem, *Acta. Biochim. Pol.* 47 (2000) 481-486.
- [6] Y. Kastura, Y. Tnoue, S. Nishino, *Chem. Pharm. Bull.* 40 (1992) 1424-1438.
- [7] R. Shrinivasa, P. Rao, P. Kumar, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13 (2003) 657-660.
- [8] N. Siddiqui, M. Sarafaroz, M. Alam, W. Ahsan, *Pol. Pharm. Soc., Acta Pol. Pharm. Drug Res.* 65 (2008) 449-455.
- [9] S. Sondhi, N. Singh, A. Kumar, O. Lozach, *Bioorg. Med. Chem.* 14 (2006) 3758-3765.
- [10] S. S. Unlu, K.E. Baytas, *Archives Der Pharmazie*, 336 (2003) 310-321.
- I. I. Rodriguez, A.D. Rodriguez, *J. Nat. Prod.* 66 (2003) 855-857.
- [11] D. Albert, D. Aurelien, S. Hutter, G. Casano, M. Robin, C. Pannecouque, N. Azas, *Bio. Med. Chem. Lett.* 19 (2009) 5962-5964.
- [12] K. Arakova, M. Inamasu, M. Masumoto, *Chem. Pharm. Bull.* 45 (1997) 1984-1993.
- [13] M. Ikeguchi, M. Sawaki, H. Nakayama, H. Kikugawa, H. Yoshii, *Pest Man. Sci.*, 60 (2004) 945-958.
- [14] M. C. Stephen, A. Khandwala, I. Weinryb, *Biochem. Pharmacol.* 36 (1987) 673-682.
- [15] R. D. Haugwitz, R. G. Angel, G. A. Jacobs, B. V. Maurer, V. L. Narayanan, L. R. Cruthers, J. Szanto, *J. Med. Chem.* 25 (1982) 969-974.
- [16] P. Christina Ruby Stella, Sh. Rajam, B. R. Venkatraman, *J. Chem. Pharm. Res.* 4 (2012) 2988-2993.
- [17] R. Paliwal, S. Bhargava, *Int. J. Adv. Res. Pharm. Bio. Sci.* 4 (2014) 1-6.

- [18] M. Terashima, M. Ishii, Y. Kanaoka, *Synthesis* (1982) 484-485.
- [19] K. H. Park, K. Jun, S. R. Shin, S. W. Oh, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 8869-8870.
- [20] R. S. Varma, R. K. Saini, O. Prakash, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 2621-2622.
- [21] J. Chang, K. Zhao, S. Pan, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 951-954.
- [22] C. Praveen, K. H. Kumar, D. Muralidharan, P. T. Perumal, *Tetrahedron* 64 (2008) 2369-2374.
- [23] Fekri, L. Z., Nikpassand, M., Shariati, S., Aghazadeh, B., Zarkeshvari, R., & Norouz pour, N. (2018). Synthesis and characterization of amino glucose-functionalized silica-coated NiFe₂O₄ nanoparticles: A heterogeneous, new and magnetically separable catalyst for the solvent-free synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazoles, benzo[d]imidazoles, benzo[d]oxazoles and azo-linked benzo[d]oxazoles. *Journal of Organometallic Chemistry*, 871, 60–73.
- [24] Nikpassand, M., Zare Fekri, L., & Farokhian, P. (2015). Synthesis of Novel Derivatives of Benzoxazole in Bis-Ionic Liquid [BDBDIm]Br. *Synthetic Communications*, 45(20), 2303–2310. doi:10.1080/00397911.2015.1077256
- [25] Vig, A.; Sirbiladze, K.; Nagy, H. J.; Aranyosi, P.; Rusznak, I.; Sallay, P. *Dyes Pig.* 2007, 72, 16-22.
- [26] Raposo, M. M. M.; Sousa, A. M. R. C.; Fonseca, A. M. C.; Kirsch, G. *Tetrahedron* 2005, 61, 8249-8256.
- [27] Slark, A. T.; Hadgett, P. M. *Polymer* 1999, 40, 4001-4011.
- [28] Hallas, G.; Choi, J. H. *Dyes Pig.* 1999, 40, 249-265.
- [29] Ho, M. S.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* 1995, 28, 6124-6127.
- [30] ftime, G.; Labarthe, F. L.; Natansohn, A.; Rochon, P.; Murti, K. *Chem. Mater* 2002, 14, 168-173.
- [31] Nikpassand, M., Fekri, L. Z., & Farokhian, P. (2016). An efficient and green synthesis of novel benzoxazole under ultrasound irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 341–345
- [32] Virendra R. M., Chaitannya W. G., Suraj N. M., Shahnawaz I. Q., Hemchandra K. C., Nagaiyan S. Design, synthesis, antimicrobial activity and computational studies of

novel azo linked substituted benzimidazole, benzoxazole and benzothiazole derivatives. Computational Biology and Chemistry 78(2019)330-337.

[33] Chauhan, P.M., Thummar, S.N., Chikhaliya, K.H., 2018. Design, synthesis, bioactivity, and computational studies of some morpholine-clubbed coumarinyl acetamide and cinnamide derivatives. J. Iran. Chem. Soc. 15, 1261–1277

[34] Е.С. Сухинина, Я.В. Другова, Т.Х. Нгуен, М.Е. Трусова, Получение производных бензимидазола и бензоксазола 4 Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» ст.229-232.

[35] Park, K. H., Jahng, W. S., Lim, S. J., Song, S., Shin, D.-H., & Kim, N. (1996). Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores II. Synthesis of polyurethanes with good thermal stability. Reactive and Functional Polymers, 30(1-3), 375–383.

[36] Park, K. H., Jahng, W. S., Lim, S. J., & Kim, N. (1996). Nonlinear Optical Polymers with Novel Benzoxazole Chromophores. 1. PMMA Copolymers with Good Thermal and Temporal Stability. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 280(1), 27–32.

[37] Bruno, V., Castaldo, A., Centore, R., Sirigu, A., Sarcinelli, F., Casalboni, M., & Pizzoferrato, R. (2002). Second harmonic generation in polymers containing a new azo chromophore based on phenylnitrobenzoxazole. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 40(10), 1468–1475.

[38] Kitipichai P, La Peruta R, Korenowsky GM, Wnek GE. J Polym Sci, Part A: Polym Chem 1993;31:1365.

[39] Dipak Kumar Mukhopadhyay Synthesis of Non-linear Optical Poly (siloxane) Having Azo-benzoxazole Moiety. IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) 2020. Volume 13, Issue 12 Ser. I, PP 26-30.

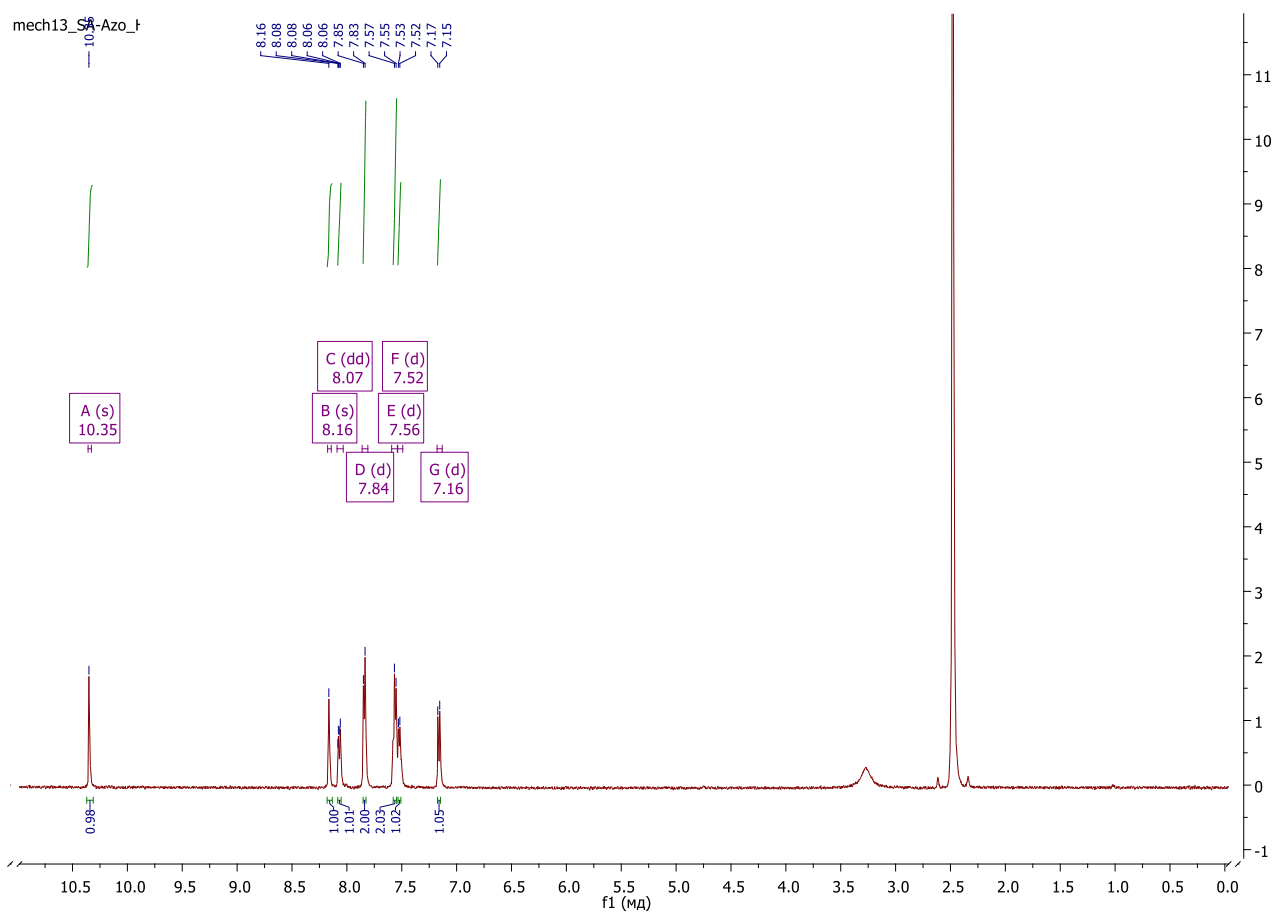
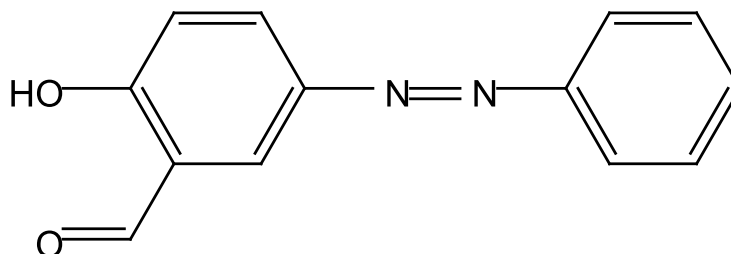
[40] С.А. Ахмедов, Р.З. Зейналов, М.А. Бабуев, Синтез и исследование комплексообразующего сорбента –полистирол-азо-2-(2-оксифенил) бензоксазол, Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2008. № 3 ст. 59-62.

Додатки

Додаток 1

ЯМР спектр 2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)бензальдегіду

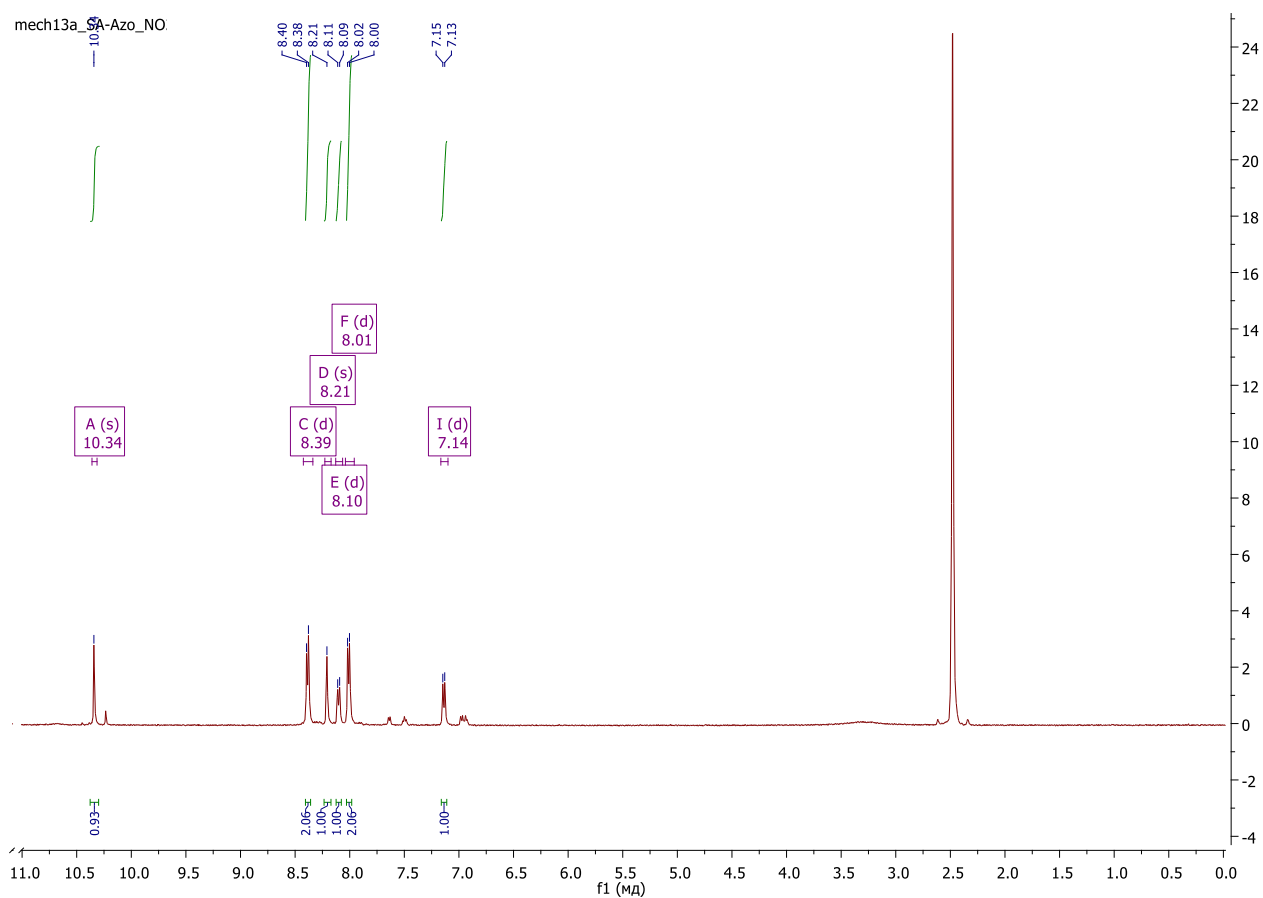
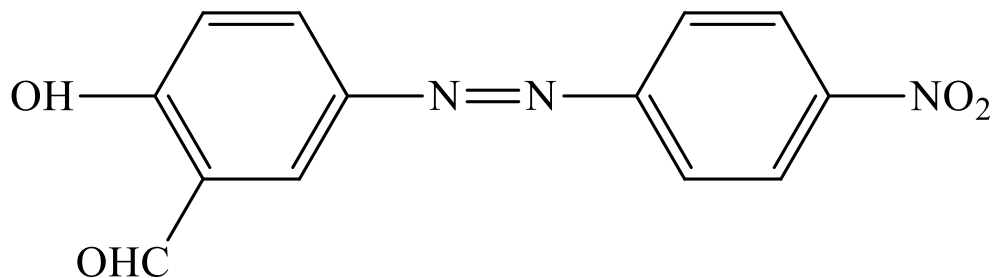
(SA-Azo-H)



Додаток 2

ЯМР спектр 2-гідрокси-5-5((4-нітрофеніл)діазеніл)бензальдегіду

(SA-Azo-NO₂)



Додаток 3

ЯМР спектр 2-гідрокси-5-((4-метоксифеніл)діазеніл)бензальдегіду

(SA-Azo-OCH3)

